

UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

STUDIO DELLA CORRELAZIONE TRA INVECCHIAMENTO NATURALE ED ACCELERATO IN VETRI TERMOCROMICI

CORRELATION OF ACCELERATED AGING TEST TO NATURAL AGING TEST ON THERMOCHROMIC GLASS

Relatore: Tesi di Laurea di:

Prof. Gian Marco Revel Michele Malasisi

Correlatore:

Ing. Giuseppe Pandarese

Prof.ssa Milena Martarelli

Indice

1	Intr	oduzione	1
	1.1	Aging test su vetri termocromici	2
2	Mis	sure di trasmittanza	6
	2.1	Software	7
	2.2	Processo di misura	8
3	Teo	orie sulla correlazione tra test naturali ed accelerati	10
	3.1	Metodo fattore di Accelerazione	10
	3.2	Metodo dei grafici combinati	11
	3.3	PCA - Metodo dei cerchi di correlazione	12
4	Elal	borazione dati misurati con spettrofotometro	15
	4.1	Importazione dati su Matlab	
	4.2	Grafici lunghezza d'onda – trasmittanza	16
	4.3	Grafici temperatura – trasmittanza a 2000 nm	17
	4.4	Grafici temperatura – trasmittanza media solare	19
	4.5	Grafici temperatura – trasmittanza media visibile	21
	4.6	Grafici tempo – trasmittanza	23
	4.7	Grafici tempo – Δtrasmittanza	25
	4.8	Calcolo del fattore di accelerazione	26
	4.9	Calcolo della vita prevista	26
	4.10	Confronto tra le informazioni ricavate	27
5	Can	npioni analizzati	28
	5.1	Lotto 2	28
	5.2	Lotto 3	28
	5 3	Lotto 4	29

6	Ana	lisi dell	e correlazioni tra cicli naturali ed accelerati	.31
	6.1	Lotto 2		. 31
		6.1.1	Sample 4	. 31
		6.1.2	Sample 6	. 33
		6.1.3	Risultati correlazione Sample 4 – 6: variazione trasmittanza	. 34
		6.1.4	Risultati correlazione Sample 4 – 6: variazione salto di trasmittanza	. 36
	6.2	Lotto 3		. 37
		6.2.1	Sample 8	. 37
		6.2.2	Sample 7	. 38
		6.2.3	Risultati correlazione Sample 8 – 7: variazione trasmittanza	. 40
		6.2.4	Risultati correlazione Sample 8 – 7: variazione salto di trasmittanza	. 42
	6.3	Lotto 4		. 42
		6.3.1	V96-4	. 43
		6.3.2	V96-2	. 44
		6.3.3	Risultati correlazione V96-4 – V96-2: variazione trasmittanza	. 45
		6.3.4	Risultati correlazione V96-4 – V96-2: variazione salto di trasmittanza	47
		6.3.5	ML3 – Test accelerato	. 48
		6.3.6	ML3 – Test naturale	. 49
		6.3.7	Risultati correlazione ML3: variazione trasmittanza	. 51
		6.3.8	Risultati correlazione ML3: variazione salto di trasmittanza	. 51
		6.3.9	ML4 – Test accelerato	. 52
		6.3.10	ML4 – Test naturale	. 54
		6.3.11	Risultati correlazione ML4: variazione trasmittanza	. 55
		6.3.12	Risultati correlazione ML4: variazione salto di trasmittanza	. 57
7	Con	clusior	ni	.58
R	ihlina	rafia		60

Elenco delle figure

1	Raggi incidenti su una vetrata con coating sulla seconda faccia2
2	Sede di esposizione naturale e camera climatica
3	Spettrofotometro Jasco V-6706
4	Pastiglia di spectralon e sfera integratrice
5	Setup per la misurazione9
6	Grafico combinato
7	Cerchio di correlazione
8	File .txt della trasmittanza in salita e discesa di temperatura
9	Script grafici lunghezza d'onda – trasmittanza
10	Grafico lunghezza d'onda – trasmittanza
11	Script grafici temperatura – trasmittanza sezione 1
12	Grafico temperatura – trasmittanza a 2000nm19-23
13	Spettro di emissione solare
14	Script grafici temperatura – trasmittanza sezione 2
15	Grafico temperatura – trasmittanza pesata con spettro solare21
16	Curva di sensibilità dell'occhio umano
17	Script grafici temperatura – trasmittanza sezione 3
18	Grafico temperatura – trasmittanza pesata con spettro visibile
19	Curve di degradazione24
20	Script grafici curve di degradazione
21	Script grafici tempo - Δtrasmittanza25
22	Grafico tempo - Δtrasmittanza25
23	Sample 4

ELENCO DELLE FIGURE

24	Sample 7	. 28
25	Provini ML3 e V96-4	. 29
26	Grafici temperatura – trasmittanza Sample 4	. 32
27	Grafici temperatura – trasmittanza Sample 6	. 34
28	Curve di degradazione a 98°C Sample 4 – Sample 6	. 35
29	Curve variazione Δtrasmittanza Sample 4 – Sample 6	. 36
30	Grafici temperatura – trasmittanza Sample 8	. 38
31	Grafici temperatura – trasmittanza Sample 7	. 39
32	Curve di degradazione a 98°C Sample 8 – Sample 7	. 40
33	Curve variazione Δtrasmittanza Sample 8 – Sample 7	. 42
34	Grafici temperatura – trasmittanza V96-4	. 43
35	Grafici temperatura – trasmittanza V96-2	. 45
36	Curve di degradazione a 98°C V96-4 – V96-2	. 46
37	Curve variazione Δtrasmittanza V96-4 – V96-2	. 47
38	Grafici temperatura – trasmittanza ML3acc	. 49
39	Grafici temperatura – trasmittanza ML3nat	. 50
40	Curve di degradazione a 98°C ML3acc – ML3nat	. 51
41	Curve variazione Δtrasmittanza ML3acc – ML3nat	. 52
42	Grafici temperatura – trasmittanza ML4acc	. 53
43	Grafici temperatura – trasmittanza ML4nat	. 54
44	Curve di degradazione a 98°C ML4acc – ML4nat	. 55
45	Curve variazione Atrasmittanza MI 4acc – MI 4nat	57

Elenco delle tabelle

1	Ciclo di invecchiamento accelerato	3
2	Specifiche delle camera climatica	5
3	Specifiche dello spettrofotometro Jasco V-670	7
4	Strati, spessori e configurazioni di coating	30
5	Valori trasmittanza Sample 4	33
6	Valori trasmittanza Sample 6	34
7	Risultati correlazione Sample 4 – Sample 6 sezione 1	36
8	Risultati correlazione Sample 4 – Sample 6 sezione 2	37
9	Valori trasmittanza Sample 8	38
10	Valori trasmittanza Sample 7	40
11	Risultati correlazione Sample 8 – Sample 7 sezione 1	41
12	Risultati correlazione Sample 8 – Sample 7 sezione 2	42
13	Valori trasmittanza V96-4	44
14	Valori trasmittanza V96-2	45
15	Risultati correlazione V96-4 – V96-2 sezione 1	47
16	Risultati correlazione V96-4 – V96-2 sezione 2	48
17	Valori trasmittanza ML3 accelerato	49
18	Valori trasmittanza ML3 naturale	50
19	Risultati correlazione ML3acc – ML3nat sezione 1	52
20	Valori trasmittanza ML4 accelerato	53
21	Valori trasmittanza ML4 naturale	55
22	Risultati correlazione ML4acc – ML4nat sezione 2	56
23	Risultati correlazione ML4acc – ML4nat sezione 2	57

1 Introduzione

Negli ultimi decenni, vista la crescente attenzione riguardo le tematiche ambientali, si è notata l'importanza del settore edilizio nei consumi energetici. Si stima che circa il 30-40% dei consumi energetici annuali siano legati a climatizzazione e riscaldamento di edifici, una cifra non più trascurabile. Nasce così la necessità di abbassare il fabbisogno energetico, definito come l'energia necessaria a mantenere un edificio in condizioni di comfort termoigrometrico, ad esempio aumentando le prestazioni degli impianti di riscaldamento e climatizzazione, ma soprattutto abbassando le perdite energetiche. Per l'isolamento termico di strutture opache le soluzioni sono buone e già collaudate. Per gli elementi vetrati una buona soluzione esiste: depositare sottilissimi strati di ossidi metallici per ostacolare il flusso termico. Questo processo è noto come coating ed è l'unico che consente di ottenere vetri basso-emissivi con buona resistenza termica senza dispendio di energia o sistemi di controllo. Nel nostro caso ci siamo occupati di un coating di biossido di vanadio VO2, una sostanza termocromica, ossia capace, da una certa temperatura detta temperatura di transizione, di cambiare la sua configurazione e dunque, anche le sue proprietà ottiche ed energetiche. Questa particolarità conferisce al vetro, al quale applichiamo il coating, adattabilità alla temperatura: a basse temperature il vetro, colpito dai raggi solari, lascia oltrepassare gran parte di questi, mentre ad alte temperature il loro passaggio viene ostacolato. Si riduce così l'apporto energetico della radiazione solare quando la temperatura è già sufficientemente elevata e viceversa, così da ottenere un minore consumo energetico per la climatizzazione estiva e invernale.

I più grandi limiti del biossido di vanadio sono la temperatura di transizione elevata (68°C) e la sua scarsa durevolezza. Infatti, questo tende ad ossidarsi in una forma più stabile (V_2O_5) , perdendo le proprietà di termocromico. Per tale ragione è d'obbligo l'inserimento di strati protettivi di biossido di silicio (S_iO_2) e biossido di titanio (T_iO_2) . In Fig. 1 il comportamento di una vetrata, con coating applicato sulla seconda faccia, su cui incidono raggi solari.

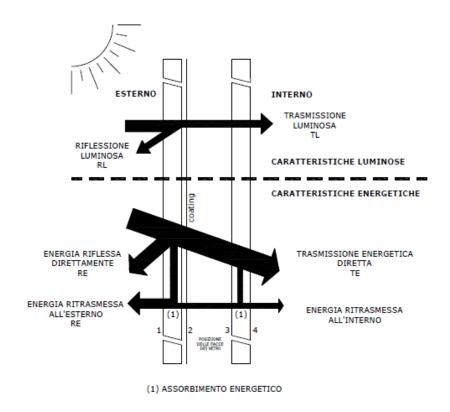


Fig.1: Raggi incidenti su una vetrata con coating sulla seconda faccia

1.1 Aging test su vetri termocromici

Per studiare l'efficacia e la giusta combinazione degli strati protettivi ed effettuare previsioni sulla durata del coating, si effettua una correlazione tra due tipologie di test di invecchiamento: i testi d'invecchiamento naturali e accelerati.

Per test di invecchiamento naturale si intende la degradazione chimico-fisica che un materiale subisce dopo un certo periodo di esposizione in un ambiente che riproduce le condizioni di utilizzo. Il meccanismo di degradazione varia in funzione del sito di esposizione e del tipo di materiale sottoposto alla degradazione.

Con il termine invecchiamento accelerato ci si riferisce una tecnica atta a velocizzare il fenomeno di degradazione naturale di un materiale. Il meccanismo di degradazione di un test accelerato dipende dai parametri che si usano per l'invecchiamento e dalla durata. Un test di invecchiamento accelerato deve riprodurre più fedelmente possibile il meccanismo di degradazione che si verifica naturalmente. Questa tipologia di test

risulta necessaria quando i test naturali impiegano un periodo di tempo troppo lungo per fornire dati analizzabili.

Nel nostro caso, i test vengono condotti su dei provini, ossia dei piccoli vetri sottoposti ad un processo di coating mediante VO₂. Il test di invecchiamento naturale consiste in una semplice esposizione atmosferica: i provini, fissati adeguatamente ad un supporto in alluminio, vengono esposti all'esterno dell'Università per un certo lasso di tempo. Per effettuare il test di invecchiamento accelerato si è utilizzata una camera climatica, un dispositivo capace di controllare temperatura e umidità ed effettuare cicli di fatica termica. Un ciclo di invecchiamento accelerato è composto da 86 cicli, di un'ora l'uno, in cui la temperatura passa da 50°C a 80°C in 30 minuti e viceversa. L'umidità relativa è tenuta costante al 35%. La camera climatica utilizzata è quella mostrata in Fig.2b.

Il ciclo di invecchiamento accelerato è composto da 86 cicli, di un'ora l'uno, in cui la temperatura passa da 50°C a 80°C in 30 minuti e viceversa. L'umidità relativa è tenuta costante al 35%.

86 h durata totale	1 ciclo = salita da 50 a 80 °C in 30 minuti and discesa da 80 a
(86 cicli)	50 °C in 30 minuti per una durata totale di 1 h
	Umidità relativa fissata a 35%

Tab.1: Ciclo di invecchiamento accelerato



Fig.2a



Fig.2b

Fig.2: Sede di esposizione naturale (a); camera climatica (b)

Capacità: 224 litri

Dimensioni interne: 600 x 535 x 700mm (WxDxH)

Dimensioni esterne: 850 x 1460 x 1516mm (WxDxH)) - per l'altezza le ruote

aggiungono 47mm

Range di temperatura: -40°C to +180°C

Fluttuazioni: ±0.25°C...±0.3°C

Tasso di variazione della5°C/min da -40°C a +180°Ctemperatura (secondo3.5°C/min da +180°C a -40°C

IEC60068-3-5): (tassi medi senza carico e temperature ambientale da +20°C a

+22°C)

Range di umidità relativa: Da 10% a 98% nel range +5°C to +95°C

Range del punto di +2°C a +94°C per test continui, -20°C a +2°C per periodi limitati condensazione: basati su condizioni di partenza e tempo di prova previsti.

Stabilità dell'umidità ±1%...±3% e in tutti i casi non meno di ±0.25°C nella tabella

relativa: psicrometrica

Controllo: Tramite μPLC e il touchscreen a colori *KeyKratos* posizionato

sulla porta (24 aree touch, 1024 test dinamici, grado di protezione del pannello frontale IP65). Questo permette di programmare cicli di T e RH e il controllo di tutte le funzioni e

allarmi della camera

1 INTRODUZIONE

Dissipazione a °C: 400 W

Potenza elettrica: 7.7kW (4.8kW medi)

Voltaggio: 400V + 6% / -10% / 50Hz / 3ph + N + G

Rumore: 59 db(A) a 1m dalla parte anteriore della camera in una sede

non riverberante.

Peso: 490 kg

Accessori inclusi: • 450 x 450mm finestra di ispezione Multipane

Montaggio ruote

 Sistema di autoalimentazione (acqua della rete attraverso un addolcitore inserito nella camera)

1 oblò laterale (diametro 80mm)

• 1 mensola interna

Lampada interna

Condensatore d'aria

• Interfaccia RS232(or RS485 su richiesta)

 Switch digitale raffreddamento/riscaldamento con sonda indipendente

Connessione al UPS

Controsoffitto per evitare che l'acqua sgoccioli

sull'oggetto in prova

Tab.2: Specifiche della camera climatica

2 Misure di Trasmittanza

Quando un'onda elettromagnetica colpisce un oggetto questa viene divisa in tre componenti: una parte viene assorbita, un'altra riflessa e un'altra trasmessa. In questo studio si è utilizzata la trasmittanza, ossia la frazione di flusso radiante trasmesso su quello incidente, per caratterizzare i vari provini analizzati: dunque, è di estrema importanza la sua misurazione, prima e dopo i test di invecchiamento. Nei capitoli successivi si mostrerà come si è utilizzata questa proprietà ottica dei provini in analisi per effettuare correlazioni temporali e stime di durevolezza.

Per la misurazione si utilizza uno spettrofotometro modello Jasco V-670. Lo spettrofotometro, dotato di una cella di Peltier, riscalda ogni provino da 20°C a 98°C e viceversa, con intervalli di 3°C, misurandone la trasmittanza con lunghezze d'onda che vanno da 300 nm a 2500 nm. Otteniamo così 27 misurazioni sia per la fase di riscaldamento che per quella di raffreddamento. Per il corretto mantenimento della macchina a temperatura operativa, si utilizza un circuito di raffreddamento ad acqua azionato da una piccola pompa



Fig.3: Spettrofotometro Jasco V-670

Sistema ottico:	Doppio fascio completamente simmetrico
	 Monocromatore singolo
	 Montatura Czerny-Turner

Fonte di luce: Lampada al deuterio e alogena (la fonte di luce cambia

lunghezza d'onda: selezionabile dall'utente entro un range da

330 a 350 nm)

Range di lunghezza d'onda: da 190 a 2700 nm

Accuratezza della lunghezza

d'onda:

±0.3 nm (a 656.1 nm) ±1.5 nm (a 1,312.2 nm)

Ripetibilità della lunghezza

d'onda:

±0.05 nm (UV-Vis)

Velocità di scansione: 10 a 4,000 nm/min (8,000 nm/min in modalità anteprima)

Velocità di rotazione: 48,000 nm/min

Banda dello spettro (SBW): 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 nm,

M1, M2 nm L2, L5, L10 nm

Range fotometrico: 0 a 10,000%T

Da -2 a 4 Abs

Accuratezza fotometrica: ± 0.002 Abs (0 a 0.5 Abs), ± 0.003 Abs (0.5 a 1 Abs), ± 0.3 %

Rumore RMS: 0.00003 Abs

Piattezza baseline: ±0.0005 Abs

Stabilità baseline: 0.0003 Abs/hour

Smarrimento di luce: 1 % (198 nm, 12 g/L KCl)

0.005 % (220 nm, 10 g/L NaI) 0.005 % (340 nm, 50 g/L NaNO2) 0.005 % (370 nm, 50 g/L NaNO2) SBW: L2 nm 0.04 % (1420 nm, H20) 0.1 % (1690 nm, CH2Br2, 50 mm cell)

SBW: L8 nm

Rivelatore: PMT, Peltier raffreddata PbS

Dimensione e peso: 460 (W) × 602 (D) × 270 (H) mm 28 kg

Potenza richiesta: 145 VA

Tab.3: Specifiche dello spettrofotometro Jasco V-670

2.1 Software

I programmi addetti alla gestione dello spettrofotometro sono: Spectra Measurement e Spectra Analysis. All'interno di Spectra Measurement vanno settati i parametri della misurazione, come la lunghezza d'onda e la temperatura. Fatto ciò, è possibile avviare la misurazione e i dati, in uscita da Spectra Measurement, vengono raccolti in Spectra Analysis da cui poi vengono esportati per ulteriori rielaborazioni.

2.2 Processo di misura

Prima di avviare la misurazione sui provini, bisogna eseguire la calibrazione dello spettrofotometro. Questa si divide in due passaggi: Baseline e Dark.

Per effettuare la fase Baseline inseriamo la pastiglia di spectralon, un materiale ad alta riflettanza, e avviamo la misurazione tramite un apposito comando nello Spectra Measurement. In questa configurazione il raggio luminoso viene riflesso dallo spectralon (Fig.4a) e raccolto dalla sfera integratrice (Fig.4b), un elemento dello spettrofotometro che ha il compito di convogliare il fascio verso appositi sensori di intensità luminosa. Viene così rappresentata la condizione di trasmittanza al 100% e il programma acquisisce il 100% della scala.





Fig.4a

Fig.4b

Fig.4: Pastiglia di spectralon (a) e sfera integratrice (b)

La fase Dark, al contrario della Baseline, ha lo scopo di far acquisire lo 0% della scala. Va effettuata togliendo la pastiglia di spectralon. Il raggio emesso non colpisce la sfera integratrice e quindi neanche i sensori di intensità luminosa. Questa configurazione

simula la condizione in cui tutto il raggio incidente al provino viene riflesso, quindi trasmittanza nulla. Durante entrambe le fasi non va mai inserito il provino.

Una volta eseguita la calibrazione, si inserisce la pastiglia di spectralon e si procede alla misurazione vera e propria. Il provino va posto su un supporto porta-campione, realizzato appositamente tramite stampaggio 3D, per poi essere inserito nello spettrofotometro vicino la piastra riscaldante. Viene assicurato il giusto contatto e scambio termico tra la piastra e il campione da un apposito meccanismo a molla. Una volta posto il provino nella corretta posizione, si avvia la misurazione dallo Spectra Measurement. La prima misurazione (a 20°C) va realizzata manualmente, le successive (fino a 98°C, con intervalli di 3°C) vengono effettuate automaticamente tramite un software di gestione.

Una lampada al deuterio e una alogena emettono un fascio luminoso, con frequenza a partire da 300 nm fino a 2500 nm. Questo viene diviso da un apposito dispositivo detto monocromatore, in più fasci policromatici: una parte di questi è presa come riferimento, l'altra, indirizzata contro il provino, lo attraversa e viene riflessa dalla pastiglia di spectralon, raccolta dalla sfera integratrice e convogliata verso sensori misuranti l'intensità luminosa. Dividendo l'intensità luminosa del fascio attraversante il provino e quella del raggio di riferimento, si ottiene la trasmittanza in percentuale.



Fig.5: Setup per la misurazione

3 Teorie sulla correlazione tra test naturali ed accelerati

Prima di poter effettuare una correlazione tra test naturali ed accelerati, bisogna trovare il metodo migliore per farlo. Non tutti le tecniche, estratte da articoli scientifici, sono adeguate ai nostri test d'invecchiamento. Ne ho riportate tre che soddisfano le nostre esigenze.

3.1 Metodo fattore di Accelerazione [1]

Tale metodo sfrutta un'equazione basilare per descrivere l'andamento della degradazione:

$$t_n = a t_a$$

a = fattore di accelerazione

t_a = tempo di esposizione accelerato [ore]

t_n = tempo di esposizione naturale [mesi]

Il fattore di accelerazione è una costante che dipende dal tipo di invecchiamento, dal luogo in cui il test viene effettuato, dalle proprietà e dal tipo di materiale del provino utilizzato. Rappresenta il tempo di invecchiamento naturale a cui corrisponde un'ora di test accelerato. È un numero adimensionale, ma è possibile anche considerarlo misurabile in [ore/mesi].

Può essere ricavato in due modi, o tramite via grafica (vedremo come nel *metodo dei grafici combinati*), o tramite via analitica utilizzando delle equazioni di degradazione. Nell'articolo relativo a questa tecnica, vengono usate queste equazioni di natura empirica descriventi la variazione di una certa proprietà (es. rigidezza) in funzione dei parametri di invecchiamento (es. temperatura, umidità, irraggiamento) e di *costanti di esposizione*. Sottostante, un esempio delle equazioni di degradazione estratte dall'articolo. M_i e T_j sono le proprietà considerate; i parametri A_i B_i C_j D_j sono le *costanti di degradazione*, ricavate in base al meccanismo di degradazione e alla proprietà a cui si riferiscono.

$$M_i = A_i \exp[B_i t]$$
 $i = 1,2,...,7$
 $T_i = C_i \exp[D_i t]$ $j = 1,2,...,7$

$$I_j = C_j \exp[D_j t]$$
 $j = 1,2,...,7$

Per prima cosa, misuriamo la variazione della proprietà in esame dopo un periodo noto di invecchiamento naturale. Ora utilizziamo le equazioni di degradazione per calcolare le ore di invecchiamento accelerato che comportano una variazione della proprietà uguale a quella verificatasi dopo l'invecchiamento naturale.

Una volta calcolato il numero di ore di test accelerato necessarie ad ottenere tale degradazione, dividiamo la durata del test naturale per tale valore per ottenere il fattore accelerante. Il vantaggio di tale metodo è la sua semplicità e rapidità con cui otteniamo risultati, basta conoscere il fattore di accelerazione per poter effettuare sia una correlazione temporale, che una previsione, senza dover effettuare calcoli lunghi e dispendiosi.

Tra gli svantaggi annoveriamo il bisogno di un alto numero di test per conseguire un risultato non eccessivamente impreciso e il dover fissare l'ipotesi che la degradazione sia lineare, assunzione abbastanza forte e approssimativa.

Questo metodo è stato utilizzato, come vedremo in seguito, per effettuare la stima della vita prevista in mesi per ogni provino.

3.2 Metodo dei grafici combinati [2]

Il *metodo dei grafici combinati* è un approccio grafico per stimare il fattore di accelerazione ed effettuare la correlazione.

L'utilità dei grafici combinati sta nella loro struttura. Questi vengono costruiti con l'asse delle ordinate pari alla variazione della proprietà presa in considerazione; la particolarità sta nell'asse delle ascisse, dove si hanno due assi orizzontali opposti con inizio nell'origine e differenti unità di scala. Questa configurazione consente di plottare i risultati dei test accelerati e naturali nello stesso grafico, consentendo una facile visualizzazione dell'andamento della degradazione.

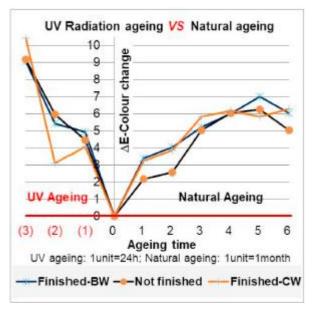


Fig.6: grafico combinato

L'utilizzo più interessante dei grafici è il semplice e rapido ricavarsi un'uguaglianza temporale per via grafica; basta fissare un valore della variazione di proprietà (asse delle ordinate) e tracciare una retta orizzontale. Tale retta interseca le curve di degradazione in due punti: le ascisse di tali punti sono le ore o i mesi che comportano la suddetta variazione di proprietà. Una volta trovata l'uguaglianza possiamo ricavare il fattore di accelerazione senza l'utilizzo delle equazioni di degradazione, dividendo come nel metodo precedente, il tempo di esposizione naturale per il tempo di invecchiamento accelerato.

Il più grande limite dei grafici combinati è che, per essere attendibili, vanno ottenuti utilizzando molti dati. Proprio la mancanza, nel nostro caso, di un numero sufficiente di dati non ne ha reso conveniente la realizzazione. Comunque, le basi teoriche di questo metodo, si è ottenuto graficamente il fattore di accelerazione, come si mostrerà nel paragrafo 4.8, fatto più che positivo, non avendo a disposizione alcuna equazione di degradazione che facesse al caso nostro.

3.3 PCA [3] - Metodo dei cerchi di correlazione [4]

L'ultimo metodo che ho approfondito per lo studio delle correlazioni tra test è quello dei cerchi di correlazione. Per prima cosa verrà esposta una tecnica di semplificazione

dei dati, la PCA – *principal component analysis*. La sua funzione è quella di ridurre il numero di variabili che descrivono un insieme di dati a un numero minore, limitando la perdita di informazioni.

Supponiamo che le proprietà misurate durante i test dipendano da un certo numero di variabili p. Se p è un numero abbastanza alto l'analisi risulta complessa, dunque, è comodo ridurre lo spazio delle variabili di un numero minore di p, cercando ovviamente di mantenere il massimo delle informazioni. Per ottenere le nuove variabili, descriventi l'insieme di dati, si effettua una combinazione lineare di quelle originali. Questo cambiamento comporta anche un cambiamento di assi che, ovviamente, vanno scelti ortogonali tra loro. Ogni nuovo asse definisce una direzione che descrive parte delle informazioni globali e a ognuno è associata una percentuale che descrive quanto le proprietà gli sono legate. Se si riesce a ridurre le variabili a 3 o 2, diventa possibile una rappresentazione grafica. Questa tecnica è necessaria per creare lo spazio bidimensionale su cui effettuare la correlazione tramite i cerchi.

Ora passiamo nello specifico ai cerchi di correlazione ed al loro utilizzo nelle correlazioni. Su questi grafici bidimensionali ogni punto rappresenta la durata di un test, accelerato o naturale, e l'asse delle ascisse è quello a cui le variabili sono maggiormente legate. Più un punto si avvicina al bordo della circonferenza e meglio quella misurazione sarà spiegata dai due fattori scelti. In Fig.7 è riportato, a scopo illustrativo, un cerchio di correlazione estratto dall'articolo.

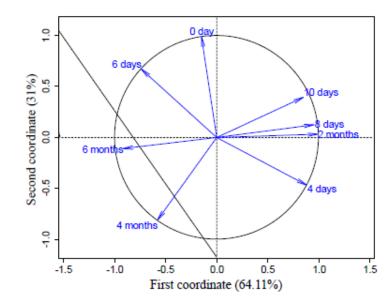


Fig.7: Cerchio di correlazione

3 TEORIE SULLA CORRELAZIONE TRA TEST NATURALI ED ACCELERATI

Per effettuare una correlazione mediante questo metodo per prima cosa va ricavata con la tecnica PCA una coppia di variabili. Poi si rappresenta il cerchio e si riportano i risultati dei test accelerati (0, 4, 6, 8, 10 days) e naturali (2, 4, 6 months). Esiste un'uguaglianza temporale per i punti che hanno simile o uguale ascissa. Nell'esempio riportato, 8 giorni di test accelerato e 2 mesi di invecchiamento naturale comportano lo stesso invecchiamento. Abbiamo così ottenuto un'uguaglianza temporale.

Questo metodo è sicuramente più affidabile dei precedenti illustrati, ma perde dal punto di vista della praticità, visto che sono necessari molti passaggi e analisi approfondite per trovare le variabili migliore da utilizzare. Non è stato utilizzato per le nostre analisi, ma sarà interessante applicarlo in futuro, quando si avranno a disposizione più dati e migliori conoscenze del fenomeno di degradazione.

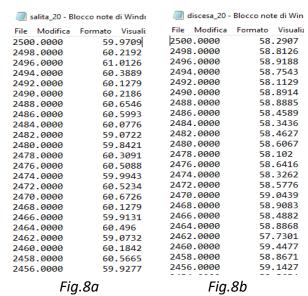
4 Elaborazione dati misurati con spettrofotometro

I dati della trasmittanza ottenuti dallo spettrofotometro necessitano di un'elaborazione per essere meglio studiati, per questo scopo si utilizza Matlab e, tramite vari script, si ricavano i grafici desiderati, per poi condurre le analisi in maniera più approfondita. In questo capitolo vengono esposti gli script realizzati, i grafici ottenuti e illustrato il metodo di calcolo del fattore di accelerazione e della vita prevista. Per i calcoli si è utilizzato un foglio Excel, costruendo delle tabelle che verranno riportate nel sesto capitolo.

4.1 Importazione dati su Matlab

I dati in uscita da Jasco vengono salvati da Spectra Analysis prima in formato .jws, poi in .txt per poter essere letti da Matlab. Abbiamo per ogni temperatura due file, uno con la trasmittanza misurata in salita, uno in discesa. All'interno di ogni file ci sono 1101 valori di trasmittanza, disposti in colonna, associati alle varie lunghezze d'onda a cui tali valori sono stati misurati. La seconda colonna file salita_20 indica la trasmittanza misurata a 20°C in fase di riscaldamento, al contrario discesa_20 contiene la trasmittanza a 20°C in discesa di temperatura. Si importano i valori di una misurazione nel Workspace tramite l'apposito comando *import data*, per un totale di 54 matrici 1101x2.

Fig.8: File .txt della trasmittanza in salita (a) e discesa di temperatura (b)



4.2 Grafici lunghezza d'onda – trasmittanza

Con i dati importati nel Workspace, si costruiscono due matrici 1101x27 tramite il comando *horzcat*, dove 1101 sono le lunghezze d'onda e 27 le temperature, che descrivono la trasmittanza al variare della lunghezza d'onda e della temperatura. Si utilizza il comando *medfilt1* per filtrare e rendere migliori le curve. Per ottenere il grafico lunghezza d'onda temperatura basta eseguire il comando *plot* con elementi la matrice e la matrice 1x1 lambda, che contiene le lunghezze d'onda impiegate nella misurazione.

```
%T down 4 = horzcat (discesa20(:,2), discesa23(:,2), discesa26(:,2), dis
%T up 4 = horzcat (salita20(:,2),salita23(:,2),salita26(:,2),salita29
clear all
cd('C:\Users\miche\Desktop\Sample 4 invecchiamento accelerato\Trasmis:
load T down 4
load T up 4
load C:\Users\miche\Desktop\lambda
load C:\Users\miche\Desktop\leg
%grafico wavelenght/trasmittanza discesa
T down 4 filt = medfiltl (T down 4, 25,[],1);
figure, plot (lambda, T down 4 filt), xlabel('Wavelenght [nm]'), ylabel
xlim([min(lambda) max(lambda)]),ylim([0 100]);
%grafico wavelenght/trasmittanza salita
T up 4 filt = medfiltl (T up 4, 25,[],1);
figure, plot (lambda,T_up_4_filt), xlabel('Wavelenght [nm]'), ylabel
xlim([min(lambda) max(lambda)]),ylim([0 100]);
```

Fig.9: Script grafici lunghezza d'onda – trasmittanza

Per ogni grafico abbiamo 27 curve, a temperatura costante, da 20°C a 98°C con intervalli di 3°C. Per *T_down* si intende la matrice della trasmittanza in discesa di temperatura, per *T_up*, quella in fase di riscaldamento. Il *4* indica che stiamo analizzando il Sample 4. In Fig. *10* un esempio di grafico lunghezza d'onda – trasmittanza, relativo al Sample 4 prima del test di invecchiamento.

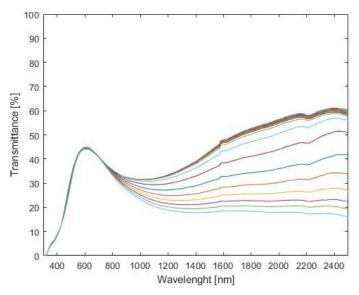


Fig.10: Grafico lunghezza d'onda – trasmittanza

4.3 Grafici temperatura – trasmittanza a 2000 nm

Gli script atti a ricavare i grafici in dominio di temperatura si aprono con l'aggiunta al percorso delle cartelle dove sono salvate le matrici della trasmittanza relative al provino prima e dopo l'invecchiamento, tramite il comando *addpath*, e il loro caricamento nel Workspace. Lo *cc*, dopo l'identificativo del provino, indica che quella matrice contiene i valori di trasmittanza dopo l'invecchiamento in camera climatica. Fatto ciò, si prende il valore della trasmittanza a 2000 nm da ogni matrice, riga 251, ottenendo così nuove matrici 1x27. Queste descrivono la variazione di trasmittanza in funzione della temperatura e a lunghezza d'onda fissata.

Si plottano le matrici della trasmittanza e la temperatura relative al provino prima dell'invecchiamento e dopo tale, e si sovrappongono con il comando *hold on,* ottenendo così le curve temperatura – trasmittanza a 2000 nm per ogni ciclo di invecchiamento in un unico sistema cartesiano.

4 ELABORAZIONE DATI MISURATI CON SPETTROFOTOMETRO

```
addpath 'C:\Users\miche\Desktop\Sample 4 invecchiamento accelerato\Trasmission
addpath 'C:\Users\miche\Desktop\Sample 4 invecchiamento accelerato\Trasmission
cd('C:\Users\miche\Desktop\Sample 4 invecchiamento accelerato/Trasmissione')
load T_down_4_filt
load T up 4 filt
load T down 4cc filt
load T up 4cc filt
temp=[20:3:98]; temp down=fliplr(temp);
T_up_4_2000 = T_up_4_filt(251,:);
T_down_4_2000 = T_down_4_filt(251,:);
T_up_4cc_2000 = T_up_4cc_filt(251,:);
T down 4cc 2000 = T down 4cc filt(251,:);
%trasmittanza/temperatura dopo cc
figure, plot(temp, T up 4cc 2000, 'b-d', 'linewidth', 2, 'DisplayName', '172 hours')
xlim ([20 98]), ylim ([10 80]),title('isteresi sample4 @2000nm');
hold on
plot(temp down, T down 4cc 2000, 'b-d', 'linewidth', 2, 'DisplayName', '172 hours'),
```

Fig.11: Script grafico temperatura – trasmittanza sezione 1

Da questi grafici si ottiene la differenza di trasmittanza tra stato caldo e freddo, prima e dopo l'invecchiamento: basta prendere il valore di questa a 98°C e uno tra quelli precedenti i 68°C e farne la differenza. Questo fenomeno nasce dal fatto che, superata la temperatura di transizione, il biossido di vanadio modifica la sua struttura diminuendo la trasmittanza, e tende ad appiattirsi, fino a scomparire definitivamente, durante e dopo i test di invecchiamento. La sua scomparsa ci indica che il provino ha perduto le proprietà termocromiche, quindi si è completamente degradato. In Fig.12, è presente tale grafico relativo al Sample 4 e si mostra cosa si intende graficamente per salto di trasmittanza: si indica con Δtrasmittanza il salto relativo alla trasmittanza del provino non ancora invecchiato. Vedremo poi come utilizzare questo parametro.

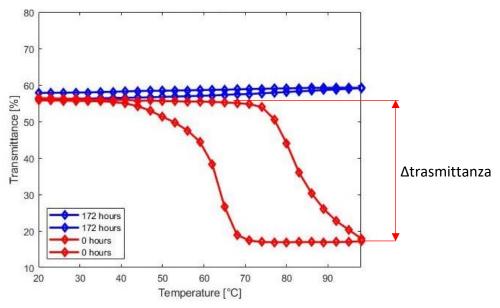


Fig.12: Grafico temperatura – trasmittanza a 2000nm

4.4 Grafici temperatura – trasmittanza media solare

I risultati appena ottenuti non rispecchiano fedelmente la realtà dei fatti, in quanto la sorgente a cui i provini sono stati esposti, quella dello spettrofotometro, è ideale, ossia ad ogni lunghezza d'onda è associata la stessa intensità. Il Sole non è un emettitore perfetto, e per superare l'inesattezza dei precedenti risultati, non va considerato come tale. Ad ogni lunghezza d'onda dei raggi solari, è legato un valore massimo di potenza per unità di superficie. In Fig.13 rappresenta la potenza per metro quadrato erogata dal sole in funzione della lunghezza d'onda.

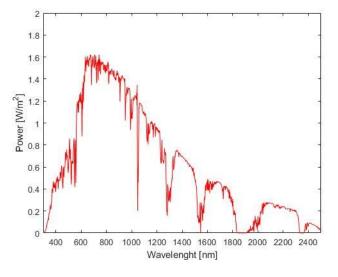


Fig.13: Spettro di emissione solare

Associamo dunque, ad ogni lunghezza d'onda un peso, ottenuto dividendo il rapporto tra la potenza per unità di superficie associata a quella lunghezza d'onda e la potenza totale dell'intero spettro. Moltiplichiamolo per il valore della trasmittanza misurato per ottenere il valore di trasmittanza che si avrebbe per il campione esposto a radiazione solare. Eseguiamo la pesatura per ogni lunghezza d'onda e otteniamo il grafico temperatura – trasmittanza media solare. Si salvano le matrici della trasmittanza 1x27 ricavate con il filtraggio per utilizzarle successivamente, chiamandole ad esempio T_up_4 sol. Il 4 rappresenta l'identificativo del provino, sol che la trasmittanza è stata pesata mediante spettro solare.

```
%spettro solare trasmittanza salita prima cc
 B=load('C:\Users\miche\Desktop\provino quadrato invecchiato naturale 12-09
 Peso T=zeros(1101,27);
 T up_filt_fl=flipud(T_up_4_filt);
 Pr=zeros(1,27);
☐ for ii=1:1101
     for jj=1:27
         Peso T(ii,jj)=T up filt fl(ii,jj)*B(ii);
     end
 -end
  Pr=sum(Peso T,1);
  B somma=sum(B);
  T up 4 sol=Pr/B somma;
 figure,plot(temp,T_up_4_sol,'r-d','linewidth',2,'DisplayName','O hours');
  xlabel('Temperature [°C]'),ylabel('Solar Averaged Transmittance T_{sol} [
     axis([20 100 10 80]);
```

Fig.14: Script grafici temperatura – trasmittanza sezione 2

In questa sezione dello script si mostra il procedimento eseguito per effettuare il filtraggio e, sottostante, la rappresentazione grafica dei dati. Anche in questo caso si plottano le curve ottenute in un unico sistema cartesiano. Dal grafico sottostante si evidenza che il salto di trasmittanza è molto minore rispetto a quello ricavato dalla trasmittanza non filtrata.

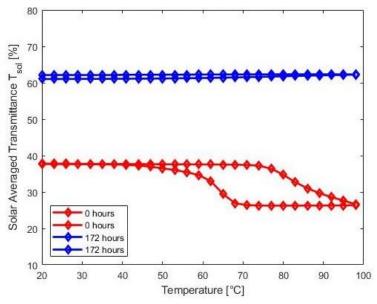


Fig.15: Grafico temperatura – trasmittanza pesata con spettro solare

4.5 Grafici temperatura – trasmittanza media visibile

Il provino, col variare della temperatura, muta il suo colore. Oggetto dell'ultima parte di questa tipologia di script è proprio l'analisi di questo aspetto, di come appare il provino ai nostri occhi alle diverse temperature. L'occhio umano è in grado di captare la radiazione incidente con intensità differente in base alla lunghezza d'onda. A ogni lunghezza d'onda corrisponde un valore di sensibilità, ovvero la percentuale di intensità del raggio incidente che viene effettivamente percepita dall'occhio.

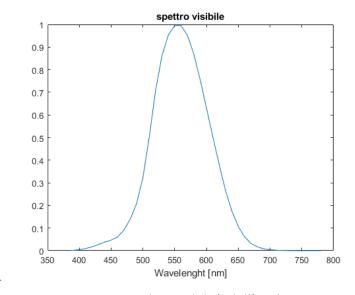


Fig.16: Curva di sensibilità dell'occhio umano

21

È possibile calcolare il peso di ogni lunghezza d'onda, dividendo la sensibilità associata a tale lunghezza d'onda per la somma dei valori di sensibilità associati ad ogni lunghezza d'onda dello spettro visibile. Fatto ciò moltiplichiamo i pesi per le trasmittanze a tutte le lunghezze d'onde, e otteniamo il grafico temperatura – trasmittanza media visibile. Come nel caso precedente, è di grande utilità il salvataggio delle matrici della trasmittanza. Le matrici ottenute sono 1x27 e vengono salvate, come nell'esempio, T_up_4vis , dove up indica che la trasmittanza è ottenuta in salita di temperatura, il 4 il numero del provino e il vis la pesatura mediante spettro visibile.

```
%spettro visibile trasmittanza salita prima cc
 C=load('C:\Users\miche\Desktop\provino quadrato invecchiato naturale 12-09-
 C=C(:,2);
 T_up_filt_v = T_up_filt_fl (40:5:240,:);
 Peso T v=zeros(41,27);
 Pr v=zeros(1,27);
□ for ii=1:41
     for jj=1:27
          Peso_T_v(ii,jj)=T_up_filt_v(ii,jj)*C(ii);
 end
  Pr v=sum(Peso T v,1);
  C somma=sum(C);
  T up 4 vis=Pr v/C somma;
 figure,plot(temp,T_up_4_vis,'r-d','linewidth',2);
  xlabel('Temperature [°C]'),ylabel('Visible Averaged Transmittance T_{lum})
     axis([20 100 10 80]); title ('Provino 4 PreCC - Spettro Visibile')
```

Fig.17: Script grafici temperatura – trasmittanza sezione 3

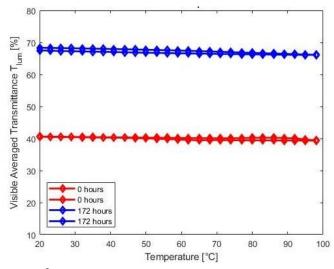


Fig.18: Grafico temperatura – trasmittanza pesata con spettro visibile

4.6 Grafici tempo – trasmittanza

Questa tipologia di script è quella che permette di ricavare i grafici tempo – trasmittanza, ossia le curve di degradazione. Tali curve descrivono l'andamento della trasmittanza allo scorrere del tempo e risultano di particolare importanza per eseguire previsioni, stime e per correlare i risultati dei test accelerati ai naturali. Sono delle rette se si effettuano solo due misurazioni/test di invecchiamento, altrimenti sono delle spezzate. L'affidabilità dei risultati ottenuti da queste curve è direttamente proporzionale al numero di misurazioni/test effettuati.

Per prima cosa vanno aggiunte al percorso le cartelle contenenti le matrici della trasmittanza e caricate le matrici nel Workspace. Si costruiscono due matrici 1xn, dove n è un numero intero pari alle misurazioni eseguite per il provino in analisi: una contenente le ore o i mesi a cui sono state effettuate le misurazioni, chiamata hours o months, in base a se stiamo considerando un provino invecchiato naturalmente o in camera climatica, l'altra, denominata ad esempio transmittance_2000_98, contenente la trasmittanza misurata dopo quel periodo corrispondente di invecchiamento. Il 2000 indica che si sta considerando la trasmittanza non filtrata, il sol quella filtrata con spettro solare, il vis con spettro visibile, mentre il numero finale stabilisce la temperatura a cui si sono ricavate le curve: 35°C, 65°C, 86°C o 98°C. Essendoci degrado maggiore alla temperatura maggiore, verranno riportate solamente le curve a 98°C. La figura la Fig.12, riproposta a titolo esemplificativo, mostra quali trasmittanze compongono la retta di degradazione dalla trasmittanza non filtrata da alcuno spettro a 2000nm (Degradation curve 2000 nm).

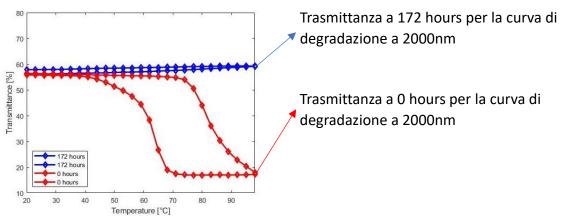


Fig.12: Grafico temperatura – trasmittanza a 2000nm

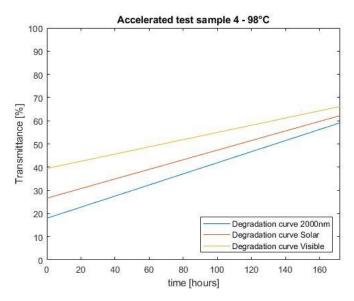


Fig.19: Curve di degradazione

```
addpath 'C:\Users\miche\Desktop\Sample 4 invecchiamento accelerato\Trasmissione\pro
addpath 'C:\Users\miche\Desktop\Sample 4 invecchiamento accelerato\Trasmissione\pro
load T_up_4_filt
load T_up_4cc_filt
load T_up_4_sol
load T_up_4_vis
load T_up_4cc_sol
load T_up_4cc_vis
hours = [0,172];
T_{up_4_2000_98(1,1)} = T_{up_4_filt(251,27)};
                                            %trasmittanza up wavelenght=2000 nm
T_up_4cc_2000_98(1,1) = T_up_4cc_filt(251,27); %trasmittanza up wavelenght=2000 1
transmittance_2000_98 = [T_up_4_2000_98,T_up_4cc_2000_98];
%grafico trasmittanza/tempo wavelenght=2000 nm temp=98°C
figure, scatter(hours, transmittance 2000 98, 'DisplayName', 'Degradation Points'),
xlabel('time [hours]'), ylabel ('Transmittance [%]'), xlim([0,172]), ylim([0,100]),
hold on
plot (hours, transmittance_2000_98, 'DisplayName', 'Degradation curve');
```

Fig.20: Script grafici curve di degradazione

4.7 Grafici tempo – Δtrasmittanza

Questi grafici mostrano come varia il salto di trasmittanza. Si inseriscono la matrice hours, se si stanno trattando dati relativi ai test accelerati, viceversa months, e le variazioni di trasmittanza prima dei test e dopo, chiamate deltaT_'numerociclo'c. Per numerociclo si intende a quale ciclo di invecchiamento ci si sta riferendo, lo 0 indica il provino non ancora sottoposto ad alcun ciclo e così via. Plottando queste matrici si ottengono i grafici che mostrano come varia la Δ trasmittanza nel tempo.

```
hours = [0,172];
deltaT_0c = [38.31];
deltaT_1c = [0];
var_deltaT = [deltaT_0c, deltaT_1c];
%grafico var deltaT
figure, scatter (hours, var_deltaT);
xlabel('time [hours]'), ylabel ('\Deltatrasmittanza [%]'),
xlim([0,172]), ylim([0,50]),title ('variazione \DeltaTrasmittanza hold on
plot (hours, var_deltaT);
```

Fig.21: Script grafici tempo - Δtrasmittanza

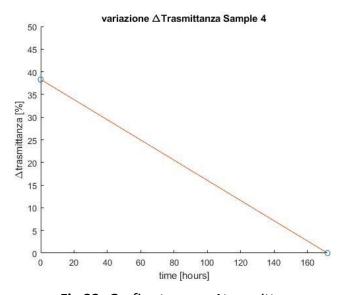


Fig.22: Grafico tempo - Δtrasmittanza

4.8 Calcolo del fattore di accelerazione

In questa sezione si espone come si è effettuata la correlazione, quindi stabilire a quanti mesi di invecchiamento naturale corrisponde un'ora in camera climatica. Si utilizza la teoria del metodo dei grafici combinati per calcolare il fattore di accelerazione, bypassando il problema di dover trovare delle equazioni di degradazione. Per ricavare la correlazione utilizziamo due parametri: la variazione di trasmittanza, ovvero le curve di degradazione, e la variazione del salto di trasmittanza tra strato freddo e caldo. In primis si stabilisce una variazione percentuale del parametro in analisi: per le curve di degradazione si è fissata, per tutte le coppie, una variazione del 30%, mentre per la variazione del salto di trasmittanza, essa dipende dal valore iniziale del salto. I grafici vanno estrapolati, tramite Curve Fitting Tool, un toolbox di Matlab, poiché i dati a disposizione non forniscono un intervallo temporale abbastanza ampio su cui poter lavorare, e da questi, si ricavano le ore di invecchiamento accelerato e i mesi di invecchiamento naturale che comportano una variazione pari a quella fissata nel passaggio precedente. Si è così ottenuta un'uguaglianza temporale che ci permette di esprimere il fattore di accelerazione come il rapporto tra il tempo di invecchiamento in mesi e quello in ore (metodo del fattore di accelerazione).

4.9 Calcolo della vita prevista

Questo è il punto finale dall'analisi. Si estrapolano i dati dei test accelerati, tramite Curve Fitting Tool, per ricavare il numero di ore che degradano completamente il provino. Fatto ciò, si moltiplica tale valore per il fattore di accelerazione per stimare il numero di mesi previsti a degradare completamente il provino, ossia la vita prevista in mesi. Il numero di ore relative alla degradazione massima sono: per le curve di degradazione le ore che comportano una trasmittanza pari all'80%, per la variazione di Δtrasmittanza, quelle che azzerano il fenomeno. Si sono scelti questi valori perché l'80% di trasmittanza approssima bene il valore di trasmittanza di un vetro non trattato, mentre lo 0% di salto di trasmittanza indica la perdita totale delle proprietà termocromiche.

4.10 Confronto tra le informazioni ricavate

L'analisi mediante la variazione del salto di trasmittanza risulta più interessante rispetto a quella effettuata tramite le curve di degradazione, perché fornisce un valore della vita prevista che tiene conto esclusivamente dello stato del termocromico. Un ulteriore punto a sfavore delle curve di degradazione è che, se la pendenza di una curva è bassa, quindi se la degradazione è molto ridotta, l'analisi risulta ineseguibile o fornisce valori molto approssimativi.

Per alcuni provini di cui si disponevano di tre misurazioni, è risultato opportuno utilizzare per i calcoli delle interpolazioni. Ciò diventa necessario se l'andamento delle curve segue una netta variazione dopo il test intermedio. Questo problema è risolvibile solamente effettuando un alto numero di test.

5 Campioni analizzati

Si hanno a disposizione 4 lotti provenienti dalla University College London. In questo lavoro, si analizzano solamente alcuni provini appartenenti agli ultimi 3 lotti. Ognuno di essi è stato trattato con film di biossido di vanadio di diversi spessori e, talvolta, strati protettivi in silicio e titanio. Sono possibili quattro diverse configurazioni.

Nella prima si ha solamente biossido di vanadio; nella seconda lo strato di vanadio si trova tra il vetro e uno strato di biossido di silicio; nella terza si sostituisce il biossido di silicio con biossido di titanio; nella quarta si hanno, a partire dall'esterno, uno strato protettivo in titanio, uno strato di vanadio e un ulteriore strato di titanio.

5.1 Lotto 2

Ne fanno parte due provini: Sample 4 e Sample 6. Sono costituiti solamente da uno strato di 75 nm di VO₂. Il Sample 6 è stato invecchiato naturalmente, il Sample 4 in camera climatica. Sono di forma quadrata.

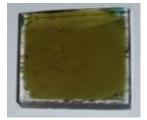


Fig.23: Sample 4

5.2 Lotto 3

Composto da Sample 7 e Sample 8. Entrambi presentano uno stato di S_iO_2 di spessore 80 nm e uno di VO_2 di 100 nm. Hanno una forma a quarto di luna. Il sample 8 viene invecchiato acceleratamente, mentre il 7 naturalmente.



Fig.24: Sample 7

5.3 Lotto 4

Di questo lotto contiamo quattro campioni, due rettangolari e due circolari.

I rettangolari sono denominati ML3 e ML4. I due differiscono nella configurazione, il primo ha un doppio strato protettivo di titanio, il secondo ne possiede solamente uno. Per i nostri studi, si sono presi due provini di tipo ML3, invecchiati secondo i due metodi, e confrontati tra loro. Lo stesso avviene per due provini di tipo ML4. Gli spessori non sono stati forniti. Gli altri due campioni appartenenti al lotto sono i V96-2 e V96-4. Hanno la stessa configurazione a un solo strato protettivo di titanio e spessori simili, per il V96-2 105 nm di VO₂ e 53 di T_iO₂, mentre per il V96-4 104 nm di VO₂ e 54 di T_iO₂. Per questa ragione possono essere confrontati senza problemi. Il V96-4 è sottoposto ad invecchiamento accelerato, il V96-2 ad invecchiamento naturale.

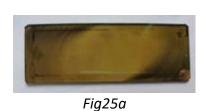




Fig.25b

Fig.25: *Provini ML3(a) e V96-4 (b)*

Nella Tab.4 sono riassunti gli strati dei provini appena elencati. La spunta verde indica che quel coating è presente per quel determinato provino, viceversa la croce rossa, e la parentesi ne specifica lo spessore in nm. La colonna *treatment* evidenzia la disposizione dei vari strati: gli strati a sinistra sono i primi che si incotrano partendo dalla supericie esterna del provino.

Sample	VO ₂ /nm	T _i O ₂ /nm	S _i O ₂ /nm	Treatment
4	√ (75)	*	*	VO ₂
6	√ (75)	*	*	VO ₂
7	√ (100)	*	√ (80)	$S_iO_2 - VO_2$
8	√ (100)	*	√ (80)	S_iO_2 - VO_2
ML3	\checkmark	\checkmark	*	$T_iO_2 - VO_2 - T_iO_2$
ML4	\checkmark	\checkmark	*	T_iO_2 - VO_2
V96-2	√ (105)	√ (53)	*	T _i O ₂ - VO ₂
V96-2	√ (104)	√ (54)	*	T_iO_2 - VO_2

Tab.4: Strati, spessori e configurazioni di coating

6 Analisi delle correlazioni tra cicli naturali ed accelerati

In questo capitolo vengono esposti i risultati delle analisi per ogni provino. Sui grafici lunghezza d'onda – trasmittanza non è possibile condurre alcun tipo di analisi, per questo non vengono riportati. I grafici temperatura – trasmittanza, forniscono informazioni riguardo lo stato del provino dopo i vari cicli di invecchiamento. In questi grafici, ad esclusione di quello filtrato mediante spettro visibile, è possibile notare il salto di trasmittanza: la trasmittanza segue due curve differenti tra la fase di riscaldamento e quella di raffreddamento. Questo comportamento, chiamato isteresi, è dovuto al fatto che il biossido di vanadio, per poter cambiare la sua struttura, immagazzina energia (processo endotermico), viceversa per ritornare alla forma iniziale (processo esotermico). Quando il salto è nullo il provino ha perso le sue proprietà termocromiche, dunque si è degradato completamente. Per le analisi si utilizza il salto di trasmittanza misurato nei grafici temperatura – trasmittanza a 2000 nm, perché il fenomeno risulta più evidente rispetto alle curve filtrate con spettro solare o visibile. Si mettono in mostra, in delle tabelle, i valori dell'ampiezza del salto di trasmittanza (ΔT%), della trasmittanza a 20°C (T_{max}%), di quella a 98°C (T_{min}%) e le variazioni percentuali tra ciclo finale e iniziale, relative a questi valori per i dati filtrati da spettri e non. Più le variazioni percentuali sono grandi in modulo, e maggiore è stata la degradazione.

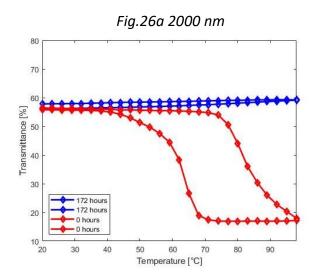
6.1 Lotto 2

A questo lotto appartengono il Sample 4 e il Sample 6.

6.1.1 Sample 4

Il sample 4 viene degradato artificialmente in camera climatica per 172 ore e non presenta alcuno strato protettivo. I grafici e i valori in tabella ci mostrano, con evidenza, la sua scarsa durevolezza. L'evidente appiattimento del salto di trasmittanza afferma che, già dopo le 172 ore di test, il provino è sufficientemente degradato da non possedere più caratteristiche termocromiche. Il salto di trasmittanza diminuisce del

38.31%. La trasmittanza per i dati filtrati con spettro visibile aumenta del 26%, la trasmittanza a 98°C per quelli non filtrati aumenta del 38.18%.



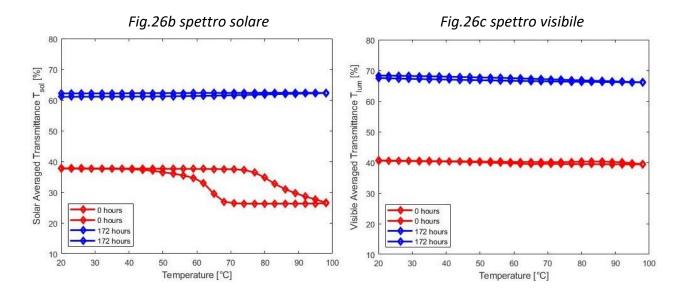


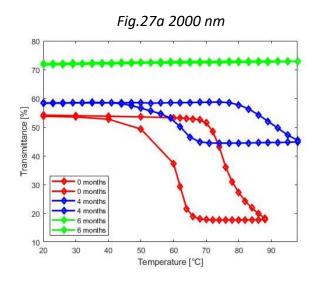
Fig.26: Grafici temperatura – trasmittanza Sample 4

Sample 4	T _{max} %	T _{min} %	ΔΤ%	T _{max} %	T _{min} %	T _{max} %	
Sample 4	2000nm	2000nm	2170	Solar	Solar	Visible	Visible
Ciclo 0	56.4247	17.9555	38.31	37.805	26.2616	40.6229	39.3521
Ciclo 1	59.1197	56.1361	0	62.2329	62.1228	68.3524	66.1099
(172h)	33.1137	30.1301	· ·	02.2323	02.1220	00.3324	00.1033
differenza	2.695	38.1806	-38.31	24.4279	35.8612	27.7295	26.7578

Tab.5: Valori trasmittanza Sample 4

6.1.2 Sample 6

Questo provino viene sottoposto ad esposizione ambientale per un tempo di 6 mesi. Viene effettuata anche una misurazione intermedia dopo 4 mesi. Non è presente alcuno strato di protezione. Nei grafici seguenti la trasmittanza prima dell'invecchiamento è stata misurata da 0°C a 88°C e con misurazioni con intervalli di 10 unità da 20°C a 60°C e di 2 unità da 60°C a 88°C. Dai grafici e dai valori in tabella si nota che la degradazione è elevata e sono sufficienti solo 6 mesi per annullare il salto di trasmittanza.



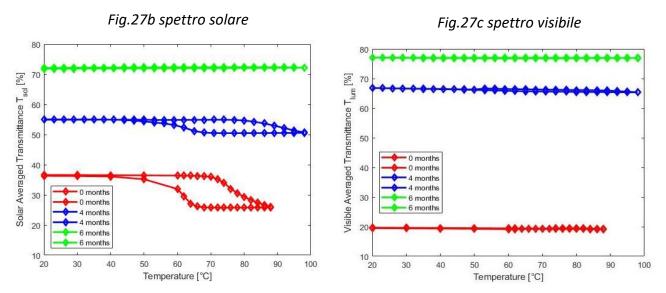


Fig.27: Grafici temperatura – trasmittanza Sample 6

Sample 6	T _{max} % 2000nm	T _{min} % 2000nm	ΔΤ%	T _{max} % Solar	T _{min} % Solar	T _{max} % Visible	T _{min} % Visible
Ciclo 0	54.1494	17.6507	35.4	36.6059	25.7611	19.6793	19.1279
Ciclo 1 (4m)	58.7196	44.4063	13.74	54.9424	50.4739	66.7961	65.3342
Ciclo 2 (6m)	72.9566	71.6511	0	72.3291	71.786	77.0809	76.9489
differenza	18.8072	54.0004	-35.4	35.7232	46.0249	57.4016	57.821

Tab.6: Valori trasmittanza Sample 6

6.1.3 Risultati correlazione Sample 4 - 6: variazione trasmittanza

Per la trasmittanza da sorgente ideale a 2000 nm, alle temperature di 35°C e 65°C, non è stato possibile estrarre il fattore accelerante a causa della pendenza minore dell'1%. La bassa vita prevista calcolata non fa altro che confermare che questi provini, non avendo alcun strato protettivo, non risultano adeguati all'utilizzo. Questo parametro è poco più di 6 mesi se si considera lo spettro solare, meno di 4 per lo spettro visibile.

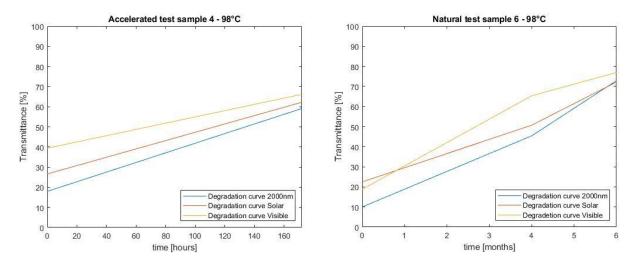


Fig.28: Curve di degradazione a 98°C Sample 4 – Sample 6

(2000nm) Temperature	Acceleration Factor [months/hours]	ore per 80% T	previsione mesi per 80%T
35°C	æ	×	×
65°C	×	*	*
86 °C	0.018737271	304.3	5.70
98°C	0.025928144	259.1	6.71
(Solar) Temperature	Acceleration Factor [months/hours]	ore per 80% T	previsione mesi per 80%T
35°C	0.022161609	311.4	6.90
65°C	0.02241499	306	6.85
86 °C	0.023741007	272.4	6.46
98°C	0.026370217	257.9	6.80

(Visible) Temperature	Acceleration Factor [months/hours]	ore per 80% T	previsione mesi per 80%T
35°C	0.0151	258.1	3.89
65°C	0.014962495	252.4	3.77
85°C	0.01456979	260.4	3.79
98°C	0.014924213	261.3	3.89

Tab.7: Risultati correlazione Sample 4 – Sample 6 sezione 1

6.1.4 Risultati correlazione Sample 4 - 6: variazione salto di trasmittanza

Per ricavare l'uguaglianza temporale si è impostata una variazione percentuale di trasmittanza del 35%: si è stabilito questo valore perché il salto di trasmittanza iniziale del provino 6 è poco maggiore di 35%. La vita prevista calcolata dimostra l'affidabilità di questo approccio, in quanto essa è di 6.5, risultato nient'affatto distante da quella che è la reale vita del termocromico, ossia 6 mesi, essendo dopo tale periodo di invecchiamento naturale, il salto di trasmittanza nullo.

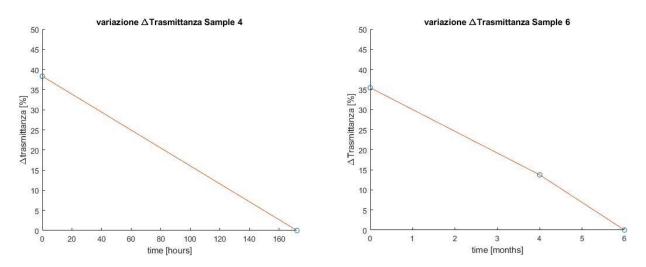


Fig.29: Curve variazione Δtrasmittanza Sample 4 – Sample 6

Acceleration Factor	ore per 0%	previsione mesi per
[months/hours]	Δtrasmittanza	0% Δtrasmittanza
0.037768595	172	6.49

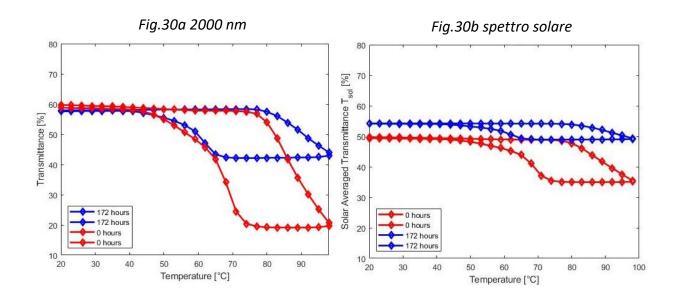
Tab.8: Risultati correlazione Sample 4 – Sample 6 sezione 2

6.2 Lotto 3

A questo lotto appartengono i provini Sample 7 e Sample 8.

6.2.1 Sample 8

Questo provino subisce un invecchiamento accelerato di 172 ore. In confronto al Sample 4 si notano gli effetti positivi dello strato di biossido silicio. Il salto di trasmittanza non svanisce del tutto, ma si ha comunque una netta diminuzione del 23.93%, indice che la degradazione è comunque consistente.



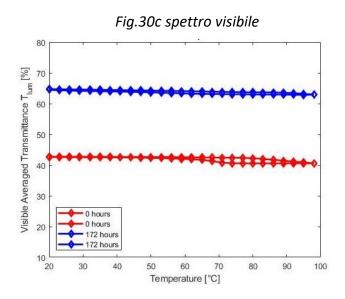


Fig.30: Grafici temperatura – trasmittanza Sample 8

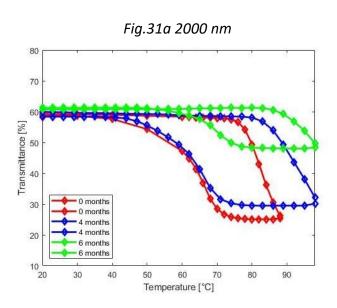
Sample 8	T _{max} %	T _{min} %	ΔΤ%	T _{max} %	T _{min} %	T _{max} %	T _{min} %
Salliple 6	2000nm	2000nm	Δ1/0	Solar	Solar	Visible	Visible
Ciclo 0	59.7557	19.1356	38.11	49.7319	34.9741	42.7495	40.5458
Ciclo 1	58.356	42.1082	14.18	54.2294	48.9068	64.7187	62.8377
(172h)	30.330	12.1002	11110	3 1.223 1	10.3000	0 117 107	02.0377
differenza	-1.3997	22.9726	-23.93	4.4975	13.9327	21.9692	22.2919

Tab.9: Valori trasmittanza Sample 8

6.2.2 Sample 7

Questo provino è stato esposto naturalmente per 6 mesi. Si è effettuata una misurazione di trasmittanza intermedia dopo 4 mesi. Per lo stesso motivo illustrato precedentemente, la trasmittanza prima dell'invecchiamento è stata misurata nell'intervallo 20°C – 98°C. Come per il Sample 8, è presente uno strato di biossido di

silicio. Dai grafici sottostanti si nota che il fenomeno del salto di trasmittanza tra stato caldo e freddo non scompare del tutto dopo i 6 mesi di invecchiamento, a causa della maggiore resistenza all'invecchiamento offerta dallo strato protettivo. Affermazione che viene confermata dall'ultima riga della tabella che mostra delle variazioni percentuali ridotte rispetto al Sample 6.



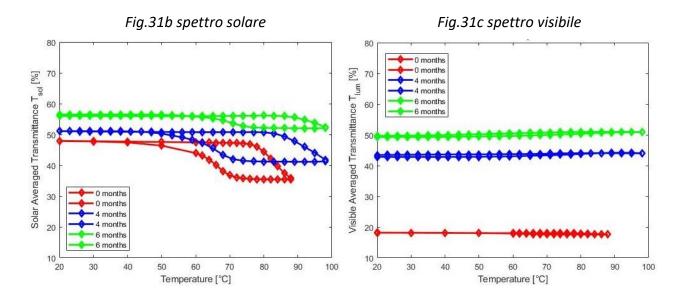


Fig.31: Grafici temperatura – trasmittanza Sample7

Sample 7	T _{max} %	T _{min} %	ΔΤ%	T _{max} %	T _{min} %	T _{max} %	
	2000nm	2000nm		Solar	Solar	Visible	Visible
Ciclo 0	59.2796	25.0697	32.99	47.9259	35.4086	18.1459	17.5666
Ciclo 1	59.9351	29.4819	28.43	51.0622	41.1287	44.1799	43.4357
(4m)	59.9551	29.4619	20.45	51.0622	41.1207	44.1799	45.4557
Ciclo 2	61.2635	47.9974	12.49	56.1282	51.9608	50.8979	49.66
(6m)	01.2055	47.9974	12.49	50.1262	51.9008	50.6373	49.00
differenza	1.9839	22.9277	-20.5	8.2023	16.5522	32.752	32.0934

Tab.10: Valori trasmittanza Sample 7

6.2.3 Risultati correlazione Sample 8 - 7: variazione trasmittanza

Per la trasmittanza da sorgente ideale a 2000 nm, alle temperature di 35°C e 65°C, il fattore di accelerazione non è calcolabile a causa della bassa degradazione di circa l'1%. La vita prevista calcolata è di circa 11 mesi, considerando il filtraggio tramite spettro solare e quasi 7 per lo spettro visibile. Questi valori mostrano una maggiore resistenza alla degradazione, ma sono ancora lontani da garantire l'applicabilità di questa configurazione di coating.

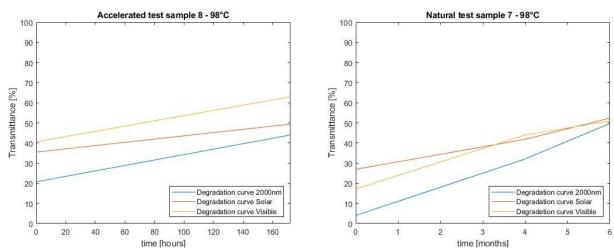


Fig.32: Curve di degradazione a 98°C Sample 8 – Sample 7

6 ANALISI DELLE CORRELAZIONI TRA CICLI NATURALI ED ACCELERATI

(2000nm) Temperature	Acceleration Factor [months/hours]	ore per 80% T	previsione mesi per 80%T
35°C		s c	s c
65°C	s c	æ	×
86 °C	0.014051522	544.3	7.64
98°C	0.016801802	438.4	7.36
(Solar) Temperature	Acceleration Factor [months/hours]	ore per 80% T	previsione mesi per 80%T
35°C	0.014668315	1110	16.28
65°C	0.015763847	1021	16.09
86 °C	0.016897362	692.8	11.70
98°C	0.019975836	552.1	11.02
(Visible) Temperature	Acceleration Factor [months/hours]	ore per 80% T	previsione mesi per 80%T
35°C	0.023733108	294.7	6.99
65°C	0.022740525	301	6.84
85°C	0.021692897	300.5	6.51
98°C	0.022603037	303.5	6.86

Tab.11: Risultati correlazione Sample 8 – Sample 7 sezione 1

6.2.4 Risultati correlazione Sample 8 - 7: variazione salto di trasmittanza

Si è stabilita una variazione percentuale di trasmittanza del 30% per ricavare l'uguaglianza temporale. I risultati di questo approccio confermano una vita maggiore di qualche mese rispetto ai provini del lotto 2 e indicano che questo strato protettivo aumenta la durevolezza del coating, ma non sufficientemente da consentirne l'utilizzo, essendo la vita del termocromico stimata intorno ai 9 mesi.

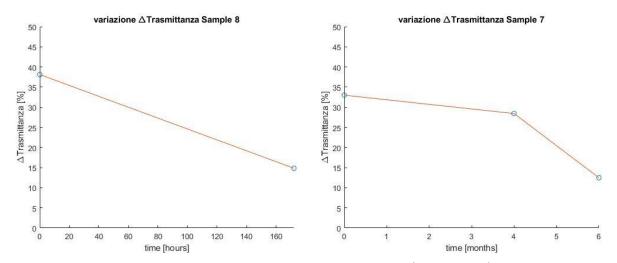


Fig.33: Curve variazione Δtrasmittanza Sample 8 – Sample 7

Acceleration Factor	ore per 0%	previsione mesi per
[months/hours]	Δtrasmittanza	0% Δtrasmittanza
0.032520325	281.2	9.14

Tab.12: Risultati correlazione Sample 8 – Sample 7 sezione 2

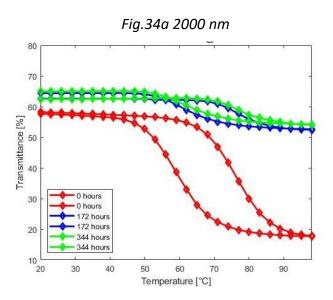
6.3 Lotto 4

I campioni di questo lotto presentano tutti uno strato protettivo in biossido di titanio, ad eccezione dei provini di tipo ML3 che ne possiedono due. Si analizza per prima la

coppia V96-2 – V96-4. In seguito, si mostrano i risultati ottenuti dai test sui campioni ML3 e ML4.

6.3.1 V96-4

Questo provino è sottoposto ad un test accelerato di 344 ore. Dai grafici seguenti si osserva di come, nelle prime 172 ore di camera climatica, si ha una netta variazione del salto di trasmittanza (27%) e di trasmittanza, mentre nelle ore successive si ha una degradazione molto contenuta, il Δtrasmittanza varia solamente dell'1%.



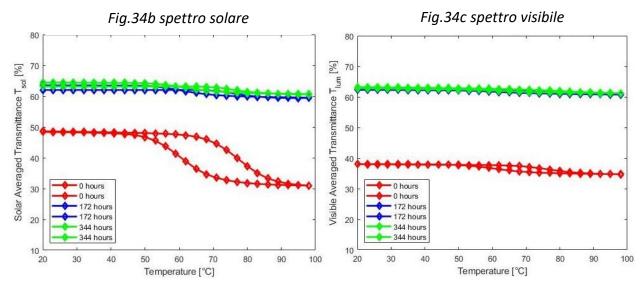


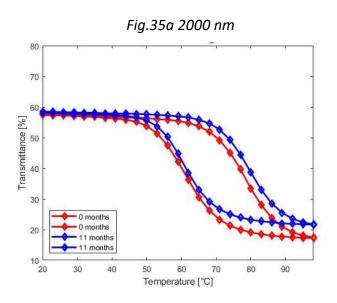
Fig.34: Grafici temperatura – trasmittanza V96-4

V96-4	T _{max} % 2000nm	T _{min} % 2000nm	ΔΤ%	T _{max} % Solar	T _{min} % Solar	T _{max} % Visible	T _{min} % Visible
Ciclo 0	58.2651	17.7028	39.59	48.6068	30.982	37.9762	34.7211
Ciclo 1 (172h)	62.6092	52.622	11.67	62.0268	59.4869	62.3156	60.7803
Ciclo 2 (344h)	62.7999	54.1386	10.8	63.1272	60.642	63.2144	61.1416
differenza	4.5348	36.4358	-28.79	14.5204	29.66	25.2382	26.4205

Tab.13: Valori trasmittanza V96-4

6.3.2 V96-2

Il V96-2 è sottoposto ad esposizione ambientale per 11 mesi. Si nota dai grafici temperatura – trasmittanza che la degradazione è molto contenuta: la trasmittanza aumenta di poche unità percentuali e il salto di trasmittanza diminuisce solamente del 3%. Ciò indica che lo strato protettivo di biossido di titanio fornisce una buona protezione.



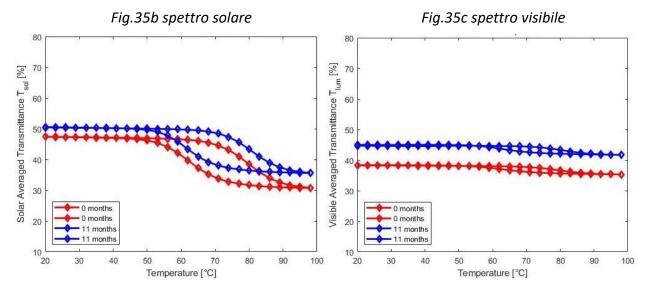


Fig.35: Grafici temperatura – trasmittanza V96-2

V96-2	T _{max} % 2000nm	T _{min} % 2000nm	ΔΤ%	T _{max} % Solar	T _{min} % Solar	T _{max} % Visible	T _{min} % Visible
Ciclo 0	57.7032	17.2705	39.05	47.4115	30.7179	38.2599	35.3029
Ciclo 1 (11m)	58.4955	21.6187	35.96	50.401	35.5667	44.6867	41.6919
differenza	0.7923	0.7923	-3.09	2.9895	4.8488	6.4268	6.389

Tab.14: Valori trasmittanza V96-2

6.3.3 Risultati correlazione V96-4 – V96-2: variazione trasmittanza

Per questa coppia è stato possibile calcolare tutti i fattori di accelerazione. Il provino degradato naturalmente mostra una pendenza non troppo elevata dopo 11 mesi di invecchiamento, mentre per il V96-4 è stata necessaria una interpolazione tra i tre punti che compongono la curva di degradazione, questo perché dopo le 172 ore la pendenza risulta quasi nulla, non consentendo alcuna analisi. Si ritiene che la curva, dopo le 344 ore, ricominci a crescere. Proprio per l'interpolazione, i risultati espressi sono molto

6 ANALISI DELLE CORRELAZIONI TRA CICLI NATURALI ED ACCELERATI

approssimativi ma mostrano una buona vita prevista. Si rimanda una migliore correlazione quando saranno disponibili più misurazioni per entrambi i provini.

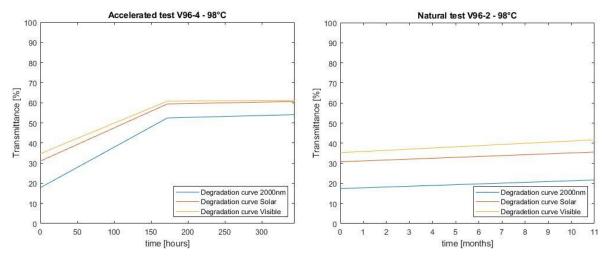


Fig.36: Curve di degradazione a 98°C V96-4 – V96-2

(2000nm)	Acceleration Factor	ore per 90% T	previsione	
Temperature	[months/hours]	ore per 80% T	mesi per 80%T	
35°C	0.157469077	1509	237.62	
65°C	0.141945343	940.7	133.52	
86 °C	0.225608195	0.225608195 546.1		
98°C	0.092639655	537	49.74	
(Solar)	Acceleration Factor	ore per 80% T	previsione	
Temperature	[months/hours]	01e per 80% 1	mesi per 80%T	
35°C	0.160235294	689.8	110.53	
65°C	0.152845017	652.9	99.79	
86 °C	0.176276596	529.6	93.35	
98°C	0.196264368	517.5	101.56	

(Visible) Temperature	Acceleration Factor [months/hours]	ore per 80% T	previsione mesi per 80%T
35°C	0.126029412	524.5	66.10
65°C	0.120524017	529.1	63.76
85°C	0.130396703	528.5	68.91
98°C	0.13357438	534.6	71.40

Tab.15: Risultati correlazione V96-4 – Sample V96-2 sezione 1

6.3.4 Risultati correlazione V96-4 – V96-2: variazione salto di trasmittanza

Questi grafici avvalorano il discorso appena fatto per i precedenti. Per il V96-4 l'analisi è stata condotta utilizzando una retta interpolante e con una variazione percentuale del 30% dal valore iniziale. Si ha motivo di pensare che il \(\Delta trasmittanza ricominci a diminuire con una maggiore pendenza. Come per l'approccio precedente, nonostante sia un valore approssimativo, la durevolezza stimata è molto maggiore rispetto ai provini precedentemente analizzati. Possiamo ipotizzare, dunque, che lo strato in biossido di titanio fornisca una protezione più efficace rispetto a quello in biossido di silicio.

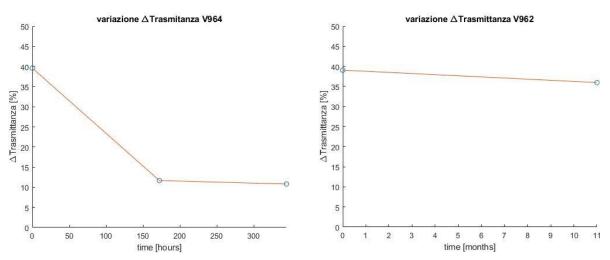


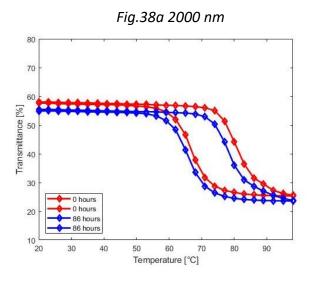
Fig.37: Curve variazione Δtrasmittanza V96-4 – V96-2

Acceleration Factor	ore per 0%	previsione mesi per
[months/hours]	Δtrasmittanza	0% Δtrasmittanza
0.305603202	419.1	128.07

Tab.16: Risultati correlazione V96-4 – Sample V96-2 sezione 2

6.3.5 ML3 – Test accelerato

I grafici evidenziano una degradazione quasi nulla dopo le 86 ore di camera climatica. Una particolarità di questi dati è che la curva della trasmittanza trasla verso il basso dopo l'invecchiamento, fatto provato anche dai valori negativi della differenza tra trasmittanza finale e iniziale a 20°C o 98°C. Questa anomalia non è dovuta al provino ma all'incertezza della misurazione, non essendoci un invecchiamento considerevole.



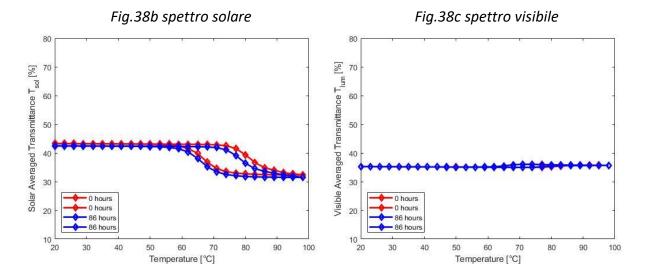


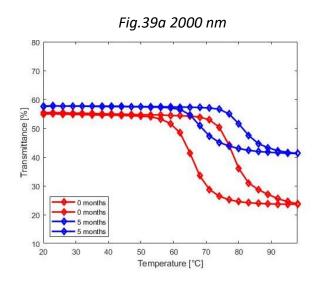
Fig.38: Grafici temperatura – trasmittanza ML3acc

ML3 acc	T _{max} % 2000nm	T _{min} % 2000nm	ΔΤ%	T _{max} % Solar	T _{min} % Solar	T _{max} % Visible	T _{min} % Visible
Ciclo 0	58.0631	25.3465	31.99	43.2964	32.3367	35.6872	35.097
Ciclo 1 (172h)	55.4575	23.5889	31.15	42.5117	31.493	35.661	35.0763
differenza	-2.6056	-1.7576	-0.84	-0.7847	-0.8437	-0.0262	-0.0207

Tab.17: Valori trasmittanza ML3 accelerato

6.3.6 ML3 – Test naturale

Dai grafici si intuisce che, invecchiando il provino ML3 in maniera naturale per 5 mesi, si ha una degradazione più marcata rispetto a quanto osservabile dopo il test accelerato. Il salto di trasmittanza diminuisce del 14.92%.



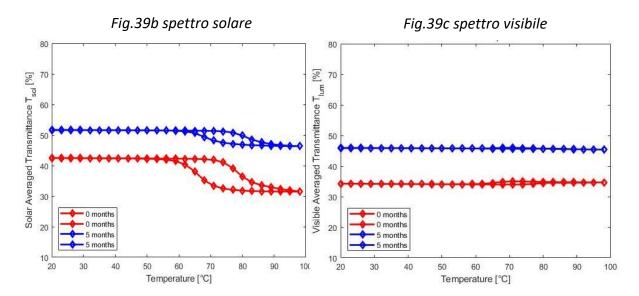


Fig.39: Grafici temperatura – trasmittanza ML3nat

ML3 nat	T _{max} % 2000nm	T _{min} % 2000nm	ΔΤ%	T _{max} % Solar	T _{min} % Solar	T _{max} % Visible	T _{min} % Visible
Ciclo 0	55.4575	23.5889	31	42.5117	31.493	34.6388	34.0608
Ciclo 1 (5m)	57.7269	41.2274	16.08	51.6046	46.3341	45.8756	45.3823
differenza	2.2694	17.6385	-14.92	9.0929	14.8411	11.2368	11.3215

Tab.18: Valori trasmittanza ML3 naturale

6.3.7 Risultati correlazione ML3: variazione trasmittanza

A causa della degradazione quasi nulla comportata dalle 86 ore di test accelerato, le curve di degradazione hanno pendenza nulla (o negativa, a causa dell'incertezza di misura), ciò non consente di portare a termine alcuna analisi. Per effettuare la correlazione servono più test accelerati.

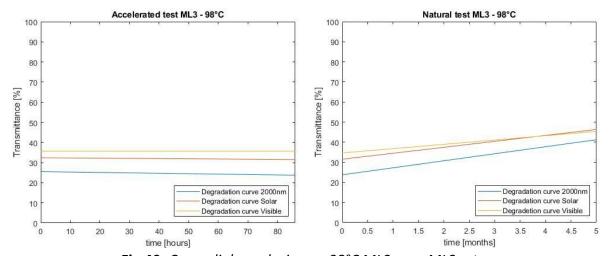


Fig.40: Curve di degradazione a 98°C ML3acc – ML3nat

6.3.8 Risultati correlazione ML3: variazione salto di trasmittanza

Tramite questo approccio, nonostante la bassa variazione del salto di trasmittanza del test accelerato, si è ricavato il fattore di accelerazione e stimata la vita. Dalla stima numerica e dalla netta variazione di salto di trasmittanza dopo soli 5 mesi, si evince che la resistenza offerta da questa configurazione di coating, probabilmente a causa degli spessori degli strati, è bassa. Per avere la certezza della veridicità di questa ipotesi, è necessario conoscere lo spessore degli strati, informazione che per questi provini non è stata fornita. La variazione percentuale per la correlazione è stata fissata a 30%.

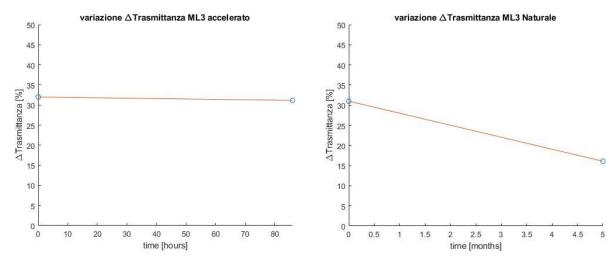


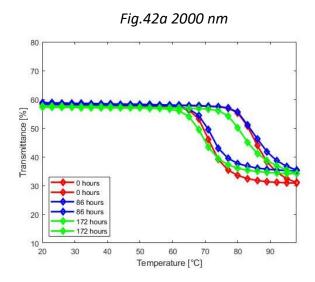
Fig.41: Curve variazione Δtrasmittanza ML3acc – ML3nat

Acceleration Factor	ore per 0%	previsione mesi per
[months/hours]	Δtrasmittanza	0% Δtrasmittanza
0.001637875	6509	10.66

Tab.19: Risultati correlazione ML3acc – ML3nat sezione 1

6.3.9 ML4 - Test accelerato

Questo provino di tipo ML4 viene degradato artificialmente per 172 ore in camera climatica. Si è effettuata una misurazione dopo le prime 88 ore di invecchiamento. Da questi grafici e dai dati in tabella si evince che questo ciclo di invecchiamento non comporta una considerevole degradazione. Si ha una variazione del salto di trasmittanza del 3.5%.



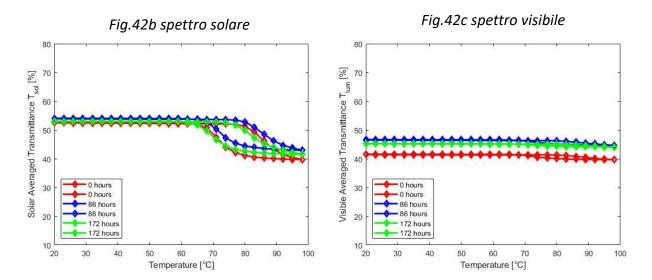


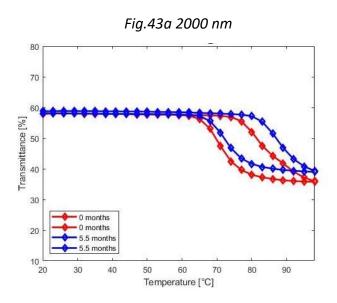
Fig.42: Grafici temperatura – trasmittanza ML4acc

ML4 acc	T _{max} % 2000nm	T _{min} % 2000nm	ΔΤ%	T _{max} % Solar	T _{min} % Solar	T _{max} % Visible	T _{min} % Visible
Ciclo 0	58.7594	30.8419	26.2	52.4759	39.7398	41.4298	39.6667
Ciclo 1 (88h)	58.8609	35.1084	22.71	53.8887	42.9368	46.498	44.643
Ciclo 2 (172h)	57.7476	34.1385	22.7	52.9976	41.5531	45.2288	44.0343
differenza	-1.0118	3.2966	-3.5	0.5217	1.8133	3.799	4.3676

Tab.20: Valori trasmittanza ML4 accelerato

6.3.10 ML4 – Test naturale

Questo provino viene sottoposto a 5.5 mesi di esposizione ambientale. Come per i risultati del test accelerato, non si nota un grande invecchiamento. Le differenze tra valori iniziali e finali sono solamente di qualche unità percentuale e la differenza di trasmittanza tra stato caldo e freddo varia del 2.69%.



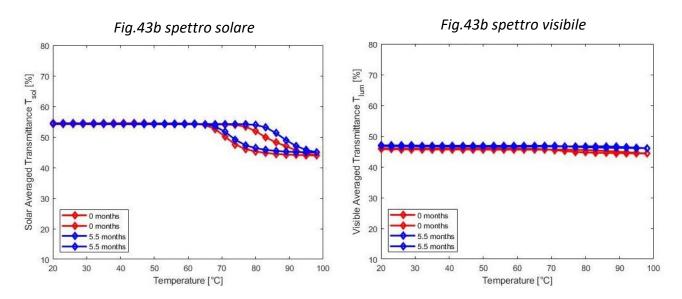


Fig.43: Grafici temperatura – trasmittanza ML4nat

ML4 nat	T _{max} % 2000nm	T _{min} % 2000nm	ΔΤ%	T _{max} % Solar	T _{min} % Solar	T _{max} % Visible	T _{min} % Visible
Ciclo 0	58.0407	35.7937	21.81	54.1764	43.9489	45.7212	44.3538
Ciclo 1 (5.5m)	58.8665	39.0128	19.12	54.3601	44.9064	46.7365	46.0669
differenza	0.8258	3.2191	-2.69	0.1837	0.9575	1.0153	1.7131

Tab.21: Valori trasmittanza ML4 naturale

6.3.11 Risultati correlazione ML4: variazione trasmittanza

La scarsa degradazione verificatasi non consente di calcolare tutti i fattori di accelerazione e, per quelli calcolati, si ha una vasta incertezza, dovuta proprio alla basa pendenza delle curve e alla mancanza di più misurazioni. I dati dei test accelerati sono stati interpolati, essendo la degradazione dopo le 86 ore costante.

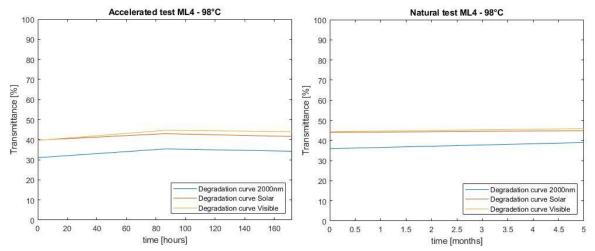


Fig.44: Curve degradazione a 98°C ML4acc – ML4nat

6 ANALISI DELLE CORRELAZIONI TRA CICLI NATURALI ED ACCELERATI

(2000nm) Temperature	Acceleration Factor [months/hours]	ore per 80% T	previsione mesi per 80%T
35°C	s c	s c	s c
65°C	×	*	×
86 °C	×	×	×
98°C	0.030506786	2569	78.37
(Solar) Temperature	Acceleration Factor [months/hours]	ore per 80% T	previsione mesi per 80%T
35°C	×	×	×
65°C	x	*	×
86 °C	×	×	×
98°C	0.05901605	3820	225.44
(Visible) Temperature	Acceleration Factor [months/hours]	ore per 80% T	previsione mesi per 80%T
35°C	0.124908156	1698	212.09
65°C	0.12193265	1712	208.74
85°C	0.081480367	1702	138.67
98°C	0.080983051	1551	125.60

Tab.22: Risultati correlazione ML4acc – ML4nat sezione 1

6.3.12 Risultati correlazione ML4: variazione salto di trasmittanza

La variazione per effettuare la correlazione è stata stabilita al 30%. Il valore della vita prevista è di 55 mesi circa, ciò indica una buona resistenza all'invecchiamento offerta dallo strato di biossido di titanio. Anche per questo approccio è risultata necessaria un'interpolazione per la curva relativa al provino sottoposto a test accelerato.

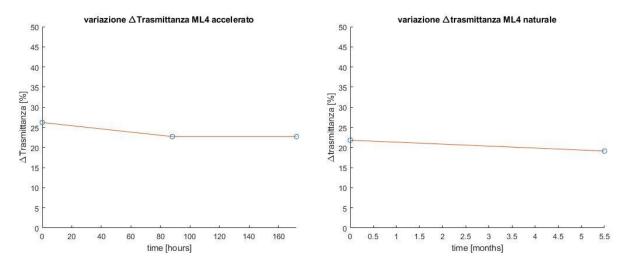


Fig.45: Curve variazione Δtrasmittanza ML4acc – ML4nat

Acceleration Factor	ore per 0%	previsione mesi per
[months/hours]	Δtrasmittanza	0% Δtrasmittanza
0.041731319	1287	53.70

Tab.23: Risultati correlazione ML4acc – ML4nat sezione 2

7 Conclusioni

Nonostante i pochi dati a disposizione è stata individuata una procedura per correlare test accelerati con test naturali. I test ancora in corso all'Università Politecnica delle Marche, permetteranno di aumentare il tempo di monitoraggio e migliorare sicuramente i fattori di correlazione per una stima della vita utile del componente sempre più accurata.

Partendo dalla coppia Sample 4 – Sample 6 si è osservato subito che, applicando solamente il biossido di vanadio, la vita stimata si aggira attorno ai 6 mesi di test naturali: per il Sample 6 questi sono bastati a far scomparire le proprietà termocromiche del provino, stesso discorso per il Sample 4, a cui sono bastate 172 ore in camera climatica di test accelerato per renderlo inutilizzabile.

L'analisi è proseguita con i provini 8 e 7, appartenenti al lotto 3, il primo sottoposto ad invecchiamento accelerato, il secondo ad esposizione ambientale. Questi sono provvisti di uno strato protettivo in biossido di silicio, che, come confermano le correlazioni mostrate nei capitoli precedenti, garantisce una maggiore resistenza all'invecchiamento, ma non sufficiente a garantire l'applicabilità di questa configurazione. Dopo l'invecchiamento, il salto di trasmittanza tra stato caldo e freddo diminuisce del 23,93% per il provino 8 e del 20.5% per il provino 7 e la vita stimata non supera i 12 mesi.

Si è passati così ai provini appartenenti al lotto 4. Tutti i campioni di questo lotto sono dotati di uno strato protettivo in biossido di titanio. La prima coppia analizzata è stata quella composta da V96-4 e V96-2. In questo caso è interessante evidenziare di come il provino V96-4, invecchiato in camera climatica, subisca una degradazione molto elevata dopo 172 ore e quasi nulla da 172 fino a 344 ore. Questo comportamento ha peggiorato la qualità della correlazione, che non può essere considerata lineare, in ogni modo, è stata fatta un'interpolazione per poter stimare la vita utile, consapevoli che sarà necessario acquisire nuovi dati per confermare o meno questa tendenza. Il provino V96-2 mostra buoni risultati: il salto di trasmittanza varia solamente del 3% dopo 11 mesi di invecchiamento naturale. Dalla correlazione risulta una vita stimata massima di circa 10 anni: segnale che lo strato protettivo in biossido di titanio garantisce una maggiore

durevolezza rispetto a quello in silicio. Successivamente si sono studiati due provini idendici di tipo ML3. La particolarità di questi campioni rispetto agli altri, è che possiedono un doppio strato protettivo di biossido di titanio. Il provino sottoposto ad un invecchiamento in camera climatica di 86 ore non subisce una degradazione considerevole: l'ampiezza del salto di trasmittanza tra stato caldo e freddo varia meno dell'1%, mentre, varia del 14.92%, per quello esposto all'ambiente esterno per 5 mesi. La vita prevista è di 10 mesi. Anche in questo caso sono necessari più test per ottenere una correlazione più affidabile. Possiamo ipotizzare che una così alta degradazione sia dovuta a bassi spessori degli strati, informazione che non è a nostra disposizione al momento. L'ultima coppia di provini analizzati è quella composta da due ugual provini di tipo ML4. Questi provini presentano un solo strato di protezione in titanio. Come per la coppia precedente, non siamo a conoscenza degli spessori dei vari strati. Entrabi i campioni subiscono una degradazione simile: quello sottoposto ad invecchiamento accelerato, dopo 172 ore, diminuisce il salto di trarmittanza del 3.5%, l'altro del 2.69% dopo 5 mesi di esposizione. Per il provino accelerato si è ricorso ad una interpolazione. Si sono ottenuti diversi valori della vita sitmata, il più plausibile indica che questa si aggira attorno al 4.5 anni.

In conclusione, seppure questo studio risulti molto approssimativo a causa della mancanza di un numero adeguato di test, si è dimostrato che la protezione in biossido di titanio conferisce una maggiore protezione all'invecchamento. Ovviamente, bisogna ancora fare dei passi avanti per poter garantire una vita stimata sufficiente all'applicazione di questa nuova tipologia di vetri intelligenti.

Bibliografia

[1] Shin K.B., Kim C.G, Hong C.S.; (2003) Correlation of Accelerated Aging Test to Natural Aging Test on Graphite–Epoxy Composite Materials; *Journal of Reinforced Plastics and Composites*.

[2] Xin Y.L., M.C. Timar, A.M. Varodi; (2019) A comparative study on the artificial UV and natural ageing of beeswax and Chinese wax and influence of wax finishing on the ageing of Chinese Ash wood surfaces; *Journal of Photochemistry & Photobiology*, *Elsevier*

[3] Christophe B.Y. Cordella; (2015) PCA: The Basic Building Block of Chemometrics; Research Gate

[4] T.B. Fantazzini, S.D.V. Franco da Rosa, C.C. Pereira, D. de Sousa Pereira, M.Â. Cirillo, P. C. Ossani; (2018) Association between the artificial aging test and the natural storage of coffee seeds; *Journal of Seed Science*