



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

INCERTEZZA DI MISURA NELLA CARATTERIZZAZIONE DI VETRI TERMOCROMICI

**MEASUREMENT UNCERTAINTY IN THE CHARACTERIZATION OF THERMOCHROMIC
GLASSES**

Tesi di laurea di:

Paolini Guerino Gianfranco

Relatore:

Prof. Revel Gian Marco

Correlatore:

Ing. Pandarese Giuseppe

Anno accademico 2020/2021

Sommario

ABSTRACT.....	4
CAPITOLO 1: INTRODUZIONE.....	5
1.1 VETRI TERMOCROMICI.....	5
1.2 UTILIZZO DEI VETRI TERMOCROMICI.....	6
CAPITOLO 2: METODOLOGIE E METODI.....	7
CAPITOLO 3: STRUMENTAZIONE E CAMPIONI UTILIZZATI.....	8
3.1 TERMOCOPPIE (TIPO T).....	8
3.2 SCHEDA D'ACQUISIZIONE.....	9
3.3 SPETTROFOTOMETRO JASCO V670.....	10
3.4 PASTA TERMICA ADESIVA.....	13
3.5 CAMPIONI PER LE MISURE DI TEMPERATURA.....	14
3.6 CAMPIONE CON COATING: V83-2.....	15
3.6.1 DIMENSIONI E STRUTTURA DEL CAMPIONE.....	15
CAPITOLO 4: MISURE DI TEMPERATURA.....	16
4.1 MISURE DI TEMPERATURA DEI CAMPIONI DURANTE LA TRASMITTANZA.....	16
4.1.1 EQUAZIONI DELLE RETTE DI CALIBRAZIONE.....	17
4.2 MISURE DI TEMPERATURA DEI CAMPIONI DURANTE LA RIFLETTANZA.....	18
4.2.1 EQUAZIONI DELLE RETTE DI CALIBRAZIONE.....	19
4.3 CONSIDERAZIONI.....	20
CAPITOLO 5: PROVE DI RIPETIBILITÀ (SUL CAMPIONE V83-2 CON IL COATING).....	21
5.1 MISURE DI TRASMITTANZA.....	21
5.1.1 MISURE IN RISCALDAMENTO E RAFFREDDAMENTO.....	21
5.1.2 VALORI DI ISTERESI.....	23
5.1.2.1 Isteresi del RMS normalizzato.....	23
5.1.2.2 Isteresi a 2000 nm.....	24
5.1.3 INCERTEZZA ISTERESI A 2000 NM.....	25
5.1.4 CURVE DI TARATURA CON INTERVALLO DI INCERTEZZA.....	26
5.1.5 GRAFICO 3D: T%, °C, λ	28
5.1.5.1 Come ottenere i grafici a tri-dimensionali: Matlab.....	30
5.1.6 GRAFICO 3D: DEVIAZIONE STANDARD %, °C, λ	32
5.2 MISURE DI RIFLETTANZA.....	34
5.2.1 MISURE IN RISCALDAMENTO E RAFFREDDAMENTO.....	34
5.2.2 VALORI DI ISTERESI.....	36
5.2.2.1 Isteresi del RMS normalizzato.....	36
5.2.2.2 Isteresi a 2000 nm.....	36

5.2.3 INCERTEZZA ISTERESI A 2000 NM.....	37
5.2.4 CURVE DI TARATURA CON INTERVALLO DI INCERTEZZA.....	38
5.2.5 GRAFICO 3D: R%, °C, λ	40
5.2.6 GRAFICO 3D: DEVIAZIONE STANDARD %, °C, λ	42
5.3 MISURE INDIRETTE DEL VALORE DI ASSORBANZA A%	44
<u>CAPITOLO 6: CONCLUSIONI</u>	<u>47</u>
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>50</u>

Abstract

L'obiettivo di questa tesi è quello di caratterizzare la risposta di vetri termocromici al variare della temperatura. È stato necessario in prima battuta tarare il sistema riscaldante il campione di vetro per far sì che le temperature impostate fossero realmente le temperature raggiunte sulla superficie del vetro stesso. La temperatura di riferimento è stata misurata tramite termocoppie e scheda di acquisizione.

Al termine delle rilevazioni effettuate in fase di riscaldamento ed in fase di raffreddamento è stata costruita una retta di regressione e stimata l'incertezza di misura sul sistema riscaldante.

Successivamente sono state effettuate misure sul campione termocromico in trasmittanza e riflettanza. Si è osservato che il campione termocromico riduce i valori di trasmittanza alla temperatura critica di $\tau_c = 60,5 \pm 1,8$ °C. Nel range di lunghezza d'onda $\lambda = 1200 \div 2200$ nm, raggiunta τ_c , la trasmittanza si riduce del 15%. Alzando la temperatura a $\tau = 62,5 \pm 1,8$ °C, la riduzione del valore di trasmittanza è $\geq 23\%$ nel range di lunghezze d'onda $\lambda = 1200 \div 2500$ nm.

La risposta del campione durante il riscaldamento è diversa rispetto al raffreddamento. La larghezza di isteresi risulta infatti essere di $\tau = 4,2 \pm 4,7$ °C per il valore di trasmittanza e di $\tau = 7,7 \pm 6,2$ °C per il valore di riflettanza.

Dalle misure effettuate, si è potuto constatare che l'incertezza di misura varia in base al range di lunghezza d'onda λ considerato. Raggiunta la τ_c , infatti, per $\lambda \leq 2200$ nm l'incertezza nelle misure è $< 8\%$. Per $\lambda = 2200 \div 2500$ nm, l'incertezza del valore di trasmittanza è pari al 9%, mentre nelle misure di riflettanza, l'incertezza è del 9÷35 %, poiché per $\lambda > 2200$ nm si è fuori dal range di misura dello strumento.

Per $\lambda = 300 \div 1200$ nm, l'incertezza è sempre $\leq 4\%$ in tutto il range di temperature, indipendentemente che la misura sia effettuata per valutare la trasmittanza o la riflettanza.

Capitolo 1: Introduzione

1.1 Vetri termocromici

Un materiale generico è detto termocromico quando varia le sue caratteristiche di trasmittanza e riflettanza al variare della temperatura.

Si definisce la trasmittanza come la capacità che un materiale ha nel farsi attraversare da un raggio di luce incidente. Considerando l'intensità del flusso radiante trasmesso (φ_t) e l'intensità del flusso radiante incidente (φ_0), la **trasmittanza** T^1 è pari a:

$$T = \frac{\varphi_t}{\varphi_0}$$

La **riflettanza** R invece è la capacità di un materiale di riflettere la luce incidente ed è il rapporto tra l'intensità del flusso radiante riflesso φ_r e φ_0 :

$$R = \frac{\varphi_r}{\varphi_0}$$

I vetri termocromici hanno uno speciale rivestimento (coating), che ha lo scopo di ridurre la trasmittanza delle onde elettromagnetiche² quando la temperatura raggiunge un valore critico (temperatura di transizione). Il coating di un vetro termocromico è in genere formato da un film sottile di biossido di vanadio (VO_2).

Come si può ottenere il biossido di vanadio:

- fusione di V_2O_5 con acido ossalico $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$;
- reazione tra l'ossido di vanadio (III) e l'ossido di vanadio (V) secondo la formula:



In base alla quantità di VO_2 e di altri composti contenuti nel film, è rilevabile una temperatura critica τ_c oltre la quale viene provocata una transizione reticolare da cubica a corpo centrato (CCC) a tetragonale come in *figura 1*.

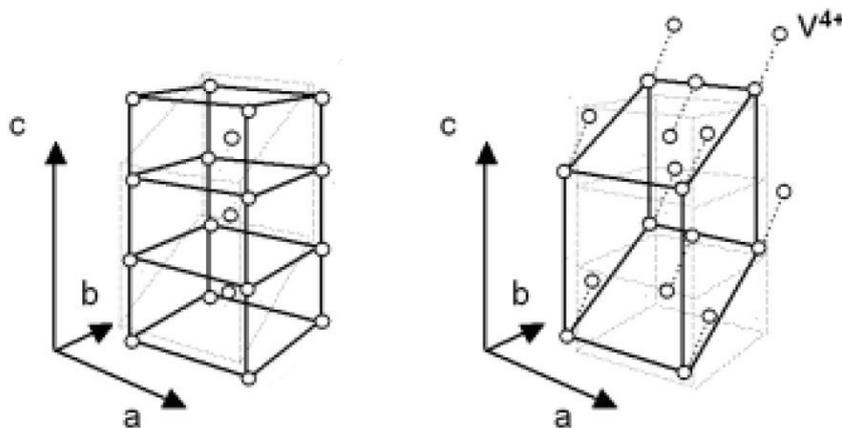


Figura 1. Viene visualizzata a sinistra la struttura CCC, a destra la struttura tetragonale.

In un cristallo di VO_2 puro, $\tau_c=68^\circ\text{C}$ [1].

¹ Per evitare la confusione con la trasmittanza T , la temperatura verrà abbreviata con la lettera τ per il resto della trattazione.

² Come la luce.

1.2 Utilizzo dei vetri termocromici

Le risorse energetiche disponibili nel mondo stanno ormai diminuendo dall'inizio del 21° secolo, a causa della globalizzazione che ha aumentato esponenzialmente la richiesta di energia elettrica.

Una delle strade percorribili per risolvere il problema è risparmiare energia e salvaguardare l'ambiente³, utilizzando materiali "smart" come i vetri termocromici. I muri costruiti con materiali isolanti innovativi e i vetri con il coating sono considerati il primo passo per ridurre lo scambio di calore tra l'interno e l'esterno di un ambiente isolato [2].

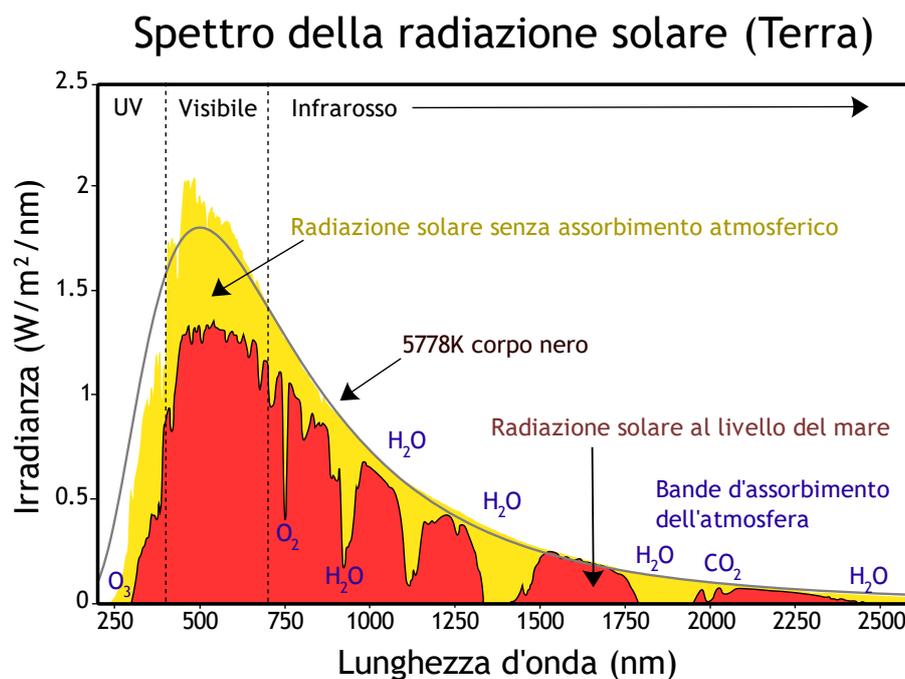


Figura 2. Irradianza dello spettro solare.

Molti studi si sono concentrati per trovare un coating con temperatura di transizione τ_c bassa. I coating, infatti, hanno spesso $\tau_c > 60$ °C e sono difficilmente utilizzabili per l'isolamento termico nell'edilizia [3].

³ I materiali per il coating dei vetri vengono scelti anche in base alla loro resistenza alle sostanze inquinanti presenti nell'aria [2].

Capitolo 2: Metodologie e metodi

La sperimentazione è servita per comprendere il comportamento del vetro colpito da onde elettromagnetiche al variare della temperatura.

Inizialmente, è stato necessario misurare le temperature assunte realmente dal vetro mentre varia la temperatura tramite l'utilizzo di termocoppie.

Il sistema di riscaldamento (cella di Peltier) è costituito da materiale conduttivo. È stato necessario comprendere come viene distribuito il calore tra il sistema riscaldante con cella Peltier ed il campione.

Si vedrà che le temperature effettive sul campione scostano dalle temperature impostate per il sistema di riscaldamento. I dati di temperatura misurati vengono perciò utilizzati per costruire delle rette di calibrazione. Queste rette servono per compensare le temperature impostate per il vetro termocromico: data la temperatura impostata per il sistema di riscaldamento riusciremo a ricavarci la temperatura effettivamente assunta dal vetro.

Sono state effettuate successivamente le misure con lo spettrofotometro sul campione termocromico. Il **range di temperatura** considerato è $\tau=20\div 98\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una **variazione di $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ tra una misura e la successiva**, mentre l'intervallo di lunghezze d'onda è $\lambda=300\div 2500\text{ nm}$ con **passo di 2 nm** . In questo modo si sono ottenute delle curve di taratura di trasmittanza e riflettanza di onde elettromagnetiche, e si è valutata la ripetibilità delle misure.

La ripetibilità è il grado di concordanza tra una serie di misure di uno stesso misurando (la grandezza oggetto di misurazione), quando le singole misurazioni sono effettuate lasciando immutate le condizioni di misura. In particolar modo, le misure devono rispettare le seguenti condizioni:

- deve essere mantenuto lo stesso metodo di misurazione;
- devono essere effettuate dallo stesso operatore;
- devono essere effettuate con lo stesso strumento di misura;
- devono essere fatte nel medesimo luogo;
- devono essere effettuate con le medesime condizioni di utilizzo dello strumento e del misurando;
- devono essere effettuate in un breve periodo.

Dopo aver calcolato il **valore medio M** , la ripetibilità per un campione di misure effettuate, viene espressa come il campo interno ai valori massimo e minimo, ottenuti calcolando la **deviazione standard σ** .

CAMPO DI RIPETIBILITÀ = $M \pm 2\sigma$

Nell'ipotesi di distribuzione gaussiana del campione, la misura ha il 95% di probabilità di cadere nel campo di ripetibilità.

Capitolo 3: Strumentazione e campioni utilizzati

3.1 Termocoppie (tipo T)

Materiale: **Rame/Costantana**

Range di utilizzo: **-200÷350 °C**

Incertezza tra 0 e 400 °C ⁴: **± 0,25 °C**

Nella *figura 3* è rappresentato lo schema di una termocoppia generica.

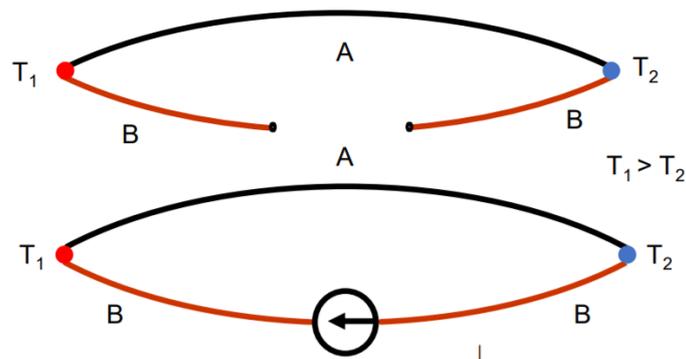


Figura 3. Schema funzionale delle termocoppie.

Le termocoppie sfruttano l'**effetto Seebeck**: in un circuito costituito da 2 materiali diversi A e B, **se i giunti sono a temperature $T_1 \neq T_2$** , tra i due giunti si genera una forza elettro motrice (f.e.m.) e **nel circuito circola una corrente I proporzionale alla differenza di temperatura**. Il valore della tensione dipende dalla natura dei materiali e dalle temperature T_1 e T_2 .

$$\mathbf{f. e. m. = f(T_2 - T_1; materiale);}$$

Forma differenziale:

$$\mathbf{dE = \alpha_{AB} dT}$$

- α_{AB} è il coefficiente di Seebeck relativo ai materiali A e B
- dT è la variazione infinitesima di temperatura
- dE è la forza elettro motrice generata

TIPO	MATERIALI A / B
S	(Pt - Rodio 10%) / Pt
R	(Pt - Rodio 13%) / Pt
E	(Ni - Cromo 10%) / (Cu - Ni)
J	Fe / (Cu - Ni) [ferro / costantana]
K	(Ni - Cr 10%) / (Ni - Al 6%) [cromel / allumel]
T	Cu / (Cu - Ni) [rame / costantana]
N	(Ni - Cr - Si) / (Ni - Si)
W ₃	(Tung.-Renio 3%) / (Tung. - Renio 25%)

Figura 3.1. Materiali standardizzati per le termocoppie.

⁴ Le termocoppie hanno un valore di incertezza che dipende dall'intervallo di temperatura analizzato. Ad esempio, se le termocoppie di tipo T fossero utilizzate in un range **-80÷0 °C**, il valore di incertezza diventerebbe allora a **±0,15 °C**.

I principali vantaggi delle termocoppie: sono semplici, robuste, economiche, di differenti forme, non necessitano di alimentazione, ed oltretutto hanno un ampio range di misura⁵.

LE F.E.M. GENERATE: CURVE CON GIUNTO A 0°C

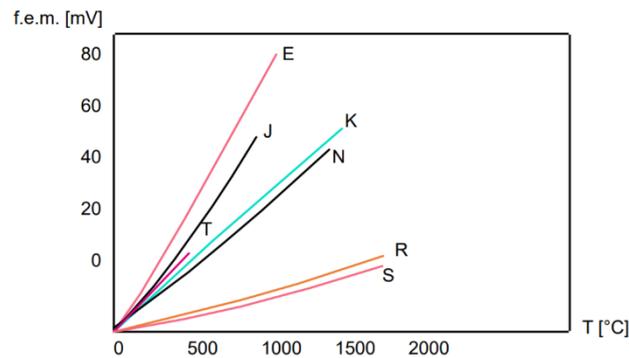


Figura 3.2. Tipici range di utilizzo delle termocoppie con giunto di riferimento a 0 °C.

3.2 Scheda d'acquisizione

Questa scheda ha il compito di simulare $\tau = 0$ °C elettronicamente ed eseguire la conversione dall'analogico al digitale (le termocoppie necessitano di un riferimento di temperatura conosciuto poiché generano f.e.m. a causa di una differenza di temperatura). Specifiche tecniche della scheda utilizzata [4]:

- 4 Termocoppie contemporaneamente utilizzabili,
- ± 80 mV,
- 24 Bit,
- Acquisizione di 14 campioni al secondo.

Nella figura 3.3 è presente la foto della scheda utilizzata in laboratorio.



Figura 3.3 Scheda d'acquisizione NI USB-9211.

⁵ Le figure 2.1 e 2.2 mostrano i materiali standard utilizzati per le termocoppie ed i range di misura in cui vengono utilizzate. È da precisare che vengono utilizzate in range specifici non solo a causa della resistenza dei materiali, ma anche perché al di fuori del range non assumono più un comportamento ingesso-uscita lineare.

3.3 Spettrofotometro Jasco V670

In *figura 3.4* è presente a sinistra lo spettrofotometro, in basso a destra l'accessorio per le misure di trasmittanza. Lo spettrofotometro permette di misurare i valori di trasmittanza o riflettanza, in base agli accessori montati che vengono automaticamente riconosciuti dallo spettrofotometro e dal programma *Spectra Manager*⁶ sul PC.

Per utilizzare lo spettrofotometro per misure in trasmittanza, il campione va posizionato tra la fonte che emette le onde (*figura 3.5*) e la pastiglia Spectralon (*figura 3.6*). Tutti i materiali della famiglia Spectralon hanno un range di utilizzo è 250÷2500 nm con incertezza del $\pm 1\%$ di riflettanza [5].

Per le misure di riflettanza il campione viene posizionato in una sede metallica a contatto con la cella di Peltier. In *figura 3.7* viene mostrato come il campione ed il portacampione coprono la finestra di misura della sfera integratrice.



Figura 3.4. Spettrofotometro Jasco V670.



Figura 3.5. Il campione (il tassello bianco che si vede al centro della figura è il portacampione) è pronto per la misura di trasmittanza.

⁶ Dal programma *Spectra Manager* vengono inseriti i parametri di misura che lo spettrofotometro andrà successivamente ad utilizzare.



Figura 3.6. Pastiglia Spectralon di materiale che riflette tutte le onde del range di utilizzo

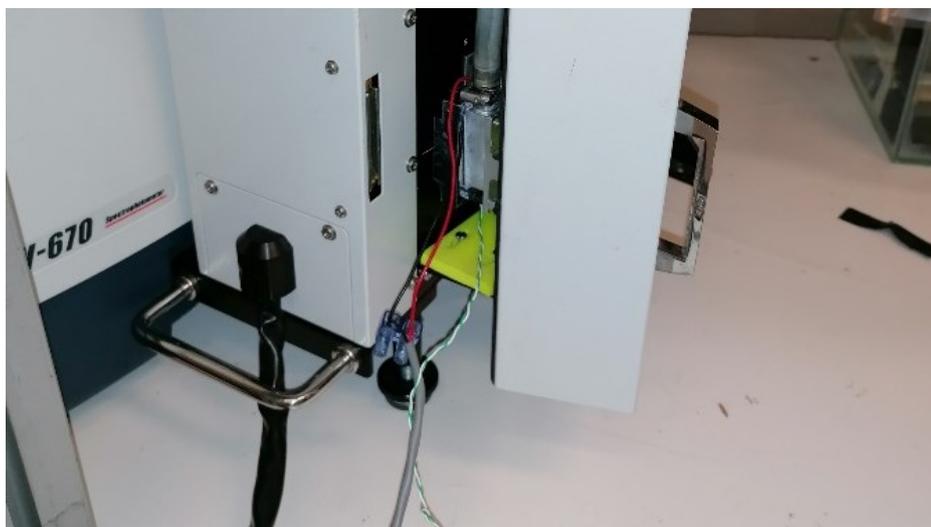


Figura 3.7. La finestra di misura è occupata dal campione pronto per misure di riflettanza

In riflettanza, lo strumento di misura è difatti una sfera che riflette al suo interno tutte le onde incidenti. La lettura si svolge con una finestra occupata dalla pastiglia Spectralon (come riferimento) e l'altra bloccata dal campione.

Per le misure in riflettanza, il sistema di riscaldamento del campione non è nativo, ma è stato costruito dagli ingegneri dell'UNIVPM. La Peltier ed il sistema di raffreddamento impediscono la chiusura della camera. Per assicurare che venga impedito il passaggio di luce dall'esterno, la sfera è stata coperta con vari teli come in figura 3.8.

Il range di utilizzo del sistema di trasmittanza è $\lambda=200\div2500$ nm [6], mentre per la sfera integratrice che effettua misure di riflettanza è $\lambda=220\div2200$ nm [6].

Per confrontare i risultati mantenendo i parametri inalterati, le misure di riflettanza sono state effettuate nel range $\lambda=300\div2500$ nm. Si vedrà infatti che le misure di riflettanza non sono precise per $\lambda>2200$ nm.

La scansione dello spettro avviene a velocità di 400 nm/minuto ed è susseguita dal salvataggio del grafico. Il tempo che intercorre tra una scansione e la successiva è di 6 minuti.

Prima di iniziare la misura con lo spettrofotometro, è necessario effettuare la taratura dello strumento che avveniva in 2 passaggi:

- Misura della Dark line (senza pastiglia Spectralon e senza campione)
 - Il sensore misura senza taratura un'uscita diversa dallo 0 nonostante non ci sia alcun elemento che rifletta onde sulla finestra di riferimento. Con la taratura il tutto viene compensato.
- Misura della Base line (con la pastiglia Spectralon posizionata e senza campione)
 - Si tara con questa configurazione con l'obiettivo di ottenere post taratura il valore di uscita 100% (trasmittanza o riflettanza in base all'accessorio in utilizzo) quando solo la pastiglia Spectralon è posizionata.



Figura 3.8. Sfera integratrice ricoperta con teli per impedire il passaggio di luce.

3.4 Pasta termica adesiva

La pasta termica (*figura 3.9*) risulta necessaria per attaccare il giunto della termocoppia al vetro. È necessario venga utilizzata in quantità non eccessive per non alterare la misura.

Preparazione: si estrae una piccola quantità di pasta termica e la si miscela con il liquido addensante. Successivamente si posiziona la miscela sul giunto della termocoppia in contatto con il vetro (come in *figura 3.10*).



Figura 3.9. Pasta termica con addensante.



Figura 3.10. Applicazione pasta termica

3.5 Campioni per le misure di temperatura

Come nelle *figure 3.11-3.12-3.13*, le termocoppie sono state incollate con un giunto sulla superficie utilizzando la pasta termica adesiva, mentre l'altro giunto è stato ottenuto avvitando i due filamenti rimanenti alla scheda d'acquisizione.

Nella tabella in *figura 3.14*, inseriamo le dimensioni dei campioni in vetro (misure effettuate con calibro cinquantessimale con incertezza = $\pm 0,02$ mm).

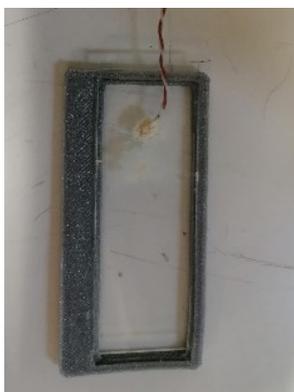


Figura 3.11. Vetro rettangolare trasparente



Figura 3.12. Vetro quadrato trasparente



Figura 3.13. Vetro tondo trasparente

	RETTANGOLARE	TONDO	QUADRATO
spessore [mm]	1,5	2,4	4
lato 1/D [mm]	76	25	20,6
lato 2 [mm]	26,2		20,3
Superficie [mm ²]	4289	1169,65	1163,56
Volume [mm ³]	2986,8	1177,5	1672,72

Figura 3.14. Caratteristiche dimensionali dei vetri trasparenti.

3.6 Campione con coating: V83-2

Il campione di *figura 3.15* varia le sue proprietà di riflettanza e trasmittanza delle onde elettromagnetiche al variare della temperatura. Su questo campione sono stati effettuati i test di ripetibilità della misura per valutare l'incertezza di misura⁷.



Figura 3.15. Vetro V83-2 con coating.

3.6.1 Dimensioni e struttura del campione

Il vetro del campione V83-2 ha gli stessi valori dimensionali del vetro tondo trasparente:

- Diametro $D=25$ mm;
- Spessore $S=2,4$ mm.

Il coating che ricopre il vetro è formato da tre strati:

1. $TiO_2=55$ nm
2. $VO_2=127$ nm
3. $TiO_2=106$ nm

Il diossido di titanio TiO_2 viene utilizzato come sostanza autopulente. È infatti molto resistente all'abrasione ed alle sostanze inquinanti.

Il TiO_2 impedisce al VO_2 di ossidarsi e lo rende chimicamente più stabile.

⁷ Qualcuno potrebbe chiedersi a questo punto della trattazione, perché non è stato effettuato un procedimento analogo per i campioni in vetro trasparente a cui erano incollate le termocoppie, così da creare un confronto con il campione V-83.

In effetti in origine si è pensato di farlo, ma le termocoppie erano incollate proprio sulla zona del campione esposta alle onde elettromagnetiche, alterando perciò la misura dei valori di trasmittanza e riflettanza sul vetro.

Capitolo 4: Misure di temperatura

4.1 Misure di temperatura dei campioni durante la trasmittanza.

Di seguito (figure 4.1-4.2-4.3) vengono riportati i risultati delle misure di temperatura sui campioni di vetro trasparenti (figure 4.11-4.12-4.13) posti nell'apposito spazio come in figura 3.5.

Nell'asse delle ascisse è riportato il numero di cambiamenti eseguiti di temperatura. La temperatura sale di 3 °C ad ogni step, partendo da una temperatura di 20 °C ed arrivando ai 98 °C, assumendo quindi 27 temperature diverse durante il riscaldamento, e 27 temperature diverse durante il raffreddamento (dai 98 °C fino ai 20 °C), per un totale di 54 misure di temperatura.

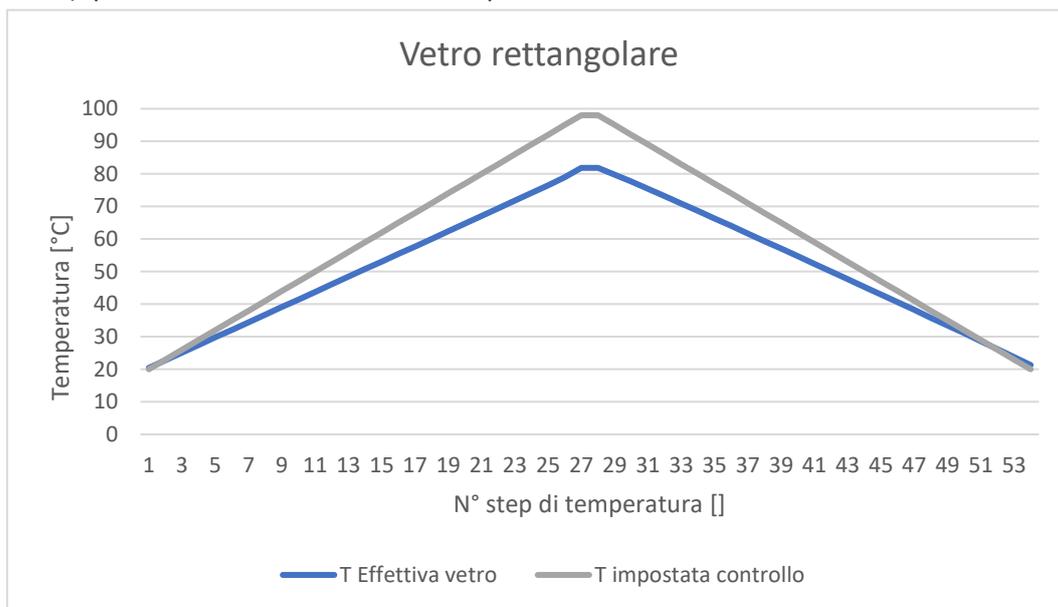


Figura 4.1. Confronto tra temperature del vetro e del controllo (vetro rettangolare trasparente)

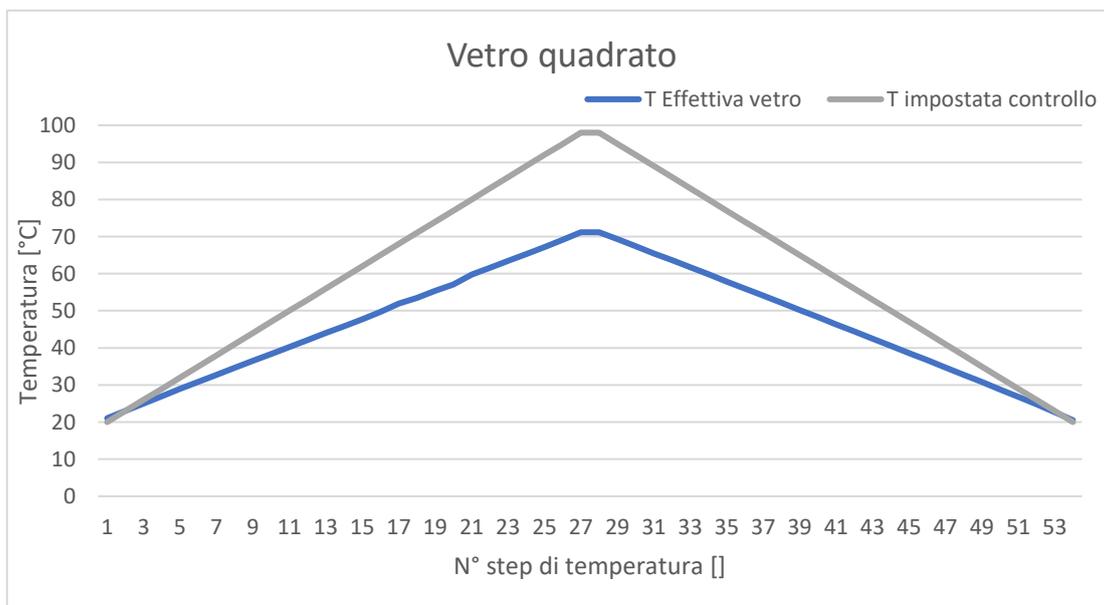


Figura 4.2. Confronto tra temperature del vetro e del controllo (vetro quadrato trasparente)

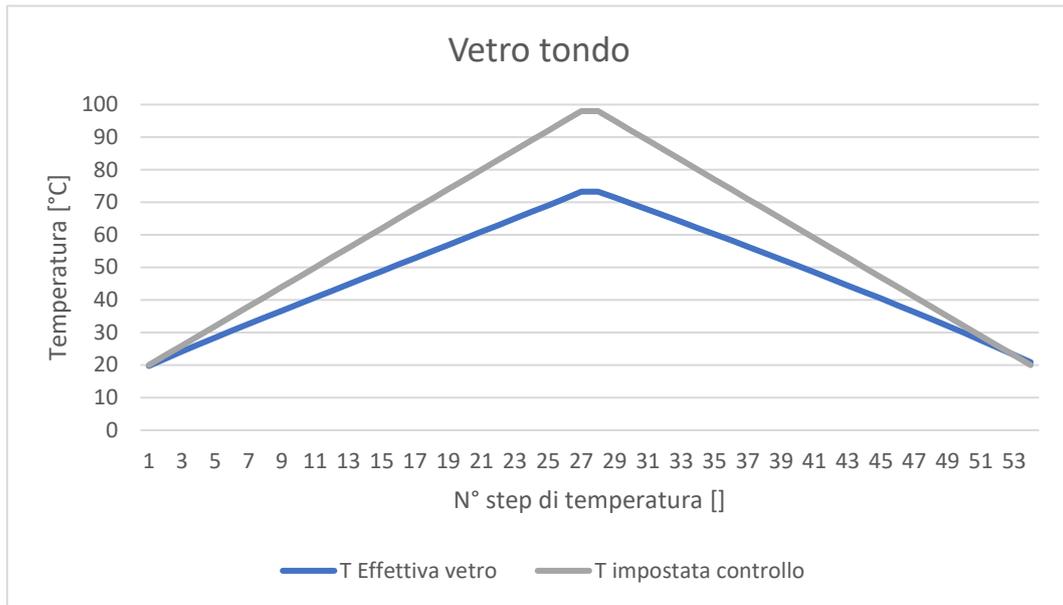


Figura 4.3. Confronto tra temperature del vetro e del controllo (vetro tondo trasparente)

4.1.1 Equazioni delle rette di calibrazione

Di seguito sono riportate le equazioni, valide nel range 20÷98 °C, per estrapolare la temperatura effettivamente assunta dal vetro (τ_{out}) impostando una temperatura (τ_i) dal controllo dello strumento.

Temperatura **vetro rettangolare** (1,5 x 76 x 26,2 mm):

- RISCALDAMENTO
 - $\tau_{out} = 0,8 \tau_i + 4,8$ (°C)
- RAFFREDDAMENTO
 - $\tau_{out} = 0,8 \tau_i + 6,2$ (°C)

Temperatura **vetro quadrato** (4 x 20,6 x 20,3 mm):

- RISCALDAMENTO
 - $\tau_{out} = 0,6 \tau_i + 8,1$ (°C)
- RAFFREDDAMENTO
 - $\tau_{out} = 0,6 \tau_i + 8,3$ (°C)

Temperatura **vetro tondo** (S=2,4 mm; D=25 mm):

- RISCALDAMENTO
 - $\tau_{out} = 0,7 \tau_i + 6,6$ (°C)
- RAFFREDDAMENTO
 - $\tau_{out} = 0,7 \tau_i + 8,6$ (°C)

4.2 Misure di temperatura dei campioni durante la riflettanza.

Lo strumento di riscaldamento per misurare la riflettanza cambia così come l'accessorio di misura (figura 3.7). In questo caso si noteranno irregolarità maggiori nei grafici (figura 4.4-4.5-4.6) poiché la cella di Peltier per il riscaldamento non è nativa dello strumento.

La temperatura del controllo non supera i 90 °C a causa di un limitatore presente per evitare l'usura precoce della cella Peltier. I dati di temperatura vengono riportati con procedimento analogo al precedente.

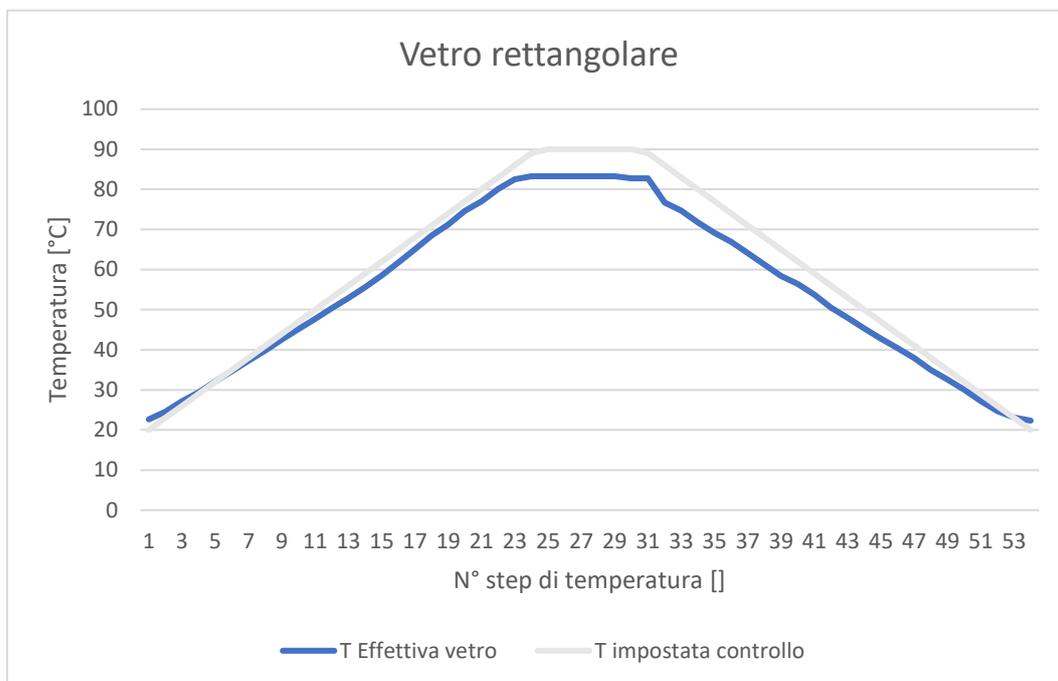


Figura 4.4. Vetro rettangolare trasparente

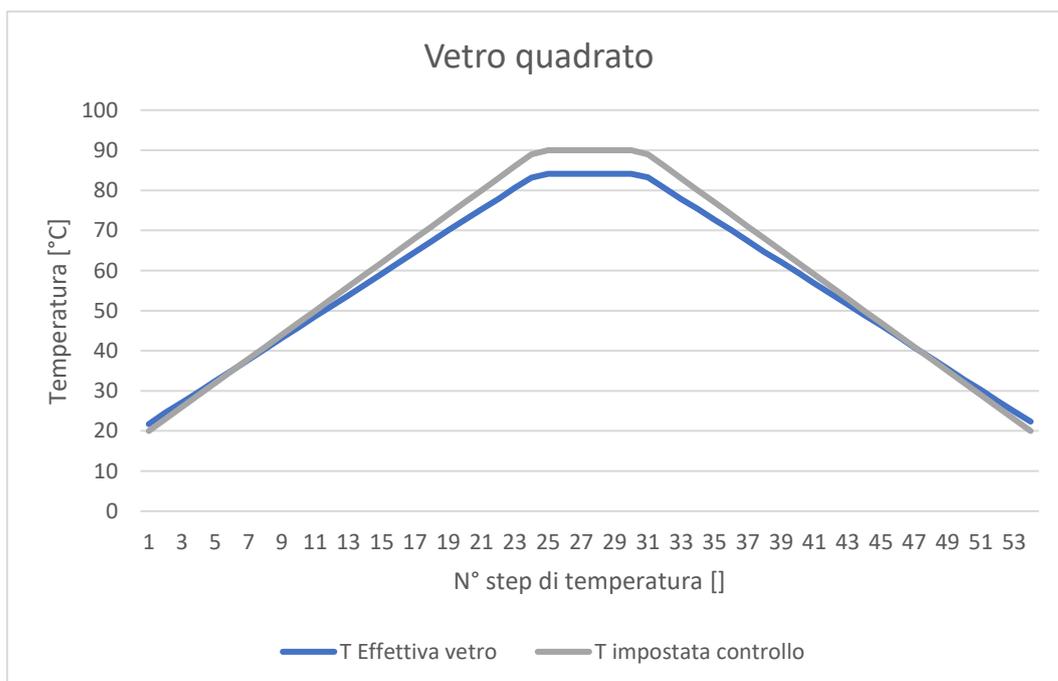


Figura 4.5. Vetro quadrato trasparente

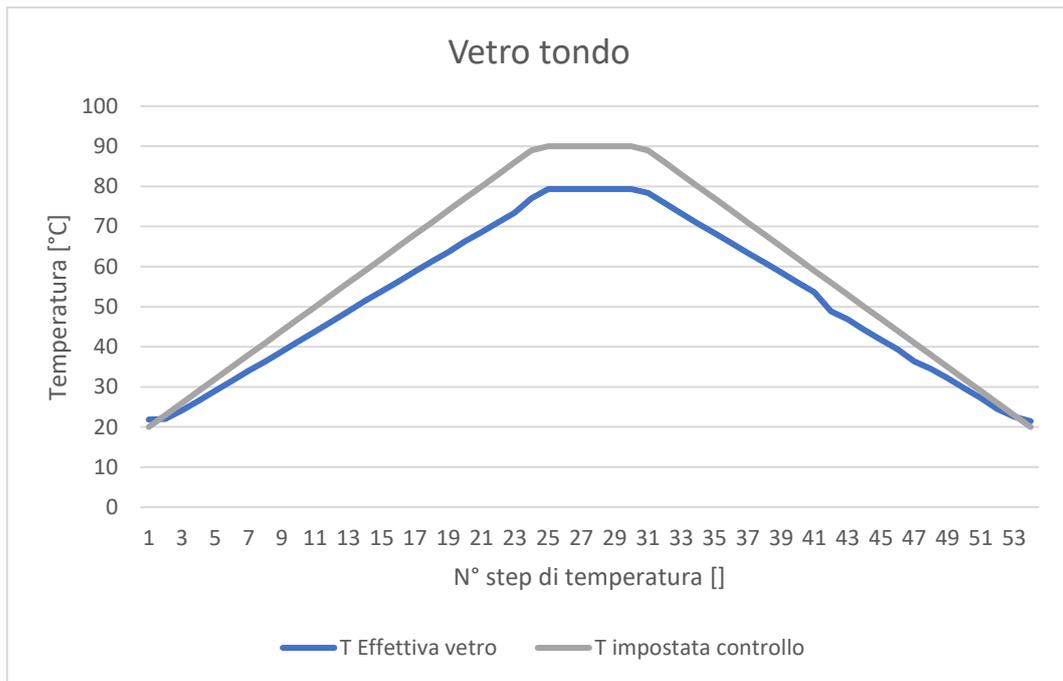


Figura 4.6. Vetro tondo trasparente

4.2.1 Equazioni delle rette di calibrazione

Anche qui procederemo analogamente al caso precedente, tenendo in considerazione che il range di validità delle equazioni è $\tau=20\div90$ °C.

Temperatura **vetro rettangolare** (1,5 x 76 x 26,2 mm):

- RISCALDAMENTO
 - $\tau_{out} = 0,9 \tau_i + 2,9$ (°C)
- RAFFREDDAMENTO
 - $\tau_{out} = 0,9 \tau_i + 2,1$ (°C)

Temperatura **vetro quadrato** (4 x 20,6 x 20,3 mm):

- RISCALDAMENTO
 - $\tau_{out} = 0,9 \tau_i + 3,9$ (°C)
- RAFFREDDAMENTO
 - $\tau_{out} = 0,9 \tau_i + 4,7$ (°C)

Temperatura **vetro tondo** (S=2,4 mm; D=25 mm):

- RISCALDAMENTO
 - $\tau_{out} = 0,8 \tau_i + 2,9$ (°C)
- RAFFREDDAMENTO
 - $\tau_{out} = 0,8 \tau_i + 2,4$ (°C)

4.3 Considerazioni.

Le equazioni trovate, vengono riassunte nella tabella in *figura 4.7* e possono essere utilizzate per ricavare il valore di temperatura reale di un vetro che ha le stesse dimensioni.

Forma del vetro		Misure di trasmittanza	Misure di riflettanza
Rettangolare	Riscaldamento	$\tau_{out} = 0,8 \tau_i + 4,8$ (°C)	$\tau_{out} = 0,9 \tau_i + 2,9$ (°C)
	Raffreddamento	$\tau_{out} = 0,8 \tau_i + 6,2$ (°C)	$\tau_{out} = 0,9 \tau_i + 2,1$ (°C)
Quadrato	Riscaldamento	$\tau_{out} = 0,6 \tau_i + 8,1$ (°C)	$\tau_{out} = 0,9 \tau_i + 3,9$ (°C)
	Raffreddamento	$\tau_{out} = 0,6 \tau_i + 8,3$ (°C)	$\tau_{out} = 0,9 \tau_i + 4,7$ (°C)
Tondo	Riscaldamento	$\tau_{out} = 0,7 \tau_i + 6,6$ (°C)	$\tau_{out} = 0,8 \tau_i + 2,9$ (°C)
	Raffreddamento	$\tau_{out} = 0,7 \tau_i + 8,6$ (°C)	$\tau_{out} = 0,8 \tau_i + 2,4$ (°C)

Figura 4.7. Equazioni delle rette di calibrazione della temperatura.

Mettendo a confronto i coefficienti angolari dei diversi sistemi di riscaldamento per i medesimi campioni nella tabella in *figura 4.7*, appare chiaro che il sistema di riscaldamento con cella di Peltier per le misure di riflettanza è quello che distribuisce maggiormente il calore sul campione, poiché per tutte e tre i campioni di vetro, ha un coefficiente angolare maggiore, cioè maggior velocità di variazione della temperatura.

VETRI	TRASMITTANZA			RIFLETTANZA		
	Coefficiente angolare	Deriva dallo 0	Deriva dallo 0	Coefficiente angolare	Deriva dallo 0	Deriva dallo 0
		HEATING	COOLING		HEATING	COOLING
Vetro rettangolar e	0,8	4,8	6,2	0,9	2,9	2,1
Vetro quadrato	0,6	8,1	8,3	0,9	3,9	4,7
Vetro tondo	0,7	6,6	8,6	0,8	2,9	2,4

Figura 4.8. Confronto tra coefficienti delle equazioni di calibrazione della temperatura dei sistemi di riscaldamento.

Capitolo 5: Prove di ripetibilità (sul campione V83-2 con il coating)

5.1 Misure di trasmittanza

Sono state effettuate un totale di 10 prove di trasmittanza per valutare l'accuratezza del sistema di misura.

Per ogni prova:

- lo spettro considerato è $\lambda=300\div 2500$ nm con passo di 2 nm (300 nm, 302 nm, ..., 2500 nm);
- vengono eseguite 54 misure nel range $\tau =20\div 98$ °C, 27 durante la fase di riscaldamento e 27 durante la fase di raffreddamento.

Considerando che per ogni stadio di temperatura, come descritto nel paragrafo 3.3, per misurare lo spettro sono necessari circa 6 minuti, il completo ciclo di misure per una singola prova necessita di un tempo di 6 ore.

Di seguito viene riportata nel dettaglio una singola prova⁸.

5.1.1 Misure in riscaldamento e raffreddamento

In *figura 5.1* sono riportate le 27 misure dello spettro sovrapposte per il primo test durante il riscaldamento $\tau =20\rightarrow 98$ °C.

In *figura 5.2* invece sono sovrapposte le misure durante il raffreddamento $\tau =98\rightarrow 20$ °C.

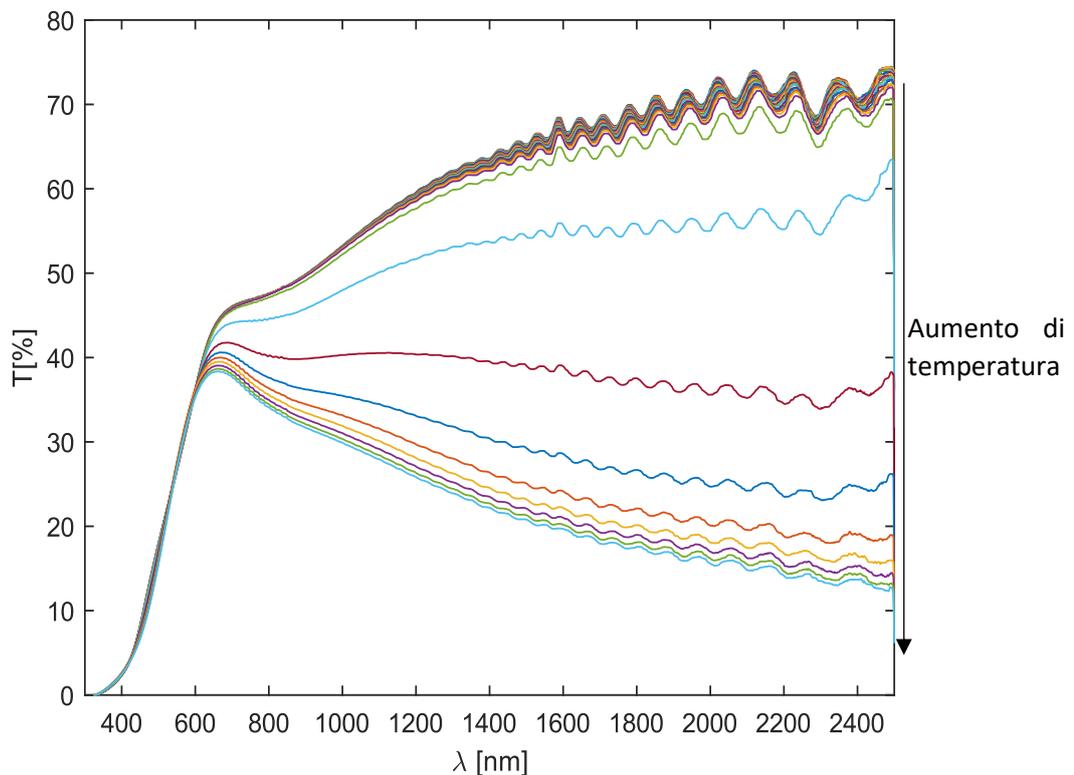


Figura 5.1. Primo test durante il riscaldamento con 27 misure dello spettro sovrapposte.

⁸ Il test è scelto casualmente tra i 10 test effettuati per introdurre la trattazione.

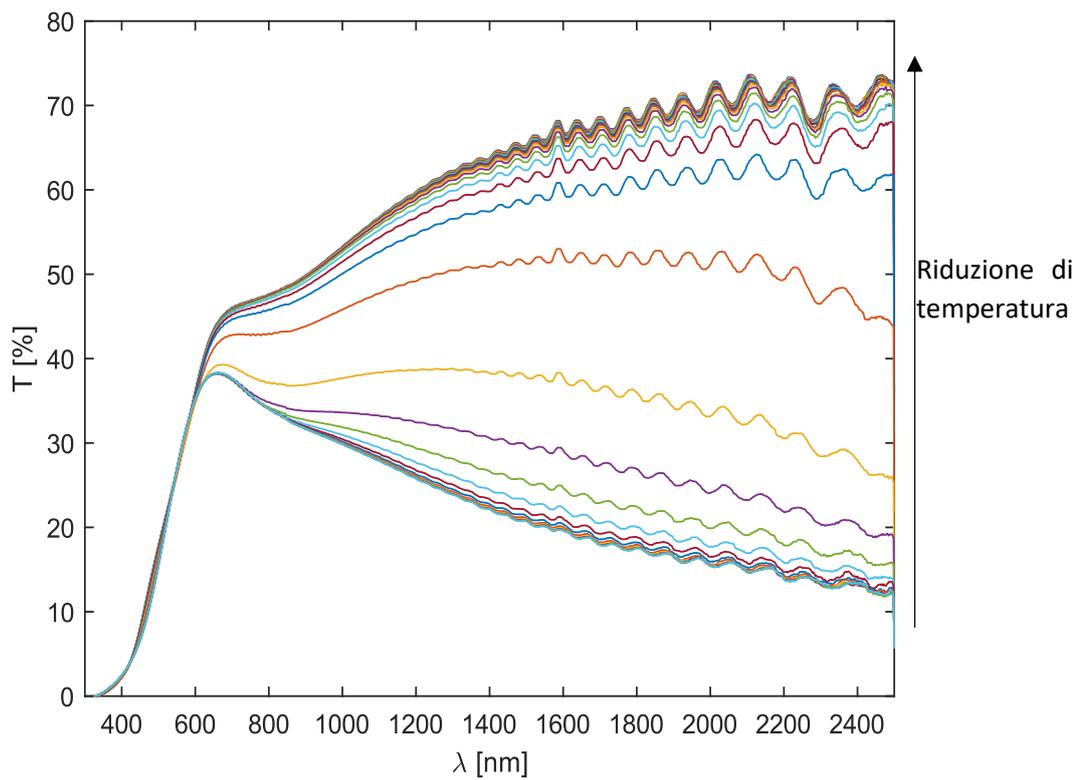


Figura 5.2. Primo test durante il raffreddamento con 27 misure dello spettro sovrapposte.

Guardando entrambi i grafici, soprattutto nella zona centrale con $T=30\div 60\%$, si nota facilmente come cambia il comportamento del coating tra riscaldamento e raffreddamento del vetro.

Questo comportamento è stato analogo per tutti e 10 i test (come del resto ci si aspettava vista la funzione del coating).

5.1.2 Valori di isteresi

Per analizzare la ripetibilità della misura, uno dei comportamenti principali da valutare è quello in isteresi.

L'**isteresi** è un fenomeno fisico per cui il valore assunto da una grandezza dipendente da altre, è determinato, oltre che dai valori istantanei di queste ultime, anche dai valori che avevano assunto in precedenza.

Si è presa in considerazione per ogni singola prova, il valore normalizzato dell'RMS⁹ al variare della temperatura (figura 5.3), ed il valore di T% per $\lambda=2000$ nm al variare della temperatura (figura 5.4).

Si può valutare τ_c considerando il punto in cui la derivata della trasmittanza raggiunge il valore massimo [3].

5.1.2.1 Isteresi del RMS normalizzato

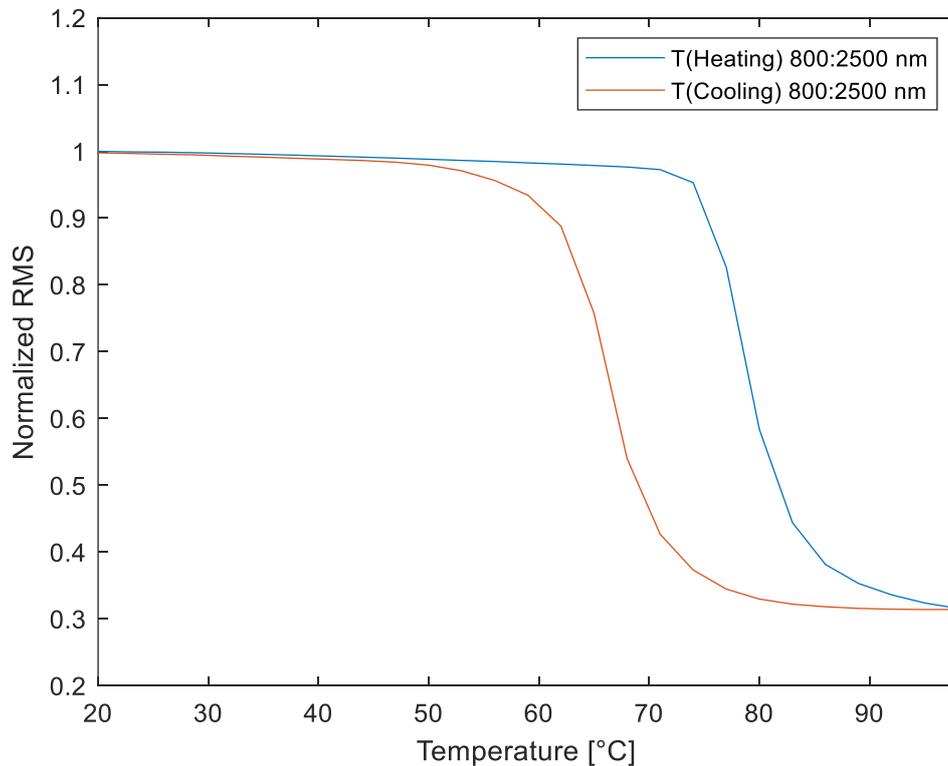


Figura 5.3. Andamento tipico del valore normalizzato RMS al variare della temperatura.

Dal grafico vengono evidenziate 2 caratteristiche principali:

1. è evidente il ciclo di isteresi;
2. alle basse temperature i valori di trasmittanza sono più alti nello spettro $\lambda=800\div 2500$ nm.

⁹ Si definisce valore efficace di una funzione continua $x(t)$, la radice della media dei quadrati, in inglese Root Mean Square (RMS), diversa dal valor quadratico medio (mean square in inglese), che è semplicemente la media dei quadrati), sul periodo della funzione stessa. Per un segnale costante il valore efficace corrisponde al valore reale.

Per un segnale discreto (come nel caso in esame) x_i si ha: $X_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum x_i^2}$

4.1.2.2 Isteresi a 2000 nm

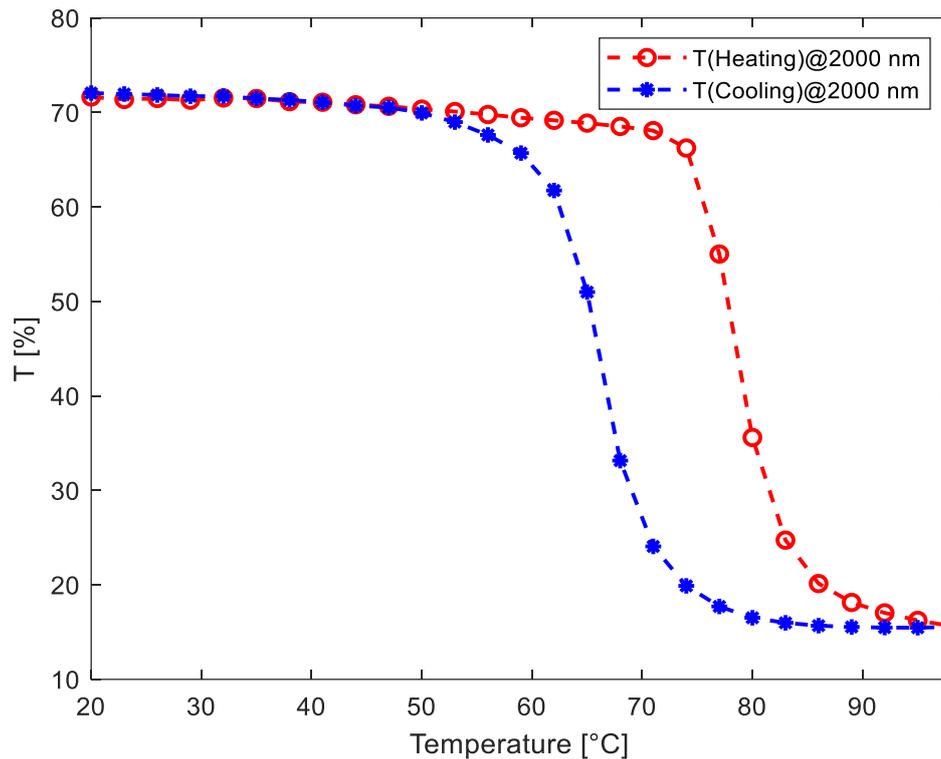


Figura 5.4. Andamento tipico del valore di trasmittanza per la lunghezza d'onda di 2000 nm al variare della temperatura.

Nonostante si sia presa come riferimento la sola lunghezza d'onda di 2000 nm, il comportamento si conferma del tutto analogo a quello assunto dal valore RMS.

Si può notare che durante il riscaldamento, la derivata $dT(\tau=98\text{ °C}) \neq 0\%$. Questo può voler dire che la transizione del coating da CCC a tetragonale non sia ancora completa. In vari studi [3, 2] si osserva che vengono raggiunte temperature $\tau_{\text{fine_transizione}}$ per cui:

$$dT(\tau = \tau_{\text{fine_transizione}} > \tau_c) = 0\%.$$

5.1.3 Incertezza isteresi a 2000 nm

Per ottenere un valore di incertezza per l'isteresi, vengono sovrapposti i grafici a 2000 nm di isteresi per tutte e 10 le prove come in *figura 5.5*, e viene valutata sui valori massimi e minimi di T % assunti per ogni prova.

È possibile che i cambiamenti strutturali che avvengono dopo aver raggiunto τ_c , si sviluppino in più di una direzione preferenziale, come viene sottolineato in un altro studio [1], aumentando la variabilità del valore di trasmittanza %.

Incertezza (T%) del valore massimo e del valore minimo di isteresi a 2000nm

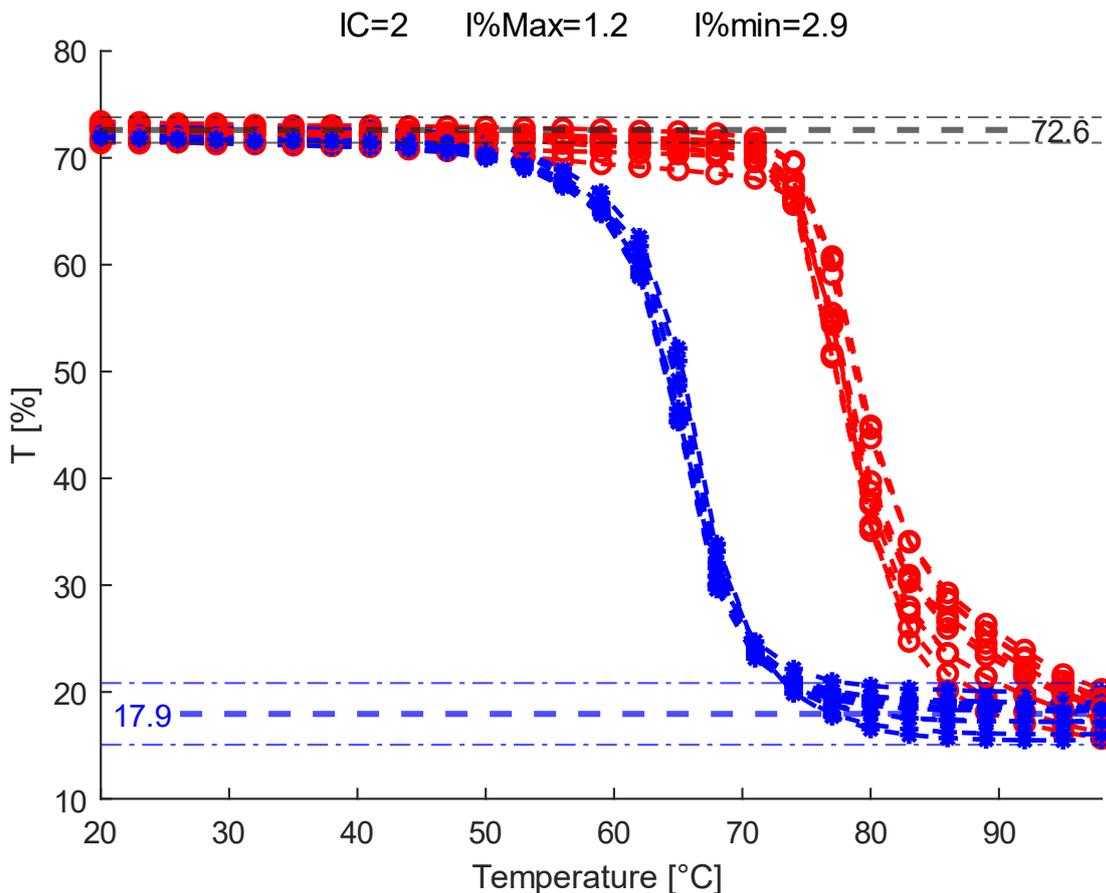


Figura 5.5. 10 grafici di isteresi sovrapposti con valori di T_{max} e di T_{min} (%) medi e relativi intervalli di incertezza.

$T_{max}=72,6 \pm 1,2$ (%) è il valore massimo¹⁰ di trasmittanza (%) a 2000 (nm) per il V83-2.

$T_{min}=17,9 \pm 2,9$ (%) è il valore minimo di trasmittanza (%) a 2000 (nm) per il V83-2.

Il ciclo di isteresi viene effettuato in un intervallo di $T=52,7 \pm 4,1$ (%).

Avendo disponibile una risoluzione di 3 °C, si può determinare qualitativamente che:

- $\tau_c=77$ °C durante la fase di riscaldamento;
- $\tau_c=68$ °C durante la fase di raffreddamento.

Quindi si ha una larghezza di isteresi di $\tau=9$ °C.

¹⁰ Considerando l'intervallo di confidenza dato dall'indice di confidenza (o fattore di copertura) IC=2, c'è la probabilità del 95,4% che il valore effettivo di trasmittanza rientri nei range riportati. Questo range è il campo di ripetibilità.

5.1.4 Curve di taratura con intervallo di incertezza

Dalle 10 misure effettuate sul campione, sono state ricavate le curve di taratura come in *figura 5.6* per ogni valore assunto dalla temperatura¹¹.

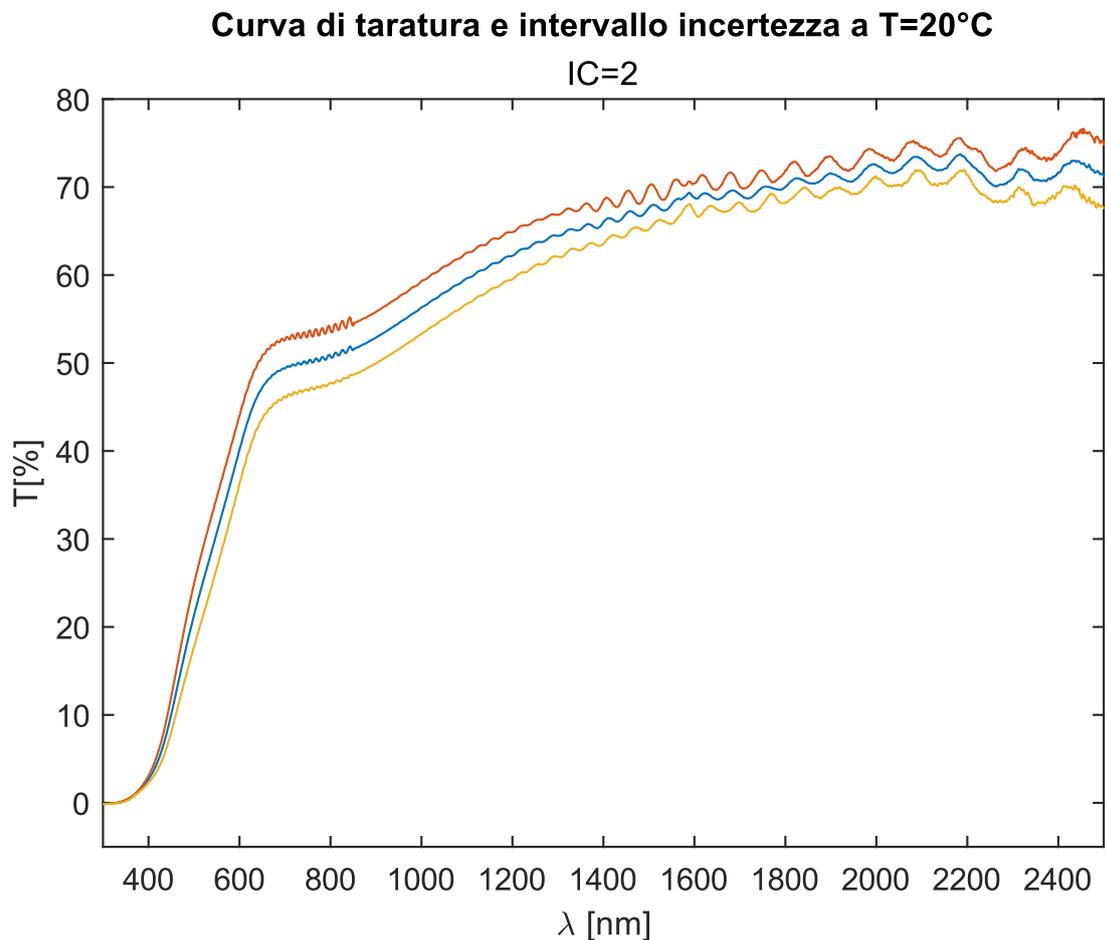


Figura 5.6. Curva di taratura per il campione con il coating in un ambiente a 20 °C

La curva blu è la curva che racchiude i valori medi. L'intervallo compreso tra curva rossa e gialla rappresenta il campo di ripetibilità.

Per meglio visualizzare il comportamento del vetro andiamo ora a confrontare il grafico a $\tau = 20$ °C di *figura 5.6* con il grafico ottenuto dalle misure a 98 °C di *figura 5.7*. Dal confronto si nota che la $\Delta T > 50\%$ per i 2500 nm, mentre per la zona di spettro del visibile varia di pochi punti percentuali.

In *figura 5.8* invece si vuole evidenziare qualitativamente come una delle temperature comprese tra i 74 ed i 77 °C delimiti il punto di attivazione e quindi τ_c del coating termocromico¹².

¹¹ Durante il riscaldamento.

¹² Il grafico di *figura 5.6* per la temperatura di 20 °C, è molto simile a quello delle temperature successive (23 °C, 26 °C, ...). Si riportano solo i grafici utili per la trattazione mentre il contenuto degli altri grafici è meglio riassunto da superfici tridimensionali.

Curva di taratura e intervallo incertezza a T=98°C

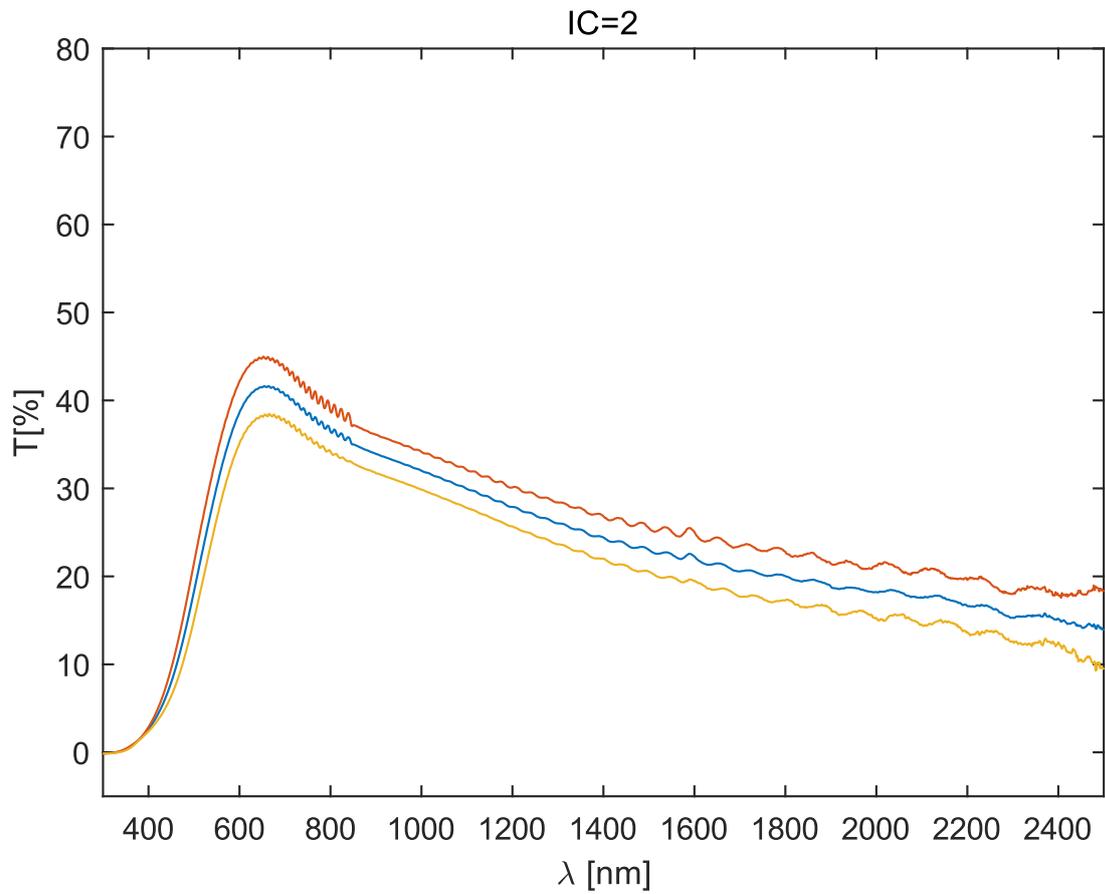


Figura 5.7. Curva di taratura per il campione con il coating in un ambiente a 98 °C.

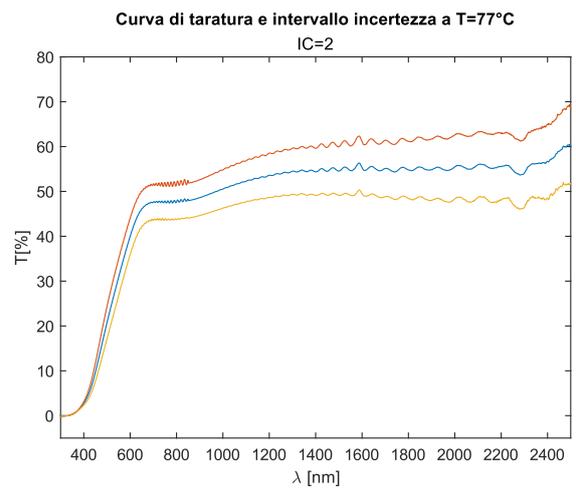
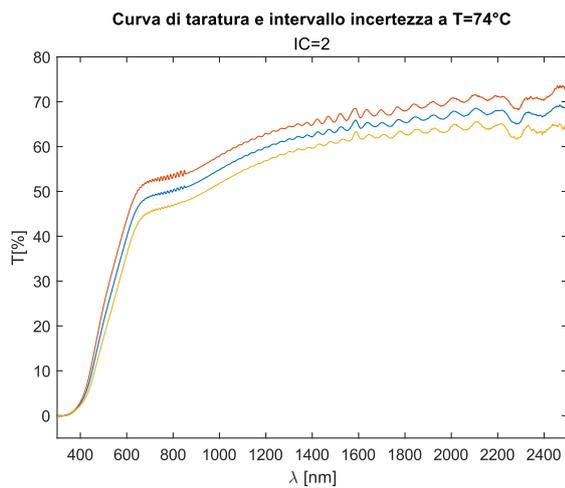


Figura 5.8. Confronto tra curve ottenute a 74 ed a 77 °C.

5.1.5 Grafico 3D: T%, °C, λ

In figura 5.9 viene rappresentata l'evoluzione dei valori di trasmittanza in funzione della temperatura e della lunghezza d'onda.

Con questo grafico è più chiara una caratteristica del vetro: la trasmittanza, per ogni lunghezza d'onda, è sempre decrescente all'aumentare della temperatura¹³.

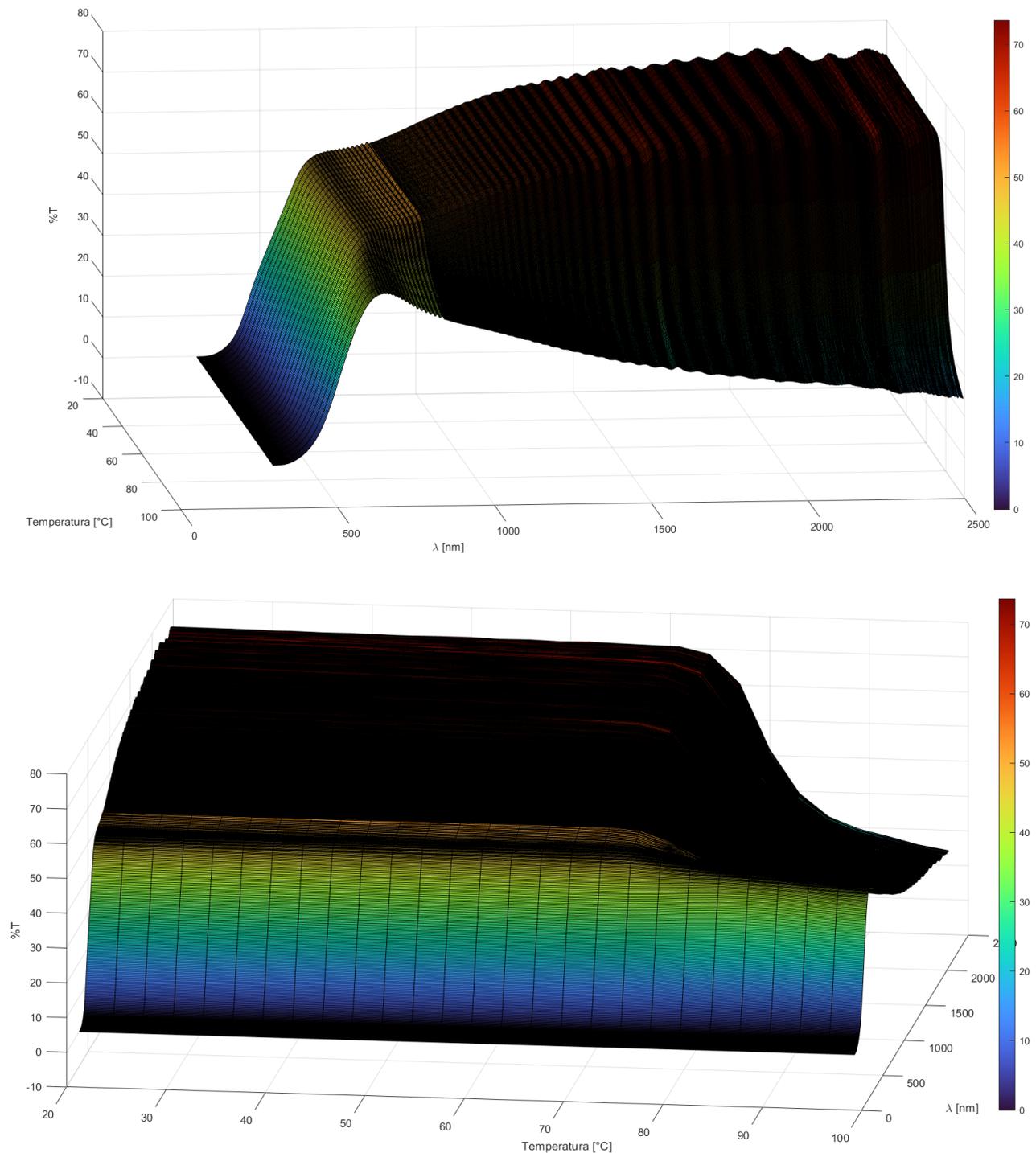


Figura 5.9. Grafico Temperatura (°C), Trasmittanza (T%), lunghezza d'onda λ (nm).

¹³ In riflettanza non vale l'opposto: la riflettanza non cresce in maniera continua all'aumentare della temperatura.

In *figura 4.10* invece vediamo la stesso grafico per le misure effettuate durante il raffreddamento. Assume una forma del tutto analoga al grafico di *figura 4.9*, con la differenza che il punto di flesso è a $\tau=68^\circ\text{C}$.

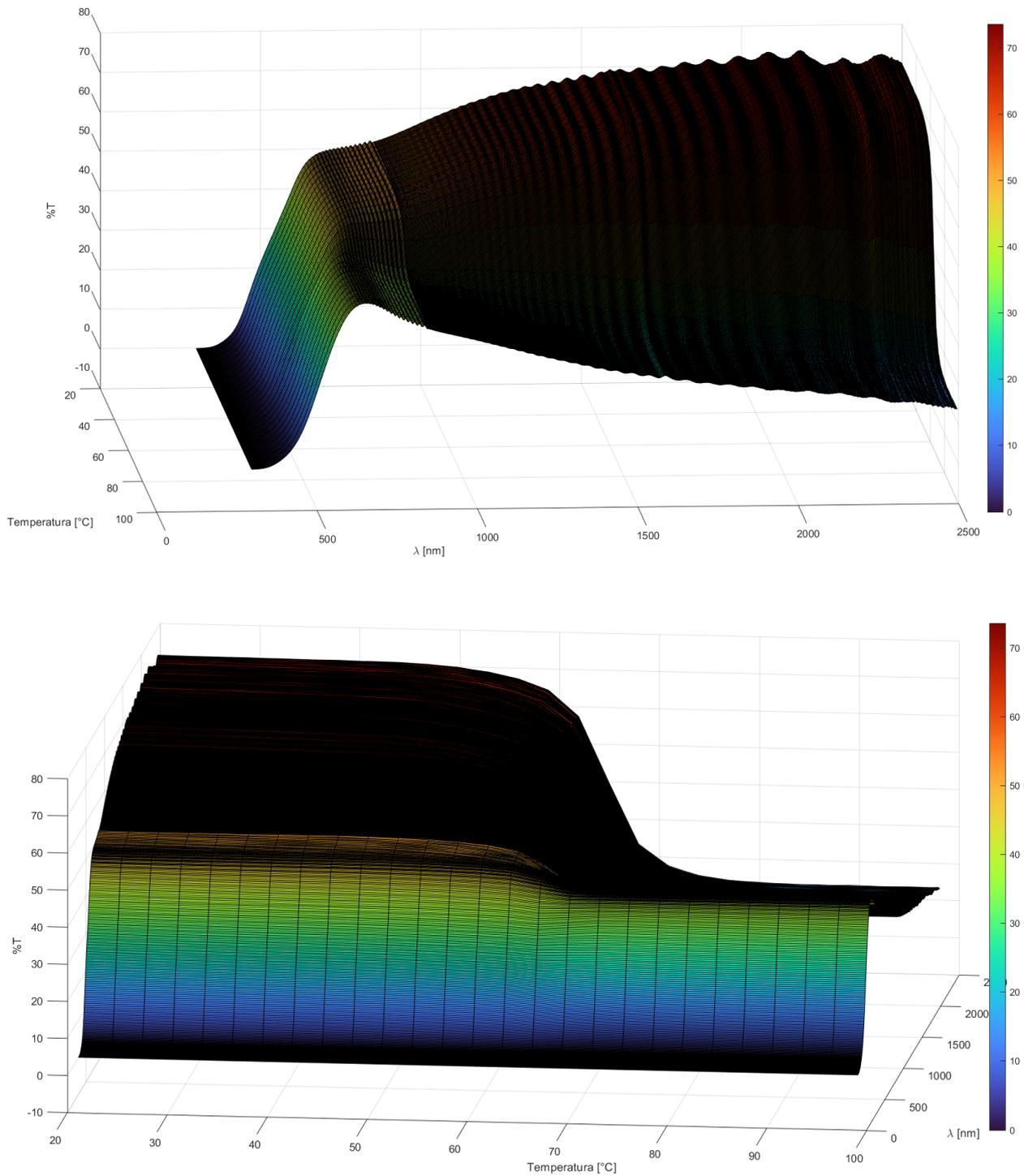
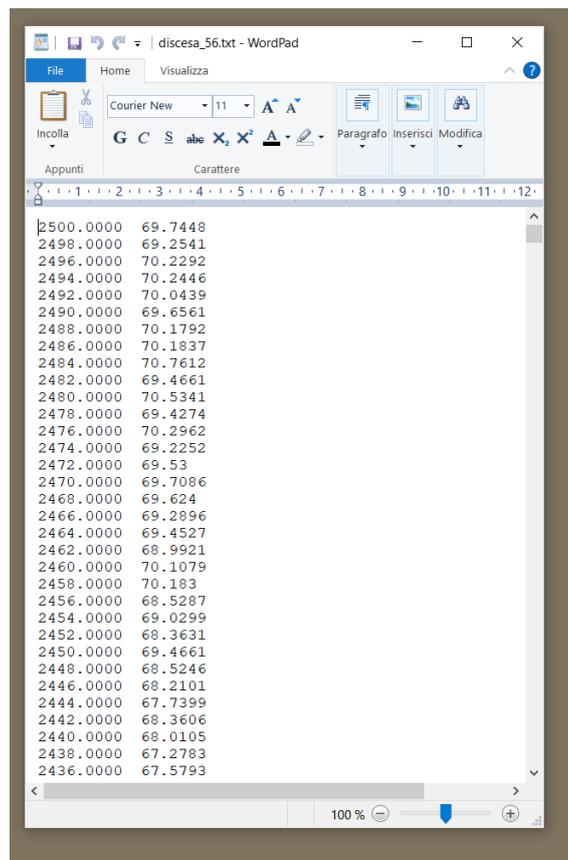


Figura 5.10. Grafico Temperatura ($^\circ\text{C}$), Trasmittanza ($T\%$), lunghezza d'onda λ (nm) ottenuto da misure in raffreddamento progressivo.

5.1.5.1 Come ottenere i grafici a tri-dimensionali: Matlab.

I dati ottenuti dallo spettrofotometro vengono salvati in formato .txt e si presentano come in *figura 4.11*.



5.11. Esempio di file con dati estrapolati dalle misure con lo spettrofotometro.

Considerando le lunghezze d'onda elaborate, che vanno dai 300 ai 2500 nm con passo di 2 nm, c'è un totale di 1101 righe per file, sui quali bisogna fare calcoli insieme ad altri 9 file dello stesso tipo, per 54 stadi diversi di temperatura. Questo enorme quantità di dati necessita di essere elaborato con programmi di calcolo.

È stato utilizzato l'ambiente di calcolo Matlab come mostrato in *figura 4.12*. Questo codice in particolare è stato usato per ottenere il grafico di *figura 4.9* che con un ciclo "for" riesce ad eseguire automaticamente in qualche secondo, decine di migliaia di calcoli.

Per ottenere anche altri grafici (visti in precedenza o che vedremo successivamente) sono stati utilizzati programmi molto simili a quello mostrato. Da qui la necessità di utilizzare molti "%" ¹⁴ per

- facilitare la lettura del programma,
- poterlo modificare velocemente,
- poter copiare parti di codice utili senza la necessità di partire da zero.

¹⁴ Il simbolo "%" indica a Matlab che si è inserito un commento dell'autore. Il commento non parteciperà durante l'esecuzione del programma evitando che Matlab segnali un errore.

```

close all
clear ;
clc;
MM=[];
IC=2 ;
nm=(300:2:2500)'; %lunghezze d'onda analizzate
TEMP=(20:3:98)'; %temperature assunte
for i=1:27
    %carica i file dalle cartelle (controllare indirizzo se errore)
    x1=medfilt1(load(strcat('C:\Users\Guerino\Desktop\tirocinio\ripetibilità\test 1
trasmittanza\', 'salita_', num2str(17+i*3), '.txt')));
    x2=medfilt1(load(strcat('C:\Users\Guerino\Desktop\tirocinio\ripetibilità\test 2
trasmittanza\', 'salita_', num2str(17+i*3), '.txt')));
    x3=medfilt1(load(strcat('C:\Users\Guerino\Desktop\tirocinio\ripetibilità\test 3
trasmittanza\', 'salita_', num2str(17+i*3), '.txt')));
    x4=medfilt1(load(strcat('C:\Users\Guerino\Desktop\tirocinio\ripetibilità\test 4
trasmittanza\', 'salita_', num2str(17+i*3), '.txt')));
    x5=medfilt1(load(strcat('C:\Users\Guerino\Desktop\tirocinio\ripetibilità\test 5
trasmittanza\', 'salita_', num2str(17+i*3), '.txt')));
    x6=medfilt1(load(strcat('C:\Users\Guerino\Desktop\tirocinio\ripetibilità\test 6
trasmittanza\', 'salita_', num2str(17+i*3), '.txt')));
    x7=medfilt1(load(strcat('C:\Users\Guerino\Desktop\tirocinio\ripetibilità\test 7
trasmittanza\', 'salita_', num2str(17+i*3), '.txt')));
    x8=medfilt1(load(strcat('C:\Users\Guerino\Desktop\tirocinio\ripetibilità\test 8
trasmittanza\', 'salita_', num2str(17+i*3), '.txt')));
    x9=medfilt1(load(strcat('C:\Users\Guerino\Desktop\tirocinio\ripetibilità\test 9
trasmittanza\', 'salita_', num2str(17+i*3), '.txt')));
    x10=medfilt1(load(strcat('C:\Users\Guerino\Desktop\tirocinio\ripetibilità\test 10
trasmittanza\', 'salita_', num2str(17+i*3), '.txt')));
    %gira i valori di trasmittanza prendendo solo la seconda riga
    y1=flip(x1(:,2));
    y2=flip(x2(:,2));
    y3=flip(x3(:,2));
    y4=flip(x4(:,2));
    y5=flip(x5(:,2));
    y6=flip(x6(:,2));
    y7=flip(x7(:,2));
    y8=flip(x8(:,2));
    y9=flip(x9(:,2));
    y10=flip(x10(:,2));
    %crea matrice per effettuare i calcoli su ogni lunghezza d'onda
    YEND=(y1 y2 y3 y4 y5 y6 y7 y8 y9 y10);
    MEAN=mean(YEND,2);
    %matrice valori medi
    MM(:,i)= MEAN;
end

%sceglie criterio per la distribuzione del colore sull'immagine.
C=MM;

%Plot 3D
surf(TEMP, nm, MM, C)
xlabel('Temperatura (°C)')
ylabel('\lambda (nm)')
zlabel('%T')

```

Figura 5.12. Codice utilizzato per ottenere grafico 3D (figura 5.9).

5.1.6 Grafico 3D: Deviazione standard %, °C, λ

Durante la fase di riscaldamento, viene valutato l'andamento della deviazione standard in funzione della temperatura e della lunghezza d'onda.

A $\tau = 80$ °C, la deviazione standard di misura raggiunge il valore massimo. La microstruttura del coating cambia velocemente aumentando la variabilità del risultato (figura 5.13). Questo può accadere perché a $\tau = 98$ °C il coating non ha ancora completato la transizione (paragrafo 5.1.3).

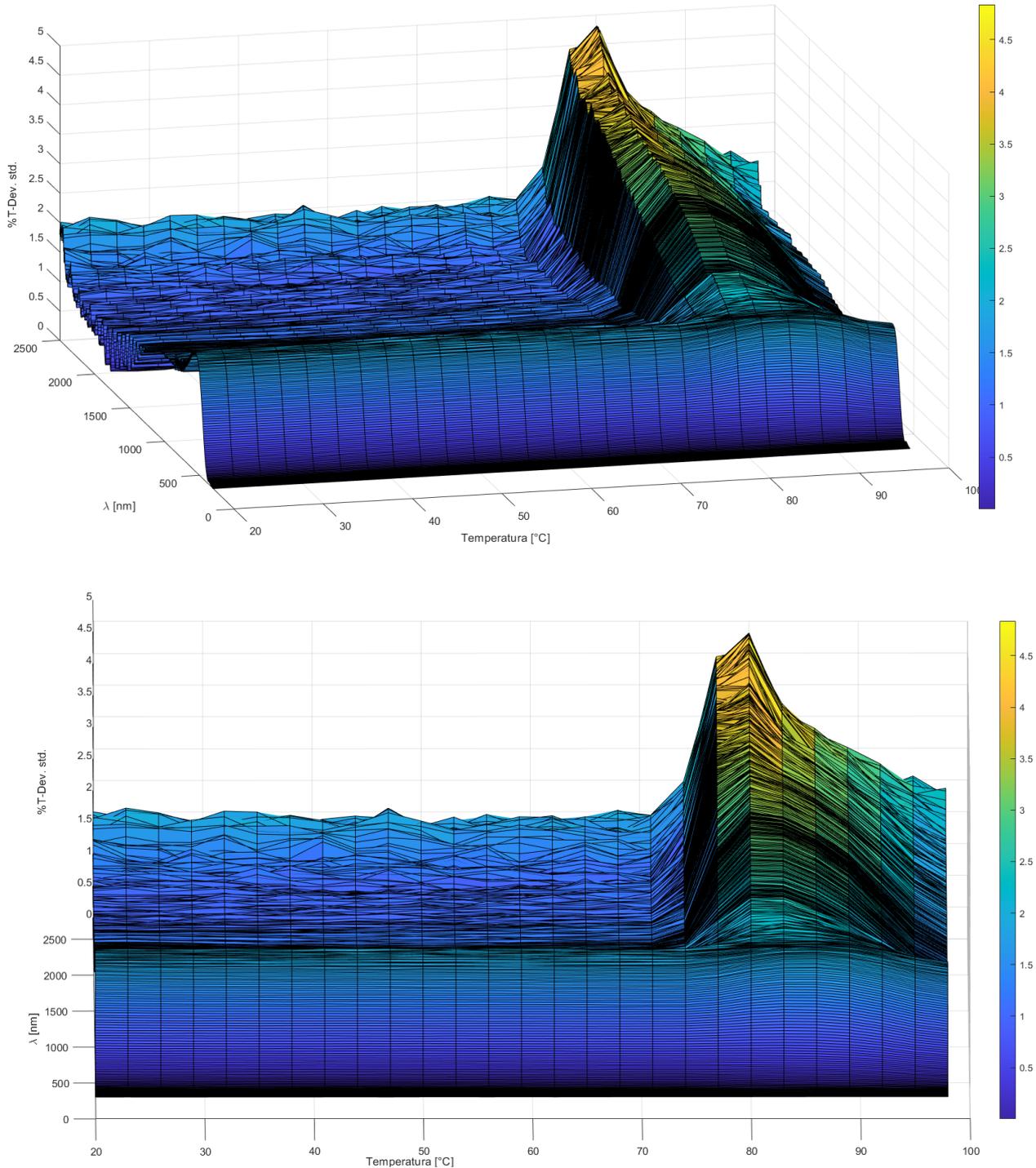


Figura 5.13. Deviazione standard in funzione di temperatura e lunghezza d'onda durante il riscaldamento del vetro.

Nella *figura 5.14* invece si può notare che durante la fase di raffreddamento, ci sono zone di minimo valore di deviazione standard intorno al picco massimo raggiunto a $\tau=65$ °C¹⁵.

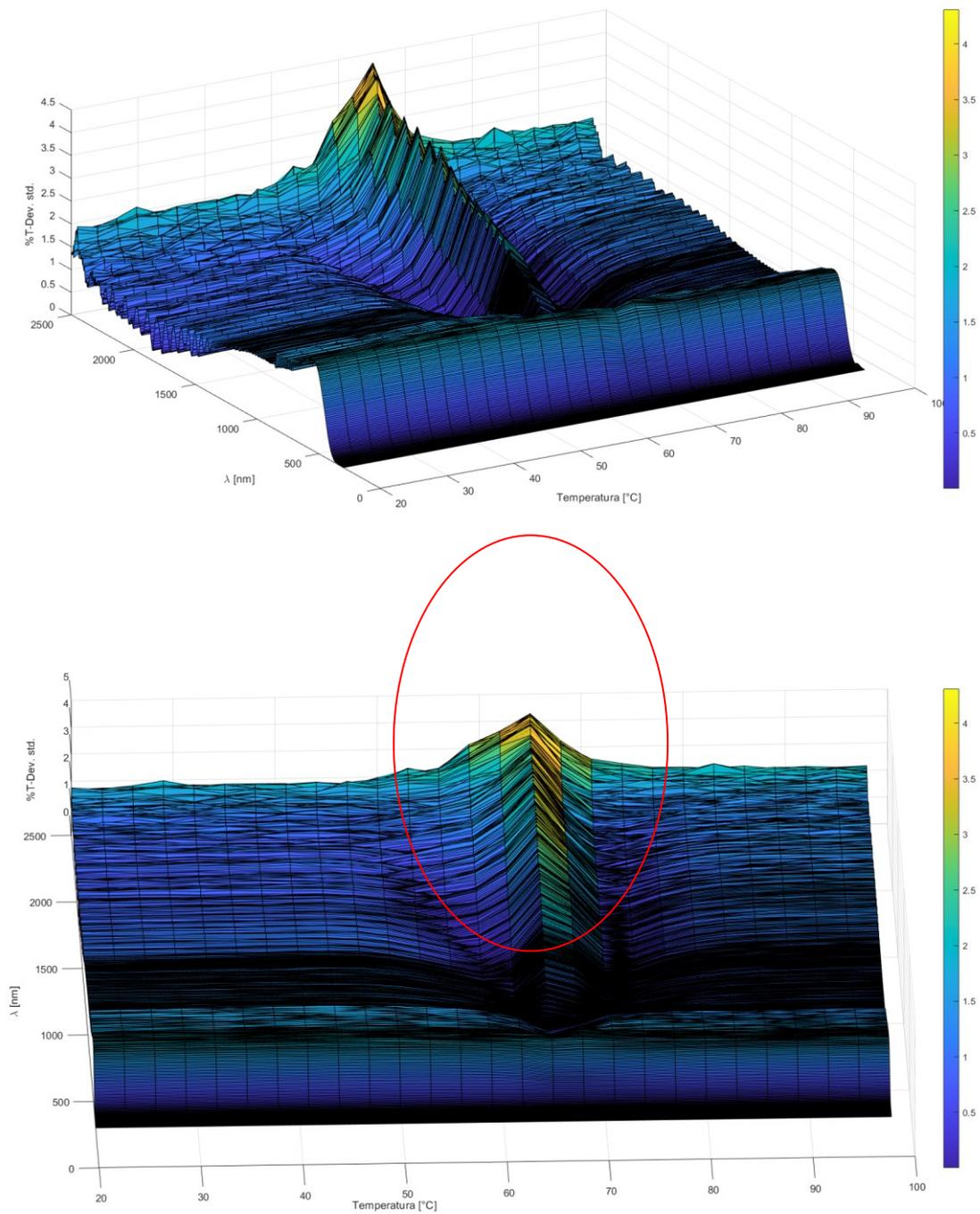


Figura 5.14. Deviazione standard in funzione di temperatura e lunghezza d'onda durante il raffreddamento del vetro.

¹⁵ Questo effetto potrebbe essere dovuto a cause piuttosto varie, difficile da definire in questa sede.

5.2 Misure di riflettanza

Come abbiamo visto per le misure dei valori in trasmittanza, anche per le misure effettuate in riflettanza sono stati utilizzati gli stessi parametri di misura. Il totale delle prove effettuate resta 10.

Ciò che cambia sono gli accessori di misura e di riscaldamento del campione (come visto nel paragrafo 3.3).

5.2.1 Misure in riscaldamento e raffreddamento

Per ogni singola prova, sovrapponendo le misure effettuate durante il riscaldamento e il raffreddamento del campione si ottengono grafici come quelli in *figura 5.15 e 5.16*.

Richiamando quanto visto nel paragrafo 3.3, $\lambda_{\text{MAX_MISURABILE}}=2200 \text{ nm}$.

Il valore massimo di misura effettivamente misurato è $\lambda_{\text{EFF_MISURATO}}= 2500 \text{ nm}$ (stesso valore delle misure di trasmittanza %).

Si può notare come superato $\lambda_{\text{MAX_MISURABILE}}$, il segnale ricevuto è molto disturbato. Perciò dai 2200 nm, ci si aspetta un aumento improvviso dei valori di incertezza.

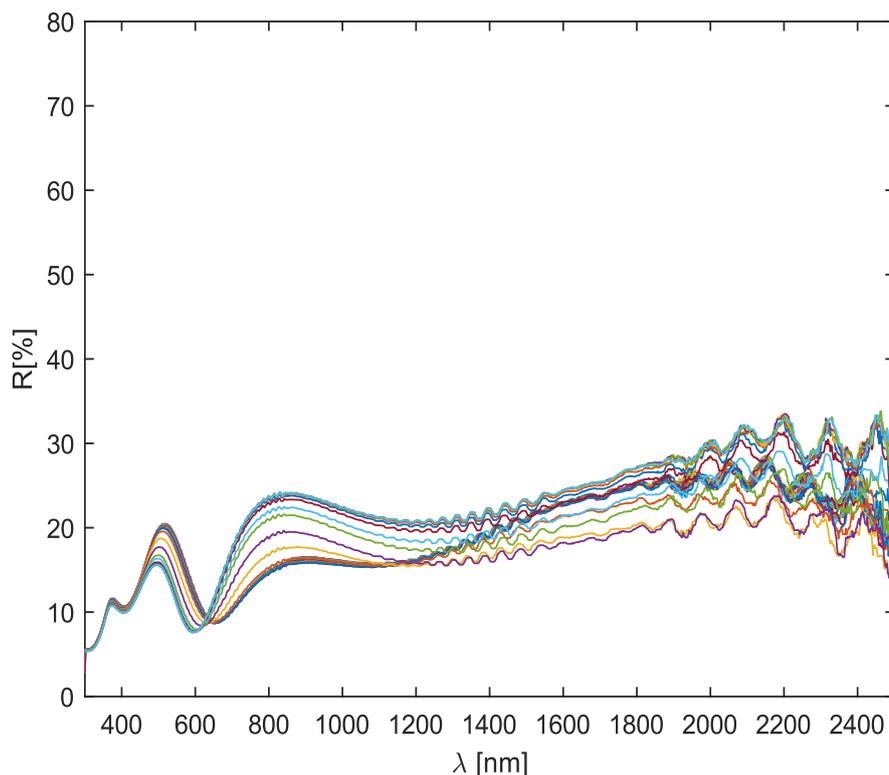


Figura 5.15. Primo test durante il riscaldamento con 27 misure dello spettro sovrapposte.

Un'altra differenza con i grafici ottenuti da misure di T %, è che qui l'aumento (o la riduzione) di temperatura, non implica necessariamente l'aumento (o la riduzione) dei valori di riflettanza % lungo tutto lo spettro analizzato.

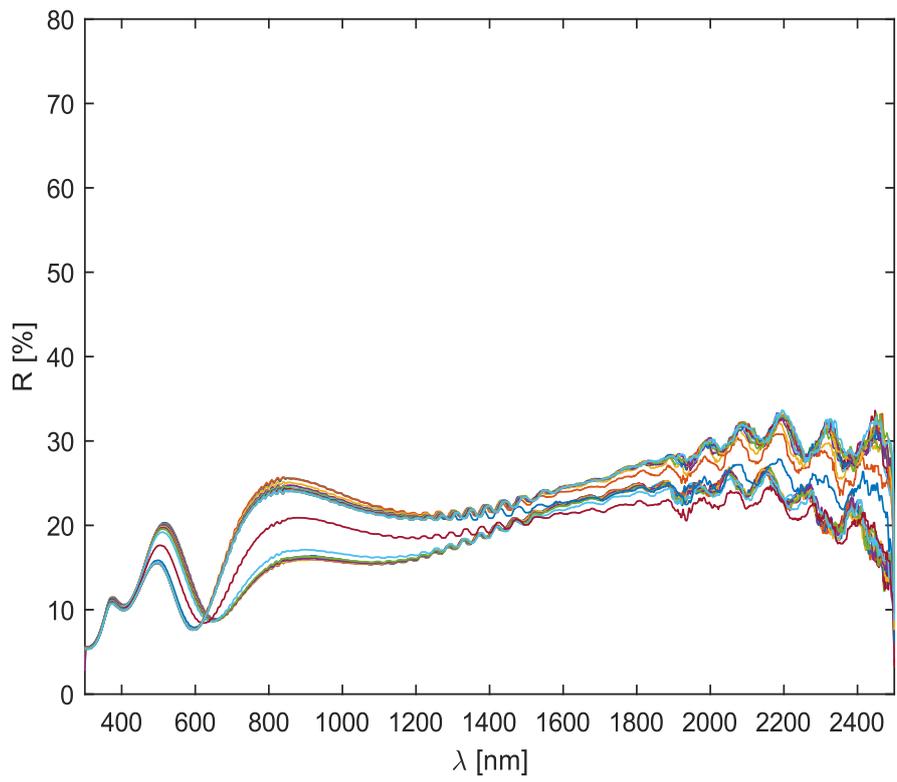


Figura 5.16. Primo test durante il raffreddamento con 27 misure dello spettro sovrapposte.

5.2.2 Valori di isteresi

5.2.2.1 Isteresi del RMS normalizzato

Nella *figura 5.17* si nota anche come il ciclo di isteresi assuma una forma molto diversa rispetto a ciò che è stato visto in precedenza.

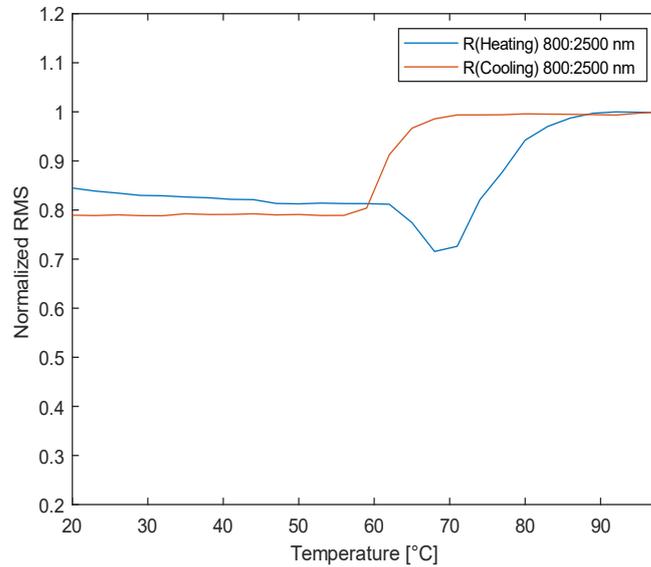


Figura 5.17. Andamento tipico del valore normalizzato RMS al variare della temperatura per le misure di riflettanza.

5.2.2.2 Isteresi a 2000 nm

Per la lunghezza d'onda $\lambda=2000$ nm in *figura 5.18*, durante l'aumento di temperatura (curva rossa) si nota che il valore di riflettanza % è quasi rettilineo fino ai 59 °C.

Raggiunge un minimo, per poi risalire e diventare maggiore dagli 80 °C a salire. Il comportamento è simile durante il raffreddamento.

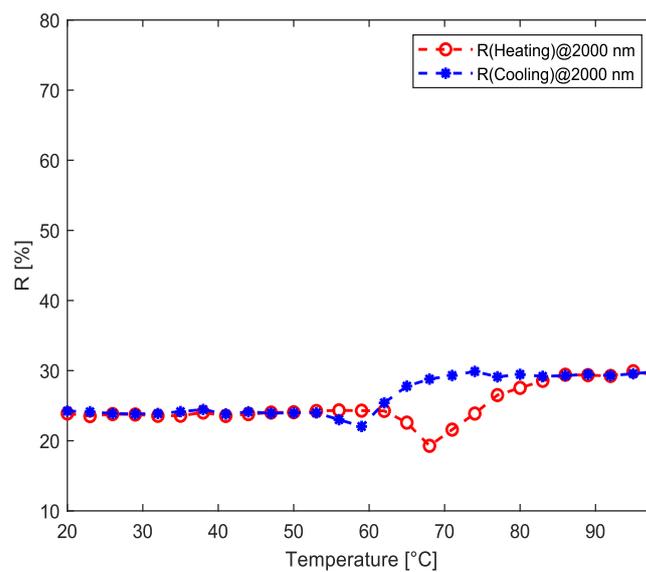


Figura 5.18. Andamento tipico del valore di trasmittanza per $\lambda=2000$ nm al variare della temperatura.

5.2.3 Incertezza isteresi a 2000 nm

Nella *figura 5.19* dalla sovrapposizione delle curve di isteresi a 2000 nm, a colpo d'occhio l'incertezza risulta elevata (è maggiore del 50% dell'intervallo di isteresi). Ciò può essere dovuto ad un insieme di cause:

- i 2000 nm sono vicini al fondo scala di misura dello strumento di 2200 nm;
- il porta-campione non aderisce perfettamente alla superficie dove è presente la finestra da cui passano le onde elettromagnetiche che impattano sul campione;
- lo spettrofotometro non è isolato in modo efficiente dall'ambiente esterno (*figura 3.8*).

Incertezza (R%) del valore massimo e del valore minimo di isteresi a 2000nm

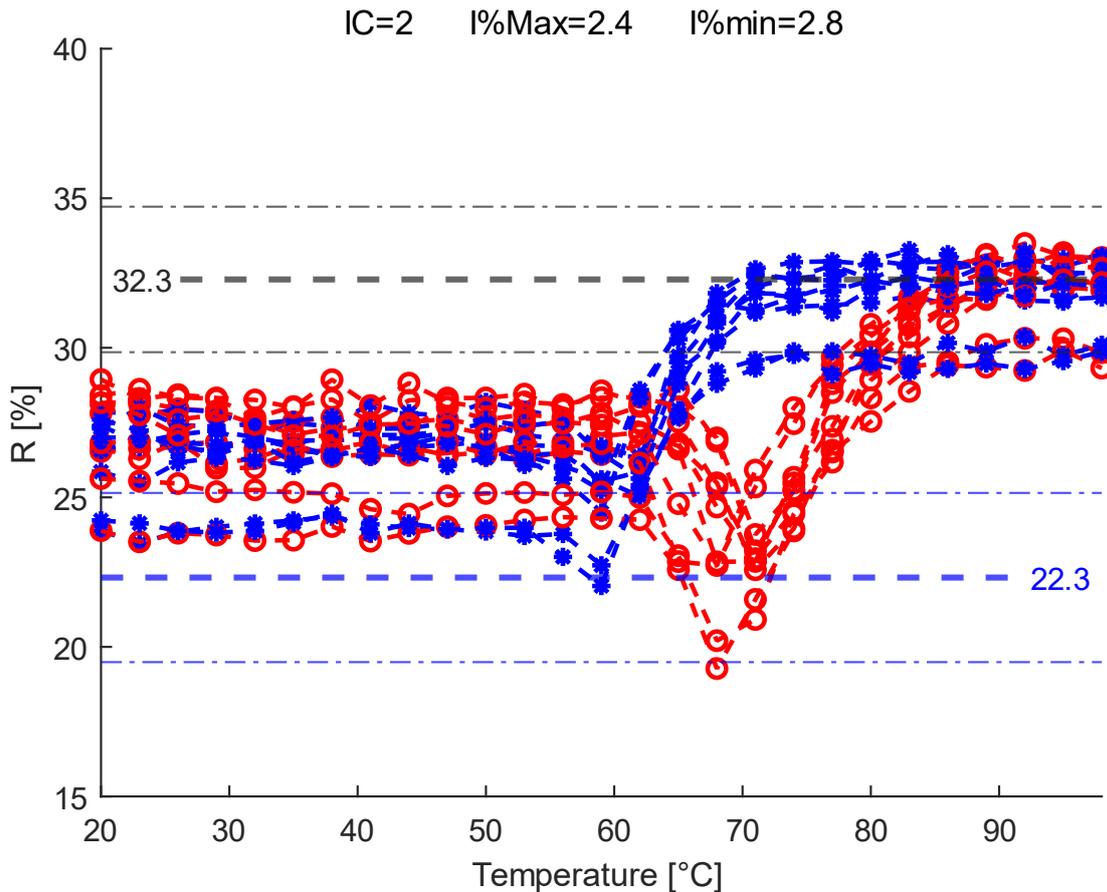


Figura 5.19. 10 grafici di isteresi sovrapposti con valori di R_{max} e di R_{min} (%) medi e intervalli di incertezza.

$R_{max}=32,3 \pm 2,4$ (%) è il valore massimo di riflettanza (%) per $\lambda=2000$ nm per il V83-2.

$R_{min}=17,9 \pm 2,8$ (%) è il valore minimo di riflettanza (%) per $\lambda=2000$ nm per il V83-2.

Il ciclo di isteresi avviene in un intervallo di $R=10 \pm 5,2$ (%). Diversamente dalla trasmittanza, per le misure di riflettanza si può notare che viene raggiunto, per ogni prova, un valore minimo di R%.

In riferimento alla *figura 5.18* considerando che:

- durante il riscaldamento R_{min} % è raggiunta a $\tau=68$ °C;
- durante il raffreddamento R_{min} % è raggiunta a $\tau=59$ °C,

viene confermata la larghezza di isteresi di $\tau=9$ °C.

5.2.4 Curve di taratura con intervallo di incertezza

Confrontando i grafici di *figura 5.20 e 5.21*, ottenuti da temperature rispettivamente di 20 °C e 90 °C si nota che l'incertezza aumenta notevolmente dopo $\lambda=2200$ nm, superando $T=\pm 10$ %.

Si può notare inoltre che R% aumenta nella zona dell'infrarosso ($\lambda=780\div 2500$ nm), mentre si riduce nella zona della luce visibile ($\lambda=380\div 780$ nm).

I valori di R% restano invariati negli UV¹⁶ ($\lambda=300\div 380$ nm).

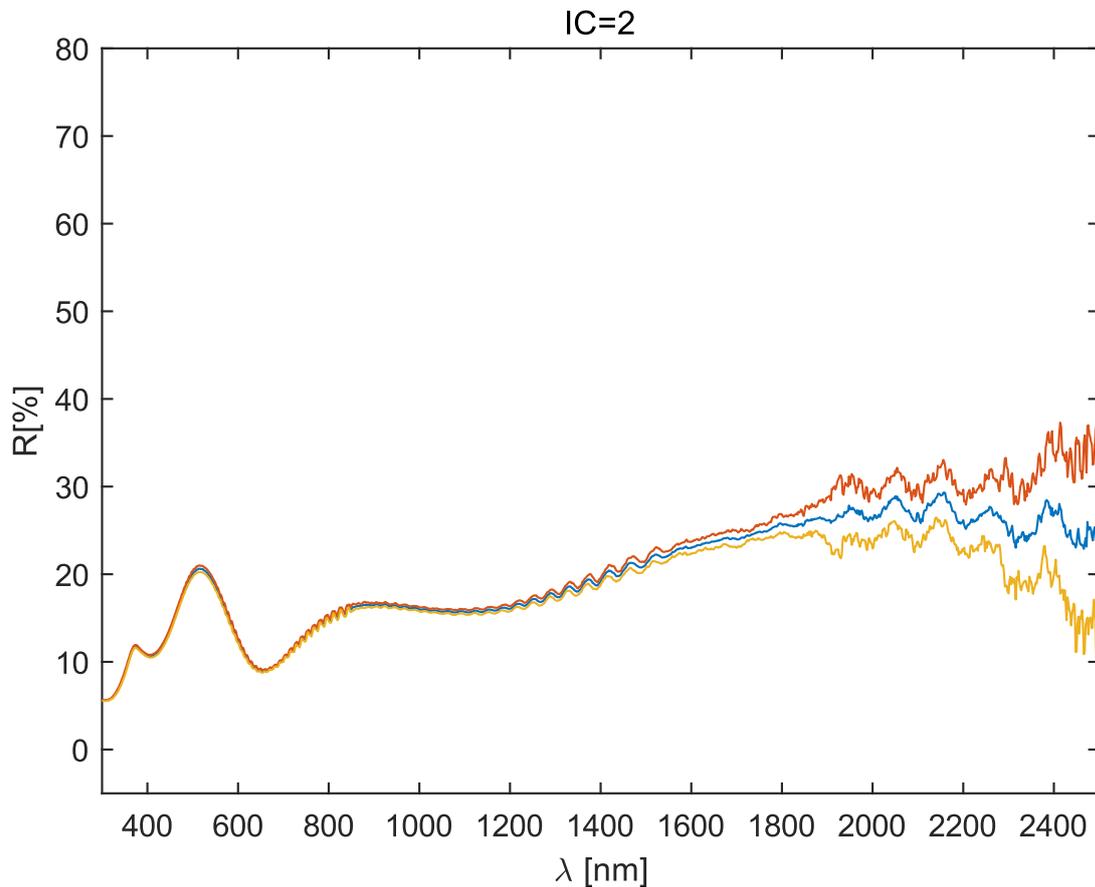


Figura 5.20. Valori medi di R% (curva blu) racchiusi nell'intervallo di incertezza delimitato dalla curva rossa e gialla delle misure a 20 °C.

¹⁶ Ultra Violetti.

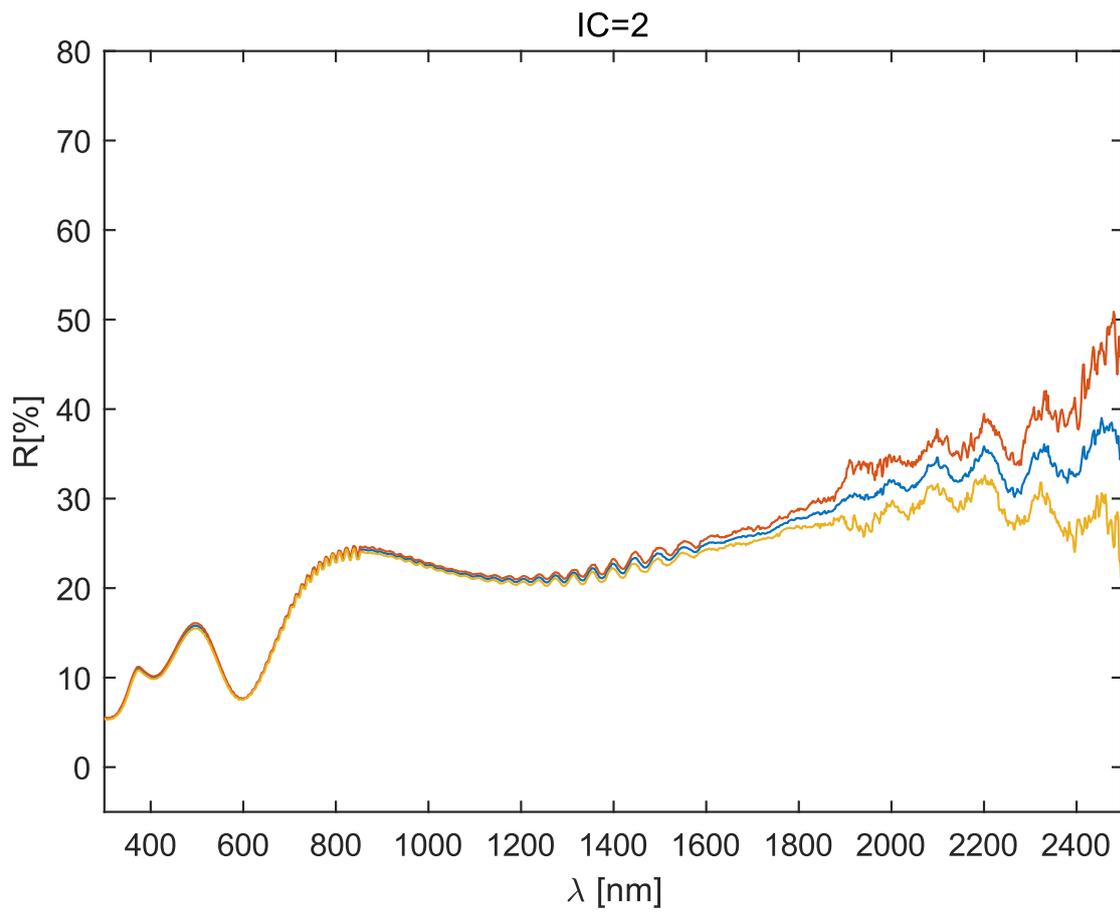


Figura 5.21. Valori medi di $R\%$ (curva blu) racchiusi nell'intervallo di incertezza delimitato dalla curva rossa e gialla delle misure a 90°C .

5.2.5 Grafico 3D: R%, °C, λ

La riflettanza non si incrementa/contrae in modo continuo in funzione della temperatura come avveniva per la trasmittanza.

R% giunge ad un punto di minimo alla temperatura di 71 °C (figura 5.22), per poi tornare a salire all'aumentare della temperatura. Questo implica che a quella temperatura, aumenta l'assorbanza.

Il calore viene speso per far cambiare struttura al coating.

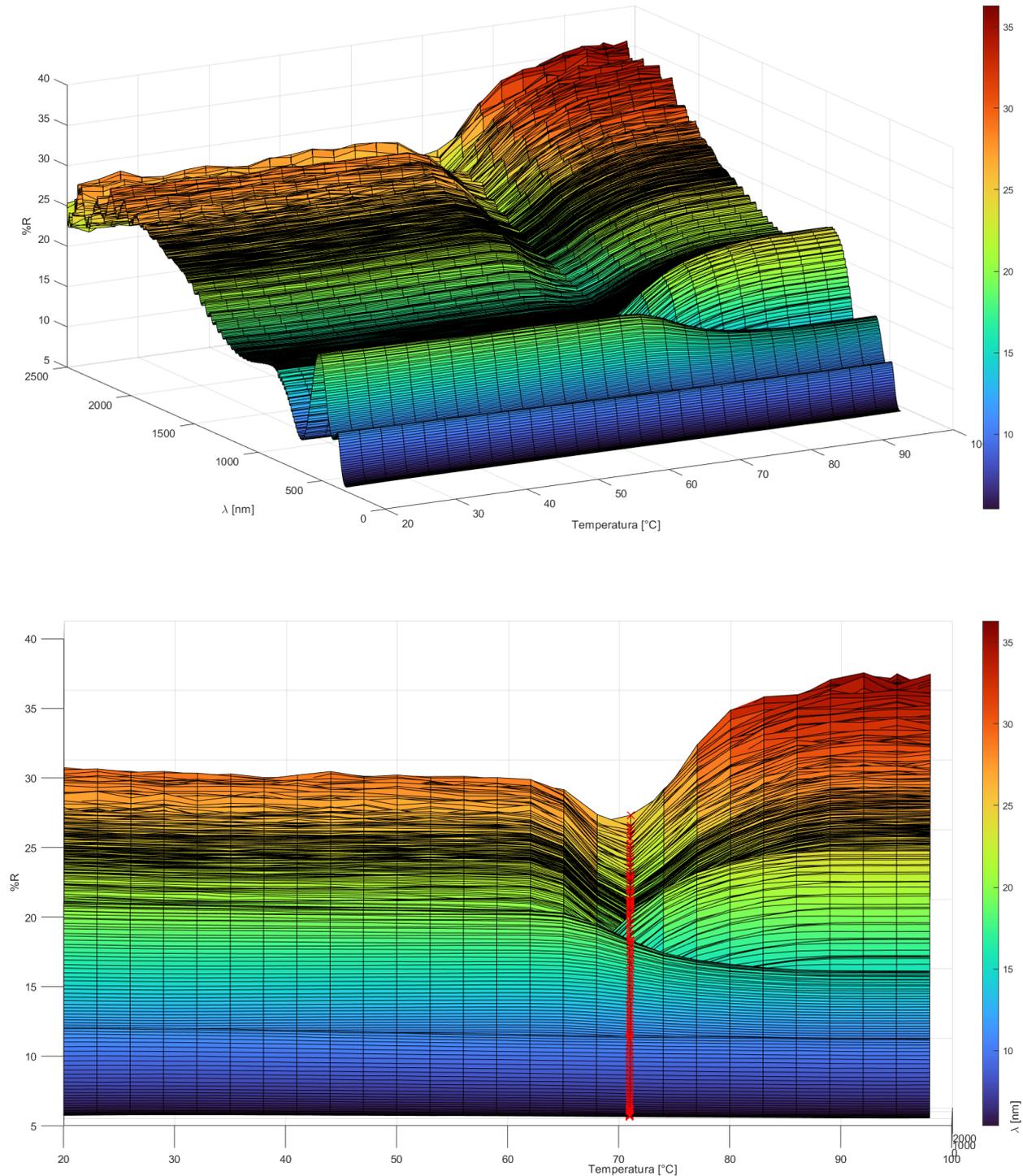


Figura 5.22. Evoluzione del valore di R% in funzione di temperatura (°C) e λ (nm) durante la fase di riscaldamento del campione.

In figura 5.23 è rappresentato lo stesso grafico per misure eseguite durante il raffreddamento. In questo caso R% giunge ad un punto di minimo alla temperatura di 59 °C.

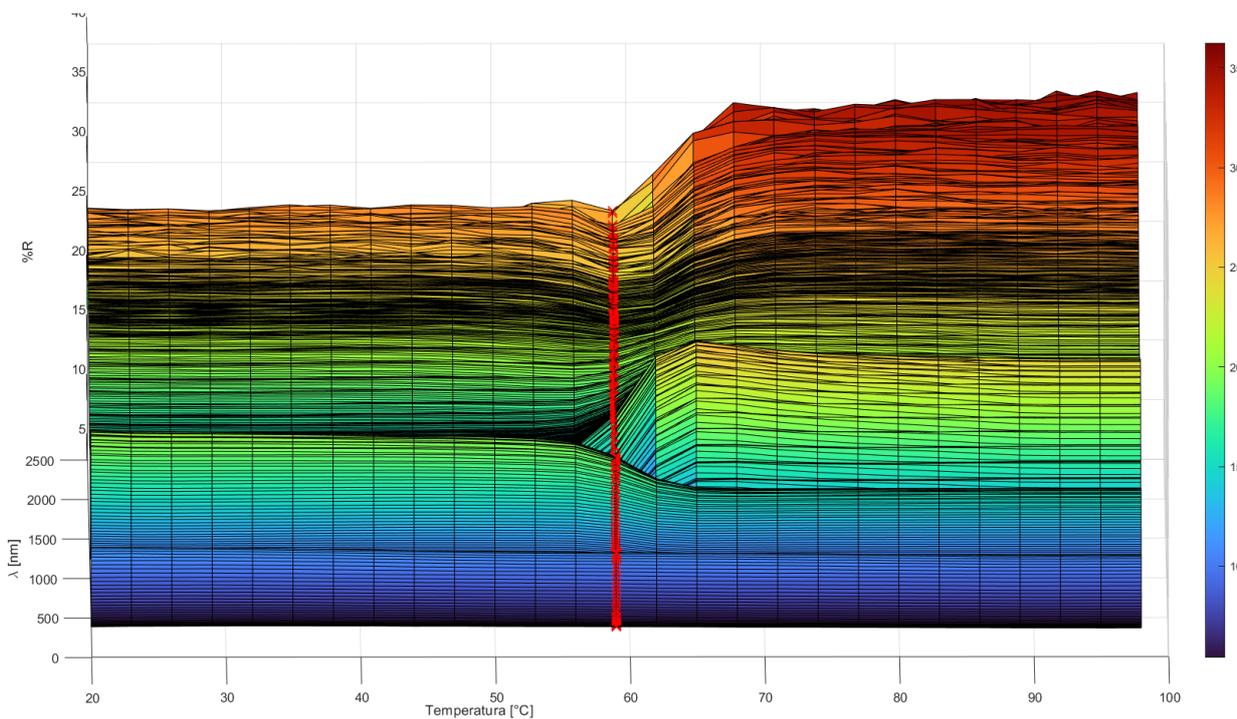
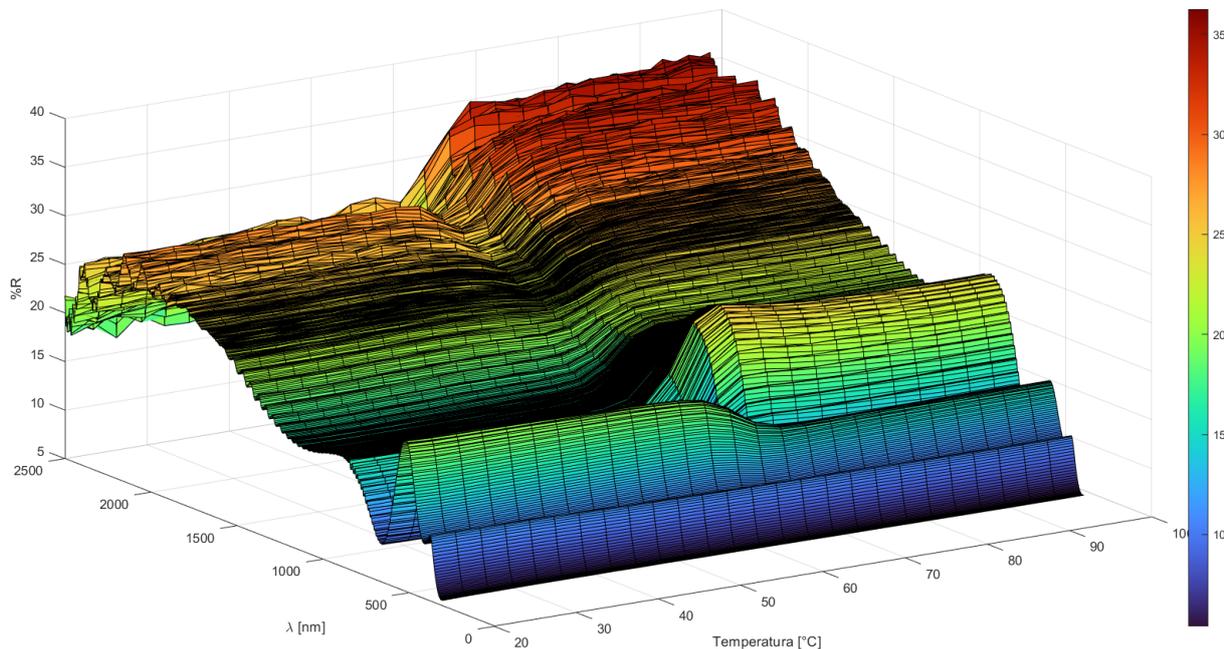


Figura 5.22. Evoluzione del valore di R% in funzione di temperatura (°C) e λ (nm) durante la fase di raffreddamento del campione.

5.2.6 Grafico 3D: Deviazione standard %, °C, λ

In *figura 5.23* per $\lambda > 2200$ nm la deviazione standard raggiunge valori eccessivi ed è impossibile valutare l'effettivo valore di riflettanza¹⁷.

Considerando invece $\lambda = 300 \div 2200$ nm, la deviazione standard raggiunge un picco alla temperatura di **68 °C**.

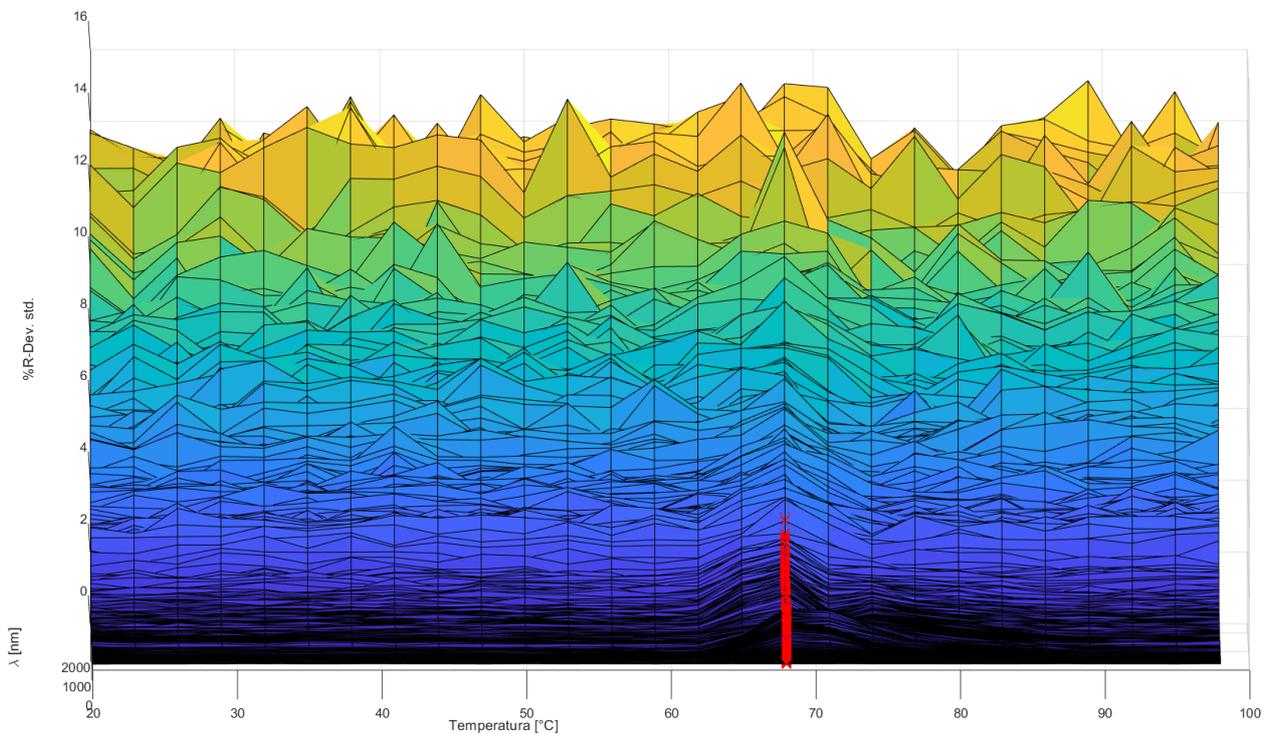
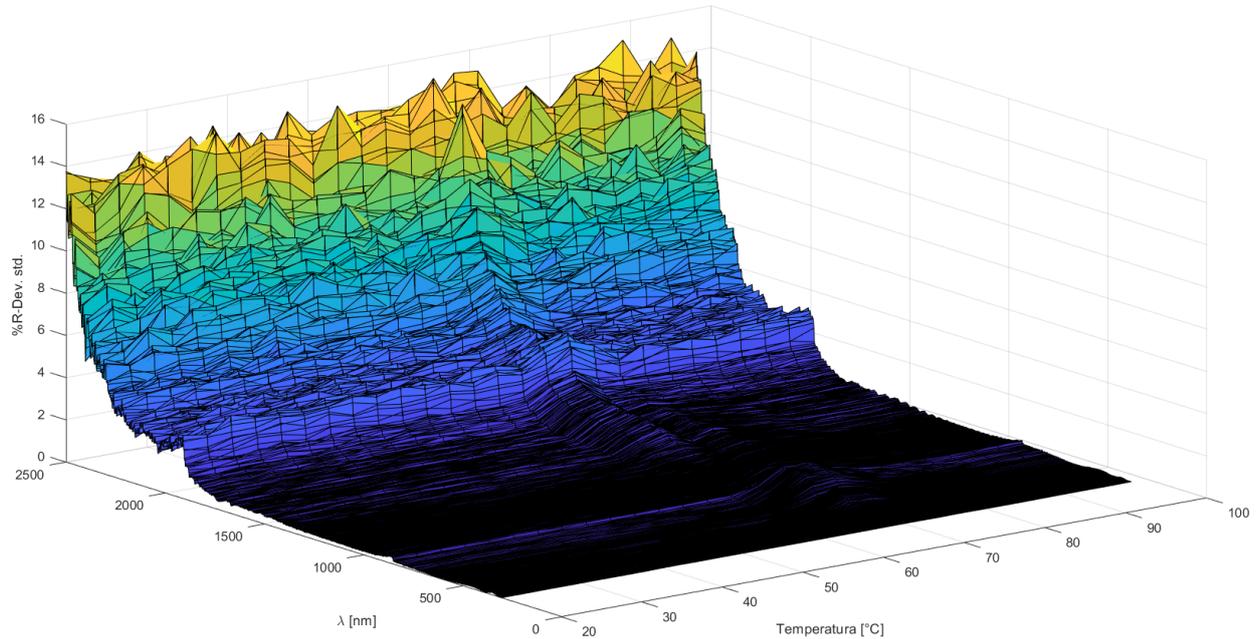


Figura 5.23. Deviazione standard in funzione di temperatura e lunghezza d'onda durante il riscaldamento del vetro.

¹⁷ Basti pensare che utilizzando un intervallo di confidenza del 95%, l'incertezza assume valori di $\approx 30\%$ del fondo scala.

Durante il raffreddamento mostrato in *figura 4.24*, la deviazione standard presenta il picco alla temperatura di 59 °C.

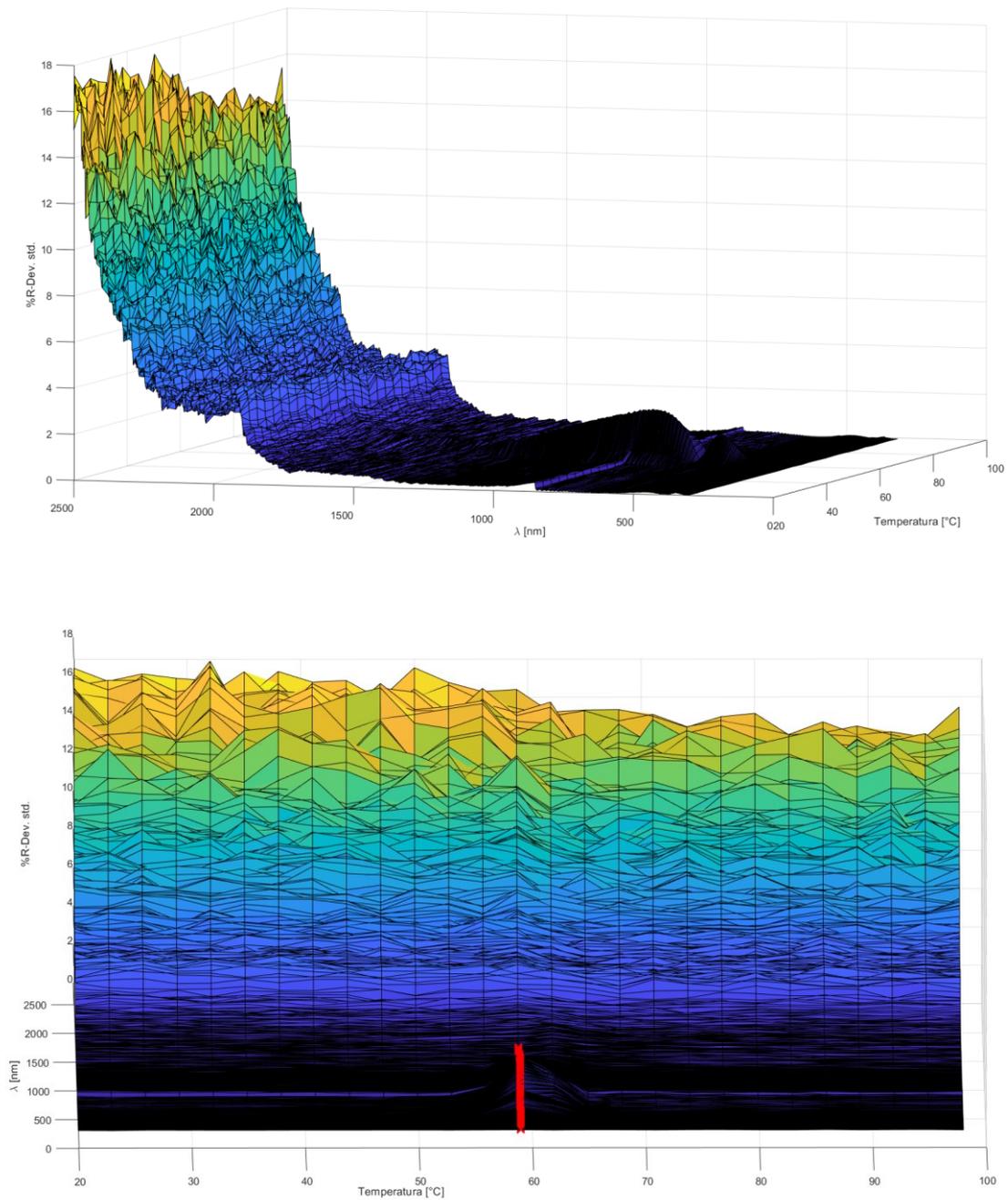


Figura 5.24. Deviazione standard in funzione di temperatura e lunghezza d'onda durante il raffreddamento del vetro.

5.3 Misure indirette del valore di assorbanza A%

Per completezza vengono inseriti grafici (figure 5.25, 5.26, 5.27 e 5.28) dell'A% considerandola misurata indirettamente.

Una misura è indiretta se viene ricavata da altre misure. In questo caso, vale la relazione:

$$A + T + R = 100 (\%)$$

Il valor medio di A% sarà dato da:

$$A = 100 - T - R (\%)$$

L'assorbanza del campione aumenta all'aumentare della temperatura **eccetto che nell'intervallo $\tau = 71 \div 77$ °C** come evidenziato in figura 5.25.

Durante il raffreddamento, si nota l'effetto dell'isteresi e A% inizia a decrescere da temperature agli < 80 °C (figura 5.26).

I valori di incertezza nelle figure 5.27 e 5.28 sottolineano però che già **per valori di $\lambda > 1800$ nm l'assorbanza % non può essere valutata indirettamente**, dove l'incertezza di assorbanza $I_{\text{assorbanza}} > 10$ %.

L'incertezza $I_{\text{assorbanza}}$, infatti, **viene valutata come incertezza composta**, cioè somma dei valori di incertezza di trasmittanza e riflettanza:

$$I_{\text{assorbanza}} = \pm (I_{\text{riflettanza}} + I_{\text{trasmittanza}})$$

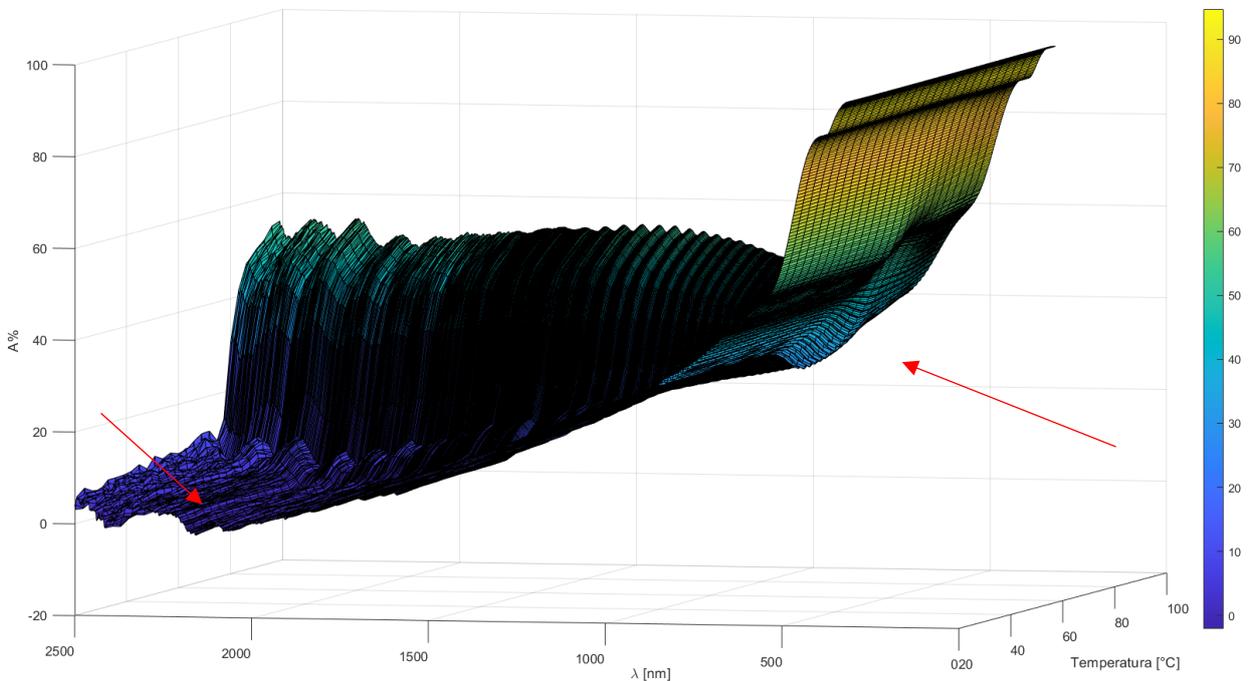


Figura 5.25. Valori medi di A% in funzione di temperatura e λ durante la fase di riscaldamento.

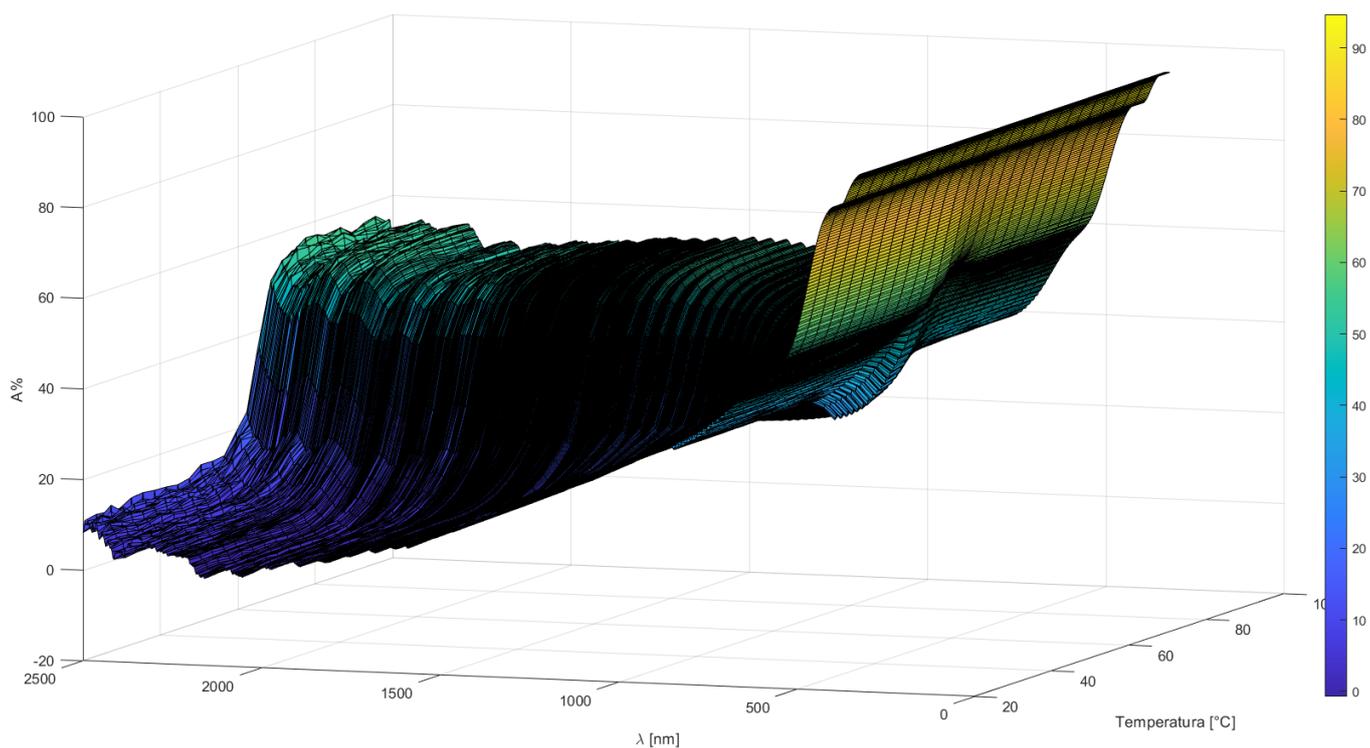


Figura 5.26. Valori medi di A% in funzione di temperatura e λ durante la fase di raffreddamento.

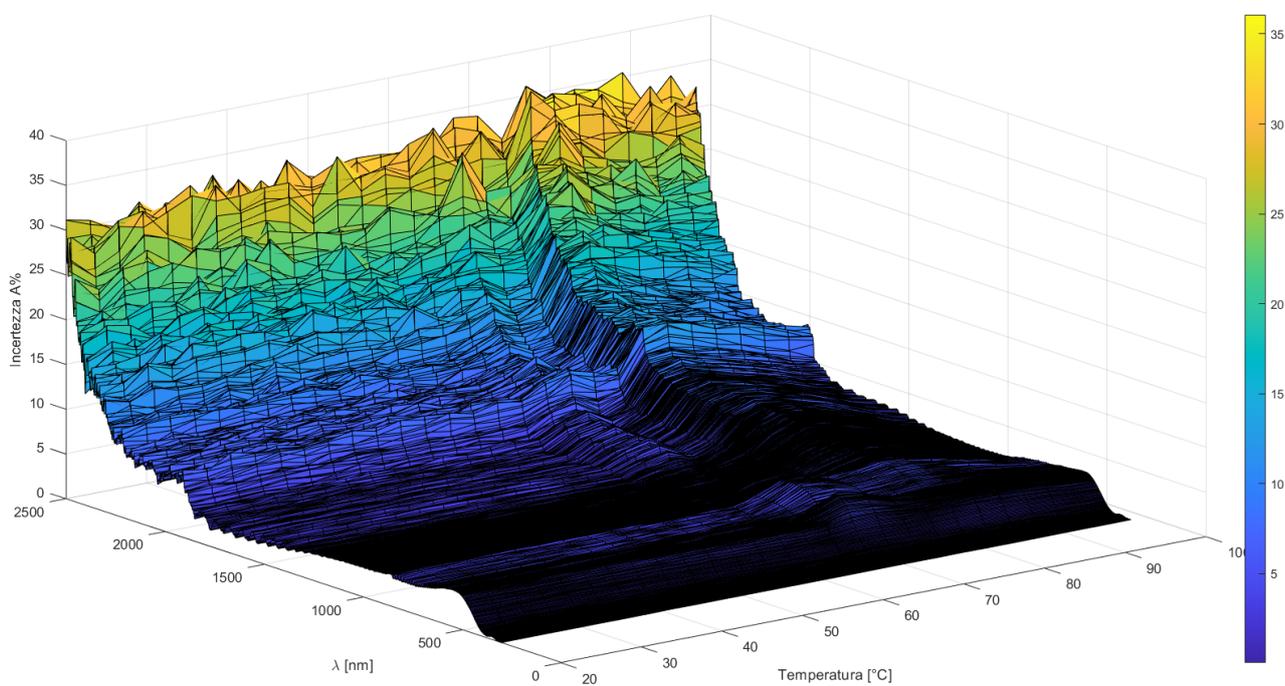


Figura 5.27. Valori di incertezza in funzione di temperatura e λ durante la fase di riscaldamento

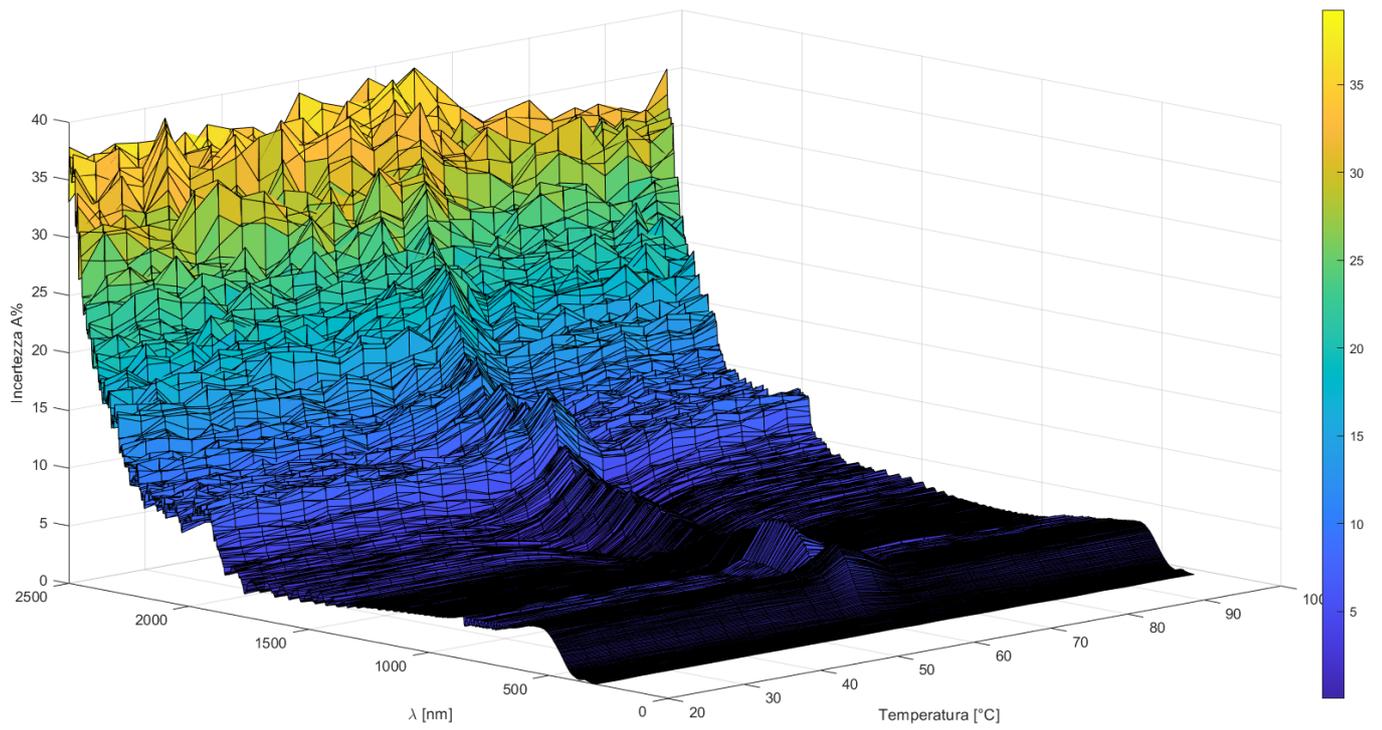


Figura 5.28. Valori medi di A% in funzione di temperatura e λ durante la fase di raffreddamento.

Capitolo 6: Conclusioni

Considerando che il V83-2 ha le stesse dimensioni del vetro tondo trasparente, vengono utilizzate le equazioni di calibrazione già trovate (tabella in *figura 6*).

Tramite le equazioni, possono essere effettuate conversioni per ricavare i valori reali delle temperature osservate durante le prove di ripetibilità del capitolo 5.

Viene valutata anche l'incertezza del valore di temperatura estrapolato dalle equazioni grazie all'analisi di regressione.

	Misure di trasmittanza	Misure di riflettanza
Riscaldamento	$\tau_{out} = 0,7 \tau_i + 6,6 \pm 1,8 \text{ (}^\circ\text{C)}$	$\tau_{out} = 0,8 \tau_i + 2,9 \pm 2,1 \text{ (}^\circ\text{C)}$
Raffreddamento	$\tau_{out} = 0,7 \tau_i + 8,6 \pm 2,9 \text{ (}^\circ\text{C)}$	$\tau_{out} = 0,8 \tau_i + 2,4 \pm 4,1 \text{ (}^\circ\text{C)}$

Figura 6. Equazioni per la valutazione del valore reale di temperatura.

La temperatura effettivamente misurata dalle termocoppie durante il riscaldamento a parametro impostato di $\tau_i = 98 \text{ }^\circ\text{C}$ è $\tau = 73,2 \pm 0,25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dopo la calibrazione il sistema di misura dello Jasco ci restituisce un valore per livello di temperatura fissato a $\tau_i = 98 \text{ }^\circ\text{C}$ un valore di $\tau = 75,2 \pm 1,8 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le misure risultano compatibili poiché hanno in comune l'intervallo $\tau = 73,4 \div 73,45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nella tabella in *figura 6.1*, vengono inseriti i valori aggiornati delle τ_c .

	Temperatura [$^\circ\text{C}$]
Riscaldamento	$\tau_c = 60,5 \pm 1,8$
Raffreddamento	$\tau_c = 56,2 \pm 2,9$
Larghezza isteresi trasmittanza	$\tau = 4,2 \pm 4,7$
Larghezza isteresi riflettanza	$\tau = 7,7 \pm 6,2$

Figura 6.1. Valori aggiornati delle temperature notevoli.

Si può notare che $\tau_{c \text{ reale}} < \tau_c$ con:

- $\Delta\tau = 16,5 \pm 1,8 \text{ }^\circ\text{C}$ durante il riscaldamento.
- $\Delta\tau = 11,8 \pm 2,9 \text{ }^\circ\text{C}$ durante il raffreddamento.

Le temperature considerate nel prossimo paragrafo saranno quelle ottenute dalle equazioni di calibrazione.

Nella *figura 6.2* vengono schematizzate le caratteristiche del vetro nel range $\tau=20\div56$ °C durante il riscaldamento, cioè prima che il coating inizi ad attivarsi.

	Trasmittanza		Riflettanza	
	T %	Incertezza %	R %	Incertezza %
$\lambda=300\div800$ [nm]	0÷53	0÷4	0÷16	0÷4
$\lambda=800\div1200$ [nm]	53÷61	3	16	0÷4
$\lambda=1200\div1800$ [nm]	62÷70	1÷2	16÷25	1÷3
$\lambda=1800\div2200$ [nm]	70÷74	1÷2	24÷28	3÷8
$\lambda=2200\div2500$ [nm]	69÷73	2÷4	16÷28	8÷35

Figura 6.2. Range di valori assunti prima che il coating si attivi.

Le **caratteristiche del campione per $\tau \geq \tau_c$** sono schematizzate nella tabella in *figura 6.3* dove vengono valutati per ogni range di λ :

- i valori di trasmittanza e riflettanza raggiunti
- l'incertezza massima raggiunta
- la differenza del valore di trasmittanza tra campione freddo e caldo
 - $\Delta T = T_{\tau=20\text{ °C}} - T_{\tau=\text{temperatura d'arrivo}} [\%]$

	T_{\max} [%]	$I_{\max} T$ [%]	R_{\max} [%]	$I_{\max} R$ [%]	ΔT ($\tau=60,5$ °C) [%]	ΔT ($\tau=62,5$ °C) [%]
$\lambda=300\div800$ [nm] (UV - Luce visibile)	48	4	24	1	3	5
$\lambda=800\div1200$ [nm]	54	5	25	2	7	9
$\lambda=1200\div1800$ [nm]	55	6	28	3	15	27
$\lambda=1800\div2200$ [nm]	56	7	32	8	15	23
$\lambda=2200\div2500$ [nm]	61	9	35	35	8	26

Figura 6.3. Caratteristiche campione al raggiungimento di τ_c ed al suo superamento.

Nelle $\tau=56\div75$ °C, dove le misure raggiungono valori massimi di variabilità¹⁸:

- l'incertezza del valore di trasmittanza
 - $7 < I_{\text{trasmittanza}} < 10$ % per $\lambda=1500\div2500$ nm;
 - $5 < I_{\text{trasmittanza}} < 7$ % per $\lambda=800\div1500$ nm;
 - $0 < I_{\text{trasmittanza}} < 5$ % per $\lambda=800\div1500$ nm;
- Incertezza di riflettanza
 - $8 < I_{\text{riflettanza}} < 35$ % per $\lambda=2200\div2500$ nm;
 - $3 < I_{\text{riflettanza}} < 8$ % per $\lambda=1800 \div 2200$ nm;
 - $0 < I_{\text{riflettanza}} < 3$ % per $\lambda=300\div1800$ nm.

Per quanto visto nell'introduzione, avere durante la fase di riscaldamento una $\tau_c = 60,5$ °C $< \tau_c(\text{VO}_2) = 68$ °C, indica che c'è stato un miglioramento delle prestazioni del vetro. Si nota infatti che superando di soli 2 °C τ_c , $\Delta T > 20$ % arrivando quasi a $\Delta T = 30$ % nell'infrarosso.

La temperatura di 60,5 °C non è ancora sufficiente, poiché generalmente le temperature di un vetro non superano i 50 °C.

Per $\lambda=300\div800$ [nm] (luce visibile) il minimo valore richiesto è di $T > 60\%$ quando il vetro raggiunge τ_c [7].

Nel nostro caso $T(\tau_c=60,5$ °C; $\lambda=300\div800$ nm) = 48 %, cioè uno scostamento dal valore desiderato del 12 %, che sale al 15 % per $\tau = 62,5$ °C. C'è da dire che storicamente ci sono sempre state complicazioni nel trovare il coating adatto per le abitazioni.

Ulteriori considerazioni dovrebbero essere effettuate anche in base al materiale dei muri dell'abitazione, ed anche in base alla posizione della stessa e dei diversi climi. Uno studio sottolinea infatti che la temperatura del vetro potrebbe diventare molto diversa da quella dell'aria [8], innescando risposte del coating sconvenienti.

I risultati restano comunque promettenti e la ricerca continuerà per abbassare le temperature di transizione a temperature consone alle escursioni climatiche.

¹⁸ Vedi figura 5.13 convertendo le temperature.

Bibliografia

- [1] S. J. Y. G. H. L. a. P. J. Yamei Li, «Modification of Mott Phase Transition Characteristics in VO₂@TiO₂ Core/Shell Nanostructures by Misfit-Strained Heteroepitaxy».
- [2] S. J. Y. G. H. L. & M. K. Yamei Li, «Core-shell VO₂@TiO₂ nanorods that combine thermochromic and photocatalytic properties for application as energy-saving smart coatings,» *scientific reports*, 2013.
- [3] M. J. M. a. J. Wang, «Influence of grain size on transition temperature of thermochromic VO₂,» *Journal of Applied Physics*, vol. 117, n. 034307, 2015.
- [4] «National instrument,» [Online]. Available: https://www.ni.com/pdf/manuals/373466a_02.pdf.
- [5] «<https://www.labsphere.com>,» labsphere, [Online]. Available: <https://www.labsphere.com/labsphere-products-solutions/materials-coatings-2/targets-standards/diffuse-reflectance-standards/diffuse-reflectance-standards/>.
- [6] «<https://jascoinc.com>,» Jasco, [Online]. Available: <https://jascoinc.com/products/spectroscopy/uv-visible-nir-spectrophotometers/accessories/integrating-spheres/>.
- [7] I. R. R. B. Michael E.A. Warwick, «The effect of transition gradient in thermochromic glazing systems,» *Energy and Buildings*, vol. 77, n. ISSN 0378-7788, pp. 80-90, 2014.
- [8] X. P. S. H. H. G. A. T. Eleanor S. Lee, «An empirical study of a full-scale polymer thermochromic window and its implications on material science development objectives,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 116, n. 0927-0248, pp. 14-26, 2013.
- [9] X. C. H. Z. B. J. Guang Yao Suna, «A novel multifunctional thermochromic structure with skin comfort design,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017.
- [10] V. S. T. W. R. L. H. E.-H. Y. W. Marina Aburas, «Thermochromic smart window technologies for building application: A review,» *Applied Energy*, vol. 255, 2019.