



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI SCIENZE MM.FF.NN.

Dipartimento di Geoscienze  
Direttore Prof.sa Cristina Stefani

TESI DI LAUREA MAGISTRALE  
IN  
GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**STUDIO DELLA POROSITA' ATTRAVERSO  
LA SEGMENTAZIONE DI IMMAGINI IN  
MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE**

*Relatore: Prof.sa Lara Maritan*  
*Correlatore: Dott.sa Chiara Coletti*

*Laureando: Ivan Brusco*

ANNO ACCADEMICO 2017 / 2018



## **ABSTRACT**

Porosity is a primary feature of materials, due to his control on materials physical-mechanical properties and his influence on theirs deterioration rate. Porosity is quite a variable feature, both because the wide variability of pore's areas and geometries, both for pore's interconnections morfology. So this make porosity very difficult to describe. The better way for the description is a multi-technique approach. One of this techniques, Image Analysis, it has become one of the most used techniques, due to his capability of measure the total porosity and quantify pore size and geometries, and distribution of pore size.

The master thesis will be focused on the study of measure's variations of porosity and pores size distribution of two bricks samples. Measurements were obtained by segmentation of backscattered electrons SEM images (SEM-BSE), of different dimensions, but with the same dimensional ratio for the same sample. This work is starting from the work of Coletti et al. Published in 2016 on Materials Characterization, in which was built a panoramic image from 30 smaller images that showed an excessive variability of porosity due the variability of pore sizes.

In this thesis work I have determined how porosity, pore sizes and theirs distributions changes in relation to image dimension, with a image magnification of 50X and 500X. I have analysed also the relationships between porosity value of smaller images with same dimentions. At last, the problems that occur during segmentation process were analysed, as well as resolution strategy.

Results confirm that porosity variabilità it depends from larger pores size and from the dimensional distribution of pores. The choice of the dimensions of the image for the porosity's analysis therefore depends on the porosity's characteristic, and so on the factors that affect it, such as the nature of the sample and his termic and reologic history.



## RIASSUNTO

La porosità è una caratteristica fondamentale dei materiali, in quanto influisce sulla loro resistenza fisico-meccanica, oltre a contribuire al loro tasso di deterioramento quando sottoposti all'ambiente esterno. Tuttavia, data la sua natura estremamente variabile, sia dal punto di vista delle dimensioni e geometrie dei pori, che dalle loro interconnessioni, si tratta di una caratteristica molto difficile da descrivere. L'approccio migliore è l'utilizzo di più tecniche, tra cui l'analisi di immagini SEM, che recentemente ha acquisito sempre più importanza. Questa tecnica ha infatti la capacità di saper descrivere, oltre alla porosità, anche la geometria e la distribuzione dimensionale dei pori.

Questa tesi si focalizzerà sullo studio delle variazioni delle misure della porosità e distribuzione dimensionale dei pori di due campioni di laterizio, ottenute attraverso la segmentazione di immagini SEM da elettroni retrodiffusi (BSE) via via di dimensioni minori, mantenendo comunque le stesse proporzioni. Si avrà come punto di riferimento il lavoro di Coletti et al. Pubblicato su *Materials Characterization* nel 2016, in cui si è resa necessaria la costruzione di un'immagine panoramica di 30 immagini più piccole, data la grande variabilità delle dimensioni dei pori.

In questo lavoro di tesi ho determinato in che modo la misura delle caratteristiche della porosità varia con le dimensioni dell'immagine, a due diversi ingrandimenti, 50X e 500X, e le relazioni tra le misure della porosità tra le diverse immagini più piccole. Sono stati evidenziati anche i problemi che sono sorti in fase di segmentazione, e la strategia adottata per risolverli.

I risultati indicano che l'entità della variabilità dipende dalla dimensione dei pori più grandi, come anche dalla distribuzione dimensionale dei pori, evidenziando come la scelta delle dimensioni delle immagini da analizzare debba tener conto dei fattori che incidono su queste caratteristiche della porosità, come la natura e la storia termica e deformativa del materiale.



# Indice

<b>1. Introduzione e scopo della tesi.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Porosità, componente fondamentale dei materiali.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Sviluppo delle tecniche porosimetriche.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2.1 Picnometria.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2.2 Adsorbimento ad azoto, (BET).....</b>	<b>4</b>
<b>1.2.3 Intrusione forzata di mercurio, (MIP).....</b>	<b>5</b>
<b>1.2.4 Analisi di immagine, (IA).....</b>	<b>6</b>
<b>1.3 Scopo della tesi.....</b>	<b>7</b>
<b>2. Acquisizione ed elaborazione delle immagini.....</b>	<b>9</b>
<b>2.1 I campioni GP ed R6.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2 Acquisizione al SEM.....</b>	<b>10</b>
<b>2.2.1 Il microscopio elettronico a scansione, (SEM).....</b>	<b>10</b>
<b>2.2.2 Strategia di acquisizione.....</b>	<b>13</b>
<b>2.3 Merging delle immagini.....</b>	<b>15</b>
<b>2.4 Ritaglio e suddivisione delle immagini.....</b>	<b>15</b>
<b>3. Segmentazione delle immagini.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1 Analisi in Multispec.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1.1 Segmentazione supervisionata.....</b>	<b>20</b>
<b>3.2 Analisi in ImageJ.....</b>	<b>24</b>
<b>3.2.1 Elaborazione in ImageJ delle immagini segmentate in Multispec.....</b>	<b>24</b>

3.3 Segmentazione in Multispec VS. Segmentazione in ImageJ.....	30
4. Discussione dei risultati dell'analisi delle immagini.....	33
4.1 I dati raccolti ed il loro significato.....	33
4.1.1 Tabelle dei dati raccolti.....	33
4.1.2 Variazioni della porosità media.....	39
4.1.3 Il problema della disomogeneità della luminosità.....	49
4.2 Curve di distribuzione delle dimensioni dei pori.....	51
Conclusioni.....	63
BIBLIOGRAFIA.....	65
Ringraziamenti.....	68

# **1 Introduzione e scopo della tesi.**

## **1.1 Porosità, componente fondamentale dei materiali.**

La porosità è una grandezza fisica scalare, definita come il rapporto tra il volume dei vuoti ed il volume totale di un dato materiale. La porosità va distinta in porosità assoluta, ovvero quella totale, da quella effettiva, che quantifica solamente i pori comunicanti. Si tratta sicuramente di una proprietà molto importante. Infatti, la resistenza meccanica a flessione e compressione, la resistenza all'usura ed al degrado, i fenomeni di trasporto di materia ed energia sono strettamente legati al numero, forma, distribuzione dimensionale e connessione dei vuoti. Se quindi da un lato è fondamentale determinare la composizione chimico-mineralogica di un materiale per poter capire le sue caratteristiche macroscopiche, dall'altro è altrettanto importante studiare la sua "fase vuota", la porosità.

La genesi della struttura porosa in un materiale naturale o artificiale può essere di diversa natura a seconda del processo di formazione o di realizzazione. Talvolta, ad esempio per alcune rocce sedimentarie, la porosità è semplicemente dovuta ad un impacchettamento non efficace dei grani che le costituiscono, mentre per alcune rocce effusive questa può essere generata dall'evoluzione di gas nel momento in cui il magma si raffredda e solidifica. In alcune rocce sedimentarie, in particolare in quelle carbonatiche, la porosità ha origine dalla dissoluzione chimica del materiale, e prende il nome di porosità vacuolare. I vacuoli inoltre possono aver origine, oltre che dalla dissoluzione chimica, anche dal mancato riempimento di cavità originariamente vuote, dovuto ad esempio alla presenza di gusci fossili. Nei materiali ceramici, la porosità è strettamente legata alla granulometria ed alla natura mineralogica della materia prima (argilla e smagante), come anche dall'entità del processo di sinterizzazione e cottura, nonché dal processo di formatura. Nei materiali cementizi dipende, oltre che dalla

granulometria della fase solida anche dal rapporto acqua/cemento, dal grado di idratazione e quindi dal tempo di stagionatura.

La caratterizzazione della struttura porosa di un corpo è un'operazione tutt'altro che semplice, a causa delle enormi variabilità che forma, distribuzione dimensionale e interconnessioni dei pori possono presentare. Sono stati così introdotti dei criteri per la classificazione. Un primo criterio è la distinzione tra porosità totale (o assoluta), e porosità effettiva. Mentre la prima è determinata dal rapporto tra il volume totale di tutti i pori ed il volume totale del corpo (che comprende quindi anche i pori), la porosità effettiva si riferisce solo ai pori aperti ed interconnessi. Vengono cioè esclusi dalla misura i pori chiusi, ovvero i pori che non hanno, né possono avere, alcun contatto con l'esterno. Questi infatti, non essendo coinvolti nella circolazione e stoccaggio di fluidi, non contribuiscono al processo di degradazione chimica operato da questi ultimi, che costituisce la causa principale di degrado del materiale. La presenza di porosità chiusa influisce comunque da un punto di vista meccanico, dal momento che diminuiscono densità, resistenza e modulo elastico del materiale. Un altro criterio per la classificazione è la dimensione dei pori. Su questo punto in letteratura non esiste una classificazione univoca, a causa dell'enorme variabilità, che dipende anche dalla natura del materiale. Nel caso di un materiale da costruzione come un mattone, possono essere definiti 3 categorie dimensionali:

- Micropori, con diametri dei inferiori ai 60 micron.
- Meso-pori, con diametri compresi tra i 60 micron ed i 4 millimetri.
- Macro-pori, con diametri superiori ai 4 millimetri.

La porosità tuttavia, anche se elevata, non deve necessariamente essere considerata un aspetto peggiorativo del materiale. Se da una parte, infatti, la porosità compromette la resistenza a trazione e compressione del materiale, a causa della diminuzione dell'area resistente e della concentrazione dei vuoti, dall'altra influenza positivamente altre proprietà del materiale alle quali i

produttori di materiali devono prestare particolare attenzione, come il trasporto di energia, e quindi l'isolamento termico. Anche nelle rocce un'elevata porosità può costituire sia rischio che opportunità: un accurato studio della porosità permette infatti di quantificare gli idrocarburi e l'acqua contenuti al loro interno. Per questo l'indagine porosimetrica spesso assume un ruolo fondamentale nella ricerca di un necessario compromesso tra le esigenze meccaniche e quelle energetiche.

## 1.2 Sviluppo delle tecniche porosimetriche.

### 1.2.1 Picnometria.

La picnometria è la più antica tecnica utilizzabile per ottenere informazioni sulla porosità di un materiale, può essere fatta risalire addirittura ad Archimede (287-212 a.C.)

La frazione volumica dei vuoti può essere determinata da misure del peso specifico del materiale in esame e della sua componente solida, considerata priva di pori:

$$\varepsilon = 1 - \frac{P_{s\text{materiale}}}{P_{s\text{solido}}}.$$

Tradizionalmente il peso specifico del solido veniva ottenuto riducendo in polvere il campione, se questo veniva ritenuto adatto ad annullare la porosità.

Più recentemente l'adozione del picnometro ad elio ha consentito la determinazione precisa dell'effettivo volume delle polveri. L'elio, He, è un gas nobile di peso atomico 4.0026 u, che avendo le molecole estremamente piccole è in grado di entrare in pori della dimensione di circa 1 Å. Operando a temperature ordinarie, lo strumento consente in pochi minuti di determinare il volume di un campione di solido non necessariamente polverizzato. Si utilizza la relazione:

$$V_s = V_* + \frac{V_{12}}{1 - (P_1/P_2)},$$

nella quale  $V_*$  è il volume della cella di misura, accuratamente tarato,  $P_1$  la pressione di riempimento del circuito comprendente la cella di misura che generalmente ha un valore tra 1 e 1.3 bar,  $V_{12}$  è il volume di un'altra cella tarata alla quale è consentito l'accesso del gas nella seconda fase della misura, mentre  $P_2$  è la nuova pressione conseguita dal circuito dopo l'accesso a  $V_{12}$ .

### 1.2.2 Adsorbimento ad azoto, (BET).

L'adsorbimento reversibile del gas azoto ( $N_2$ ) è una delle tecniche più utilizzate e note per la determinazione della superficie specifica (fino a migliaia di  $m^2/g$ ) dei materiali microporosi. La tecnica è basata sulle considerazioni sviluppate da Brunauer, Emmett e Teller [1938] ed è perciò nota con l'acronimo BET.

Iniezioni perfettamente dosate di azoto, su un campione mantenuto alla temperatura di condensazione dell'azoto ( $-195.8^\circ C$ ) consentono la determinazione del numero delle molecole che coprono la superficie con uno strato monomolecolare. L'area trasversale di una molecola di azoto è di  $16.2 \text{ \AA}^2$ .

Misurato  $W_m$  come peso dello strato monomolecolare adsorbito il numero delle molecole sulla superficie è dato dalla relazione:

$$N_m = \frac{W_m \cdot N}{PM},$$

essendo  $N$  il numero di Avogadro e  $PM$  il peso molecolare del gas. L'equazione che regge il fenomeno di adsorbimento è di tipo lineare:

$$\frac{1}{W \left( \frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{c-1}{W_m \cdot c} \cdot \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{W_m \cdot c},$$

essendo  $P/P_0$  la saturazione che nel corso della determinazione viene fatta variare tra 0.05 e 0.35 (tratto lineare della curva di adsorbimento),  $c$  è una costante e  $W$  è la quantità di azoto fissata dalla superficie.

Mentre per la determinazione della superficie specifica è necessario acquisire un breve tratto della curva di adsorbimento, per la determinazione della distribuzione dimensionale dei pori è necessario procedere al completo adsorbimento ed acquisire i dati della successiva fase di desorbimento. Ciò rende la procedura decisamente più dispendiosa in termini di tempo rispetto a quella MIP (intrusione forzata di mercurio).

La distribuzione dimensionale ottenuta dalla BET è complementare rispetto alla MIP in quanto particolarmente adatta per pori con raggi inferiori a quelli praticamente definiti da pressioni di intrusione di mercurio superiori ai 4000 bar, circa 20 Å.

### *1.2.3 Intrusione forzata di mercurio, (MIP).*

Questa tecnica, realizzata da Ritter e Drake nel 1945, è tra le più importanti e largamente utilizzate per la determinazione della porosità e della distribuzione dimensionale dei pori.

Si basa sul fatto che il mercurio è un liquido che “non bagna” quindi non ha spontanea tendenza ad essere assorbito per capillarità sui materiali ordinari. La graduale intrusione di mercurio sul sistema di pori aperti avviene perciò grazie all’applicazione di una pressione esterna inversamente proporzionale ai raggi. L’intrusione segue quindi la nota legge di Washburn dove pressione ( $P$ ) e raggi

( $r$ ) dei pori sono inversamente proporzionali; essendo  $\gamma$  e  $\theta$  rispettivamente la tensione superficiale e l'angolo di contatto del mercurio, la relazione che lega  $r$  e  $P$  è la seguente:

$$r = \frac{-2\gamma(\cos \theta)}{P}.$$

Questa tecnica consente di ottenere non solo la distribuzione dimensionale dei pori, ma anche la superficie specifica. Un primo metodo per la valutazione di questa si basa sull'assunzione che i pori siano di forma cilindrica; un secondo, invece, si fonda su considerazioni termodinamiche: il lavoro fatto da una pressione applicata dall'esterno ( $P$ ) spinge un volume ( $dV$ ) di liquido all'interno dei pori creando un'area  $d$ . La superficie specifica può essere calcolata come:

$$S = \frac{-\int PdV}{\gamma \cos \theta}.$$

, assumendo  $\gamma$  e  $\theta$  costanti.

#### 1.2.4 Analisi di immagine, (IA).

Si tratta di un metodo di indagine che consente, oltre alla porosità, la determinazione di forma, dimensioni e distribuzione dimensionale dei pori, sviluppata piuttosto recentemente (Coletti et al. 2016), che si basa su uno studio ottico di micro o macro sezioni di campioni: può essere quindi definita come una tecnica diretta per la misura della porosità. La porosità viene calcolata a partire da un'immagine BSE binarizzata, calcolando il rapporto tra i pixel che corrispondono ai pori (pore-pixels) rispetto all'intera area di interesse (AOI):

$$PT = NPP/(NPP + NSP),$$

dove NPP è il numero di pore-pixels e NSP è il numero di pixels della fase solida.

E' importante ricordare che, non basandosi sull'immissione di un fluido all'interno del campione, questa tecnica è indipendente dalla geometria dei pori, e quindi immune dagli errori sistematici che caratterizzano le altre metodologie, nonostante presenti comunque delle limitazioni, che verranno approfondite più avanti.

### **1.3 Scopo della tesi.**

L'analisi di immagine, come detto, presenta dei vantaggi rispetto alla tecnica ad oggi più comune per la determinazione della porosità, la MIP. Tuttavia, l'utilizzo di un diverso principio fisico per la misura, introduce nuove e diverse problematiche:

- Quali dimensioni deve avere una sezione per poter essere rappresentativa del campione?
- Quali errori, o incongruenze, è possibile riscontrare durante il raffinamento dell'immagine?
- Come varia la precisione della misura in base all'ingrandimento utilizzato, e in che difficoltà ci si può imbattere, a diverso ingrandimento?
- Come variano i risultati ottenuti sulla stima della porosità e nel descrivere la distribuzione delle dimensioni dei pori al variare dell'area indagata?

Questo studio ha come obiettivo quello di rispondere a queste domande, analizzando due campioni di laterizio, (GP ed R6), a due diversi ingrandimenti, 50x e 500x. Per ogni campione, per entrambi gli ingrandimenti, verranno segmentate immagini via via di dimensioni sempre minori, ottenute dal collage di numerose immagini acquisite in microscopia a scansione elettronica, in modalità di elettroni retrodiffusi (SEM – BSE), mantenendo comunque proporzioni simili.

Verrà descritto, inoltre, passo dopo passo, il processo di segmentazione delle immagini e gli strumenti software utilizzati. Di questi software se ne

investigheranno i limiti, le potenzialità e gli accorgimenti di cui bisognerà tener conto nel momento in cui si effettuerà la segmentazione.

Questa tesi vorrebbe essere quindi una guida all'analisi d'immagine al fine dello studio della porosità (un "walkthrough", per così dire) un'analisi degli errori in cui è possibile incappare, e uno strumento per l'analista, in modo che si possa ottenere il miglior risultato col minor errore possibile.

## 2 Acquisizione ed elaborazione delle immagini.

### 2.1 I campioni GP ed R6.

Come accennato nel capitolo precedente, in questo lavoro di tesi sono stati studiati due campioni in sezione sottile di due tipologie differenti di mattoni, GP ed R6, prodotti dalla SanMarco-Terreal. Le caratteristiche chimico-mineralogiche e fisico-meccaniche di questi campioni sono state descritte in dettaglio in letteratura (Coletti et al. 2016), qui di seguito ed in *Tabella 2.1* sono riassunti gli aspetti principali.

Il campione GP è stato prodotto da un'argilla ricca in carbonato, con un  $\text{CaO} + \text{MgO}$  che raggiunge il 22,51 wt%, ed una temperatura di cottura di 1050°C. A livello mineralogico, è caratterizzato dalla presenza di quarzo, wollastonite, gehlenite, plagioclasio, K-feldspato e diopside. Dal punto di vista della microstruttura, il campione GP presenta una massa di fondo parzialmente fusa, delle strutture a ponte e delle aureole di reazione, costituite dai minerali di nuova formazione come gehlenite e diopside, intorno alle inclusioni carbonatiche a contatto con quarzo, feldspato e matrice pressoché amorfa, formatasi dalla decomposizione dei fillosilicati. Questa struttura presenta una bassa anisotropia e una grande omogeneità tessiturale, oltre che una grande resistenza meccanica, grazie alla formazione di nuove fasi silicatiche e della fase amorfa.

Il campione R6 è stato invece prodotto a partire da un'argilla povera in carbonato, con un  $\text{CaO} + \text{MgO}$  del 8,84 wt%, ad una temperatura di cottura di 600°C. A differenza dell'altro campione, le basse temperature di cottura hanno portato alla persistenza dei minerali delle argille: si osserva infatti un'associazione di fillosilicati (clorite ed illite) e carbonati (calcite e dolomite), con fusione incipiente ed una struttura regolata dalla persistenza dei fillosilicati, responsabili di un basso grado di compattazione e di un'alta anisotropia. Si osserva inoltre che, mentre nel campione GP il feldspato (che costituisce lo smagrante) compare sotto

forma di sanidino (a causa delle alte temperature di cottura), in questo campione persiste sotto forma di ortoclasio.

Si evince quindi che la composizione mineralogica del laterizio è dovuta principalmente dalla composizione mineralogica della materia prima e dalla temperatura di cottura, mentre le proprietà fisico-meccaniche dipendono dalla temperatura di cottura, dalla natura delle fasi mineralogiche e dalla microstruttura.

	Additives (dye)	Firing T (°C)	Brick name	Mineral phases	Micro-structure	Mechanical features	Durability
Carbonate-rich clay	-	1050	GP	Newly formed silicates: diopside, wollastonite, gehlenite, sanidine Amorphous phase	Rather homogeneous structure Bridging Reaction rims	Improved mechanical features	Damage only along edges  Good behaviour
Carbonate-poor clay	-	600	R6	Persistency of phyllosilicates (illite and chlorite) and carbonates (calcite and dolomite) from the clay	Incipient melting  Absence of vitrification in the matrix	Low compactness	Loss of fragments and development of fissures and cracks

*Tabella 2.1: Sommario delle caratteristiche chimico-mineralogiche e fisico-meccaniche dei campioni (Coletti et al.2016).*

## 2.2 Acquisizione al SEM.

### 2.2.1. Il microscopio elettronico a scansione.

Le immagini base sulle quali si sono poi eseguite le operazioni di analisi di immagine in modalità di elettroni retro diffusi (SEM-BSE images) sono state ottenute tramite il Microscopio elettronico a scansione (SEM), rappresentato schematicamente in figura 2.1.

A differenza dei normali microscopi ottici, il microscopio elettronico non sfrutta il visibile come sorgente di radiazioni, ma un fascio di elettroni primari focalizzati che colpiscono il campione. Gli elettroni vengono accelerati da una differenza di potenziale variabile da 0,3 a 30 KV. Il fascio viene fatto scandire, ovvero viene pilotato in sequenza, punto dopo punto, riga dopo riga.

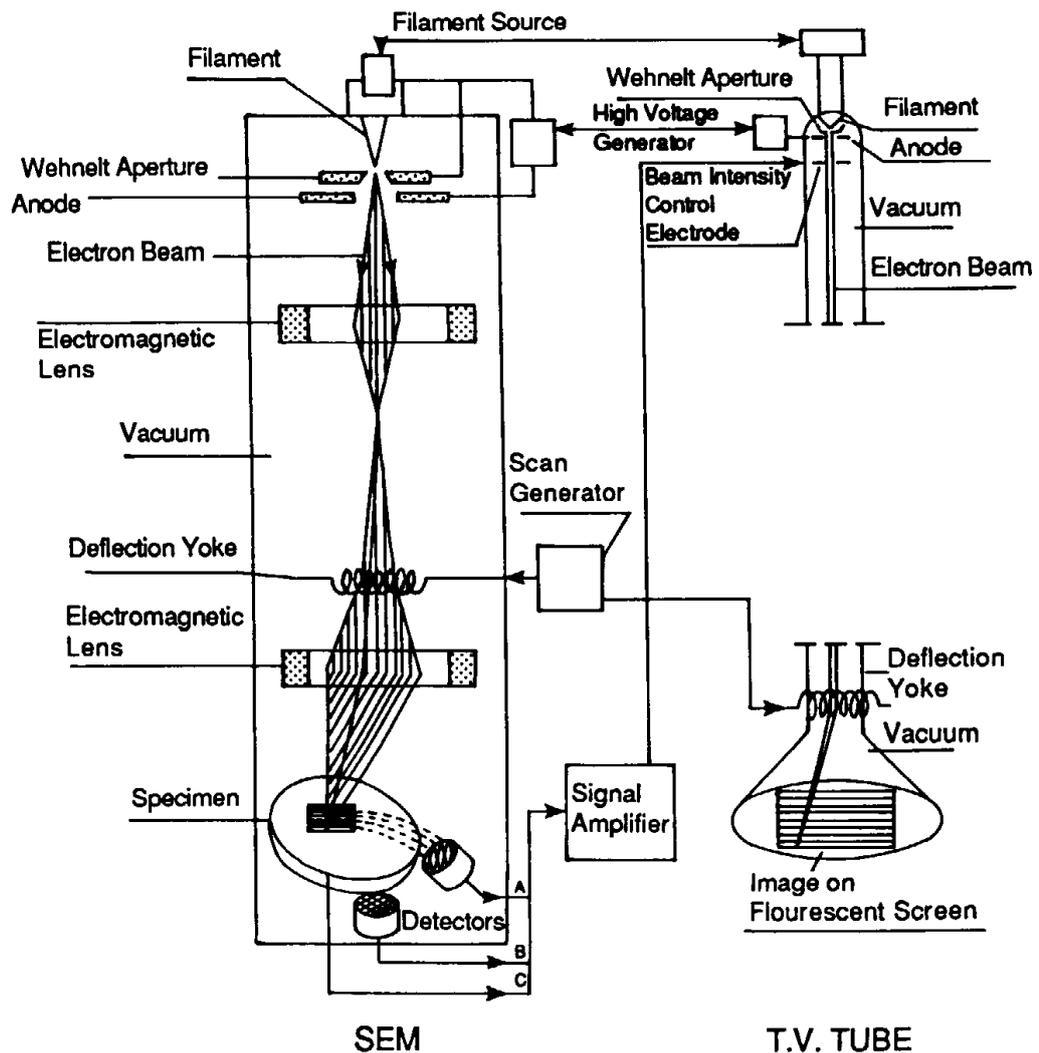


Fig. 2.1: Rappresentazione schematica di un microscopio elettronico a scansione;

Per l'osservazione di un campione, è necessario creare il vuoto all'interno del microscopio ( $P = 10^{-4} / 10^{-5}$  mbar) in modo da ridurre l'interazione tra elettroni e molecole di gas. Quando il fascio primario colpisce il campione, vengono emesse numerose particelle, tra cui gli elettroni retro diffusi (BSE) e gli elettroni secondari. Questi ultimi vengono catturati da un apposito detector, che li converte in impulsi elettrici che vengono inviati ad uno schermo che opera una scansione analogica. La forma del volume di emissione degli elettroni retrodiffusi dipende, a parità di energia degli elettroni incidenti, dal numero atomico medio del

campione. Per questo motivo gli elettroni retrodiffusi sono impiegati soprattutto nell'analisi di materiali compositi dove la diversità di numero atomico viene visualizzata con diverse tonalità di grigio: i campioni e le regioni dei campioni emettono tanto maggiormente elettroni retrodiffusi quanto maggiore è il loro numero atomico medio e perciò appaiono più chiare nelle immagini BSE.

Il risultato è un'immagine in toni di grigio ad elevata risoluzione. Per questo, le immagini SEM-BSE risultano facilmente intelligibili e di facile interpretazione. Gli elettroni retrodiffusi consentono inoltre di ottenere il cosiddetto contrasto di fase, cioè la distribuzione spaziale delle varie fasi presenti nel campione. Tuttavia, la risoluzione spaziale di questo tipo di immagini è inferiore a quella ottenibile dagli elettroni secondari.

Nel caso il campione non sia composto da un materiale conduttore, come in questo caso, esso deve essere precedentemente metallizzato. In caso contrario, si produrrebbero delle correnti elettrostatiche, che disturberebbero la rilevazione degli elettroni secondari. Il metallizzatore è uno strumento che, attraverso un'elevata differenza di potenziale, vaporizza della grafite e la applica omogeneamente sul campione, rendendolo conduttivo.

### 2.2.2 Strategia di acquisizione.

Per questa esperienza di tesi sono state realizzate varie immagini per ogni campione a diversi ingrandimenti, a 50x ed a 500x. Le immagini sono state eseguite in successione, con circa il 20% dell'immagine in sovrapposizione con quelle adiacenti (Fig. 2.2). Nelle immagini a 50X, visti i lunghi tempi utilizzati per la ripresa (parecchie ore), l'intensità della radiazione incidente non è rimasta omogenea. Il risultato è una differenza della luminosità tra le immagini acquisite nel tempo. Si tratta di un errore strumentale, che non può essere risolto a posteriori, e come si vedrà più avanti può anche portare a problemi nella determinazione della porosità.

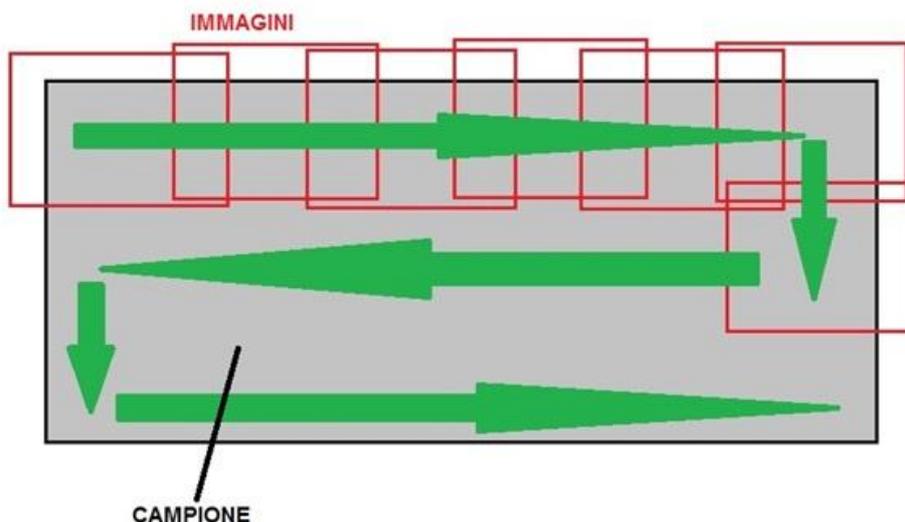


Fig 2.2: Schema della strategia di acquisizione: le immagini sono state riprese secondo strisciate orizzontali da sinistra a destra e poi viceversa.

### 2.3 Merging delle immagini.

Le immagini ottenute sono state poi composte a formare un'unica grande immagine. Per fare ciò è stato usato un programma di image stitch, ovvero un programma in grado di creare panoramiche unendo insieme immagini adiacenti. Esistono numerosi programmi di questo tipo, sia gratuiti che a pagamento, con

diverse funzionalità e dalle diverse difficoltà di utilizzo. Per questo caso si è utilizzato “Microsoft Image Composite Editor (ICE)”, un software gratuito e di facile utilizzo sviluppato da Microsoft.

Il procedimento di stitching è stato molto semplice: è bastato infatti trascinare le immagini che si desiderano comporre (o in alternativa inserire la directory dal menù New Panorama). Nella fase di stitch (Fig. 2.3), il software ha ordinato ed allineato le immagini. Per fare questo il programma si affida alle parti in comune tra due immagini, per questo, in fase di acquisizione, è importante assicurarsi che le immagini siano sufficientemente sovrapposte le une alle altre.

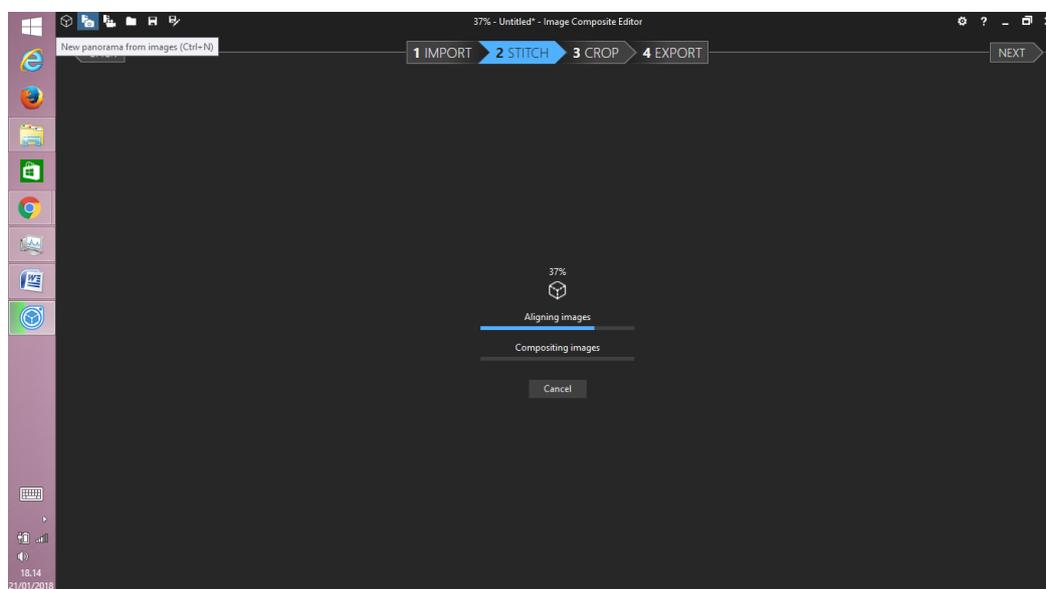


Fig 2.3: schermata del software ICE

Una volta che il programma ha terminato lo stitching, l'operatore potrà applicare delle modifiche, per migliorare la resa dell'immagine finale. Sarà così possibile ruotare l'immagine, regolare l'area di taglio, impostare lo zoom. Inoltre si potrà scegliere tra cinque diverse modalità di stitch (cambiare modalità forzerà una rielaborazione della composizione dell'immagine), oppure regolare il tipo di proiezione. Quando si sarà soddisfatti si potrà esportare l'immagine tramite l'apposita scheda. ICE supporta l'export in tutti i formati più comuni, tra cui anche .tiff, il formato utilizzato per la segmentazione di immagini.

## 2.4 Ritaglio e suddivisione delle immagini.

A questo punto sono state ottenute quattro immagini “panoramiche”:

- GP 50x *panoramica*
- GP 500x *panoramica*
- R6 50x *panoramica*
- R6 500x *panoramica*

Queste immagini devono però essere ritagliate, in modo da eliminare lo spazio vuoto intorno al campione, che ovviamente comprometterebbe la misura. In seguito al fine di soddisfare gli obiettivi della tesi, saranno suddivise in immagini via via più piccole.

Per le operazioni di ritaglio e suddivisione delle immagini (pretrattamento) è stato utilizzato un programma che ha permesso di manipolare ed editare immagini .tif: nello specifico è stato utilizzato il software GIMP 2.

Una volta ritagliata l'immagine panoramica, questa è stata suddivisa una prima volta in due metà uguali, che prendono il nome di 1di2 e 2di2. Successivamente, entrambe queste immagini sono state suddivise in quattro parti di dimensioni uguali (con identica risoluzione). Si sono ottenute quindi otto immagini, con rapporto di risoluzione identico alle immagini 1di2 e 2di2. Verranno chiamate 1di8, 2di8, 3di8, 4di8, 5di8, 6di8, 7di8 e 8di8.

Nuovamente, ognuna di queste immagini è stata divisa in 4 parti, alla stessa maniera di come fatto per 1di2 e 2di2, in modo da ottenere 32 immagini, con uguale risoluzione, e rapporto di risoluzione identico alle precedenti (Fig. 2.4).

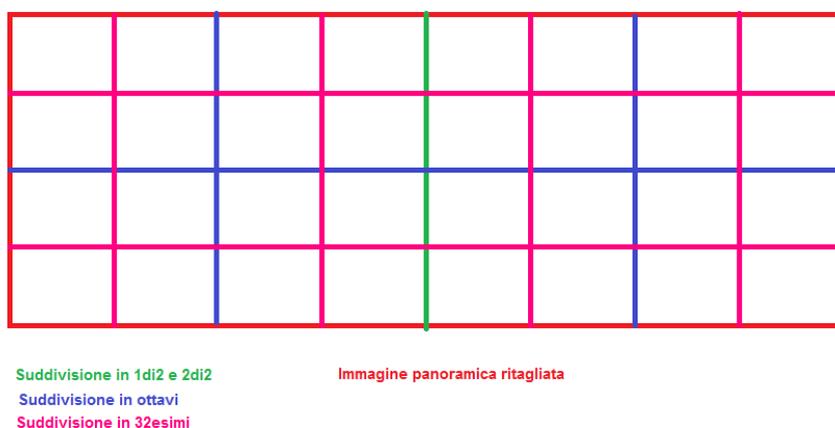
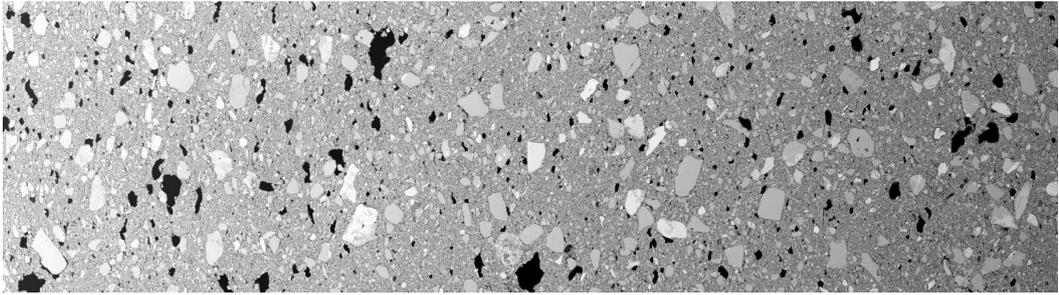


Fig 2.4: Rappresentazione schematica della strategia di suddivisione delle immagini

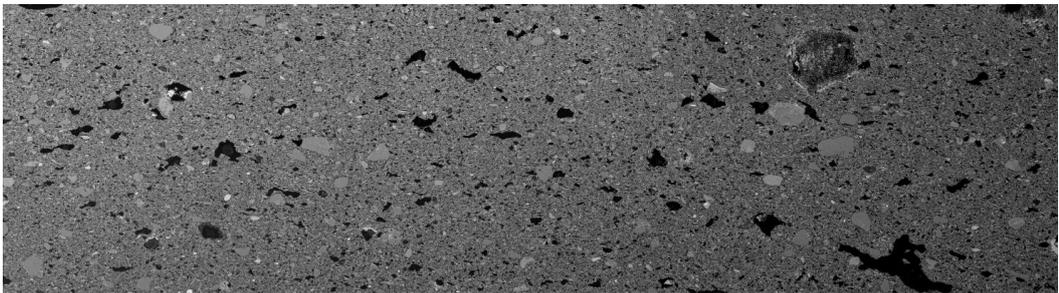
In definitiva, una volta finito con le operazioni di suddivisione, si sono ottenute le seguenti serie di immagini:

- 4 immagini panoramiche tagliate ( GP 50x panoramica, R6 50x panoramica, GP 500x panoramica, R6 500x panoramica)
- 4 serie da 2 immagini ( GP 50x 1di2, GP 50x 2di2, ecc)
- 4 serie da 8 immagini ( GP 50x 1di8, GP 50x 2di8, ecc)
- 4 serie da 32 immagini ( GP 50x 1di32, GP 50x 2di32, ecc)

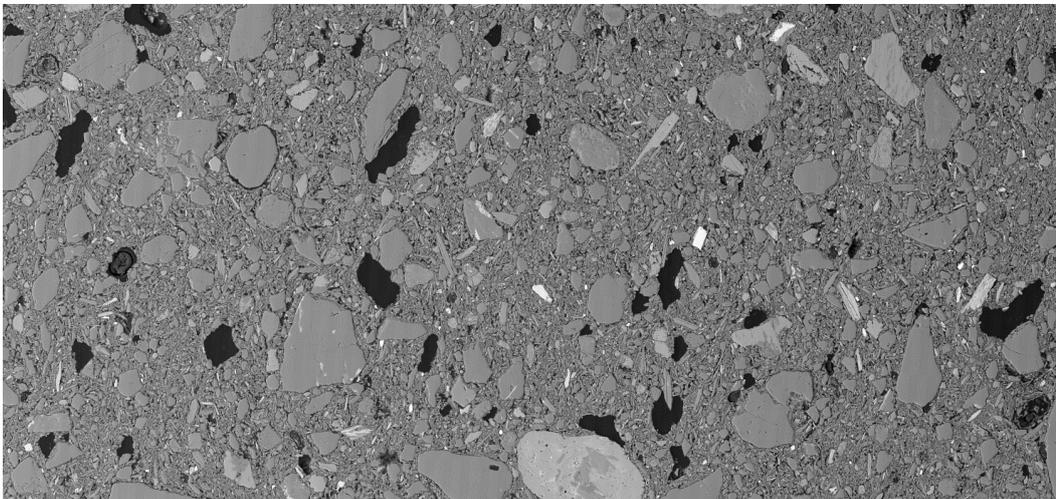
Per ogni campione, tutte le immagini, ad esclusione della panoramica, hanno lo stesso rapporto di risoluzione. Quest'ultimo però non è lo stesso per i diversi campioni, o per immagini dello stesso campione a diverso ingrandimento, dato che avrebbe richiesto un ritaglio *ad hoc* che sarebbe risultato troppo artificioso, ed avrebbe richiesto in alcuni casi di scartare gran parte del campione.



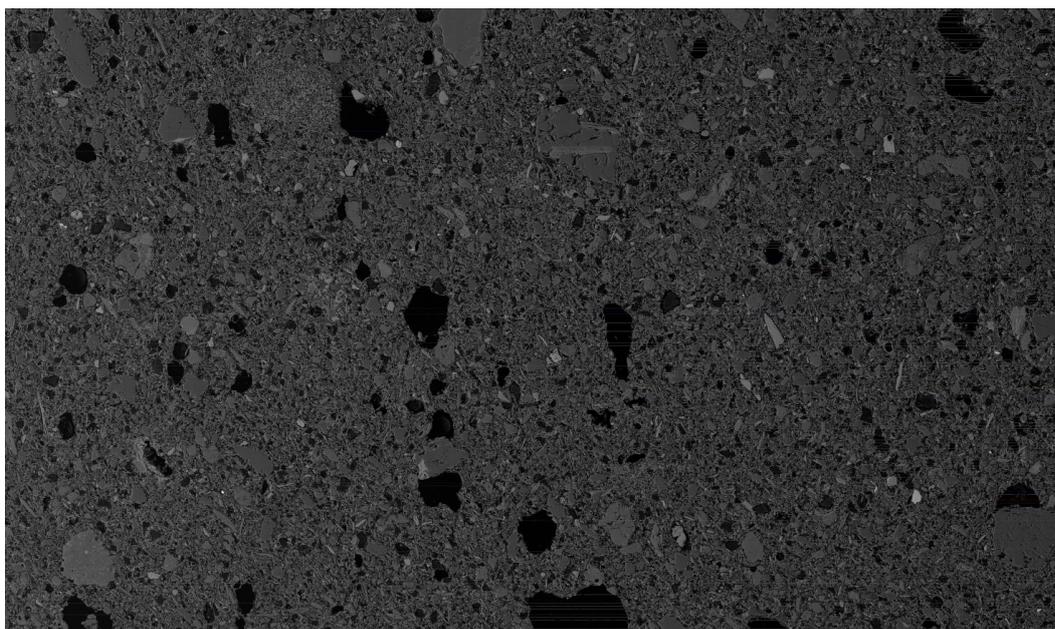
*Fig. 2.5: R6 50X panoramica.*



*Fig 2.6: GP 50X panoramica.*



*Fig 2.7: R6 500X panoramica.*



*Fig 2.8: GP 500X panoramica*

Da una prima occhiata alle immagini panoramiche appena ottenute, si può notare come R6 50X (Fig. 2.5) e GP 50X (Fig. 2.6) presentino un'illuminazione disomogenea. Le problematiche legate a questo fenomeno saranno approfondite nel Capitolo 4.1.2. Nell'immagine GP 500X (Fig. 2.8) si notano delle leggere bande più chiare, in basso al centro dell'immagine. Questo potrebbe essere legato al charging, un fenomeno che si presenta quando il numero di elettroni incidenti è maggiore del numero di elettroni che escono dal campione, con un conseguente accumulo di carica nel punto in cui il fascio di elettroni colpisce il campione. C'è da dire tuttavia che questo fenomeno è molto meno evidente quando si lavora con i BSE. D'altro canto, i tempi di acquisizione molto lunghi, che permettono di ottenere una migliore risoluzione, amplificano anche gli effetti del charging.

In ogni caso è presente in forma non invasiva, e non ha comportato problemi in fase di acquisizione, anzi il semplice aggiustamento di contrasto/luminosità ha permesso di mitigare questo disturbo.

### **3 Segmentazione delle immagini.**

Per segmentazione si intende il processo attraverso cui l'immagine viene rielaborata al fine di ottenere un dato più facilmente analizzabile e quantificabile. Nel caso di un'analisi minero-petrologica, l'obiettivo è la determinazione, qualitativa e quantitativa, delle fasi presenti nel campione (solitamente sotto forma di sezione sottile).

In questo lavoro di tesi la segmentazione è stata rivolta all'estrazione dalle immagini della sola componente rappresentativa dei pori. Per questo sono stati utilizzati due programmi di segmentazione, Multispec ed ImageJ. Si tratta di programmi estremamente validi, utilizzati per l'analisi d'immagine in molti ambiti scientifici, e che restituiscono ottimi risultati se utilizzati in sinergia.

In sintesi, i passaggi da compiere per segmentare un'immagine sono:

- In ImageJ, conversione dell'immagine in 8-bit, regolazione di contrasto e luminosità, riduzione del rumore tramite rimozione degli outliers e applicazione di filtro di mediana.
- In Multispec, rettifica dell'immagine e successivamente individuazione delle regioni di interesse.
- Classificazione dei pixels dell'immagine in base alle regioni di interesse individuate.
- Thresholding dell'immagine, trasformazione in immagine binaria, rimozione degli outliers.
- Quantificazione della porosità.

### **3.1 Analisi in Multispec.**

Multispec è un programma sviluppato alla Purdue University (West Lafayette, Indiana), da David Landgrebe e Larry Biehl, nelle facoltà di Ingegneria Elettronica ed informatica (Electrical and Computer Engineering), ITaP (Information Technology at Purdue) e LARS (Laboratory for Applications of Remote Sensing). E' stato sviluppato come strumento per l'analisi di immagini multi spettrali, iperspettrali e multi banda. E' utilizzato nei più disparati ambiti scientifici, dalla Geomorfologia alla Ricerca Medica. Si tratta di un programma gratuito, facilmente scaricabile dal sito dell'Università di Purdue (<https://engineering.purdue.edu/~biehl/MultiSpec/index.html>).

I punti di forza di questo software sono l'accessibilità e la versatilità. L'obiettivo degli sviluppatori era infatti quello di creare un sistema capace di funzionare sulla maggior parte dei computer e utilizzabile dal maggior numero possibile di operatori, anche neofiti, e non invece riservato solo ai laboratori. Da qui i requisiti di sistema facilmente abbordabili ed un approccio molto "user friendly" delle funzioni, che risultano piuttosto semplici sia da apprendere che da utilizzare, senza dover essere necessariamente degli esperti informatici. Inoltre, il programma permette un facile import dei dati, in numerosi formati, ed un export sia in forma di mappa tematica che di tabella numerica. Il programma è accompagnato da un manuale dettagliato su tutti i comandi e funzioni e da una serie di tutorial ed esercizi didattici (tutto scaricabile in formato .pdf).

#### *3.1.1 Segmentazione Supervisionata.*

In questo capitolo si illustrano i passaggi attraverso cui sono state segmentate tutte le immagini precedentemente ottenute, portando, a titolo di esempio, l'immagine GP 50x 3di8. Per informazioni dettagliate su tutti i comandi, la loro funzione e modo di utilizzo, si raccomanda la consultazione del manuale.

Per prima cosa, è necessario preraffinare le immagini in ImageJ, in modo da poter ottenere un miglior risultato in Multispec. Il primo passo è la trasformazione del formato da RGB a 8-bit, in modo che la scala di toni di grigio possa essere suddivisa in 256 canali. la regolazione di contrasto e luminosità, seguito dalla riduzione del rumore e dall'applicazione di filtri. In particolare, si è ricorsi alla rimozione degli outliers con un threshold limit di 2 pixel, ed all'applicazione di un filtro di mediana con un threshold limit sempre di 2 pixels. Questo comporta che tutti i pori con dimensioni inferiori non saranno rappresentati.

Una volta aperto Multispec, per prima cosa bisogna rettificare l'immagine (Fig. 3.1).

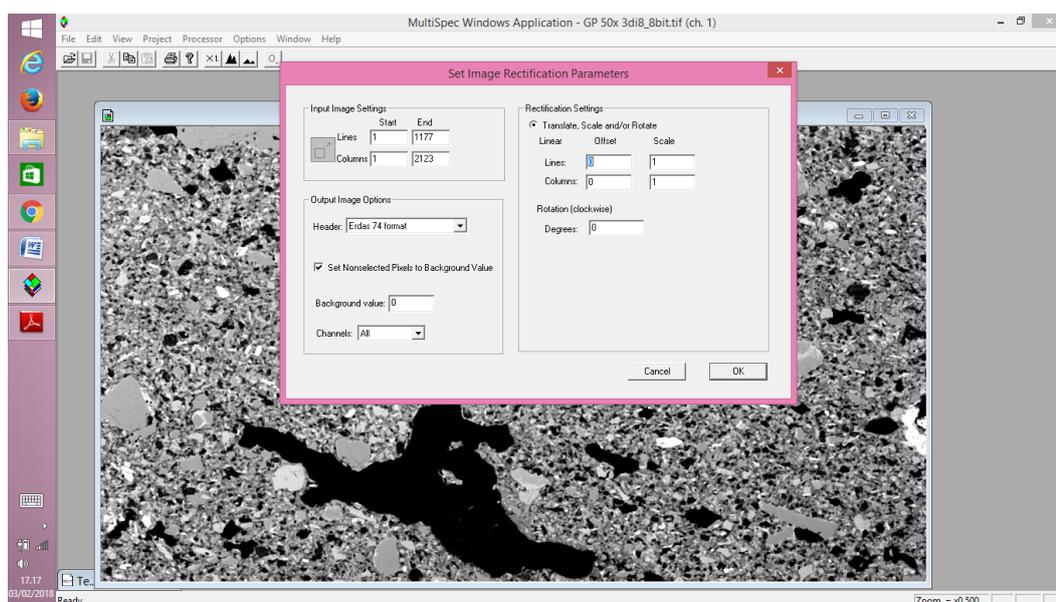


Fig. 3.1: processo di Rectify in Multispec dell'immagine.

Questo comando serve per correggere e modificare la geometria dell'immagine di partenza. Nel caso in questione permette di correggere gli eventuali errori di rappresentazione.

A questo punto si può cominciare con la selezione delle regioni di interesse (ROI) per due classi, pori ed "altro"(Fig. 3.2): in quest'ultima categoria verranno assegnati tutti i clasti e la matrice, in poche parole tutti i costituenti del volume solido del campione.

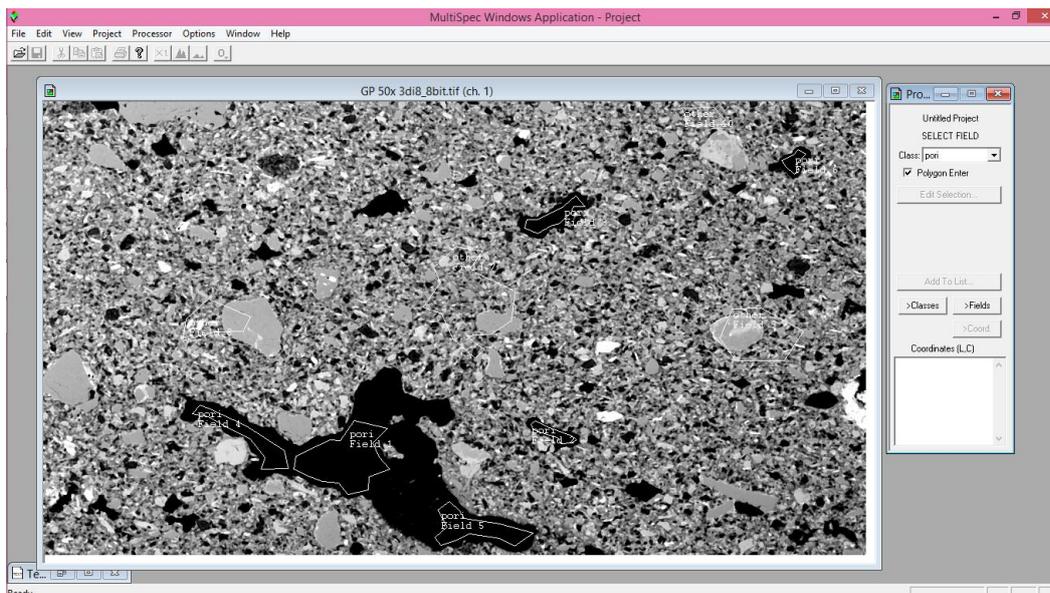


Fig 3.2: Selezione delle regioni di interesse nell'immagine GP 50X 3di8.

Una volta acquisite le regioni di interesse, che devono essere il più rappresentative possibile, è possibile classificarle secondo un determinato algoritmo: in questo studio è stato utilizzato il “Minimum Euclidean Distance”, la distanza euclidea (Fig. 3.3). La classificazione consiste nell’assegnazione di ciascun pixel a una delle classi a priori definite sulla base delle regioni di interesse.

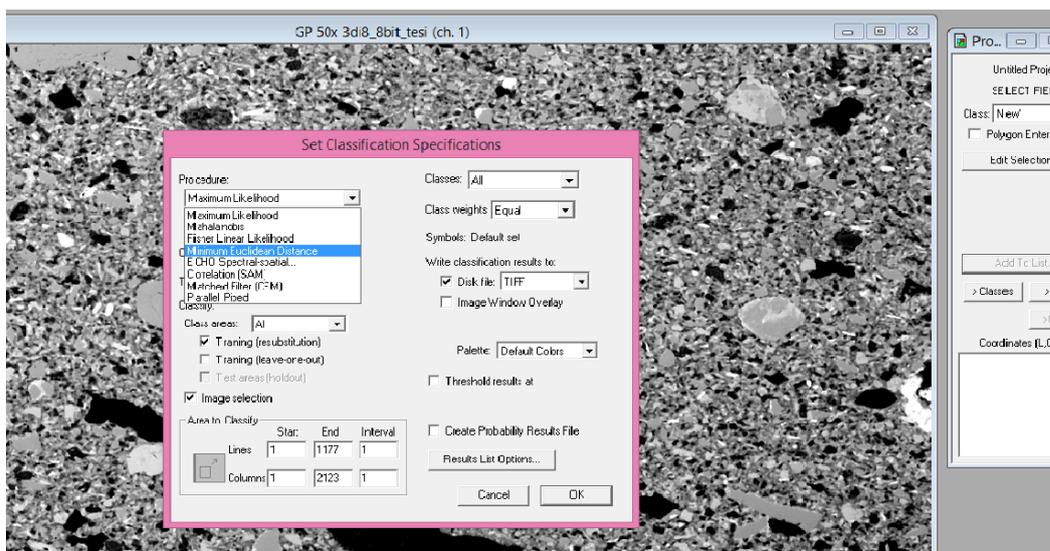
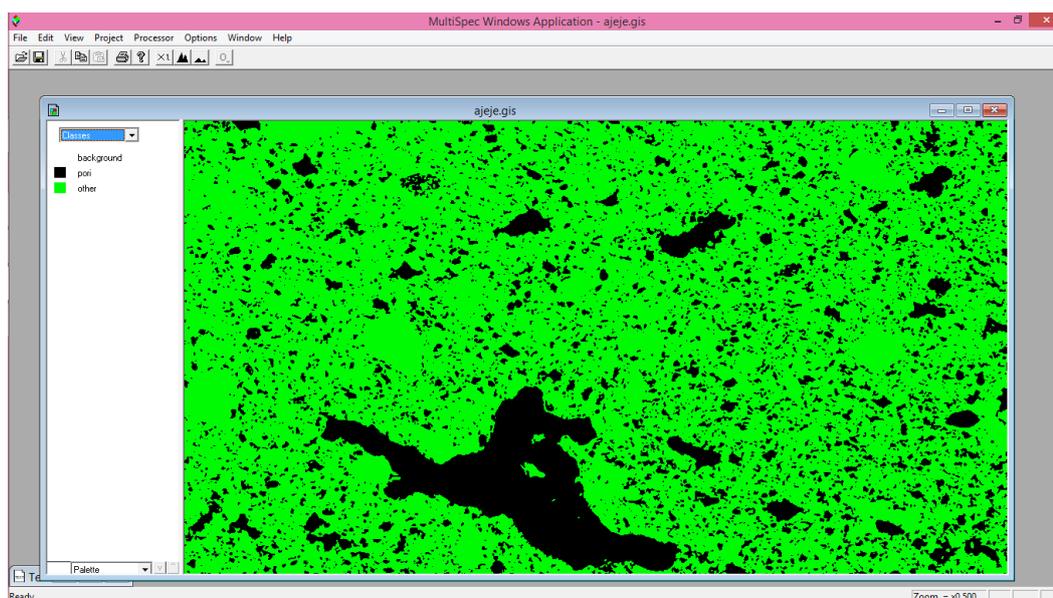
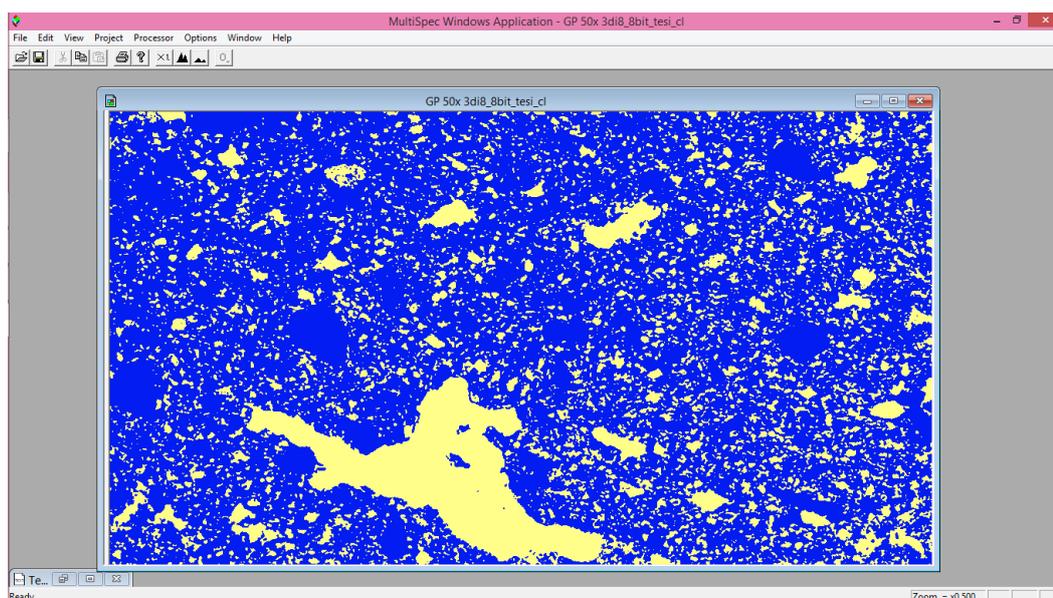


Fig. 3.3: Classificazione delle regioni di interesse secondo l'algoritmo della distanza euclidea.

Nella stessa finestra è possibile decidere il formato di esportazione dei risultati della classificazione. Il formato ERDAS.GIS genera un'immagine apribile con Multispec con la legenda (Fig. 3.4). Salvando invece come .tif, genererà l'immagine in questo formato, che sarà pronta per l'elaborazione in Multispec (Fig. 3.5).



*Fig. 3.4: immagine GP 50x 3di8 salvata come ERDAS.GIS.*



*Fig 3.5: immagine GP 50x 3di8 salvata come TIFF.*

## 3.2 Analisi in ImageJ.

ImageJ è un programma di elaborazione digitale delle immagini, sviluppato da Wayne Rasband, del National Institute of Mental Health, Bethesda, Maryland. Si basa sul linguaggio di programmazione Sun-Java, che conferisce una grande versatilità: ImageJ infatti è stato progettato con un'architettura aperta che permette un'espansibilità delle funzioni attraverso plugin aggiuntivi. Tramite l'editor ImageJ's built ed il Java compiler si possono sviluppare infatti plugins personalizzati per acquisizione, analisi e processamento dei dati. E' stato rilasciato in pubblico dominio, ed è gratuitamente scaricabile dal sito governativo (<https://imagej.nih.gov/ij/index.html>), in cui è presente una documentazione esaustiva sulle funzionalità, guide all'uso ed esercizi guidati per apprenderne l'utilizzo.

Il programma permette di aprire, modificare, analizzare e processare immagini in 8, 16 e 32 bit, ed è in grado di leggere numerosi formati (tra cui il formato TIFF). Supporta inoltre le immagini "stacks", serie di immagini impilate di una sezione 3D memorizzate come un unico file. Tra le varie funzioni disponibili esiste quella di poter calcolare l'area ed il valore dei pixel nelle aree di interesse, misurando anche distanze ed angoli. Permette inoltre di operare elaborazioni più generiche, come regolazione del contrasto e della luminosità, smoothing e sharpening, edge detection ed applicazione di filtri.

E' bene notare che l'intero processo di segmentazione sarebbe possibile con il solo ausilio di ImageJ, tuttavia il risultato può non sempre essere accettabile. Più avanti in questo capitolo sarà spiegato il perché dell'utilizzo congiunto di Multispec ed ImageJ, e non invece di solo quest'ultimo.

### 3.2.1 Elaborazione in ImageJ delle immagini segmentate in Multispec.

In questo capitolo si illustra il metodo attraverso cui si può quantificare la porosità delle immagini ottenute con Multispec.

Il primo passo è operare il thresholding dell'immagine (Fig. 3.6): come intuibile dal nome, questo comando serve per definire le categorie di pixel da prendere in considerazione per l'analisi. Poichè in Multispec tutti i canali sono stati raggruppati in due insiemi, “pori” ed “altro”, basterà includere solamente il primo canale, quello che rappresenta la porosità. Per limitare l'intervallo di threshold è sufficiente spostare le due barre di scorrimento nei punti in cui si vogliono fissare i limiti, come mostrato in figura 3.6.

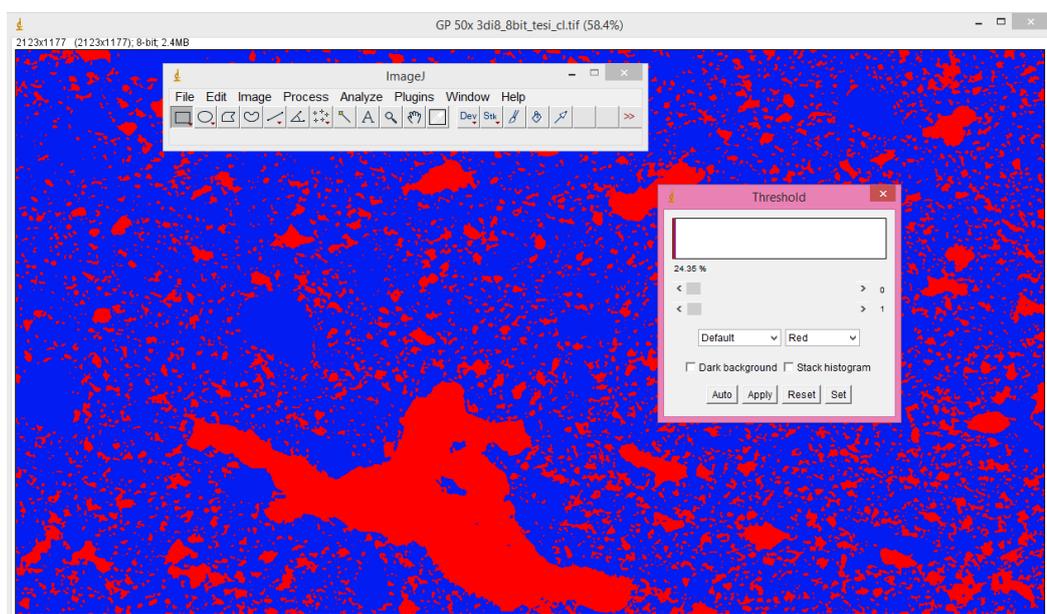


Fig 3.6: operazione di thresholding; includendo entrambi i canali tutta l'immagine verrebbe evidenziata di rosso, includendo solo il primo verrà evidenziata la porosità. Delimitando solo il secondo canale verranno evidenziate tutte le fasi “non vuote”, cioè la parte solida del campione (matrice + inclusi).

Una volta confermato il threshold l'immagine mostrerà in nero le aree selezionate, ovvero la porosità, mentre mostrerà in bianco tutto il resto. Le ultime operazioni necessarie ora sono:

- Rendere l'immagine binaria, attraverso il comando “Make Binary”.
- Rimozione degli outliers con threshold limit sempre di 2 pixels.

- Impostazione della scala: i valori sono rispettivamente 0.54 pixels/micron per le immagini a 50X e 5.5 pixels/micron per le immagini a 500X.

Per impostare la scala, utilizzare il comando Set Scale (Fig 7). Si aprirà una finestra in cui si chiederà di inserire:

- Una lunghezza nota, sarà quindi necessaria almeno un'immagine che comprenda una scala.
- Una lunghezza misurata corrispondente alla lunghezza nota. Per ottenerla basta utilizzare lo strumento Straight, il quinto da sinistra nella barra degli strumenti, e misurare la lunghezza in pixel della scala.
- Il pixel aspect ratio, cioè la forma dei pixel. Poiché di norma i pixel hanno forma quadrata, è sufficiente verificare che sia inserito il valore di default 1.0.
- L'unità di misura della scala, che dovrà essere la stessa della lunghezza nota. In tutte le immagini utilizzate in questo studio la scala è espressa in micron.

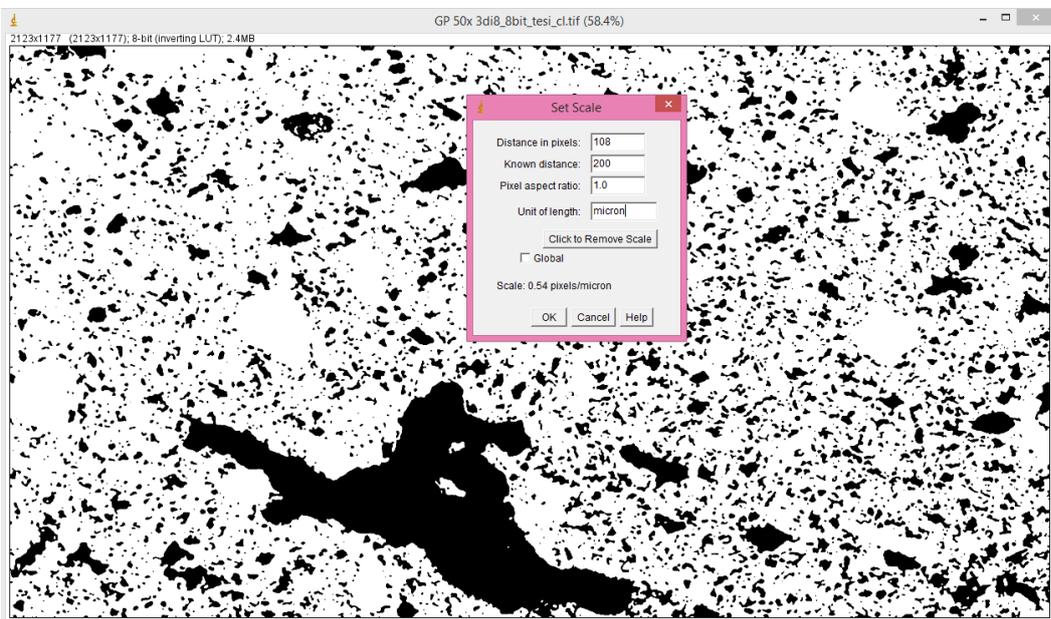
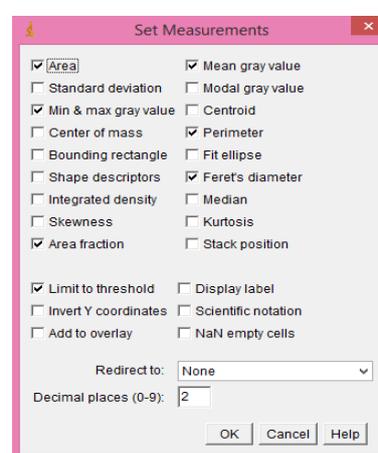


Fig 3.7: la finestra per l'impostazione della scala

I valori della scala sono rispettivamente 0.54 pixels/micron per le immagini a 50X e 5.5 pixels/micron per le immagini a 500X. Selezionando la voce Global, il programma manterrà fissa la scala corrente anche nel caso l'immagine venga chiusa o vengano aperte nuove immagini. Tuttavia, chiudere ImageJ riporterà i valori a quelli di default. Le serie di immagini a identico ingrandimento avranno tutte la stessa scala, quindi, per impostare la scala di nuove immagini, basterà segnarsi il rapporto pixels/lunghezza ed inserirlo nella voce "Distance in pixels", con "Known distance" settato ad 1.00.

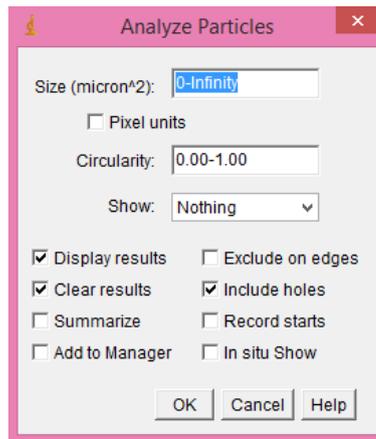
Con la scala impostata, per ogni immagine sono state effettuate due misurazioni:

- i) La prima fornirà l'area totale dei pori, la porosità espressa in punti percentuali ed altri dati che riguardano l'immagine nel suo insieme. Premendo Analyze → Measure, si aprirà su una nuova finestra di ImageJ un foglio di testo chiamato "Results" con una serie di dati che riguardano tutta l'area evidenziata dell'immagine (Fig. 3.11). Sempre sotto Analyze, alla voce Set Measurements (Fig. 3.8), sarà possibile selezionare quali dati raccogliere tra una vasta scelta. E' possibile salvare i file Results, è bene tuttavia rinominarli in modo da poterli distinguere l'uno dall'altro, e soprattutto poterli associare all'immagine corrispondente.



*Fig. 3.8: Finestra di scelta dei parametri da includere nell'analisi*

ii) La seconda misurazione fornirà dati molto più dettagliati sulla dimensione, forma, etc. di ciascuna particella presente nell'immagine binaria, cioè per ciascun poro. Con il comando Analyze → Analyze Particles si aprirà una finestra in cui sarà possibile selezionare alcune preferenze (Fig. 3.9); “Exclude on edges” escluderà tutte le aree (in questo caso tutti i pori) a contatto con i bordi dell'immagine, e quindi non dovrà essere selezionata, dato che falserebbe il risultato. “Include holes” conterà come aree evidenziate anche eventuali aree completamente circondate da una zona evidenziata (per esempio, irregolarità della superficie del poro che in sezione compaiono come zone bianche verranno comunque contate come facenti parte del poro), e deve essere selezionata, dato che questo tipo di irregolarità è dovuto all'aver sezionato un corpo tridimensionale irregolare.



*Fig. 3.9: Finestra di setting per l'analisi delle particelle*

Dato l'Ok, il programma genererà un file di testo, chiamato anche qui “Results” in cui saranno elencati tutti i pori con le rispettive caratteristiche (Fig. 3.12), come area, Feret, minimo di Feret, angolo di Feret, perimetro e valore (che sarà sempre 255, dato che tutte le aree sono evidenziate di nero: non è quindi un dato importante). Selezionando la voce “Summarize” prima di dare l'Ok, il programma genererà un altro file di testo, di nome “Summary”, in cui ci saranno i risultati medi dei dati di tutti i pori (il risultato sarà quindi simile al file Results del primo caso). Il file Results deve essere necessariamente salvato e rinominato (per il caso dell'immagine usata ad esempio, GP 50x/Results 3di8), in quanto questo

file dovrà poi essere aperto come tabella in Excel, per poter calcolare la distribuzione dimensionale dei pori.

The screenshot shows a window titled 'Results' with a menu bar containing 'File', 'Edit', 'Font', and 'Results'. Below the menu bar is a table with the following data:

	Area	Mean	Min	Max	Perim.	Feret
1	8569173.53	58.24	0	255	6600	2427.44

Fig 3.11: File Results della prima misurazione

The screenshot shows a window titled 'Results' with a menu bar containing 'File', 'Edit', 'Font', and 'Results'. Below the menu bar is a table with the following data:

	Area	Mean	Min	Max	Perim.	Feret
4268	34.29	255.00	255	255	24.21	11.26
4269	17.15	255.00	255	255	14.18	6.68
4270	3.43	255.00	255	255	5.24	2.62
4271	3.43	255.00	255	255	5.24	2.62
4272	10.29	255.00	255	255	11.56	5.86
4273	6.86	255.00	255	255	7.86	4.14

Fig 3.12: File Results dell' Analyze Particles

Questo processo è stato fatto per tutte le immagini di tutte le serie, in modo da avere, per ogni immagine, una tabella che mostri i dati di ogni singolo poro, e la porosità percentuale dell'immagine (ottenibile dalla prima misurazione).

### 3.3 Segmentazione in Multispec VS. Segmentazione in ImageJ.

Tutto il processo di segmentazione potrebbe essere tranquillamente eseguito utilizzando esclusivamente ImageJ attraverso un metodo di segmentazione manuale. Verrebbe quindi da chiedersi perché utilizzare un diverso programma che, benché semplice da utilizzare, richieda comunque del tempo per essere padroneggiato. Per rispondere a questo quesito è necessario approfondire come si svolge la segmentazione in ImageJ.

Aperta l'immagine e convertitala in 8-bit, la prima cosa da fare è regolare contrasto e luminosità: Image → Adjust → Brightness/Contrast

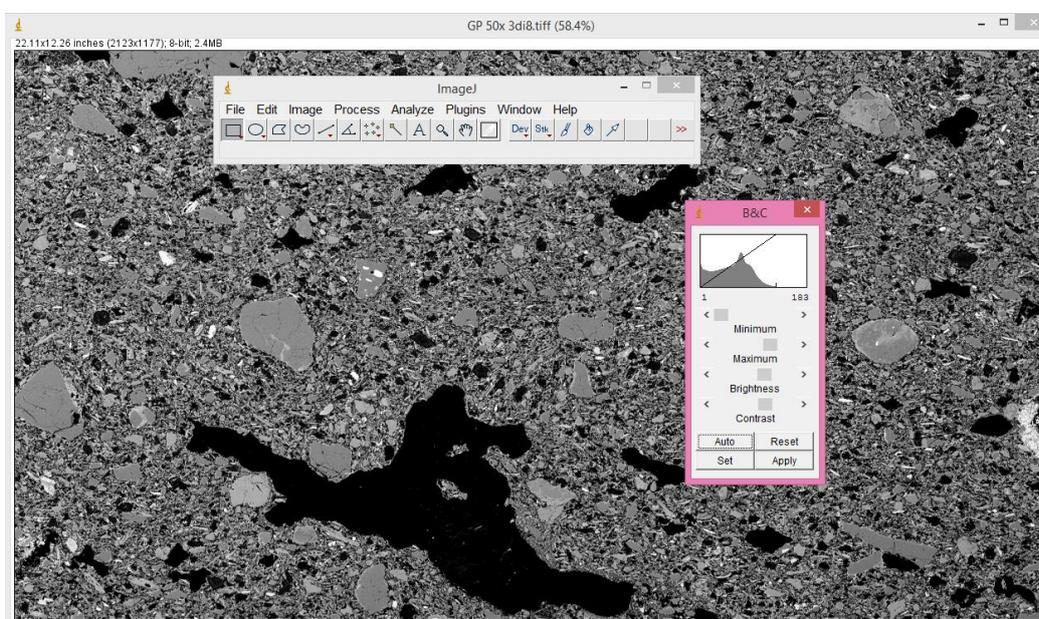


Fig. 3.13: Regolazione del contrasto/luminosità dell'immagine in ImageJ.

Tramite il tasto Auto il programma cercherà automaticamente la miglior soluzione: è sempre consigliabile provare una regolazione automatica, per poi eventualmente correggere manualmente. Questo passaggio è molto importante dato che da un buon settaggio di contrasto e luminosità dipenderà la precisione della segmentazione. Quando si è soddisfatti, premere Set, si aprirà una finestra che mostra il range di canali visualizzati nell'immagine: dare l'Ok ed applicare il tutto cliccando Apply.

Il passo successivo è la riduzione del rumore attraverso la rimozione degli outliers e l'applicazione di un filtro di mediana. A questo punto, similmente a quanto fatto in precedenza, si procede con il Thresholding, che sarà però molto diverso rispetto a quello fatto su immagini precedentemente trattate con Multispec (Fig. 3.14). Nella finestra di threshold infatti saranno presenti tutti i 256 canali che compongono qualsiasi immagine ad 8-bit, plottati secondo un diagramma di distribuzione. Spetterà all'operatore quindi delimitare i limiti tra le varie fasi o, in questo caso, il limite tra pori e matrice/cristalli + inclusi, attraverso una segmentazione manuale.

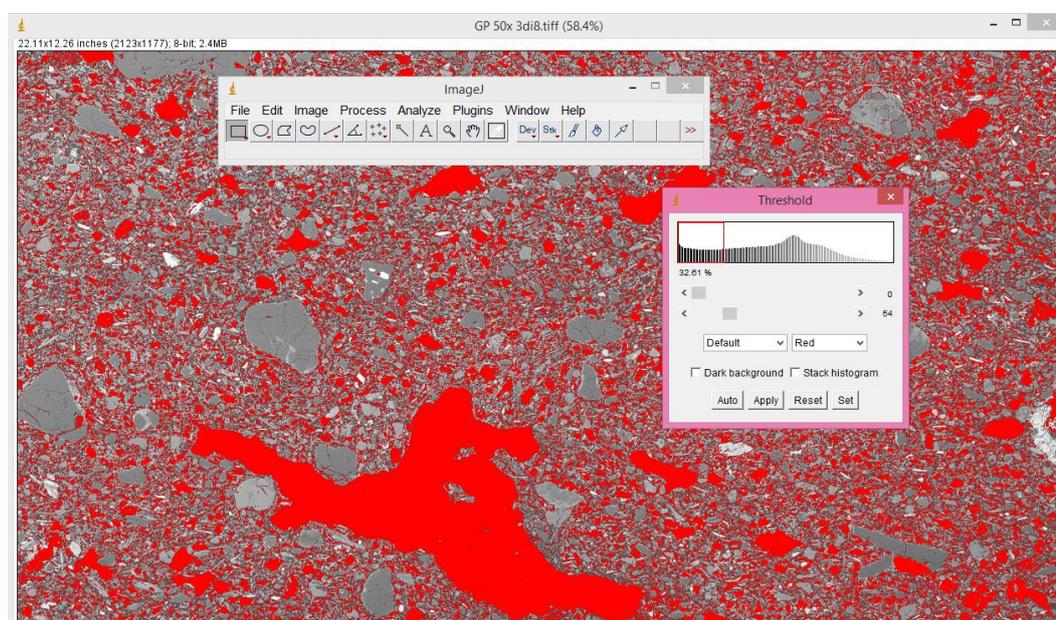


Fig. 3.14: Operazione di threshold manuale in ImageJ di un'immagine che non è stata segmentata in Multispec.

E' facile intuire come questo sistema sia suscettibile di errori: una cattiva regolazione di contrasto/luminosità, od un threshold impreciso possono far variare il risultato anche di parecchi punti percentuali, soprattutto in campioni con elevata porosità. Questo ovviamente non significa che Multispec sia immune da queste problematiche, dopotutto anche in quel caso i campi di interesse (ROI) vengono selezionati manualmente, tuttavia la componente di imprecisione dovuta all'errore umano è notevolmente minore che nel caso di ImageJ, visto che la classificazione di ciascun pixel si basa su un approccio statistico.

In definitiva, ImageJ possiede sicuramente delle caratteristiche più versatili rispetto a Multispec, dato che la possibilità della personalizzazione dei plugins permette di risolvere potenzialmente qualunque eventuale problema di analisi. D'altro canto, si affida quasi totalmente alle capacità dell'operatore, dando quindi enorme importanza alla variabile dell'errore umano. Basti pensare che un calcolo della porosità compiuto sulla stessa immagine da due operatori diversi, può portare a risultati differenti anche di qualche punto percentuale, un errore sistematico ed inquantificabile assolutamente da non sottovalutare. Quindi, a meno che non sia necessaria la creazione di un plugin personalizzato per segmentare un'immagine di una sezione sottile, è preferibile utilizzare sia Multispec che ImageJ, in modo da minimizzare il più possibile l'errore umano.

## 4 Discussione dei risultati dell'analisi delle immagini.

### 4.1 I dati raccolti ed il loro significato.

#### 4.1.1 Tabelle dei dati raccolti.

In seguito alla segmentazione di tutte le immagini di tutti i campioni, i risultati sono stati riassunti in 4 tabelle (vedi Tab 4.1, Tab 4.2, Tab 4.3, Tab 4.4). Ogni tabella si riferisce ad un campione, e per ogni immagine sono mostrati 5 parametri:

- **Porosità**: in questa colonna è mostrata la porosità media assoluta (ovvero considerando sia i pori aperti che quelli chiusi) in punti percentuale dell'immagine.
- **Norma**: in questa colonna viene mostrata la normalizzazione della porosità dell'immagine rispetto alla porosità dell'immagine panoramica. I valori sono stati ottenuti tramite la formula:

$$norma = - \frac{(porosità\ panoramica - porosità\ immagine)}{porosità\ panoramica}$$

Questo valore rappresenta pertanto la differenza, normalizzata a 1, tra la porosità dell'immagine in questione rispetto all'immagine panoramica, che compare in fondo alla tabella con il nome "TOTALE". Moltiplicando per 100 questo valore, si ottiene la medesima stima della differenza in punti percentuale. Il segno – ad inizio formula è stato messo in modo da rendere più immediata la comprensione di questo dato. Valori di norma negativi infatti indicheranno porosità media minore di quella della panoramica, mentre valori positivi indicheranno porosità media maggiore.

- **Area**: questo termine indica l'area del poro più grande presente nell'immagine, espresso in  $\mu m^2$ .
- **MinFerret**: qui compare il minimo di Feret del poro più grande, espresso in  $\mu m$ . Il diametro di Feret ( $d_F$ ) è definito come la distanza tra le due parallele

tangenti al perimetro dell'area proiettata dalla particella. Dal momento che per una singola particella possono essere determinati idealmente infiniti valori di  $d_F$  si utilizza un valore medio. Il minimo di Feret è quindi la minore distanza tra le tangenti tra tutte le orientazioni possibili. Altri valori di Feret significativi sono il massimo di Feret e l'angolo di Feret, ovvero l'angolo sotteso tra la linea del min. di Feret e la linea del max. di Feret. Il rapporto tra min. e max. di Feret dà l'Aspect Ratio (AR), cioè una stima della sfericità del poro (o del grano), che sarà prossimo alla sfericità quando  $AR \rightarrow 1$ . Il minimo di Feret è un dato molto importante, perché permette la determinazione delle curve granulometriche e la descrizione della geometria del poro.

- **A. imm**: Area dell'immagine espressa in  $\mu\text{m}^2$ .

	R6	norma	area	minFerret	A. imm
1di2	5.74	-0.08599	84852.54	244.32	36681749
2di2	6.99	0.113057	199694.8	449.96	
1di8	4.33	-0.31051	25514.4	146.61	18344183
2di8	7.71	0.227707	75174.9	241.82	
3di8	5.92	-0.05732	75082.3	201.85	
4di8	5.87	-0.06529	36004.8	184.62	
5di8	5.98	-0.04777	34581.62	136.72	
6di8	7.22	0.149682	196104.3	425.71	
7di8	8.32	0.324841	117287.4	330.6	
8di8	5.9	-0.06051	82650.89	246.3	
1di32	3.89	-0.38057	6553.5	83.57	2293149
2di32	4.14	-0.34076	11536.35	101.85	
3di32	4.77	-0.24045	10685.87	86.67	
4di32	4.9	-0.21975	25123.46	145.73	
5di32	7.95	0.265924	40449.25	237.58	
6di32	6.27	-0.00159	12942.39	120.37	
7di32	5.72	-0.08917	20469.82	110.12	
8di32	12.6	1.006369	75641.29	243.36	
9di32	5.12	-0.18471	7726.34	82.54	
10di32	4.61	-0.26592	7853.22	71.42	
11di32	9.58	0.525478	75250.34	201.85	
12di32	5.31	-0.15446	19355.28	120.39	
13di32	6.37	0.014331	36454.05	185.19	
14di32	6.67	0.062102	9787.38	98.95	
15di32	4.37	-0.30414	20435.53	127.11	
16di32	5.67	-0.09713	7451.99	79.56	
17di32	6.8	0.082803	29334.71	183.2	
18di32	4.24	-0.32484	21807.27	109.23	
19di32	8.25	0.313694	34626.2	136.72	
20di32	5.56	-0.11465	26412.89	120.68	
21di32	12.48	0.987261	190130.3	437.05	
22di32	3.97	-0.36783	14530.18	122.94	
23di32	6.33	0.007962	25216.05	129.63	
24di32	4.06	-0.3535	13871.74	108.52	
25di32	4.01	-0.36146	20099.45	109.26	
26di32	11.93	0.899682	117506.9	330.6	
27di32	9.83	0.565287	90785.32	327.78	
28di32	6.75	0.074841	37328.53	196.3	
29di32	7.96	0.267516	52880.66	234.19	
30di32	3.62	-0.42357	6978.74	76.69	
31di32	4.49	-0.28503	11423.18	82.21	
32di32	6.89	0.097134	82294.24	246.3	
Panoramica	6.28	0	193511.7	423.97	73271795

Tab 4.1: Risultati della segmentazione delle immagini del campione K0 con ingrandimento 50X.

	GP	norma	area	minFerret	A. imm
1di2	13.61	-0.1122	75133.74	306.78	34276687
2di2	18.06	0.178082	546217.4	764.39	
1di8	19.07	0.243966	105109.7	351.71	8569172
2di8	12.59	-0.17873	47753.77	211.41	
3di8	21.68	0.41422	529681.1	759.48	
4di8	15.04	-0.01892	95075.45	365.62	
5di8	11.91	-0.22309	65788.75	219.71	
6di8	11.72	-0.23549	56735.25	295.24	
7di8	14.47	-0.0561	32170.78	161.09	
8di8	12.79	-0.16569	67873.8	268.81	
1di32	23.32	0.5212	171899.9	465.34	2141487
2di32	17.6	0.148076	51550.07	182.6	
3di32	17.04	0.111546	35445.82	163.03	
4di32	17.43	0.136986	28412.21	177.78	
5di32	10.18	-0.33594	11820.99	73.87	
6di32	14.46	-0.05675	23497.94	146.93	
7di32	11.47	-0.25179	31488.34	188.09	
8di32	14.56	-0.05023	47575.45	211.41	
9di32	16.39	0.069145	21961.59	169.94	
10di32	16.41	0.07045	43175.58	204.11	
11di32	35.89	1.341161	474101.5	763.34	
12di32	22.61	0.474886	63323.05	249.37	
13di32	16.82	0.097195	44643.35	238.89	
14di32	15.58	0.016308	39173.53	159.26	
15di32	15.12	-0.0137	15126.89	132.21	
16di32	16.46	0.073712	51241.43	231.48	
17di32	9.89	-0.35486	7561.73	72.54	
18di32	14.04	-0.08415	49259.26	171.55	
19di32	10.61	-0.30789	16159.12	107.75	
20di32	14.65	-0.04436	51934.16	310.37	
21di32	11.93	-0.22179	40435.53	87.04	
22di32	10.4	-0.32159	15305.21	83.66	
23di32	14.88	-0.02935	45898.49	191.84	
24di32	13.36	-0.12851	56628.94	293.89	
25di32	16	0.043705	35037.72	175.25	
26di32	13.45	-0.12264	20723.59	126.42	
27di32	15.72	0.02544	21642.66	183.33	
28di32	17.4	0.135029	25264.06	185.14	
29di32	15.02	-0.02022	15034.29	136.89	
30di32	14.77	-0.03653	47383.4	189.33	
31di32	16.88	0.101109	22335.39	141.76	
32di32	17.6	0.148076	70205.76	277.71	
Panoramica	15.33	0	560130.3	766.09	68553418

Tab 4.2: Risultati della segmentazione delle immagini del campione GP con ingrandimento 50X.

	R6 500X	norma	area	minFeret	A. imm
1di2	17.38	-0.0153	19085.32	101	3201707
2di2	18	0.01983	23284.6	155.23	
1di8	16.93	-0.04079	15923.11	104.67	798836
2di8	17	-0.03683	18919.24	100.24	
3di8	15.1	-0.14448	2301.85	39.27	
4di8	15.97	-0.09518	3474.58	64.51	
5di8	17.47	-0.0102	11987.5	119.07	
6di8	15.82	-0.10368	17452.33	121.64	
7di8	18.97	0.074788	11711.17	108.92	
8di8	18.33	0.038527	22911.7	154.92	
1di32	19.64	0.112748	4780.23	67.45	200166
2di32	16.83	-0.04646	10091.37	100.21	
3di32	19.68	0.115014	12185.32	102.98	
4di32	11.39	-0.35467	1463.74	45.54	
5di32	17.07	-0.03286	3225.59	61.63	
6di32	18.37	0.040793	4680.56	68.96	
7di32	18.77	0.063456	10004.2	88.57	
8di32	16.95	-0.03966	4632.2	63.6	
9di32	18.84	0.067422	1730.05	39.45	
10di32	12.61	-0.28555	1398.91	33.44	
11di32	15.27	-0.13484	677.06	33.86	
12di32	20	0.133144	2278.05	50.72	
13di32	21.11	0.196034	1263.74	37.27	
14di32	20.42	0.156941	3170.12	60.17	
15di32	14.58	-0.17394	1897.45	41.44	
16di32	15.65	-0.11331	606.98	23.04	
17di32	21.22	0.202266	6917.69	95.93	
18di32	19.91	0.128045	11988.17	119.07	
19di32	17.06	-0.03343	3556.83	67.13	
20di32	16.59	-0.06006	1091.17	36.55	
21di32	19.82	0.122946	17739.54	131.24	
22di32	19.78	0.12068	6047.93	69.22	
23di32	18.83	0.066856	2678.35	68.15	
24di32	14.64	-0.17054	2312.33	64.98	
25di32	18.26	0.034561	3605.19	62.47	
26di32	24.09	0.364873	10702.81	90.18	
27di32	16.96	-0.03909	9215.37	95.57	
28di32	19.98	0.132011	7603.64	77.27	
29di32	19.22	0.088952	2135.34	51.35	
30di32	32.78	0.857224	28797.19	155.46	
31di32	18.11	0.026062	1185.55	43.93	
32di32	20.45	0.15864	13033.82	115.13	
Panoramica	17.65	0	24923.77	164.33	6396089

Tab 4.3: Risultati della segmentazione delle immagini del campione R6 con ingrandimento 500X.

	GP 500X	norma	area	minFeret	A. imm
1di2	34.66	-0.01366	37966.61	211.3	5443828
2di2	36.17	0.029311	64325.75	214.55	
1di8	33.42	-0.04895	15814.51	134.52	1364073
2di8	35.18	0.001138	33479.54	201.32	
3di8	35.02	-0.00341	23795.14	179.24	
4di8	32.85	-0.06517	21941.42	171.66	
5di8	30.09	-0.14371	7208.56	92.33	
6di8	37.78	0.075128	22124.33	152.86	
7di8	40.25	0.145418	65150.71	229.82	
8di8	33.37	-0.05037	14912.1	130.26	
1di32	29.4	-0.16335	6062.18	81.68	341015.2
2di32	35.2	0.001707	15417.52	134.38	
3di32	34.43	-0.0202	15077.82	148.12	
4di32	36.37	0.035003	2958.98	73.31	
5di32	36.4	0.035857	32855.7	201.06	
6di32	32.11	-0.08623	4662.31	71.88	
7di32	33.94	-0.03415	6002.41	101.46	
8di32	37.52	0.067729	23955.54	182	
9di32	30.83	-0.12265	6566.51	93.09	
10di32	33.28	-0.05293	10741.85	87.95	
11di32	34.04	-0.0313	23839.34	179.3	
12di32	35.17	0.000854	13285.12	113.24	
13di32	29.76	-0.1531	2755.67	68.13	
14di32	34.6	-0.01537	13090.61	125.82	
15di32	29	-0.17473	2430.05	57.85	
16di32	39.34	0.119522	20018.88	148.76	
17di32	30.98	-0.11838	6466.48	100.56	
18di32	41.57	0.182982	7760.6	96.31	
19di32	33.33	-0.05151	7324.46	92.71	
20di32	34.86	-0.00797	6515.37	97.11	
21di32	34.64	-0.01423	2965.59	46.96	
22di32	43.3	0.232214	21981.32	152.77	
23di32	36.48	0.038133	5088.73	94.1	
24di32	34.45	-0.01964	4473.79	63.64	
25di32	38.96	0.108708	20314.35	149.34	
26di32	39.02	0.110415	8498.98	150.78	
27di32	45.34	0.290268	64581.59	218.91	
28di32	35.99	0.024189	9567.04	74.36	
29di32	37.79	0.075413	4586.15	73.45	
30di32	38.6	0.098463	6693.19	103.24	
31di32	35.7	0.015936	3191.14	63.53	
32di32	32.46	-0.07627	14915.8	130.26	
Panoramica	35.14	0	69719.83	216.91	10887657

Tab 4.4: Risultati della segmentazione delle immagini del campione GP con ingrandimento 500X.

#### *4.1.2 Variazioni della porosità media.*

I quattro campioni hanno valori di porosità media piuttosto variabili tra loro: come si vede nelle Tabelle 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, il valore della porosità media delle 4 panoramiche varia dal 6.28% nella R6 50X al 17.65% nella R6 500X, dal 15.33% nella GP 50X al 35.14% nella GP 500X. Analizzando questi primi dati, e tenendo in considerazione la Tabella 2.1 (vedi Capitolo 2.1), si può notare come il campione GP, cotto ad una temperatura più elevata (1050°C) rispetto al campione R6 (600°C), presenti anche una porosità media molto superiore, di circa il doppio. Anche la dimensione dei pori mostra una correlazione con la temperatura. Infatti, il campione GP presenta pori larghi fino a 766.09  $\mu\text{m}$  con ingrandimento 50X (Tab. 4.2), o fino a 216.91  $\mu\text{m}$  con ingrandimento 500X (Tab. 4.4), mentre il campione R6 possiede pori notevolmente più piccoli, con dimensioni fino a 423.97  $\mu\text{m}$  con ingrandimento a 50X (Tab. 4.1), o fino a 164.33  $\mu\text{m}$  con ingrandimento 500X (Tab. 4.3). L'aumento della dimensione dei pori è dovuto al fenomeno della vetrificazione, e questi dati confermano l'influenza della temperatura di cottura sulla dimensione dei pori e sulla porosità.

Riguardo ad un medesimo campione, si può notare come, in base alla dimensione e numero delle immagini di una stessa serie, la porosità media sia un valore estremamente variabile. I grafici mostrati nelle figure 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4a rappresentano la porosità media normalizzata a 1 (ovvero il valore "Norma" rappresentato nelle tabelle) relativa a ciascuna immagine. Poiché la normalizzazione è stata eseguita rispetto all'immagine panoramica, l'asse  $y = 0$  rappresenta il valore della porosità dell'immagine panoramica, mentre i valori delle varie immagini rappresentano l'incremento (o decremento, nel caso si trovi nel quadrante negativo) percentuale della porosità dell'immagine in questione rispetto all'immagine di riferimento.

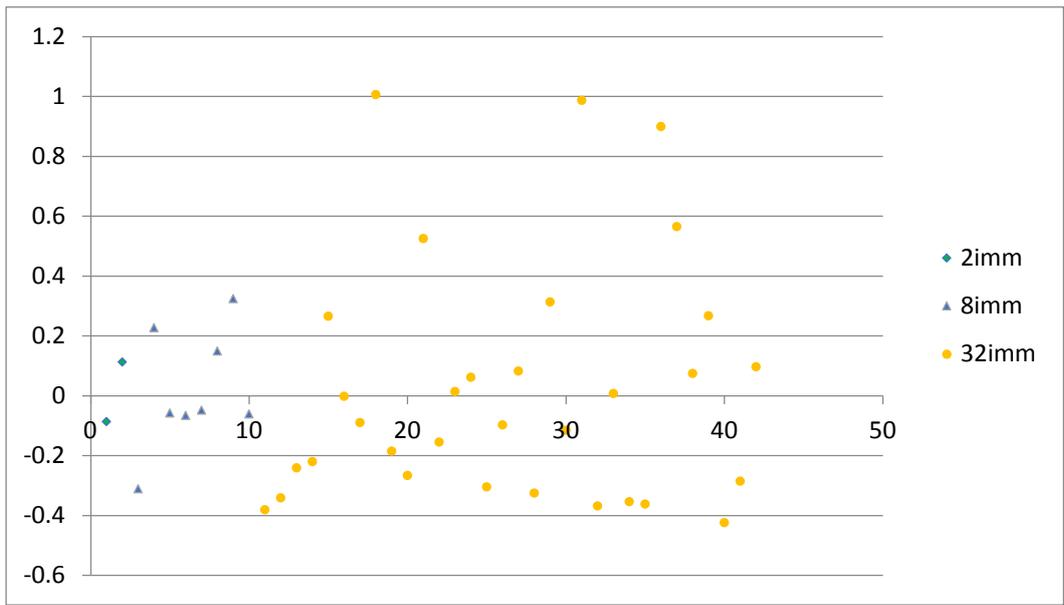


Figura 4.1: plot della differenza percentuale tra la porosità dell'immagine e la porosità della panoramica del campione R6 50X.

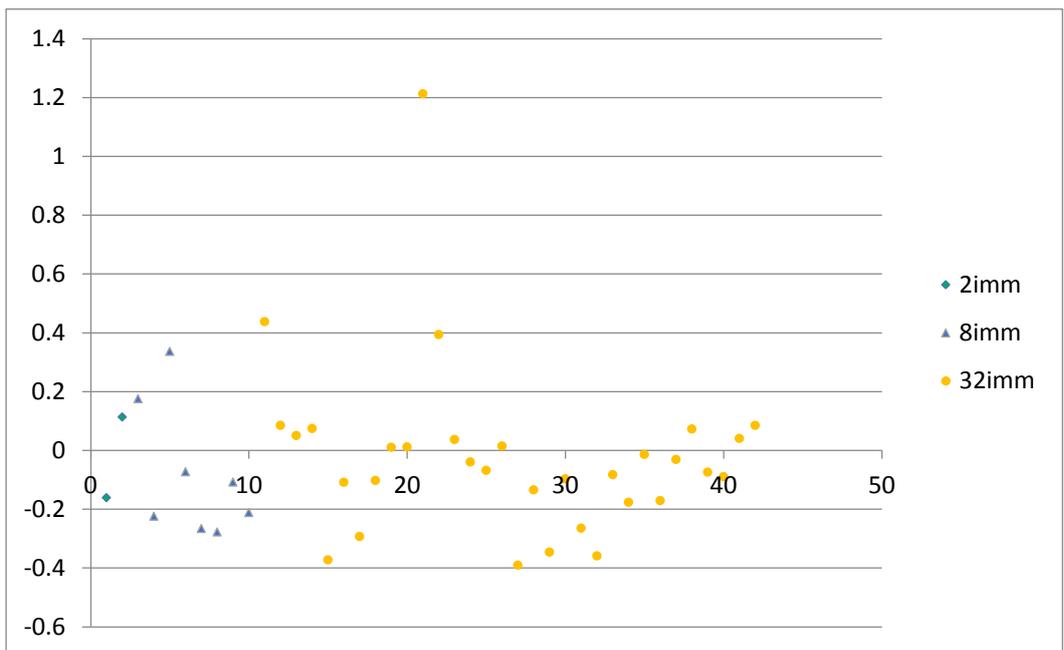


Figura 4.2: plot della differenza percentuale tra la porosità della panoramica del campione GP 50X.

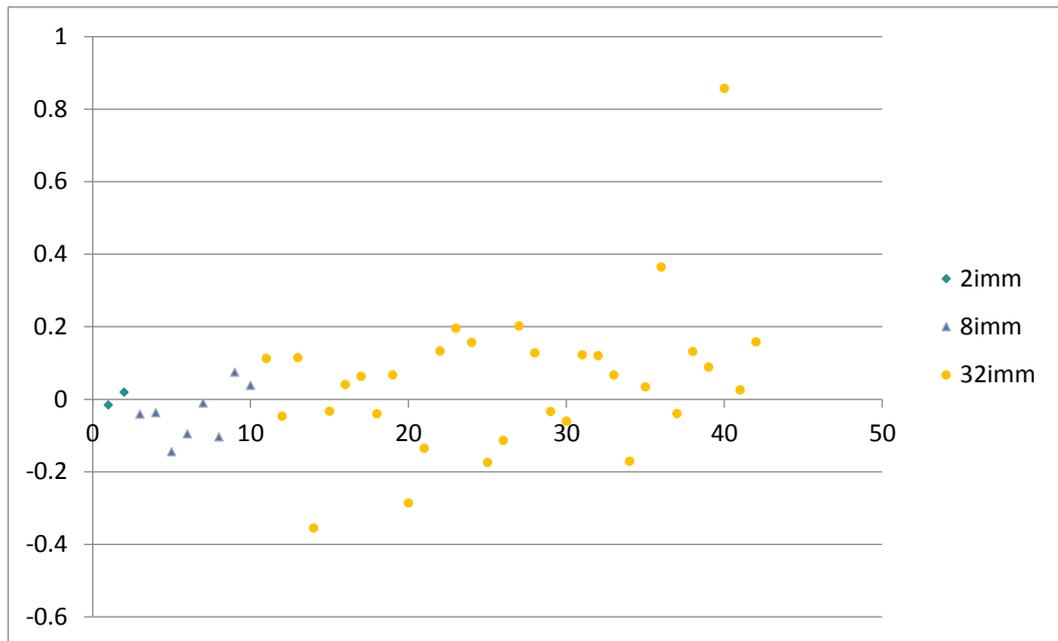


Figura 4.3: plot della differenza percentuale tra la porosità della panoramica del campione R6 500X.

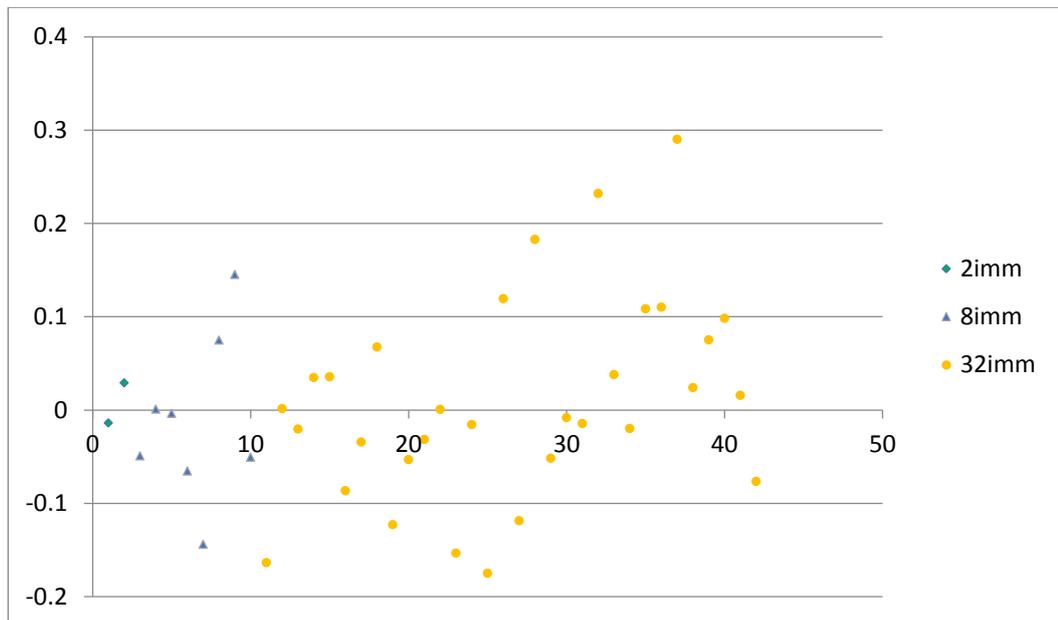


Figura 4.4: plot della differenza percentuale tra la porosità dell'immagine con la porosità della panoramica del campione GP 500X.

Il plot della norma, invece che della semplice porosità percentuale, è una scelta puramente stilistica, dato che questa soluzione evidenzia maggiormente la differenza tra la porosità dell'immagine e della panoramica, come si può vedere

nella figura 4.5, analogo al grafico in figura 4.4, in cui però è stata rappresentata, invece che la porosità normalizzata, la porosità percentuale. La rappresentazione in figura 4.4, oltre ad essere molto meno confusionaria, permette di evidenziare meglio le differenze.

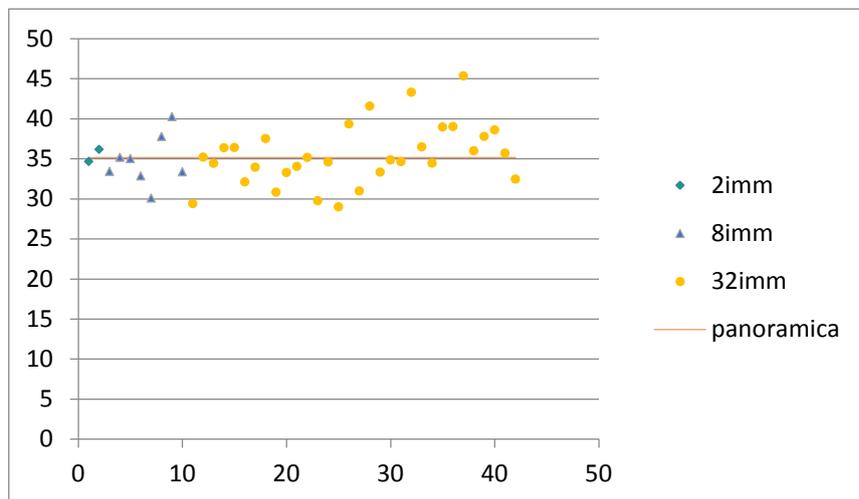


Figura 4.5: plot dei valori di porosità percentuale media delle immagini del campione GP 500X.

SERIE	R6 50X	GP 50X	R6 500X	GP 500X
2imm	6.365	15.835	17.69	35.415
8imm	6.40625	14.90875	16.94875	34.745
32imm	6.409688	14.81563	18.59	35.46438
panoramica	6.28	15.33	17.65	35.14

Tab. 4.5: media aritmetica dei valori delle serie.

Partendo dai grafici 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 si possono fare alcune osservazioni;

I valori sono distribuiti in maniera coerente, come si può notare anche dalla Tabella 4.5, in cui sono rappresentate le medie aritmetiche dei valori di ciascuna serie. In particolare, si noti come queste ultime siano molto simili tra loro e alla porosità della panoramica, ovviamente tra serie dello stesso campione. Soprattutto per quanto riguarda il campione R6 50X e GP 500X, le differenze si apprezzano nell'ordine del decimo di punto percentuale : questo significa che l'errore globale nella segmentazione di queste immagini è basso. In un caso

ideale, la media aritmetica delle porosità delle immagini di una stessa serie darebbe un risultato perfettamente identico alla porosità dell'immagine panoramica. In un caso reale tuttavia, la media delle porosità difficilmente sarà perfettamente identica a quella della panoramica, tuttavia sarà tanto più vicina quanto minore è l'errore globale. I piccoli scostamenti sono legati al processo di segmentazione in sé, che è stato operato di volta in volta sulle immagini.

Esaminando i grafici mostrati nelle figure 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, si nota come, all'aumentare del numero di immagini di una serie, la variabilità sia maggiore dei valori della porosità, in particolare per quanto riguarda i primi tre grafici.

Nel grafico 4.1 ad esempio, relativo alle serie del campione R6 50X, si possono notare ben due immagini (8di32 e 21di32) con porosità normalizzata prossima a 1, ed una terza immagine (26di32) con porosità di poco inferiore (Tab. 4.1), il che significa che queste tre immagini hanno una porosità circa doppia rispetto alla panoramica.

Questa variabilità può essere apprezzata ancora meglio nei grafici 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9, in cui la porosità percentuale del poro più grande è espressa in relazione alla porosità normalizzata di una stessa immagine, secondo la formula:

$$norma = \frac{\text{area del poro più grande}}{\text{area totale dell'immagine}}$$

Sostituendo la formula della norma, si ottiene:

$$\frac{(\text{porosità panoramica} - \text{porosità immagine})}{\text{porosità panoramica}} = \frac{\text{area del poro più grande}}{\text{area totale dell'immagine}}$$

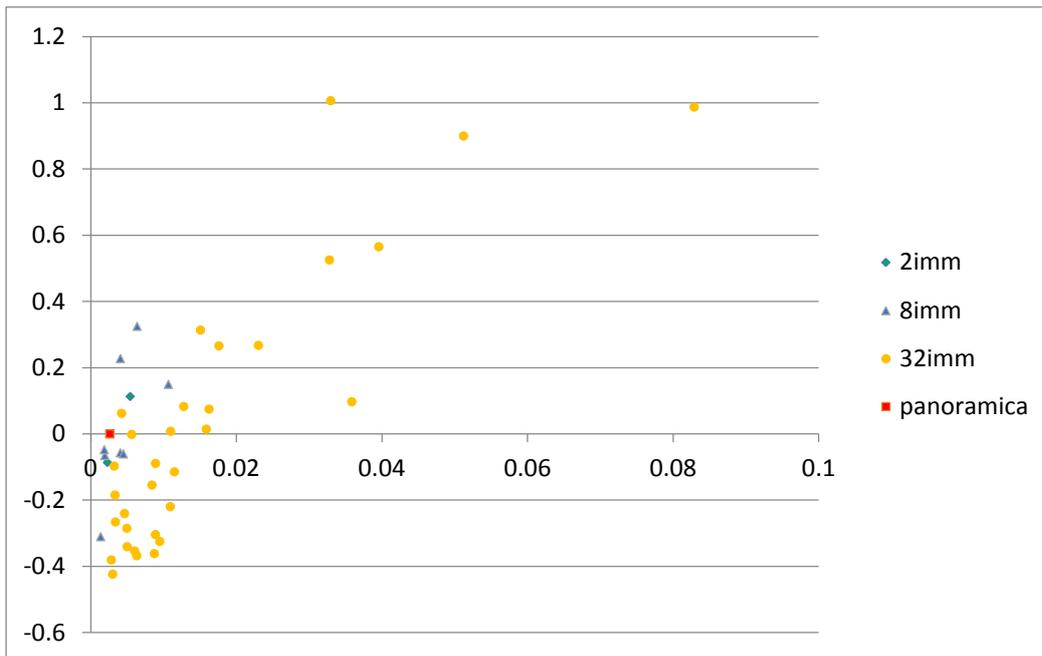


Figura 4.6: Diagramma del contributo del poro più grande alla porosità totale in relazione alla porosità normalizzata delle immagini del campione R6 50X.

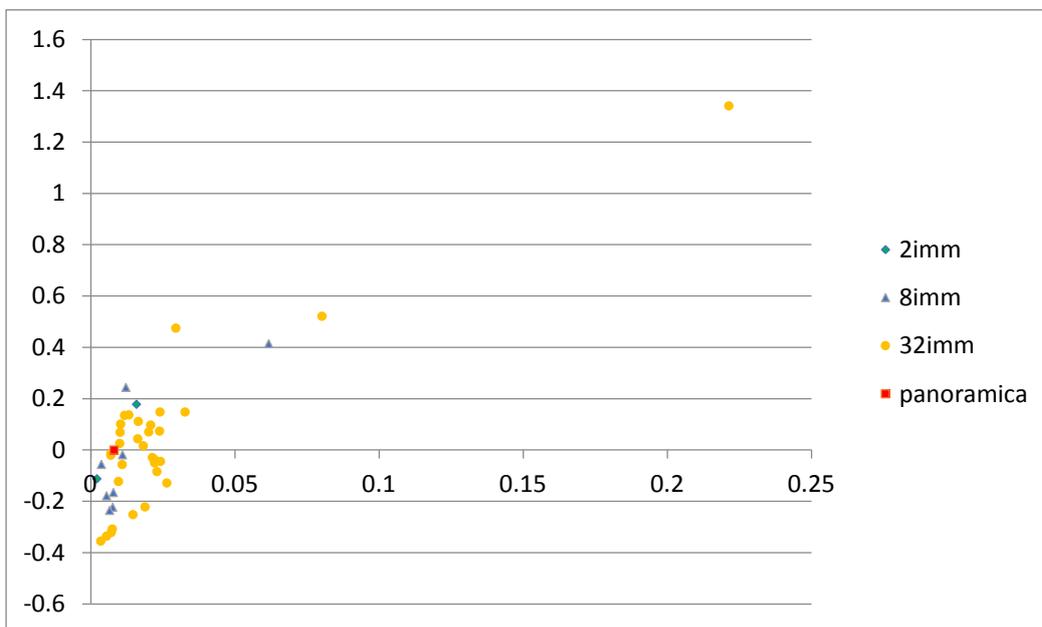


Figura 4.7: Diagramma del contributo del poro più grande alla porosità totale in relazione alla porosità normalizzata delle immagini del campione GP 50X.

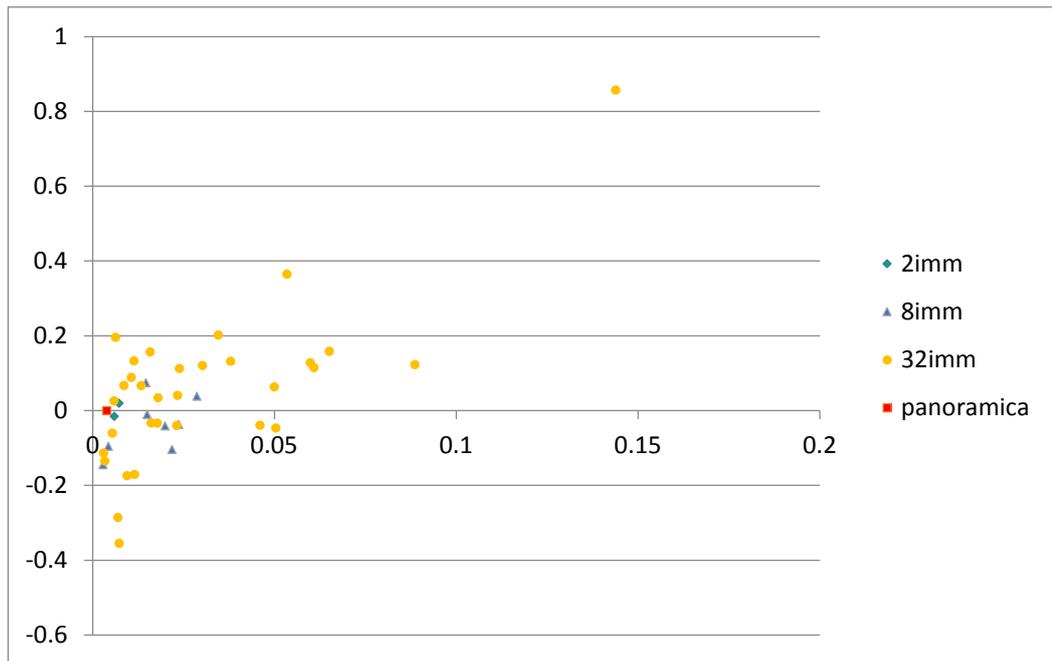


Figura 4.8: Diagramma del contributo del poro più grande alla porosità totale in relazione alla porosità normalizzata delle immagini del campione R6 500X.

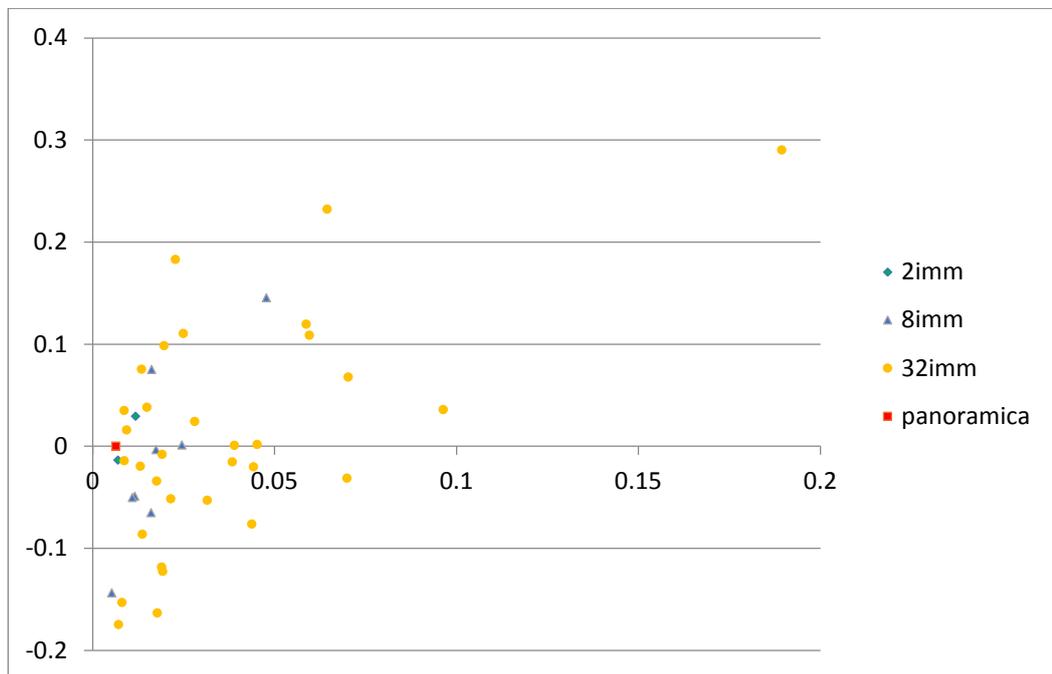
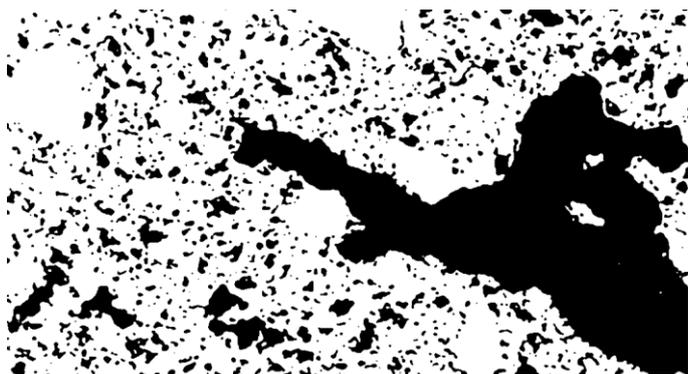


Figura 4.9: Diagramma del contributo del poro più grande alla porosità totale in relazione alla porosità normalizzata delle immagini del campione GP 500X.

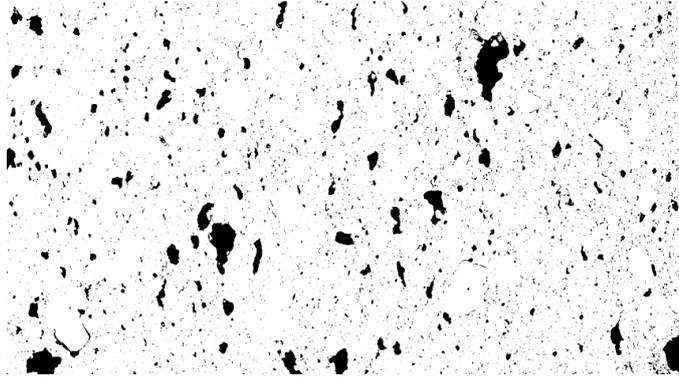
In generale si nota come, in particolare per le serie da 32 , le immagini che ospitano i pori di maggiori dimensioni siano anche quelle con porosità più elevata, mentre le immagini con pori piccoli sono anche meno porose. Appare evidente quindi che essendo la porosità una proprietà con caratteristiche estremamente variabili ed eterogenee, una eccessiva restrizione dell'area di investigazione può



*Fig. 4.10: GP 50X 11di22, in cui è presente un poro molto grande, che da solo contribuisce a gran parte della porosità dell'immagine.*

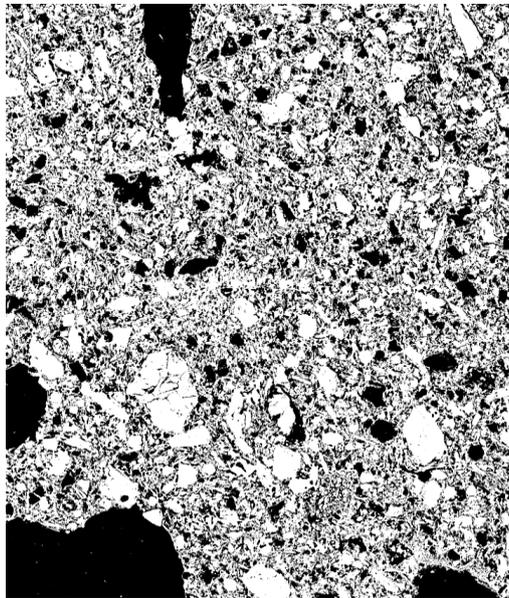
portare ad una settorializzazione dei valori della porosità, con immagini estremamente porose, con grandi pori che occupano gran parte dello spazio (Fig. 4.10), ed altre invece con pori piccoli e poco numerosi. Le serie da 8 immagini mostrano lo stesso comportamento

delle serie da 32, tuttavia c'è una minor esasperazione nella differenza tra le immagini con i pori di maggiori dimensioni e quelle con i pori più piccoli. Si nota infatti che le percentuali di porosità apportate dai pori più grandi sono molto minori rispetto alle serie da 32 immagini, e sono anche piuttosto omogenee tra loro, in particolare per il campione GP (Fig. 4.7, 4.9), ovvero il campione più poroso e con i pori di maggiori dimensioni. Questa non è una contraddizione, dal momento che un maggior numero di pori di grandi dimensioni fa sì che l'apporto alla porosità del poro maggiore sia minore rispetto alla situazione per cui si hanno pochi pori di grandi dimensioni circondati da pori di piccole dimensioni.

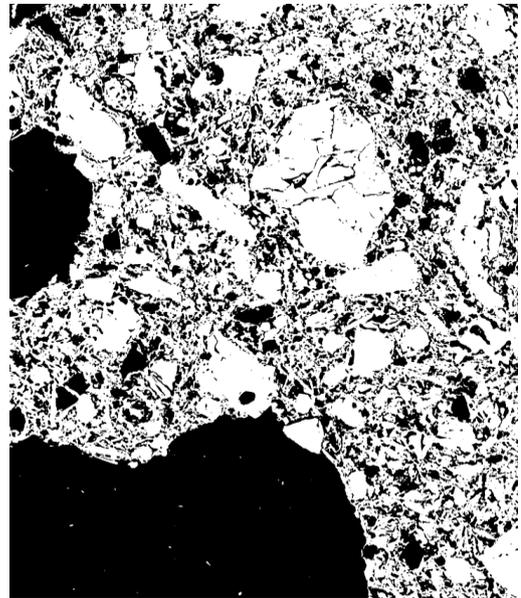


*Fig 4.11: R6 50X 2di2.*

Nelle Tabelle 4.1, e 4.4 si possono notare 3 valori di MinFerret particolari, avremo infatti l'immagine R6 50X 2di2 (Fig. 4.11) con un MinFerret del poro più grande di 449  $\mu\text{m}$ , mentre nella panoramica il poro più grande ha MinFerret di 424  $\mu\text{m}$ . Analogamente, anche l'immagine GP 500X 7di8 (Fig. 4.12), in cui il poro maggiore ha MinFerret di 229  $\mu\text{m}$  mentre nella panoramica è 217  $\mu\text{m}$ . L'immagine GP 500X 27di32 (Fig. 4.13) presenta un poro maggiore con MinFerret di 218,91  $\mu\text{m}$ , maggiore, anche se di poco, di quello della panoramica, sempre 217  $\mu\text{m}$ .

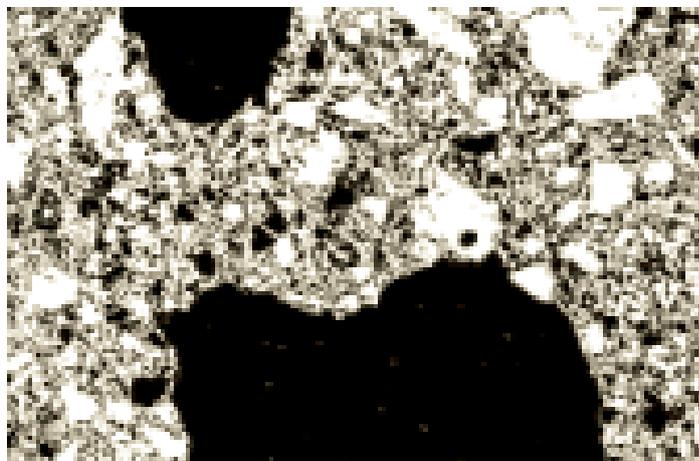


*Fig. 4.12: GP 500X 7di8*



*Fig. 4.13: GP 500X 27di32*

MinFeret di 229  $\mu\text{m}$  mentre nella panoramica è 217  $\mu\text{m}$ . L'immagine GP 500X 27di32 presenta un poro maggiore con MinFeret di 218,91  $\mu\text{m}$ , maggiore, anche



se di poco, di quello della panoramica, sempre 217  $\mu\text{m}$ .

*Fig. 4.14: dettaglio dell'immagine GP 500X panoramica che evidenzia il poro più grande dell'immagine*

Il fatto che lo stesso poro possa avere MinFeret maggiori in immagini più piccole può essere dovuto ad una forma particolare del poro e/o ad una particolare sezione occorsa durante la suddivisione delle immagini. Per quanto riguarda le immagini sopra citate, nel caso di R6 50X 2di2 il valore anomalo non è dovuto tanto ad un taglio del poro, quanto alla scarsa affidabilità dell'immagine panoramica R6 50X, a causa di un'illuminazione disomogenea. Questa questione verrà approfondita nel Capitolo 4.1.3. Il poro maggiore dell'immagine GP 500X 7di8 è stato tagliato (Fig. 4.12), e confrontandolo con il poro nell'immagine panoramica si nota come la zona tagliata sia effettivamente responsabile del MinFeret del poro maggiore nell'immagine panoramica (Fig.4.14): ulteriore dimostrazione di questo è la differenza tra i due valori di MinFeret, 12  $\mu\text{m}$ , una differenza troppo grande per essere attribuita ad errori durante la fase di segmentazione. Si tratta quindi di una falsa anomalia, conseguenza della diminuzione di dimensione dell'immagine. Identico discorso dicasi per l'immagine GP 500X 27di32 (Fig. 4.13), in quanto si tratta dell'identico poro dell'immagine GP 500X 7di8.

### 4.1.3 Il problema della disomogeneità della luminosità.

Come introdotto in precedenza, le 2 immagini panoramiche a 50X presentano una disomogeneità nella luminosità (Fig. 4.15).

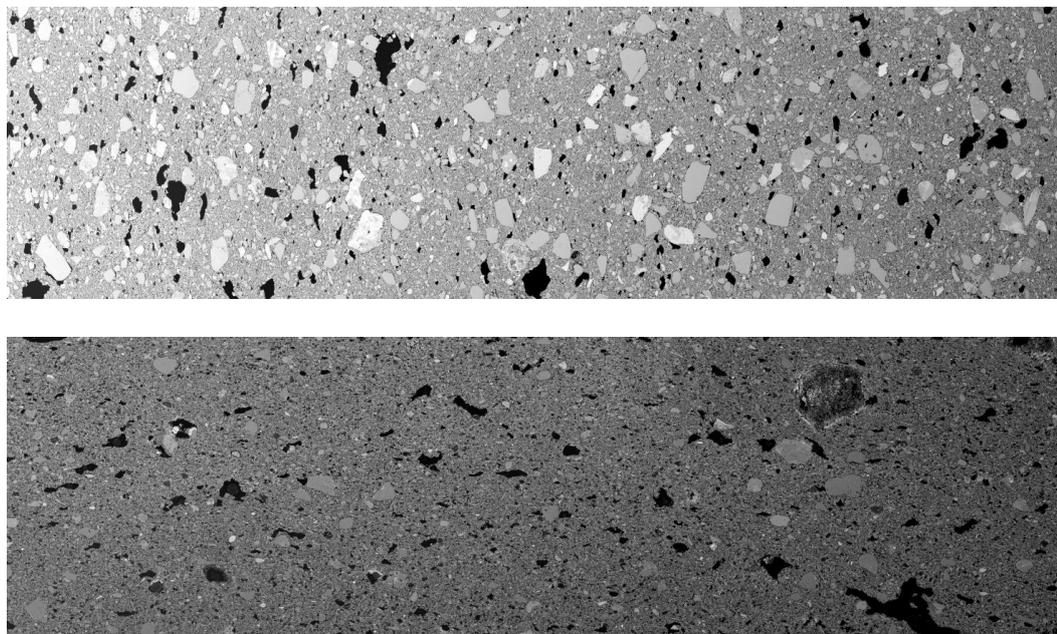


Fig. 4.15: immagini panoramiche che soffrono di illuminazione non omogenea. In alto, R6 50X panoramica, ed in basso GP 50X panoramica.

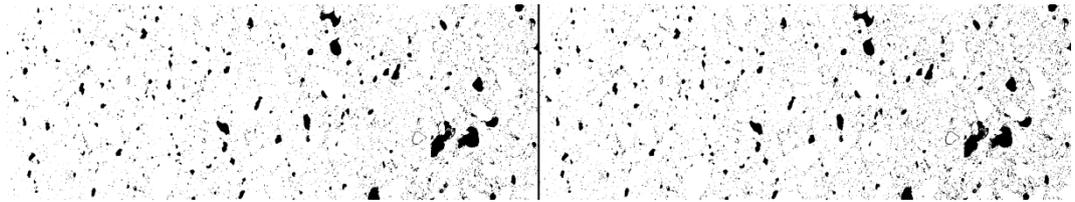
Questo dipende da variazioni di intensità del fascio di elettroni incidente durante la ripresa delle immagini, che è durata parecchie ore. Si ricorda infatti che queste immagini sono il risultato dello stitch di numerose immagini BSE (30 e 35 immagini rispettivamente per i campioni R6 50X e GP 50X) riprese singolarmente. Infatti, tutte le informazioni dell'immagine sono registrate, al momento dell'acquisizione, come valori di intensità proiettati in funzione della posizione nel campione. Dal momento che questi valori sono acquisiti in un certo lasso di tempo, qualunque variazione dell'emissione dalla sorgente elettronica influenzerà l'intensità dell'immagine in quel punto della scansione. Per ottenere un fascio di elettroni con corrente costante, è necessario saturare il filamento in modo corretto e continuo.

Nel caso delle immagini R6 50X *panoramica* e GP 50X *panoramica*, le varie immagini sono state acquisite partendo da sinistra e procedendo verso destra (vedi Capitolo 2.1.2). Ne consegue quindi che l'intensità del fascio è diminuita durante la ripresa, man mano che si procedeva da sinistra a destra. Questo errore può essere corretto in fase di acquisizione, tuttavia una volta ottenuta l'immagine non è più possibile eliminarlo. E' possibile però ridurlo, attraverso un'attenta segmentazione dell'immagine.

La soluzione migliore è aumentare di molto la luminosità delle immagini, in modo da diminuire il contrasto tra la luminosità della parte sinistra rispetto alla luminosità della parte destra dell'immagine. In fase di regolazione del contrasto/luminosità, bisogna sempre prestare attenzione a non esasperare troppo questi parametri, dal momento che si modificherebbe la stima corretta della porosità fino al punto da far scomparire interi pori. D'altro canto, anche la scelta delle regioni di interesse è estremamente importante, soprattutto in casi come questo, in cui la scala cromatica non è uniforme lungo tutta l'immagine.

In fase di scelta delle regioni di interesse (ROI) è opportuno quindi scegliere numerose regioni, cercando di distribuirle in modo il più possibile omogeneo lungo tutta l'immagine.

La segmentazione ha determinato, per l'immagine R6 50X *panoramica*, una porosità media del 6.28% (Tab. 4.1), che se confrontata con i valori medi delle serie del campione R6 50X (Tab. 4.5), che variano dal 6.36% al 6.40%, si conferma come un valore verosimile. Questo tuttavia non significa che la misura sia esente da errori, come si vede in figura 4.16.



*Fig. 4.16: Confronto tra l'immagine R6 50X 1di2 (a sinistra), ed il dettaglio corrispondente dell'immagine R6 50X panoramica (a destra). La stima visiva suggerisce che nell'immagine panoramica la porosità sia stata sovrastimata, sia in termini di numero che forma dei pori. Analogamente, la parte sinistra dell'immagine panoramica presenta una sottostima della porosità, da cui il valore di porosità media concorde con gli altri risultati.*

Come accennato prima inoltre, l'anomalia dell'immagine R6 50X 2di2 (Fig. 4.11) può essere giustificata dagli errori nella stima di area e MinFerret del poro maggiore nell'immagine panoramica. Un'eliminazione totale di questi errori è impossibile, dal momento che, a causa delle differenti luminosità delle fasi mineralogiche, Multispec non è in grado di assegnare sempre il giusto valore. La diminuzione dell'errore in una parte comporta infatti un aumento dell'errore dall'altra.

In caso in cui l'immagine presenti quindi un'illuminazione non omogenea, la soluzione migliore per ottenere una buona misura pare essere "sovrailluminare" l'immagine ed una scelta molto attenta delle ROI, tenendo sempre in conto il fatto che questa operazione tende ad "erodere" parte della porosità lungo i bordi del poro, man mano che aumenta la luminosità.

## **4.2 Curve di distribuzione delle dimensioni dei pori.**

Le curve di distribuzione sono grafici che rappresentano le frazioni della fase considerata che rientrano in determinati intervalli dimensionali. In questo modo è possibile determinare la percentuale di pori con MinFerret minore della "maglia" considerata. Se si parla di un campione di tipo granulare, sono ottenute attraverso il passaggio del materiale campione tramite setacciatura o

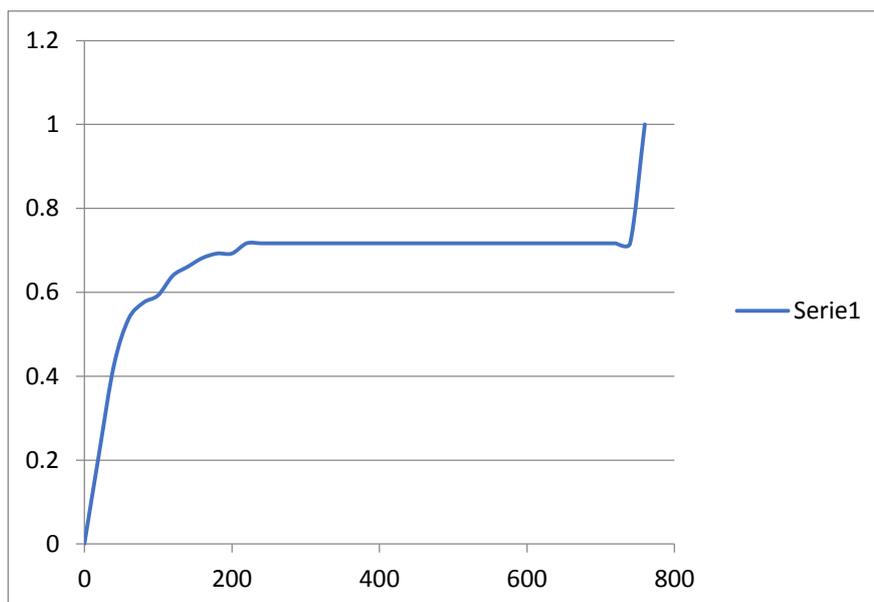
sedimentazione. Minore sarà il passo di campionamento per la setacciatura, più precisa risulterà la curva granulometrica. Ovviamente questo procedimento non è possibile nello studio della porosità, tuttavia l'analisi di immagine ha permesso di classificare tutti i pori delle immagini, dal momento che è possibile descrivere i pori in modo analogo a quanto si fa coi clasti per l'analisi granulometrica.



Fig. 4.17: immagine GP 50X 3di8.

Sarà quindi sufficiente organizzare i dati raccolti tramite una tabella Pivot ed una sommatoria normalizzata ad 1 dei valori che questa produrrà per costruire la curva “dimensionale” dei pori. Nell'esempio qui

sotto (Curva 4.0) si può notare in ordinata la percentuale di area occupata dai pori, normalizzata ad 1, con minFeret dei pori minore di un dato valore di riferimento, cioè il passo di campionamento, mostrato in ascissa. Per tutte le curve di distribuzione mostrate in questo studio è stato utilizzato un passo di campionamento di 20  $\mu\text{m}$ . Per l'immagine GP 50X 3di8, si può vedere come il 66% della porosità sia costituita da pori con minFeret inferiore ai 200  $\mu\text{m}$  (Figura 4.18). La curva da quel momento rimane a valori costanti fino al setaccio da 740  $\mu\text{m}$ , punto in cui subisce un'impennata fino al valore normalizzato 1 (cioè la totalità della porosità). Questo significa che il restante 33% della porosità è costituita da un solo poro con minFeret di 766  $\mu\text{m}$ , come conferma il grafico 4.6. Una rapida osservazione dell'immagine (Fig. 4.17) può confermare questa ipotesi, è presente infatti un solo poro di dimensioni molto maggiori rispetto agli altri. Questi diagrammi permettono quindi di determinare la distribuzione della grandezza dei pori: uno dei parametri cui si deve prestare maggior attenzione nello studio della porosità.



*Figura 4.18: Curva dimensionale della porosità dell'immagine GP 50X 3di8.*

In questo lavoro di tesi sono state costruite diverse curve di distribuzione, per verificarne la variabilità con la variazione delle dimensioni delle immagini e con la variazione dell'ingrandimento. Per ognuno dei 4 campioni, sono state calcolate le curve granulometriche:

- dell'immagine panoramica (TOTALE);
- di tutte le immagini delle serie da 2;
- di tutte le immagini delle serie da 8;
- di 8 immagini della serie da 32. Più precisamente, sono state costruite le curve per le immagini evidenziate in colore più chiaro nelle Tabelle 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4. Si è evitato di costruire le curve dimensionali per tutte le immagini, in quanto già con 8 immagini si sono ottenuti dati per il confronto molto soddisfacenti, inoltre si sarebbe rischiesta un'eccessiva quantità di dati, difficilmente rappresentabili, e di conseguenza poco interpretabili. Le 8 immagini non sono state tuttavia scelte casualmente, ma sono state realizzate le curve di distribuzione per le 8 immagini più rappresentative in termini di percentuale, dal punto di vista della porosità media, delle serie da 32.

Più curve dimensionali sono state raccolte in uno stesso diagramma, in modo da facilitarne il confronto. In particolare, per ognuno dei 4 campioni:

- nel primo diagramma sono presenti le curve delle immagini della serie da 2 (Fig 4.19; 4.22; 4.25; 4.28);
- nel secondo diagramma sono presenti le 8 curve della serie da 8 immagini (Fig. 4.20; 4.23; 4.26; 4.29);
- nel terzo diagramma infine sono presenti le 8 immagini della serie da 32 (Fig. 4.21; 4.24; 4.27; 4.30)
- in ogni diagramma è presente anche la curva di distribuzione dell'immagine panoramica.

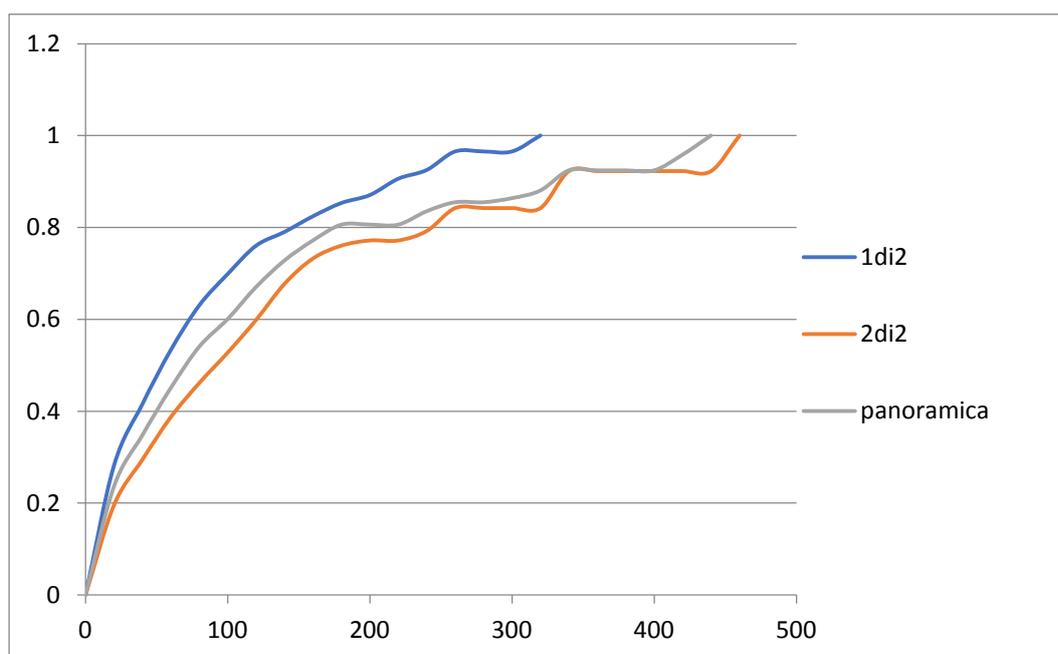


Figura 4.19: Curve di distribuzione della serie da 2 immagini del campione R6 50X.

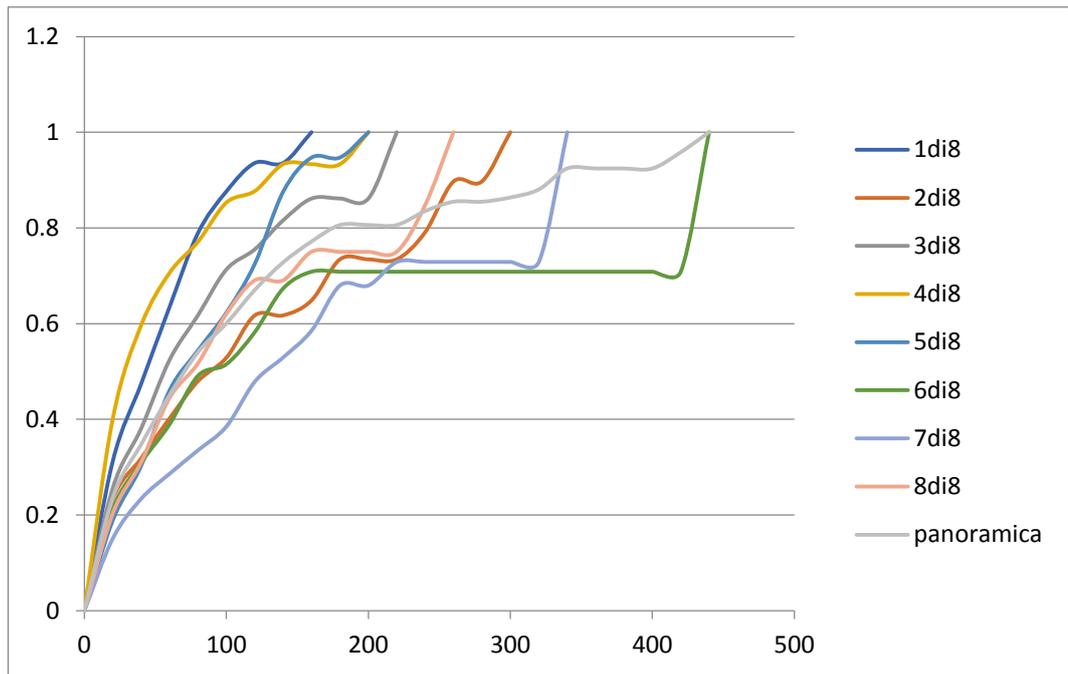


Figura 4.20: Curve di distribuzione della serie da 8 immagini del campione R6 50X.

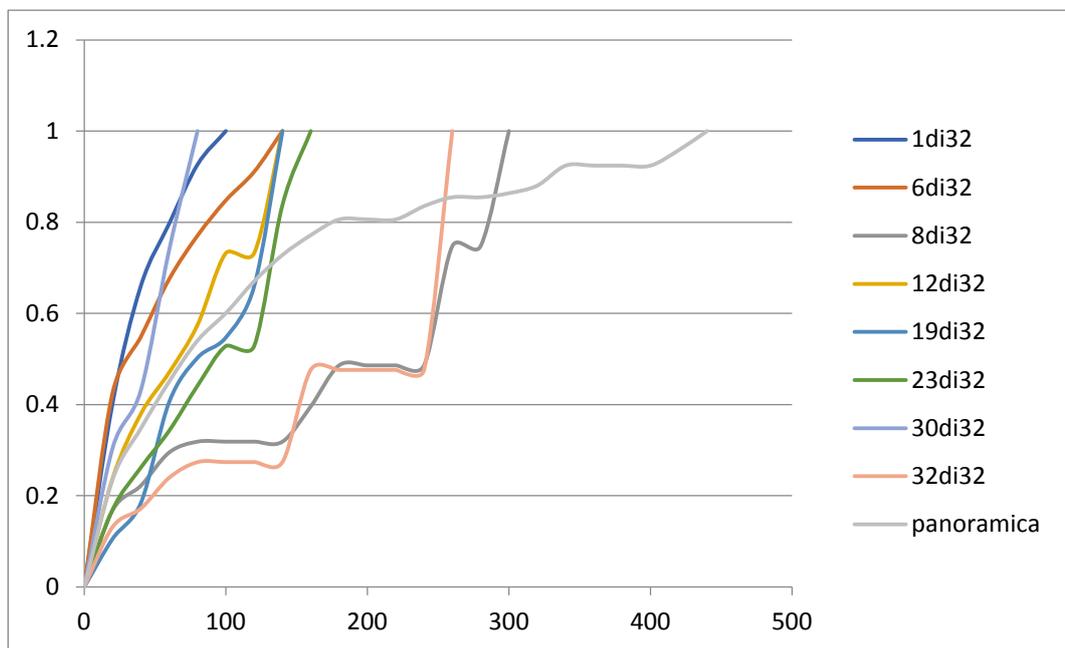


Figura 4.21: Curve di distribuzione della serie da 32 immagini del campione R6 50X

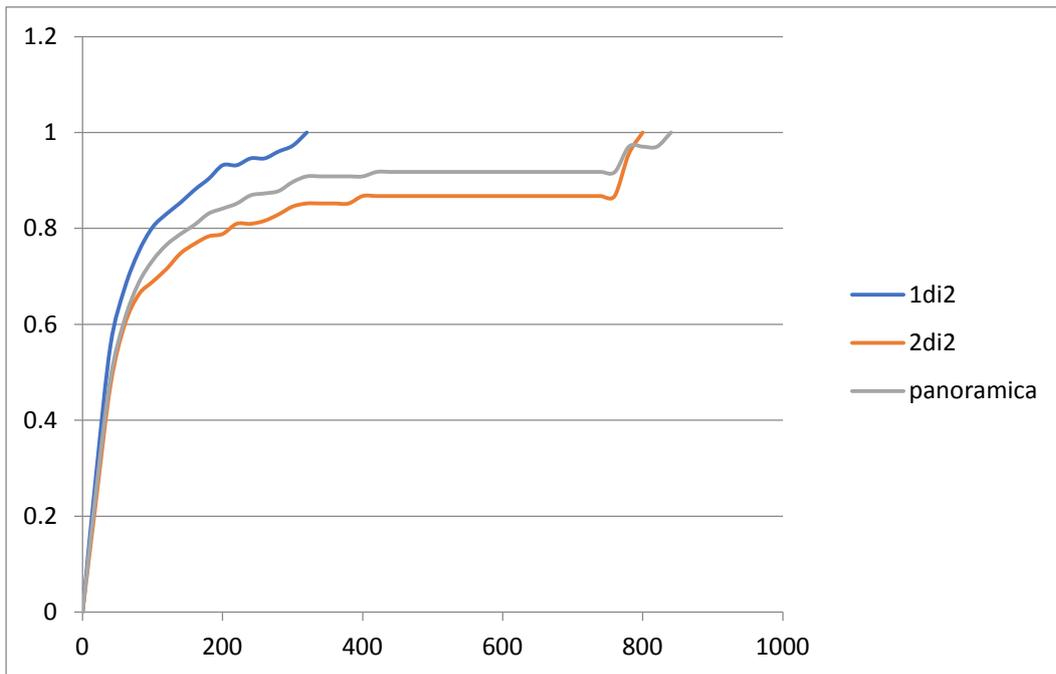


Figura 4.22: Curve di distribuzione della serie da 2 immagini del campione GP 50X.

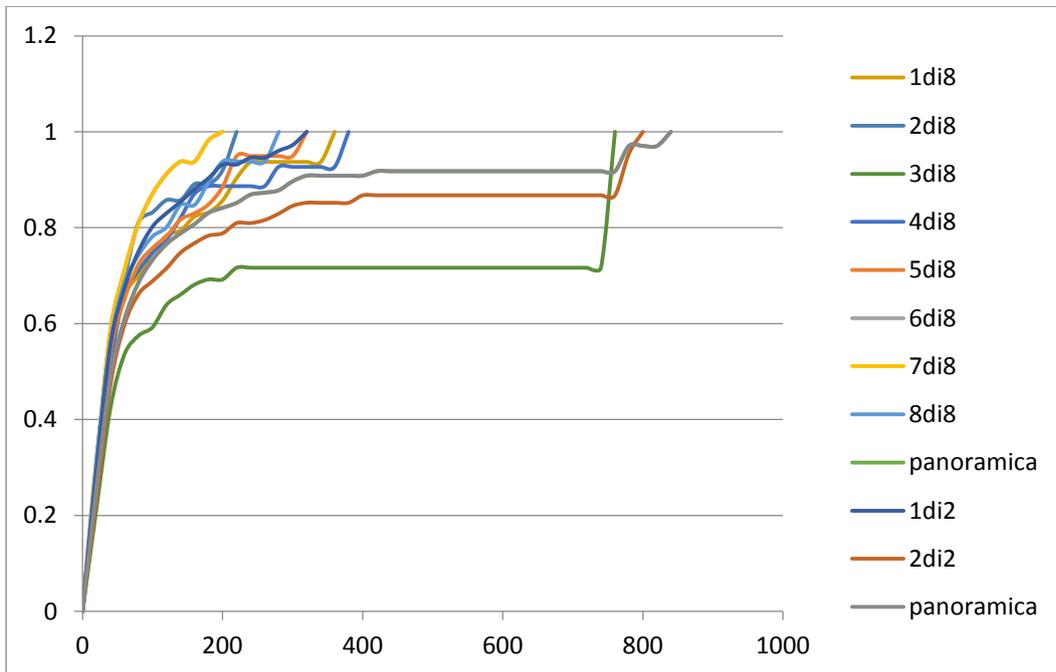


Figura 4.23: Curve di distribuzione della serie da 8 immagini del campione GP 50X.

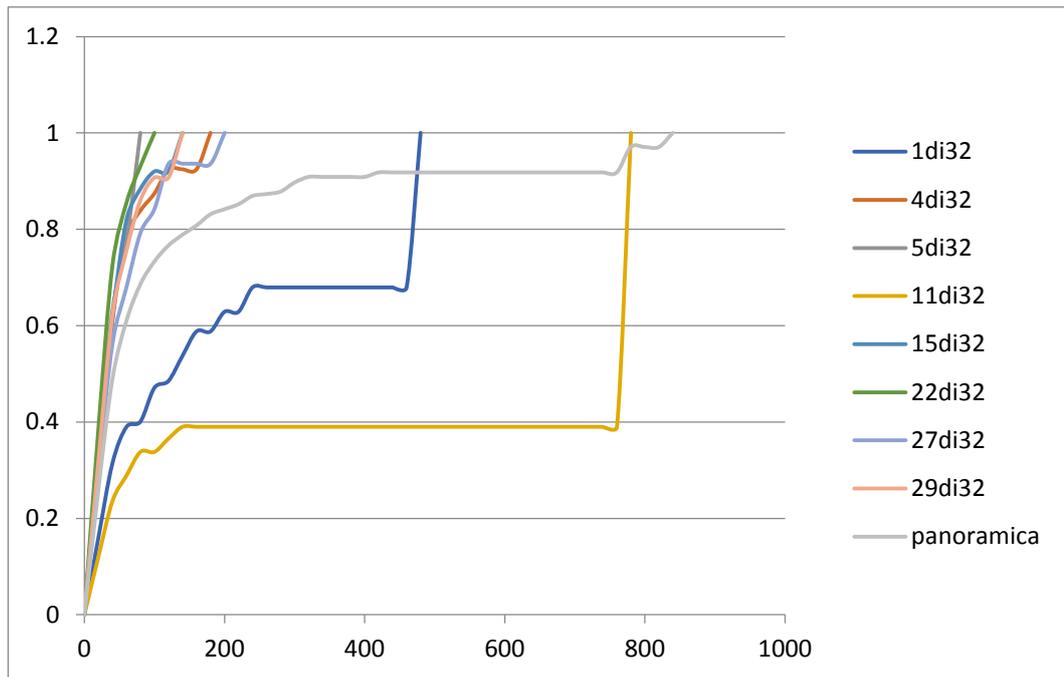


Figura 4.24: Curve di distribuzione della serie da 32 immagini del campione GP 50X.

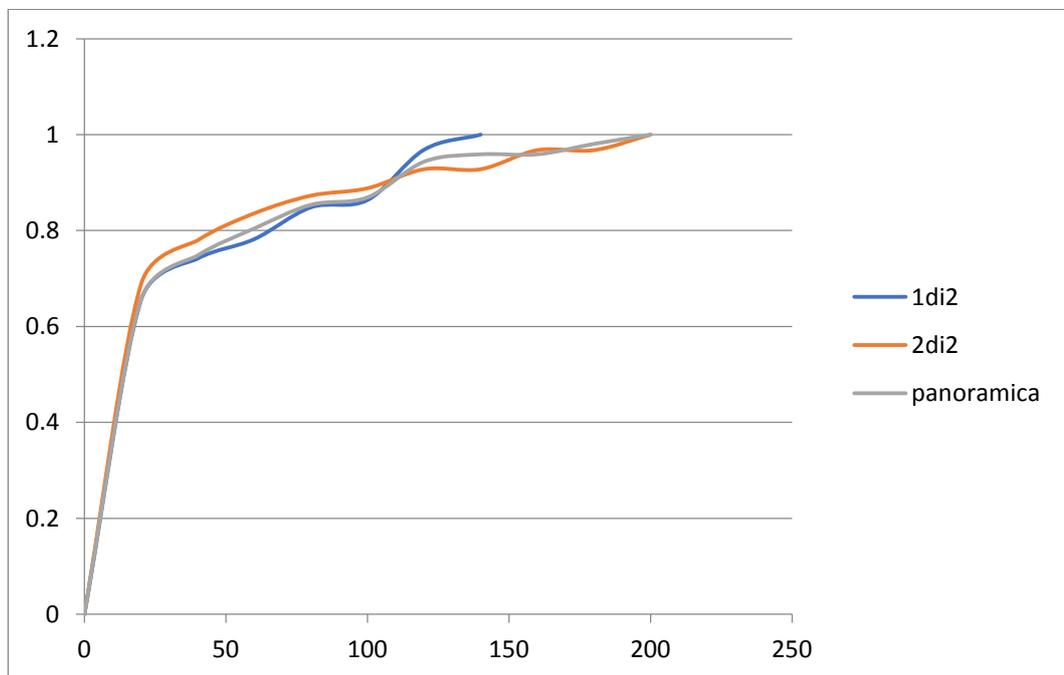


Figura 4.25: Curve di distribuzione della serie da 2 immagini del campione R6 500X.

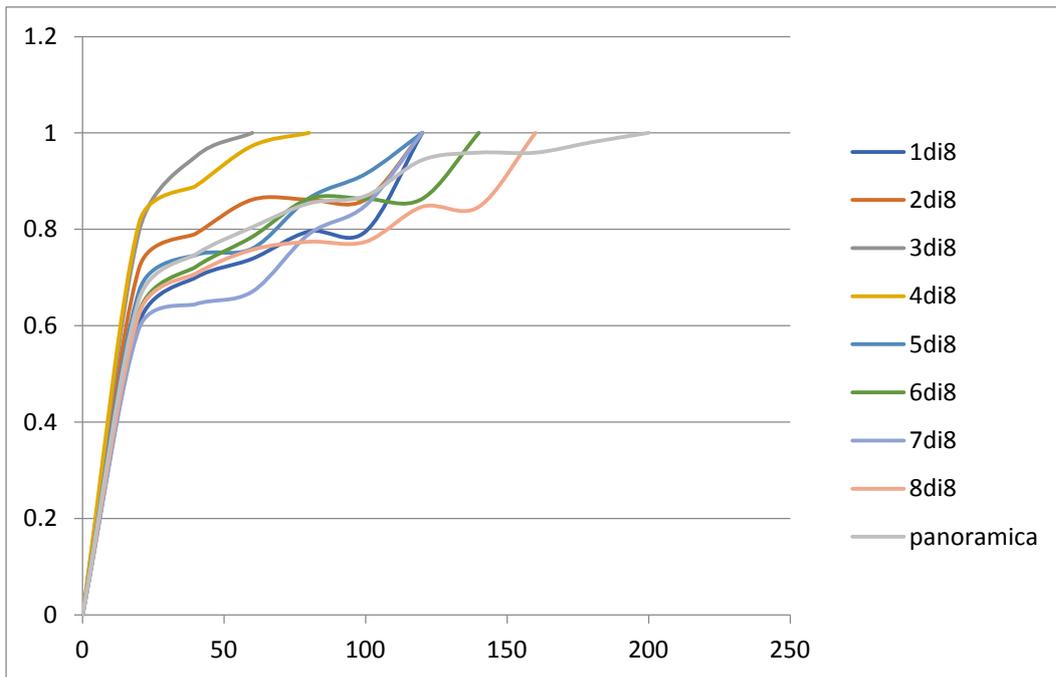


Figura 4.26: Curve di distribuzione della serie da 8 immagini del campione R6 500X.

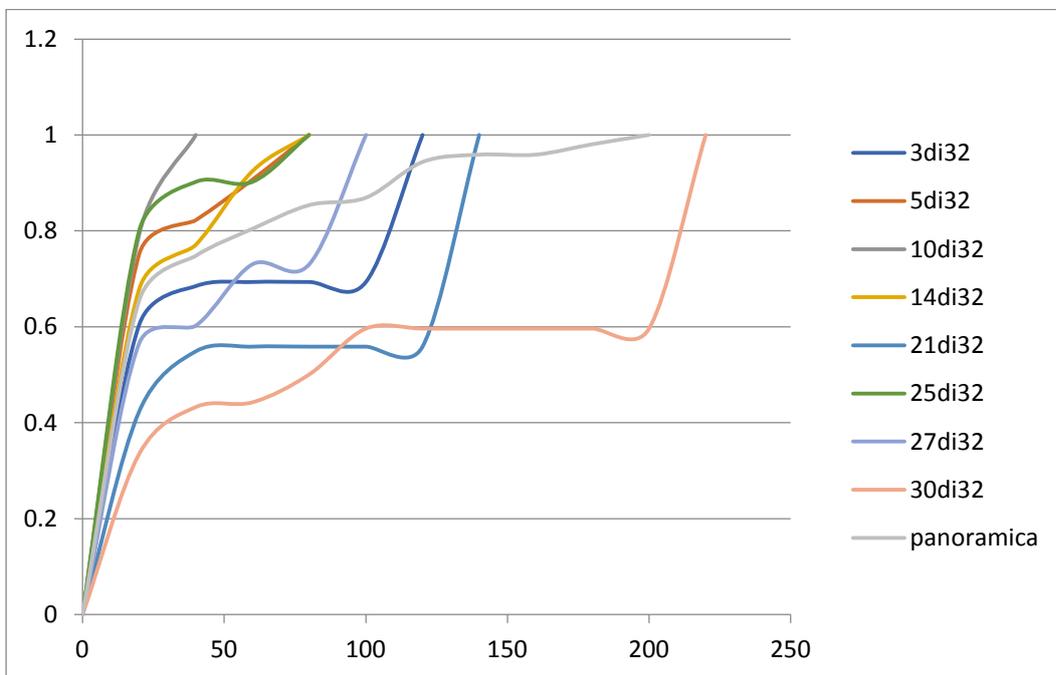


Figura 4.27: Curve di distribuzione della serie da 32 immagini del campione R6 500X.

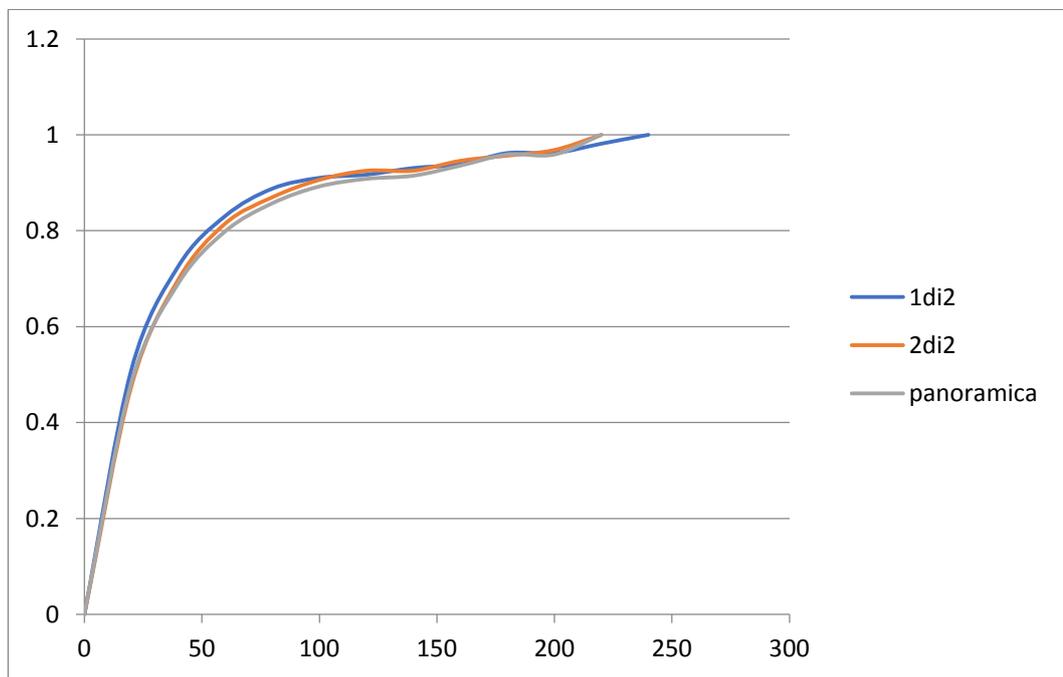


Figura 4.28: Curve di distribuzione della serie da 2 immagini del campione GP 500X.

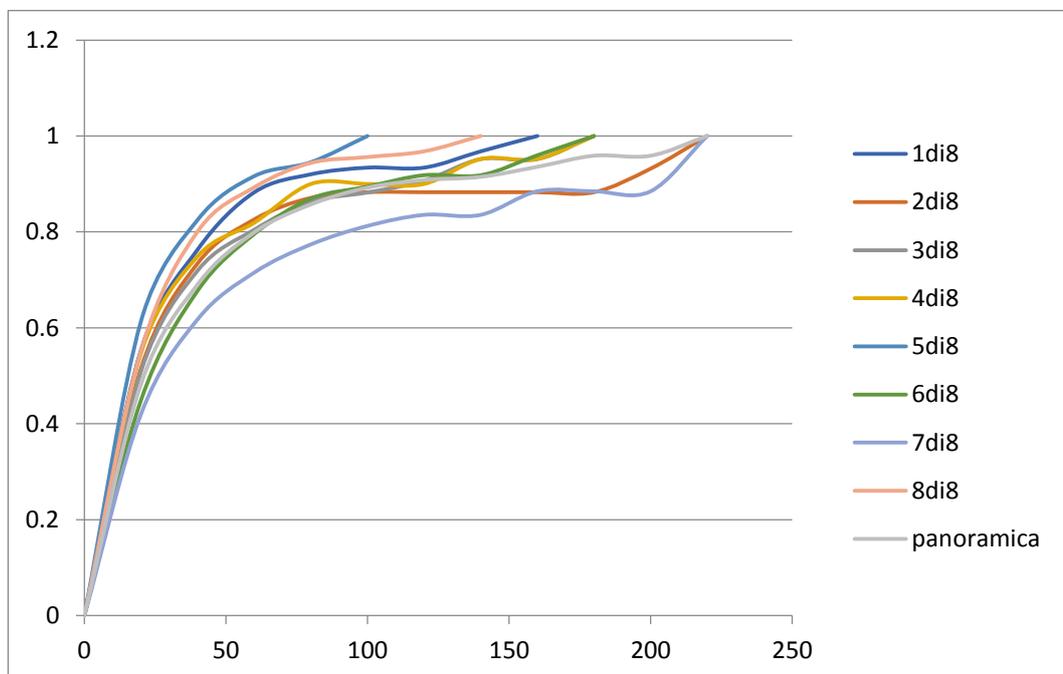


Figura 4.29: Curve di distribuzione della serie da 8 immagini del campione GP 500X.

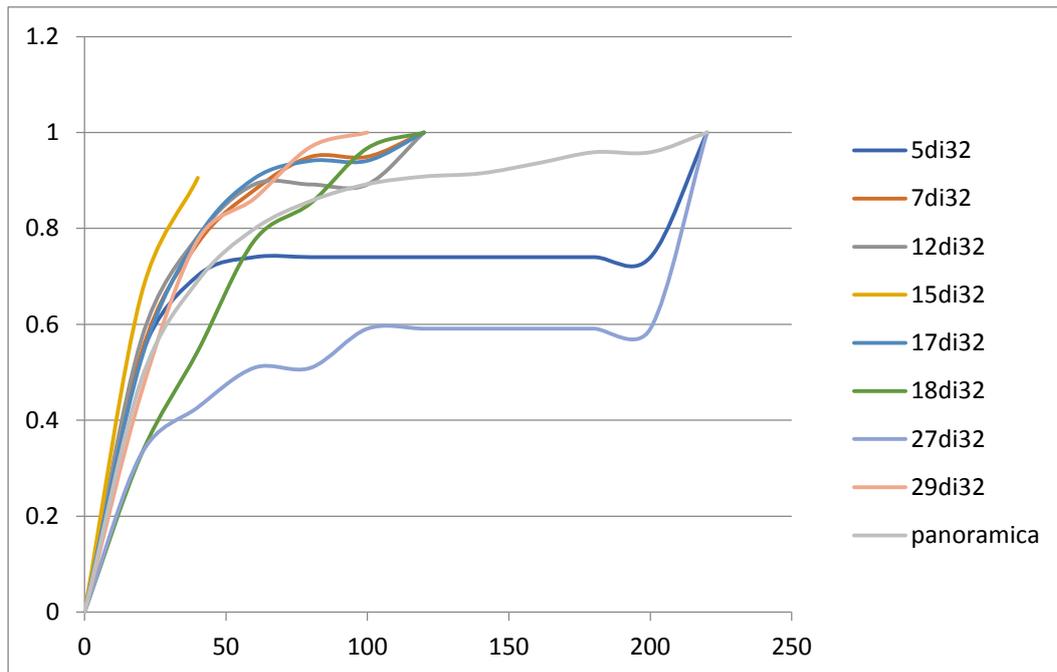


Figura 4.30: Curve di distribuzione della serie da 32 immagini del campione GP 500X

Dall'osservazione dei diagrammi delle curve di distribuzione (Fig. 4.19 – Fig. 4.30) si può notare come le distribuzioni granulometriche siano fortemente legate alle immagini da cui sono state prodotte. Analogamente a quanto visto nei grafici 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9, come anche nei grafici 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, la variabilità delle misure dipende dal numero di immagini di cui è costituita la serie. Per quanto riguarda il campione GP 500X, ad esempio, si nota come nella figura 4.28, in cui è rappresentata la serie da 2 immagini, l'andamento delle due curve sia praticamente sovrapposto all'andamento della curva di distribuzione dell'immagine panoramica. Questo dimostra che la distribuzione dimensionale dei pori in questo campione sia piuttosto omogenea, almeno rispetto alle due metà dell'immagine panoramica. Il fatto che le tre curve coincidano sta infatti a significare che la distribuzione dimensionale nelle due metà e nella panoramica è pressoché identica. Andando a vedere la figura 4.29, in cui sono rappresentate le curve della serie da 8 immagini, si cominciano a notare delle notevoli discrepanze. Infatti, si possono vedere curve di immagini in cui la porosità si manifesta quasi

esclusivamente sotto forma di microporosità (vedi Capitolo 1.1; Fig. 4.29), come per l'immagine 5di8, mentre in altre curve il contributo dato alla porosità dipende molto dalla presenza di pori di grandi dimensioni, come per l'immagine 7di8 (Fig. 4.29), la cui curva mostra come circa il 15% della porosità sia dovuta alla presenza di un poro di notevoli dimensioni. Inoltre tutte le curve, benché comunque percorrano percorsi diversi, non mostrano differenze di distribuzione paragonabili alle serie da 32 immagini, similmente a quanto accade nel grafico in figura 4.9 (sempre per quanto riguarda il campione GP 500X), in cui la serie da 8 immagini mostrava sì delle differenze da immagine a immagine, ma di magnitudo molto inferiore rispetto alle serie da 32. Come si può vedere in figura 4.30, o ancora meglio nella figura 4.21, in cui le varie curve percorrono percorsi completamente diversi tra loro. Il caso della figura 4.21 è particolarmente esplicativo, dal momento che ci saranno immagini come la 1di32 o la 30di32, con una dimensione dei pori che non supera i 100  $\mu\text{m}$ . In situazione opposta, sono presenti casi, come la 8di32 e la 32di32, in cui la porosità è dovuta quasi esclusivamente alla presenza di pochi e grossi pori (Fig. 4.21).

Si può notare inoltre come la variabilità diminuisca con l'aumento dell'ingrandimento, come si può notare confrontando Fig. 4.19 con la Fig. 4.25, o la Fig. 4.21 con la 4.27. Si può osservare infatti come, considerando sempre il campione R6, le curve delle varie immagini percorrano percorsi diversi fin quasi da subito, a testimonianza quindi di una microporosità che non è omogenea lungo tutto il campione, soprattutto per quanto riguarda la figura 4.21. In questo diagramma la differenza tra le curve dimensionali è massima, e ciò è dovuto sia dal fatto che si sta parlando di serie da 32 immagini, che quindi per loro natura sono particolarmente suscettibili a delle distribuzioni non omogenee, sia dal fatto che si tratti di un'immagine a 50X, altro fattore che contribuisce ad aumentare la variabilità della distribuzione.

Il fatto che le curve dimensionali ottenute da immagini a 500X siano meno variabili rispetto a quelle ottenute da immagini a 50X è spiegabile grazie alla natura stessa di queste immagini: infatti, con un ingrandimento di 500X è

possibile apprezzare in pieno la microporosità. Osservando le figure 4.26 e 4.29, ad esempio, si può notare come, fino a valori di MinFeret di circa 25  $\mu\text{m}$ , gli andamenti delle varie curve siano pressoché identici. Questo significa che la distribuzione dei pori di piccole dimensioni è pressoché omogenea lungo tutto il campione. Nei diagrammi presi ad esempio tuttavia i pori con MinFeret inferiore ai 25  $\mu\text{m}$  costituiscono dal 50% al 60% della porosità totale. Il fatto che il maggior contributo sia dato dai pori di piccole dimensioni comporta che i margini per le variazioni sono minori rispetto alle curve delle immagini a 50X. Questo comportamento è però controllato anche da altri fattori, uno su tutti la natura del campione. Il campione GP infatti, che come detto nel Capitolo 2.1 è molto poroso, presenta queste caratteristiche, anche se in forma minore, anche a 50X.

## Conclusioni.

La determinazione della porosità compiuta attraverso l'analisi di immagini SEM-BSE è influenzata sia dalla dimensione dell'immagine analizzata, sia dall'ingrandimento utilizzato in fase di acquisizione.

Come illustrato nei Capitoli 4.1 e 4.2, l'aumento della variabilità con il diminuire delle dimensioni delle immagini conferma che, per l'analisi di caratteristiche estremamente variabili quali la porosità, la scelta delle dimensioni del campione deve ricadere su immagini sufficientemente estese. In tal senso, le serie da 32 immagini di tutti i campioni mostrano una eccessiva dipendenza dalla loro posizione all'interno del campione (Fig. 4.23, 4.24, 4.25, 4.26), dal momento che l'analisi di un'immagine che presenti uno o più pori di grandi dimensioni produrrà un risultato completamente discordante rispetto ad un'immagine che invece non inquadri grandi pori in maniera analoga. Un'altra conseguenza della suddivisione delle immagini è la sezione occasionale dei pori più grandi. Questo modifica ovviamente la geometria del poro, dal momento che particolari morfologie, come i colli di bottiglia, possono venir tagliati, ed il dato essere perso. Aumentando le dimensioni dell'immagine tuttavia, già nelle serie da 8 immagini si nota come la variabilità sia notevolmente ridotta, e questo comportamento è ulteriormente accentuato nelle serie da due immagini. Ne consegue quindi che le immagini delle serie da 2 e da 8 immagini sono più rappresentative rispetto alle serie da 32. Bisogna ricordare comunque che la rappresentatività non è un parametro assoluto, ma dipende dalla natura del campione: nel caso dei campioni GP ed R6, le serie da 2 immagini, e in forma minore quelle da 8 immagini, possono essere considerate rappresentative del campione, al contrario delle serie da 32, come si può notare anche dalle curve di distribuzione. Questo vale per entrambi gli ingrandimenti, dal momento che non si riscontrano sostanziali differenze, a livello di variabilità, a diverso ingrandimento. Come mostrano i diagrammi delle curve dimensionali e gli stessi valori, infatti, ingrandimenti

diversi di uno stesso campione producono risultati diversi (Capitolo 4.2). Nel Capitolo 4.2 viene tuttavia evidenziato come sotto un certo diametro minimo dei pori, la variabilità si riduca quasi del tutto, in particolare per le immagini a 500X.

In immagini di grandi dimensioni aumenta tuttavia il rischio di imprecisioni nella determinazione di porosità e distribuzione dimensionale. E' il caso ad esempio delle immagini R6 50X panoramica e GP 50X panoramica (Fig. 4.15), che nonostante mostrino valori di porosità media concordi con le immagini di minori dimensioni (Tab. 4.5), dall'analisi della distribuzione dimensionale si nota come le dimensioni dei singoli pori siano diverse rispetto alle dimensioni calcolate in immagini più piccole. Questa incongruenza può essere imputata alla disomogeneità dell'illuminazione, come approfondito nel capitolo 4.1.3.

Da questo studio si può concludere quindi che la scelta delle dimensioni dell'immagine di cui si vuole determinare la porosità e la distribuzione dimensionale è molto importante, e dovrà essere ponderata da caso a caso, in base alla variabilità dei pori all'interno del campione, alla qualità dell'acquisizione, all'ingrandimento utilizzato ed a ciò che si vuole investigare.

## **BIBLIOGRAFIA**

Chiara Coletti, Giuseppe Cultrone , LaraMaritan, Claudio Mazzoli. Combined multi-analytical approach for study of pore system in bricks: How much porosity is there? *Materials Characterization* 121 (2016), 82-92

N. Cueto, D. Benavente, J. Martínez-Martínez, M.A. García-del-Cura, Rock fabric, pore geometry and mineralogy effects on water transport in fractured dolostones, *Eng. Geol.* 107 (2009) 1–15.

C. Rodriguez-Navarro, Técnicas de análisis del sistema poroso de un material pétreo ornamental, Cuadernos Técnicos n. 2: “Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en los edificios históricos”, Junta de Andalucía, Consejería de Cultura 1996, pp. 51–65.

C. Coletti, G. Cultrone, L. Maritan, C. Mazzoli, How to face the new industrial challenge of compatible, sustainable brick production: study of various types of commercially available bricks, *Appl. Clay Sci.* 124–125 (2016) 219–226.

A.B. Abell, K.L. Willis, D.A. Lange, Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials, *J. Colloid Interface Sci.* 211 (1999) 39–44.

Stanley Smith C. (1998) *A History of Metallography*, The MIT Press, Cambridge, 166–185, 256–260.

Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of American Chemical Society 60, 309–319.

S. Diamond, Mercury porosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, Cem. Concr. Res. 30 (2000) 1517–1525.

Ritter H.L., Drake L.C. (1945) Pore size distribution in porous materials. I. Pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distribution, Industrial & Engineering Chemistry 17, 782–786.

David Landgrebe, Larry Biehl. An Introduction & Reference For MultiSpec©. School of Electrical and Computer Engineering, Purdue University.

W.S. Rasband, ImageJ, U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA.

<http://imagej.nih.gov/ij> 1997-2015.

Multispec, A Freeware Multispectral Image Data Analysis System, School of Electrical and Computer Engineering, Purdue University.  
<https://engineering.purdue.edu/~biehl/MultiSpec/>

MyScope, ammrif Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility.  
<http://www.ammrif.org.au/myscope/>

G. Barbera, G. Barone, V. Crupi, F. Longo, G. Maisano, D. Majolino, P. Mazzoleni, S.

Raneri, J. Teixeira, V. Venuti, A multi-technique approach for the determination of the porous structure of building stone, Eur. J. Mineral. 26 (2014) 189–198.

S. Siegesmund, H. Dürrast, Physical and mechanical properties of rocks, in: S. Siegesmund, R. Snethlage (Eds.), *Stone in Architecture, Properties, Durability*, Springer, London 2014, pp. 97–225.

C. Grove, D.J. Jerram, jPOR: an ImageJ macro to quantify total optical porosity from blue-stained thin sections, *Comput. Geosci.* 37 (2011) 1850–1859.

E.C. Crawford, J.K. Mortensen, An ImageJ plugin for the rapid morphological characterization of separated particles and an initial application to placer gold analysis, *Comput. Geosci.* 35 (2009) 347–359.

G. Cultrone, E. Sebastián, K. Elerta, M.J. de la Torre, O. Cazalla, C. Rodriguez-Navarro, Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 547–564.

C. Di Benedetto, P. Cappelletti, M. Favaro, S.F. Graziano, A. Langella, D. Calcaterra, A. Colella, Porosity as key factor in the durability of two historical building stones: Neapolitan Yellow Tuff and Vicenza Stone, *Eng. Geol.* 193 (2015) 310–319.

Matthias Jungmann, Hansgeorg Pape, Peter Wißkirchen, Christoph Clauser, Thomas Berlage, Segmentation of thin section images for grain size analysis using region competition and edge-weighted region merging, *Computers & Geosciences* 72 (2014) 33–48

## **Ringraziamenti**

Questa tesi segna la fine del mio percorso universitario per diventare geologo, un percorso che ha avuto alti e bassi, ma che, guardandomi indietro, ricorderò sempre con affetto. Se ciò sarà possibile, è unicamente grazie alle persone che mi hanno accompagnato durante questo viaggio. Vorrei quindi dire grazie a tutti i professori, ed in particolare a Lara, che mi ha proposto questo progetto e mi ha accompagnato nella sua realizzazione, mostrando una pazienza e disponibilità nei miei confronti enorme, nonostante i suoi impegni e responsabilità più importanti.

In secondo luogo, ringrazio Chiara Coletti, il cui lavoro costituisce la base portante di questa tesi, ed è stato una vera fonte di ispirazione. Proprio per questo, voglio augurare ad entrambe di proseguire nella loro ricerca e di continuare con il loro ottimo lavoro.

Un ringraziamento va anche ai professori che mi hanno aiutato ed hanno condiviso il loro tempo e le loro conoscenze con me e con i miei colleghi, in particolare Paolo Nimis, Fabrizio Nestola, Simonetta Cola, Claudio Mazzoli, Giorgio Pennacchioni, Richard Spiess, Maria Chiara Dalconi e Alessandro Fontana, e tutti gli altri, a cui invio un ringraziamento collettivo insieme a dottorandi, tecnici e personale delle segreterie, che si sono sempre dimostrati gentili e disponibili in caso di aiuto.

Ovviamente non posso non ringraziare tutti i miei amici, a cominciare da quei matti di via Maroncelli, Leo, Rovalla, Giovanni Rana, Dallas, Klintie, Burro e i cugini di Danimarca Pier e Alessandra, compagni di incredibili e mirabolanti avventure, e tutti gli altri compari che saltuariamente avevano la fortuna di ritrovarsi nella nostra bellissima cucina. Grazie anche a tutti i miei compagni di studio, in particolare a Nicolò, Laura, Michele, Angelo, Ingrid, Gian, Nicola e Chiara. Un grazie finale a tutti i vecchi amici trentini ospiti in terra veneta, Verena, Margherita, Federico, Daniele, Ismelda, Mary e, anche se per poco tempo, Marco e Brus, e a tutti quegli infermieri che, colti “dall’irrefrenabile fascino trentino”, hanno condiviso con noi momenti memorabili.

Voglio concludere ringraziando tutta a mia famiglia, i miei zii e cugini, mia nonna, la persona più gentile che conosca, mio padre, che ha lavorato e lavora duramente per permettermi di arrivare dove sono ora, e che, da bambino, mi ha insegnato la bellezza della natura e della scienza. Grazie a mia madre ed alla sua capacità di sopportazione tendente all'infinito, lei che nonostante le mie procrastinazioni e la mia tendenza a causare crisi di nervi, non ha mai smesso di appoggiarmi. E ovviamente grazie alle mie sorelle Erica, a cui auguro un felice quarto anno nello Utah, e Sara con Sebastiano, fantastica coppia a cui auguro ogni bene. A voi dedico questa tesi, un primo gesto per sdebitarmi di ciò che avete fatto per me, sperando che vi faccia piacere.