

# Politecnico di Torino

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Valutazione dell'incertezza di misura nelle prove metallografiche in ottica ISO 17025 e implementazione di metodologie AI-based per la valutazione della dimensione dei grani cristallini.**



**Relatore**

Prof. Gianfranco Genta

**Corelatori**

Prof. Daniele Ugues

Dott. Giacomo Maculotti

**Candidato**

Axel Vigno

**Matr.**

290000

**Dicembre 2024**



# SOMMARIO

Uno degli obiettivi di maggiore importanza a cui una organizzazione ambisce è l'ottenimento delle certificazioni adeguate, in quanto queste dimostrano che l'organizzazione è in grado di sottostare a specifici criteri emanati a livello europeo o globale. Per quanto riguarda i laboratori di misurazione e di taratura, la norma che gode del maggior riconoscimento è la ISO/IEC 17025. Questo lavoro di Tesi, sviluppato nel corso di un tirocinio della durata di sei mesi presso il Laboratorio Metallografico e di Failure Analysis di Cogne Acciai Speciali S.p.A. (AO), rientra negli sforzi collettivi atti ad ottenere l'accreditamento del laboratorio alla ISO/IEC 17025. Nello specifico, viene studiata e modellizzata la propagazione dell'incertezza di misura della dimensione media del grano cristallino secondo il metodo delle intercette proposto dalla norma ASTM E112. Tale misurazione viene effettuata mediante il software Grainlinear, sviluppato internamente e validato in vista dell'accreditamento. Al corredo di funzionalità di Grainlinear è implementata la possibilità di misurare autonomamente la dimensione media del grano di immagini metallografiche grazie alla segmentazione A.I. di queste ultime, operazione resa possibile grazie alla collaborazione con la software house Oròbix (BG) e all'impiego di uno dei loro prodotti, AI-GO.

## *ABSTRACT*

*One of the main achievements that an organization aims to is the obtainment of the proper certifications, as they show that said organization can comply to certain requirements recognized at an european or worldwide level. When concerning measurement and calibration labs, the most coveted certification is the ISO/IEC 17025. This thesis, developed during a six-month intership at the Metallographic and Failure Analysis Lab of Cogne Acciai Speciali S.p.A (AO), is part of a collective endeavor aimed to the certification of the lab to ISO/IEC 17025. More specifically, the study regards the propagation of uncertainty in the measurement of the mean grain side according to the standard ASTM E112. Said measurement is conducted using Grainlinear, an internal software which has been validated in view of the accreditation. The functionalities of Grainlinear are augmented by adding the possibility to autonomously analyze any metallography using A.I. segmentation. The implementation of said feature has been possible thanks to the collaboration with the software house Oròbix (BG) and the use of one of their products, AI-GO.*

# INDICE

<b>1 TEORIA DELL'INCERTEZZA.....</b>	<b>3</b>
1.1 Le norme ISO 9001 e ISO/IEC 17025 .....	3
1.2 Aspetti di metrologia .....	6
1.2.1 Misurazioni e incertezza .....	6
1.2.2 Errori di misura .....	8
1.2.3 Caratteristiche metrologiche degli strumenti di misura .....	9
1.3 Trattazione statistica dell'incertezza .....	11
1.3.1 Funzioni di distribuzione della probabilità .....	11
1.3.2 Distribuzione normale e incertezza tipo .....	12
1.3.3 Distribuzione di t di Student.....	14
1.3.4 Distribuzione lognormale .....	15
1.3.5 Distribuzioni rettangolare e triangolare .....	16
1.3.6 Da incertezza tipo a incertezza estesa .....	18
1.4 Il metodo GUM per il calcolo dell'incertezza.....	19
1.4.1 Definizione del misurando .....	21
1.4.2 Identificazione delle fonti di incertezza .....	21
1.4.3 Contributi di categorie A e B.....	22
1.4.4 Calcolo dell'incertezza composta .....	23
<b>2 MISURA DEL GRANO E CALCOLO DELL'INCERTEZZA .....</b>	<b>28</b>
2.1 Grano cristallino nei materiali metallici.....	28
2.1.1 Grano e proprietà meccaniche.....	29
2.1.2 Grano e resistenza all'ossidazione .....	31
2.2 Norma ASTM E112.....	34
2.2.1 Scopo .....	34
2.2.2 Campionamento.....	35
2.2.3 Metodo del confronto .....	35
2.2.4 Metodo planimetrico.....	36
2.2.5 Metodo delle intercette .....	36

2.2.6	Trattamento dei dati .....	37
2.3	Metodo delle intercette e GrainLinear .....	39
2.3.1	Descrizione del software .....	39
2.3.2	Presentazione dei risultati .....	41
2.3.3	Validazione del metodo .....	42
2.3.4	Validazione delle performance.....	45
2.4	Metodo dell'intercetta: calcolo dell'incertezza .....	48
2.4.1	Incetenza della procedura di misurazione .....	49
2.4.2	Incetenza del valore medio .....	52
2.4.3	Incetenza delle costanti numeriche.....	52
2.4.3	Calcolo dell'incetenza composta .....	53
2.4.4	Esempio numerico.....	55
2.4.5	Calcolo dell'incetenza estesa .....	56
<b>3</b>	<b>ACCIAI INOSSIDABILI RAFFORZATI PER PRECIPITAZIONE.....</b>	<b>58</b>
3.1	Cenni storici .....	58
3.2	Rafforzamento per Precipitazione.....	60
3.3	Processo di Rafforzamento per Precipitazione.....	63
3.4	Acciai inossidabili rinforzati per precipitazione .....	64
3.5	Acciai PH martensitici .....	65
3.5.1	Trattamento termico .....	66
3.5.2	Microstruttura del 17-4 PH.....	67
3.5.3	Microstruttura del 15-5 PH.....	69
3.6	Meccanismi di corrosione degli acciai PH martensitici.....	72
3.6.1	Corrosione localizzata e vaiolatura.....	72
3.6.2	Resistenza alla vaiolatura .....	73
3.6.3	Tensocorrosione .....	74
3.7	Processo produttivo .....	76
3.7.1	Pesatura della carica in Parco Rottami.....	77
3.7.2	Fusione.....	77
3.7.3	Affinazione del bagno metallico .....	77
3.7.4	Stabilizzazione termica .....	78
3.7.5	Colaggio in lingotti .....	78

3.7.6 Rifusione.....	79
3.7.7 Forgiatura.....	79
3.7.8 Trattamento termico .....	79
3.7.9 Lavorazione a freddo.....	80
<b>4 SEGMENTAZIONE AI DI BORDI DI GRANO .....</b>	<b>81</b>
4.1 Obiettivo .....	81
4.2 Al-Go Studio .....	83
4.3 Preparazione dei campioni.....	84
4.3.1 Taglio e trattamento termico .....	84
4.3.2 Inglobamento .....	85
4.3.3 Abrasione e Lucidatura.....	85
4.3.4 Attacco elettrolitico .....	87
4.4 Raccolta dei dati .....	89
4.4.1 Osservazione al microscopio.....	89
4.4.2 Creazione di training set e di test set .....	89
4.5 Modelli di segmentazione a classe singola .....	90
4.5.1 Situazione iniziale: Modello Grain Hi-Res.....	90
4.5.2 Modello Mart_01 .....	91
4.5.3 Modello ibrido Mart_Aust_01 .....	92
4.5.4 Modello ibrido Mart_Aust_02 .....	93
4.6 Modelli di segmentazione a classe doppia .....	95
4.6.1 Modello Plates_01.....	95
4.6.2 Modello Plates_02.....	97
CONCLUSIONI .....	99
ALLEGATO 1.....	101
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	104

# ELENCO DELLE FIGURE

Figura 1: Esempi di valore medio e relativa incertezza. ....	8
Figura 2: Esempi di possibili PDFs. ....	12
Figura 3: Esempio di distribuzione normale. ....	13
Figura 4: Distribuzione normale e incertezza tipo (indicata come $-\sigma$ e $+\sigma$ ). ....	14
Figura 5: Distribuzione t di Student (blu) confrontata con una distribuzione normale (rossa) per un basso numero di gradi di libertà (sx) e un alto numero di gradi di libertà (dx). ....	14
Figura 6: Distribuzioni lognormali al variare di $\sigma$ . ....	15
Figura 7: Distribuzione normale riferita ai diametri di particelle di polvere. ....	16
Figura 8: Distribuzione normale riferita alle dimensioni dei batteri in una colonia. ....	16
Figura 9: Esempio di distribuzione rettangolare. ....	17
Figura 10: Esempio di distribuzione triangolare. ....	18
Figura 11: Diagramma di flusso del calcolo dell'incertezza secondo la GUM. ....	21
Figura 12: Schema generale del diagramma di Ishikawa. ....	22
Figura 13: Dinamica di solidificazione di materiali cristallini con formazione di bordi di grano. ....	28
Figura 14: Quattro campioni di F316L con differente distribuzione della dimensione dei grani. ....	30
Figura 15: Risultati delle prove di trazione dei quattro campioni studiati (sx) e interpolazione lineare dei risultati rispetto alla dimensione del grano (dx). ....	31
Figura 16: Curve di potenziale generiche per acciai inossidabili a grana fine (rosso) e grossolana (nero) esposti ad ambienti corrosivi non passivanti (a) e passivanti (b). ....	32
Figura 17: Plate 1B 'Untwinned grains (flat etch) 100X' di ASTM E112. ....	35
Figura 18: Micrografia di un campione in acciaio F304L3 indicizzato con GrainLinear. .	40
Figura 19: Esempio delle dimensioni dei grani di un campione analizzato con GrainLinear. ....	41
Figura 20: Istogramma relativo ad un campo con grano duplex. ....	42
Figura 21: Retta di correlazione fra il grado misurato (G obtained) e quello del plate considerato (G expected). ....	44
Figura 22: Risultati di Grainlinear ottenuti considerando tutti i campi. ....	46

Figura 23: Diagramma di Ishikawa dei contributi di incertezza nella misura della dimensione del grano. ....	49
Figura 24: Micrometro oggetto (sx) e relativa scala osservata al microscopio ottico con ingrandimento 50X. ....	50
Figura 25: Equilibrio di forze tra dislocazione e particella rinforzante. ....	60
Figura 26: Interazione fra una dislocazione in avanzamento e una particella dura. ....	61
Figura 27: Interazione fra una dislocazione in avanzamento e una particella duttile. ....	61
Figura 28: Rafforzamento in funzione della dimensione delle particelle. Il punto di intersezione è la dimensione critica. ....	62
Figura 29: Precipitato coerente (a) e incoerente (b). ....	62
Figura 30: Organizzazione degli agni di martensite in blocchi e pacchetti all'interno del precedente grano austenitico. ....	65
Figura 31: Micrografia di acciaio 17-4 PH in seguito ad attacco elettrolitico (200X). ....	65
Figura 32: Microstruttura del 17-4 'as recieved' in sezione trasversale (a), (c) e longitudinale (d). ....	67
Figura 33: Microstruttura del 17-4 post-solubilizzazione. ....	68
Figura 34: Immagine TEM dei pacchetti di aghi di martensite successivi alla tempra. ...	68
Figura 35: Immagine TEM del materiale invecchiato. I precipitati incoerenti $M_{26}C_6$ sono indicati dalla freccia. ....	68
Figura 36: Immagine TEM del materiale invecchiato. Le particelle chiare costituiscono i precipitati coerenti a base Cu. ....	68
Figura 37: Evoluzione della durezza dei campioni di 17-4 in funzione del tempo di invecchiamento a temperature differenti ....	69
Figura 38: Mappa di fase ACOM del campione in 15-5 invecchiato. ....	70
Figura 39: Immagine TEM di un precipitato a base Cu nel campione di 15-5 invecchiato. ....	70
Figura 40: Accumulo di Ni attorno al precipitato coerente di Cu. ....	71
Figura 41: Zone di pitting in campioni di 17-4 (sx) e 15-5 (dx) sottoposti alla medesima prova di corrosione. ....	74
Figura 42: Albero di elica in 17-4 PH fratturato in seguito a SCC. ....	75
Figura 43: Immagine SEM della cricca intergranulare di iniziazione della frattura. ....	75
Figura 44: Diagramma di flusso del processo produttivo CAS delle barre in 17-4 PH e 15-5 PH. ....	76
Figura 45: Fasi operative di misurazione automatizzata della dimensione media del grano con l'apporto dell'Al. ....	82



Figura 46: Rappresentazione schematica della procedura di preparazione di provini metallografici. ....	84
Figura 47: Levigatrice a banco con carta di grado Z60.....	86
Figura 48: Levigatrice da banco orizzontale con carta di grado Z1000 .....	86
Figura 49: Provino smerigliato con carta Z60. ....	86
Figura 50: Provino smerigliato con carta 1000. ....	86
Figura 51: Lucidatrice da banco.....	88
Figura 52: Apparato di attacco elettrolitico.....	88
Figura 53: Campione lucidato. ....	88
Figura 54: Campione in seguito ad attacco elettrolitico.....	88
Figura 55: Microscopio Leica DM2700M.....	89
Figura 56: Esempio di micrografia di un campione di 17-4 PH propriamente attaccato e osservato a microscopio (200X). ....	89
Figura 57: Micrografie di acciaio austenitico annotate manualmente con AI-Go per allenare il modello Grain Hi-Res. ....	90
Figura 58: Test del modello Grain Hi-Res su micrografie di acciaio austenitico. ....	90
Figura 59: Test del modello Grain Hi-Res sul test set di acciai 17-4 PH e 15-5 PH.....	91
Figura 60: Test del modello Mart_01 sul test set.....	92
Figura 61: Test del modello Mart_Aust_01 sul test set.....	92
Figura 62: Test del modello Mart_Aust_02 sul test set.....	94
Figura 63: Evoluzione della loss function del modello Mart_Aust_02 durante il training. ....	94
Figura 64: Plate E112 modificato cancellando segmenti di bordo di grano e punti tripli.95	
Figura 65: Plate modificato annotato manualmente con due classi.....	95
Figura 66: Plate modificato e annotato con il modello Plates_01. ....	96
Figura 67: Annotazione da parte di Plates_01 di un bordo di grano artificialmente cancellato. ....	96
Figura 68: Annotazione da parte di Plates_01 di un punto triplo artificialmente cancellato. ....	97
Figura 69: Esempio di immagine di training prodotta dallo script a partire da un plate..	97
Figura 70: Annotazione automatica dell'immagine di training in Figura 69.....	97

# ELENCO DELLE TABELLE

Tabella 1: Fattori di copertura e relativi intervalli di fiducia.....	18
Tabella 2: Fattori moltiplicativi t in funzione del numero di campi considerato. ....	38
Tabella 3: Pixel-to-micron (p2m) per tutti i microscopi coinvolti nella misurazione del grado secondo ASTM E112.....	41
Tabella 4: Pixel-to-micron del microscopio virtuale.....	43
Tabella 5: Dati raccolti dall'indicizzazione dei plates al fine di validare GrainLinear.....	44
Tabella 6: Dati del test interlaboratorio.....	45
Tabella 7: Risultati di cinque campi analizzati con Grainlinear .....	45
Tabella 8: Risultati della prova interlaboratorio ottenuti con Grainlinear applicando la procedura di analisi dei dati indicata da ASTM E112.....	46
Tabella 9: Risultati di misura della prova di riproducibilità. ....	50
Tabella 10: Valori di incertezza riferita nella misurazione delle lunghezze.....	51
Tabella 11: Risultati di bias di misura rispetto al micrometro oggetto.....	52
Tabella 12: Template della tabella di bilancio dell'incertezza. ....	54
Tabella 13: Risultati del bilancio dell'incertezza di misura del Grado del campione interlaboratorio .....	55
Tabella 14: Gradi di libertà e t di Student calcolati rispetto a G relativo al campione dell'interlaboratorio.....	57
Tabella 15: Forcelle composizionali generiche per acciai 17-4 PH e 15-5 PH.....	66
Tabella 16: Valori di PREN ricavati per i campioni di 17-4 e 15-5. ....	73
Tabella 17: Parametri di invecchiamento per provini di 17-4 PH e 15-5 PH solubilizzati.85	
Tabella 18: Parametri di attacco elettrolitico in acido nitrico per campioni di 17-4 PH e 15-5 PH.....	87

# ELENCO DELLE ABBREVIAZIONI

ISO: International Standard Organization

IEC: International Electrotechnical Commission

AI: Artificial Intelligence

PH: Precipitation Hardened (steel)

SGQ: Sistema di Gestione della Qualità

VIM: Vocabolario Internazionale di Metrologia

GUM: Guide to the expression of Uncertainty in Measurements

PDF: Probability Distribution Function

TBZ: Tiobendazolo

ASTM: American Society for Testing and Materials

%RA: Relative Accuracy (percentage)

95%CI: Confidence Interval of 95%

P2m: Pixel to micron (rapporto)

XRD: X-Ray Diffraction

BCC: Body Centered Cubic

FCC: Face Centered Cubic

TEM: Transmission Electron Microscopy

ACOM: Automated Crystal Orientation Mapping

PREN: Pitting Resistance Equivalent Number

SCC: Stress Corrosion Cracking

EAF: Electric Arc Furnace

UHP: UltraHigh Power (EAF)

AOD: Argon-Oxygen Decarburization

ESR: ElectroSlag Remelting



# INTRODUZIONE

Uno dei principali fattori che determinano il successo di un'organizzazione in un mercato sempre più rivolto alla globalizzazione è sicuramente l'ottenimento delle certificazioni adeguate, in quanto queste dimostrano che l'organizzazione è in grado di sottostare a specifici criteri emanati a livello europeo o globale. La certificazione che gode maggior riconoscimento in termini di garanzia di qualità da parte di un ente è la ISO 9001. Essa fornisce un quadro di riferimento che permette alle aziende di garantire che i loro prodotti e servizi soddisfino costantemente le esigenze di tutte le parti interessate. Conseguire questa certificazione è importante perché migliora la credibilità e la reputazione dell'azienda, aumenta la soddisfazione dei clienti e ottimizza l'efficienza operativa aumentando, di fatto, la competitività.

I requisiti di stampo gestionale dettati dalla norma ISO 9001 si declinano nell'ambito tecnico della garanzia di qualità di laboratori di misura e di taratura attraverso la discendente norma ISO/IEC 17025. L'accreditamento a tale norma rappresenta un obiettivo fondamentale da parte di tutti i laboratori che mirano al riconoscimento a livello internazionale della qualità delle misurazioni effettuate.

Ad oggi, molti sforzi sono compiuti dal personale del Laboratorio Metallografico e di Failure Analysis di Cogne Acciai Speciali e del Dipartimento di Qualità al fine di ottenere a breve l'accreditamento alla ISO/IEC 17025, il tutto in ottica del miglioramento continuo, caposaldo della politica aziendale. Lo scopo di questa Tesi di Laurea si inserisce questo contesto, in quanto ad ogni misura prodotta da un laboratorio deve essere associato il relativo valore di incertezza affinché questa risulti coerente con il paragrafo 7.6.1 dei Requisiti di Processo, che cita:

*“7.6.1 I laboratori devono identificare i contributi all'incertezza di misura. Quando si valuta l'incertezza di misura si deve tener conto di tutti i contributi significativi, compresi quelli derivanti dal campionamento, utilizzando appropriati metodi di analisi.”*

Nel *capitolo 1* sono riportati i fondamenti teorici di analisi statistica volti allo studio e alla modellizzazione dell'incertezza di misura. Sono inoltre trattati gli aspetti metrologici che consentono di caratterizzare i processi di misurazione e di applicare ai dati raccolti la corretta funzione di distribuzione probabilistica al fine di calcolare l'incertezza tipo, quella composta e, infine, quella estesa.

Nel *capitolo 2* viene descritta la misurazione delle dimensioni dei grani cristallini nei materiali metallici ai sensi della norma tecnica ASTM E112, con particolare attenzione metodo delle intercette. Tale misurazione viene condotta dal laboratorio metallografico impiegando un software interno, GrainLinear, il quale è stato validato nel contesto di

questa Tesi al fine di essere inserito nel corredo degli strumenti e dei metodi da sottoporre all'accreditamento. I metodi e i modelli impiegati in tutte le fasi della misurazione sono stati studiati al fine di ricavare i relativi contributi all'incertezza di misura con lo scopo di calcolare l'incertezza estesa della misurazione.

Nel *capitolo 3* sono descritti gli acciai speciali 17-4 PH e 15-5 PH, prodotti di punta del catalogo di Cogne Acciai Speciali. Particolare attenzione è rivolta alla meccanica del rafforzamento per precipitazione, un trattamento in grado di conferire agli acciai inossidabili martensitici un insolito miglioramento sia in termini di proprietà meccaniche che di lavorabilità, mantenendo tendenzialmente invariata la resistenza all'ossidazione e alla corrosione.

Nel *capitolo 4* è riportato un resoconto dell'attività di Ricerca e Sviluppo a cui la realizzazione di questa Tesi ha contribuito. Grazie alla collaborazione di Cogne Acciai Speciali con la AI Service Company *Oròbix* (BG) è stato possibile impiegare uno dei prodotti della Software House per allenare dei modelli di segmentazione di immagini, rendendoli in grado di individuare il bordo di grano in immagini metallografiche di campioni in acciai 17-4 PH e 15-5 PH. Lo scopo ultimo di questa attività è di estrarre dalle immagini segmentate dall'intelligenza artificiale una maschera corrispondente al bordo di grano in modo da poter calcolare la dimensione del grano con il metodo delle intercette in modo rapido e automatico grazie al software GrainLinear.

# 1 TEORIA DELL'INCERTEZZA

## 1.1 Le norme ISO 9001 e ISO/IEC 17025

La certificazione ISO 9001 [1] [2] di un laboratorio di analisi costituisce un'importante garanzia della qualità delle misurazioni effettuate. Essa tiene in considerazione una moltitudine di aspetti, primi tra questi vi è la verifica e la calibrazione degli strumenti di misurazione, la validazione dei software e delle procedure operative e l'impiego di dati affidabili per monitorare le prestazioni di ciascun operatore.

Nel 1999 l'Organizzazione Internazionale per la Normalizzazione (ISO) e la Commissione Elettrotecnica Internazionale (IEC) emisero la certificazione ISO/IEC 17025 [3] [4] come declinazione della ISO 9001 ai requisiti più stringenti dei laboratori di misurazione e di calibrazione. Un laboratorio che ottempera alla ISO/IEC 17025 segue di fatto le linee stabilite dalla ISO 9001 in quanto la prima contiene tutti i requisiti dell'ultima in materia della natura e dello scopo delle analisi effettuate.

Risulta importante sottolineare la differenza sostanziale fra le norme ISO 9001 e ISO/IEC 17025. La prima è una norma generica che prende in considerazione l'organizzazione e la solidità del Sistema di Gestione della Qualità (SGQ) dell'azienda richiedente la certificazione. La ISO/IEC 17025 è una norma specifica che detta i requisiti, le procedure e i limiti che i laboratori accreditati devono rispettare al fine di fornire ai clienti delle misure adeguate. La scelta lessicale tra certificazione e accreditamento non è casuale: il primo termine fa riferimento a norme generiche di gestione, il secondo è proprio delle norme tecniche ad alto grado di specificità.

Uno degli aspetti più vantaggiosi della ISO/IEC 17025 è la promozione della cooperazione tra i laboratori accreditati e le organizzazioni esterne al fine di costruire una rete di informazioni, dati ed esperienze in grado di armonizzare e solidificare le procedure, in modo da uniformare ulteriormente i risultati forniti ai clienti.

La norma ISO/IEC 17025 è strutturata secondo otto punti fondamentali, qui elencati [2]:

1. **Scopo:** Specificare i requisiti generali per la competenza, l'imparzialità e il regolare e coerente funzionamento dei laboratori;
2. **Riferimenti normativi:** Oltre alla sopracitata ISO 9001, la norma fa riferimento al Vocabolario Internazionale di Metrologia (VIM) e alla ISO/IEC 17000.
3. **Termini e definizioni:** Fornisce una chiara spiegazione dei termini tecnici e delle definizioni utilizzate all'interno del documento in modo da garantire una comprensione uniforme e precisa dei concetti chiave della norma.



4. **Requisiti generali:** Questi includono l'imparzialità e la riservatezza. I laboratori devono operare senza pregiudizi e garantire che le informazioni dei clienti siano protette.
5. **Requisiti strutturali:** La norma richiede che il laboratorio abbia una struttura organizzativa ben definita, con ruoli e responsabilità chiari per tutto il personale. Gli aspetti strutturali fondamentali che caratterizzano un laboratorio certificato ISO 17025 sono la presenza di un organigramma ben definito e la delimitazione accurata di tutte le procedure interne che gli addetti sono tenuti a seguire sia in termini di misurazione che di manutenzione degli strumenti e preparazione dei campioni.
6. **Requisiti relativi alle risorse:** Riguardano le dotazioni (strumenti) del laboratorio e le relative attività di manutenzione, le qualifiche richieste al personale e l'impiego della corretta riferibilità metrologica. Un laboratorio è qualificato nel momento in cui ciascuno addetto è formato tramite corsi, informato delle procedure ed è consapevole del proprio mansionario. Le sopracitate dotazioni consistono negli strumenti di misurazione, nei reagenti e materiali di consumo, nei software impiegati nella misurazione e nei campioni e materiali di riferimento. Questi ultimi rappresentano l'aspetto fondamentale della riferibilità metrologica al fine di validare i metodi di prova ed è bene che siano anch'essi certificati.
7. **Requisiti di processo:** Questi coprono l'intero ciclo di vita dei test e delle tarature, dalla gestione dei campioni alla validazione dei metodi, fino alla registrazione e al reporting dei risultati. È inoltre fondamentale che il laboratorio abbia procedure di gestione e trattamento dei reclami.
8. **Requisiti del Sistema di Gestione:** La norma richiede che i laboratori implementino un sistema di gestione della qualità, che può essere integrato con ISO 9001. Questo include la gestione dei documenti, la gestione dei rischi e le azioni correttive e preventive.

La ISO/IEC 17025 si applica a tutti i laboratori indipendenti e dipendenti a grandi organizzazioni che, su base volontaria, decidono di accreditarsi. Questi laboratori devono essere conformi ai requisiti della norma al fine di ottenere l'accreditamento. La verifica del rispetto dei requisiti viene effettuata tramite visita ispettiva da parte dell'ente certificatore (in Italia gli audit sono condotti da Accredia). In caso di esito positivo, l'ente rilascia il certificato di accreditamento.

I laboratori conseguono le certificazioni e gli accreditamenti per molteplici motivi. I laboratori associati ad aziende che implementano la ISO 9001 all'interno del loro Sistema di Gestione sono spesso tenuti a certificarsi a loro volta. Un'altra motivazione consiste nei requisiti dei settori, quali ad esempio automotive o aerospace. Per quanto

riguarda la ISO/IEC 17025, molti laboratori conseguono l'accreditamento al fine di risultare competitivi nel mercato e di standardizzare tutte le procedure interne.

Il calcolo e la modellizzazione dell'incertezza è un aspetto fondamentale del processo di misura. Tale calcolo verrà effettuato nei riguardi della prova metallografica di misura della dimensione dei grani cristallini secondo la norma tecnica ASTM E112-13 (2021) eseguita su campioni di acciaio inossidabile martensitico rafforzato per precipitazione 17-4 PH e 15-5 PH prodotti dallo stabilimento di Cogne Acciai Speciali.

## 1.2 Aspetti di metrologia

### 1.2.1 Misurazioni e incertezza

La scienza che studia le misure è la *metrologia*. A livello internazionale, la metrologia è definita nei suoi principi e termini fondamentali dal Vocabolario Metrologico Internazionale (VIM), la cui versione più aggiornata risale al 2012 e viene denominata VIM 3 [5]. Questo vocabolario è stato sviluppato a livello internazionale dalle principali organizzazioni normative e di accreditamento, come il BIPM (Bureau International des Poids et Mesures) e l'ISO (International Organization for Standardization).

Il VIM 3 è suddiviso in diverse sezioni che coprono vari aspetti della metrologia, tra cui grandezze e unità, misurazione, dispositivi di misura, proprietà dei dispositivi di misura e campioni. È uno strumento essenziale per chi lavora nel campo delle misurazioni, poiché fornisce una terminologia armonizzata e standardizzata a livello globale.

Il VIM 3 definisce la *misurazione* di una quantità come:

*“Il processo sperimentale di ottenimento di uno o più valori che possono essere ragionevolmente attribuiti a una quantità.”*

I valori numerici sopracitati costituiscono un intervallo numerico più o meno ristretto che, associato ad una unità di misura, permette di quantificare una determinata proprietà fisica o chimica [6]. La ‘quantità che si intende misurare’ è detta *misurando*, il risultato dell’attività di misurazione è la *misura*.

La NOTA 3 della definizione di misurazione identifica tre elementi che risultano fondamentali nella realizzazione di una misurazione. Tali elementi sono il risultato della misurazione, la procedura di misurazione e il sistema di misurazione.

- Il *Risultato della Misurazione* rappresenta l’insieme di quantità numeriche che viene attribuito al misurando;
- La *Procedura di Misurazione* è la descrizione dettagliata del processo di misurazione, comprendente i fenomeni fisici su cui essa si basa, l’insieme di passaggi logici da seguire al fine di ottenere uno o più valori e i modelli matematici coinvolti nell’ottenimento del risultato;
- Il *Sistema di Misurazione* è l’insieme degli strumenti, dei reagenti e degli apparati necessari al fine di condurre la misurazione. È fondamentale che l’intero sistema di misurazione sia correttamente calibrato in modo da garantire una corretta esecuzione della procedura di misurazione.

La definizione di Risultato di Misurazione viene approfondito dalla Guida alla definizione dell’Incertezza di Misurazione (Guide to the expression of Uncertainty in Measurement, GUM) [7], un documento fondamentale nel campo della metrologia che fornisce un

quadro metodologico per quantificare l'incertezza associata ai risultati delle misurazioni. Il paragrafo 3.1.2 della GUM cita:

*“In generale, il Risultato della Misurazione è una mera approssimazione o stima del valore del misurando e dunque è completo solo quando accompagnato da una definizione dell'incertezza in tale stima.”*

Questo passaggio fondamentale introduce due aspetti chiave in metrologia [8]: l'inesistenza del *valore vero* (definito come il risultato di misurazione di una grandezza perfettamente definita) e l'associazione di ogni risultato al corrispondente valore di *Incetezza di Misura*. Il valore vero di una misura è infatti una quantità del tutto astratta in quanto impossibile da quantificare senza quantomeno alterare il misurando. Al posto del valore vero si utilizza il termine “valore di riferimento”, ossia del risultato di misurazione ottenuto utilizzando gli strumenti a maggiore risoluzione possibile in condizioni perfettamente controllate oppure del valore ottenuto come media di infinite misurazioni ripetute. La deviazione dei risultati di misurazione dal valore di riferimento è l'origine dell'incertezza di misura.

L'evidenza sperimentale dei due aspetti sopracitati è facilmente ottenibile, si tratta infatti di uno dei primi esperimenti che vengono condotti nella scuola secondaria. Eseguendo ripetutamente la misurazione della medesima quantità fisica (ad esempio la lunghezza di un oggetto o un lasso di tempo) i risultati differiscono tra di loro, disponendosi attorno a quello che viene calcolato come valore medio.

Passando dall'ambito didattico a quello industriale, risulta evidente che la bontà di una misura eseguita da un laboratorio è strettamente correlata all'incertezza ad essa associata. La misura e l'incertezza sono due elementi inscindibili dal punto di vista metrologico e ogni decisione educata deve sempre basarsi sulla combinazione di queste.

A titolo di esempio [9], si supponga di voler misurare la quantità di tiobendazolo (TBZ, un fungicida e antiparassitario comunemente utilizzato in ambito agricolo) presente in due campioni di limoni provenienti da due produttori diversi. Un campione viene gestito da un laboratorio (laboratorio A) che misura un contenuto medio di 4.2 mg/Kg, un altro è affidato ad un laboratorio B che misura 4.7 mg/Kg. Entrambi i risultati si collocano al di sotto della soglia limite del 5 mg/Kg stabilita dalle norme di qualità e sicurezza europee. Tuttavia, inserendo gli intervalli di incertezza risulta evidente che il risultato prodotto dal laboratorio B eccede seppur di poco la soglia massima, come mostrato in Figura 1. La quantità effettiva di TBZ nel campione di limoni analizzato dal laboratorio B è probabilmente inferiore alla soglia; tuttavia, l'esito dell'analisi risulta comunque non conforme.

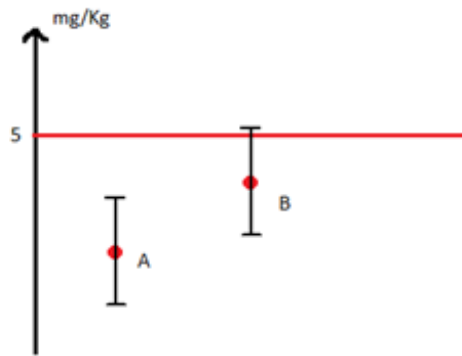


Figura 1: Esempi di valore medio e relativa incertezza.

Come introdotto nel capitolo 2.2.1, la definizione e la modellizzazione dell'incertezza rappresenta un aspetto fondamentale nel conseguimento dell'accreditamento alla ISO/IEC 17025. Le linee guida generali per la caratterizzazione dell'incertezza sono fornite dalla GUM.

Nell'ambito del singolo laboratorio, la ISO/IEC 17025 richiede che la procedura e il sistema di misurazione siano adeguati ai requisiti di accreditamento al fine di ottenere una qualità del risultato che sia conforme allo standard. I fattori che influiscono sulla misurazione devono essere accuratamente individuati e caratterizzati in modo da poter valutare gli effetti sistematici e casuali che determinano l'incertezza di misura. Tali fattori costituiscono il *complesso di misura*, che consiste in:

- Strumenti utilizzati;
- Operatori coinvolti;
- Condizioni ambientali;
- Stato del misurando.

## 1.2.2 Errori di misura

Prima di descrivere gli aspetti caratterizzanti di un complesso di misura, è necessario definire le categorie principali di errori ed imprevisti che si verificano durante la misurazione e che provocano una maggiore o minore dispersione dei risultati di misurazione. Questi errori si differenziano in:

*Errori casuali:* sono caratterizzati da una condizione di aleatorietà e sono prodotti da numerosi fattori che influiscono continuamente sull'intera procedura di misurazione. La loro entità è generalmente ridotta, vengono gestiti mediante metodi di indagine statistica. Gli errori casuali non possono essere eliminati, ma al più ridotti.

*Errori sistematici:* si distinguono per la possibilità di identificarne la relazione con la causa che li genera. La loro entità è solitamente maggiore rispetto alla nube di errori accidentali tipica di ciascuna misurazione. Grazie alla loro prevedibilità, gli errori sistematici possono essere opportunamente eliminati, compensati o corretti mediante

tecniche appropriate. Gli errori sistematici così gestiti si riducono a errori residui di natura aleatoria e vengono generalmente accorpati agli errori casuali nel contesto del calcolo dell'incertezza. Un esempio di errore sistematico è quello che si verifica durante la misurazione della lunghezza di un'asta di metallo in condizioni di temperatura variabile. Vi è infatti una correlazione tra la lunghezza del misurando e la temperatura a cui avviene la misurazione data dal coefficiente di dilatazione termica. Conoscendo il valore del coefficiente di dilatazione termica e della temperatura a cui viene eseguita la misurazione è possibile calcolare il relativo errore sistematico e correggerlo.

*Incidenti di misura:* hanno natura prettamente aleatoria e provocano effetti di grande entità. Le misure coinvolte in un incidente di misura vengono escluse a priori.

### 1.2.3 Caratteristiche metrologiche degli strumenti di misura

A ciascun complesso di misura vengono attribuite delle caratteristiche metrologiche [8], che sono:

- Risoluzione;
- Sensibilità;
- Stabilità;
- Precisione (ripetibilità e riproducibilità);
- Giustezza;
- Accuratezza;
- Incertezza.

Un approccio olistico allo studio della misurazione richiede che lo studio di questi aspetti sia rivolto a tutti gli elementi del complesso di misura. All'atto pratico, queste caratteristiche vengono attribuite ai soli strumenti di misura.

La *risoluzione* è “La più piccola variazione della grandezza misurata che provoca un cambiamento percettibile nella corrispondente indicazione”. La definizione di risoluzione viene utilizzata in concomitanza con l'ampiezza di misurazione, ossia dell'intervallo entro il quale lo strumento fornisce un'uscita. In questo contesto la risoluzione di uno strumento rappresenta il numero di divisioni metriche dell'ampiezza, rappresentando di fatto la scala dello strumento. Va da sé che minore è la risoluzione (quindi minore è il numero di divisioni dell'intervallo misurabile), maggiore sarà il relativo contributo nell'incertezza di misurazione.

La *stabilità* è la capacità di uno strumento di fornire un risultato costante nel tempo quando il misurando è ugualmente costante.

La *precisione* di misura viene valutata nel contesto di *ripetibilità* e *riproducibilità* e viene definita dalla VIM come “Il grado di accordo tra indicazioni o valori misurati ottenuti da un certo numero di misurazioni ripetute dello stesso oggetto o di oggetti similari, eseguite in

*condizioni specificate.”.*

La dispersione dei risultati di misurazione del medesimo oggetto ripetendo diverse volte il ciclo di misurazione (azzerando quindi lo strumento) è detta *ripetibilità*. Nello studio della ripetibilità viene evidenziato particolarmente il contributo dello strumento nell'incertezza di misura, in quanto l'operatore e le condizioni di misurazione rimangono tendenzialmente invariate. Studiando la ripetibilità è possibile evidenziare gli errori casuali che si verificano durante la misurazione, quali piccole variazioni nell'ambiente operativo o nello strumento di misura.

La *riproducibilità* valuta la capacità di ottenere risultati coerenti quando la misurazione viene ripetuta in condizioni diverse, quindi variando gli operatori, gli strumenti, le condizioni operative e i tempi. La procedura di misurazione rimane invariata. Lo studio della riproducibilità permette quindi di valutare l'affidabilità di una determinata procedura e di individuare le possibili fonti di errore sistematico che potrebbero emergere nel corso di questa.

La *giustezza* di uno strumento di misura indica l'affidabilità dei risultati di misurazione quanto essi sono comparati con dei campioni nazionali di riferimento. La VIM 3 definisce la giustezza come il “grado di accordo tra la media di un numero infinito di valori misurati ripetuti e un valore di riferimento”. Una misura è ritenuta giusta quando esente da errori sistematici. Quando presenti, questi errori producono una deviazione della media dei risultati di misura rispetto al valore di riferimento, giusto a priori. La definizione di giustezza è puramente teorica, in quanto si basa sul concetto di “misurazioni infinite”, evitando di ricorrere al controverso valore vero. La giustezza non è una grandezza e non è possibile assegnarne un valore numerico; tuttavia, l'errore sistematico dovuto allo scostamento della misura da quella del campione di riferimento è quantificabile ed è definito come *bias*.

L'*accuratezza* è il “grado di accordo tra un valore misurato e un valore vero di un misurando”. Siccome questa definizione fa riferimento al concetto astratto di valore vero, non è possibile quantificare numericamente l'accuratezza di misura.

Infine, l'*incertezza* di una misura è il “parametro non negativo che caratterizza la dispersione dei valori che sono attribuiti al misurando”. Essa, quindi, rappresenta la variabilità intrinseca al processo di misurazione dovuta all'intero sistema di errori sistematici e casuali, alla variabilità delle condizioni e a quella degli strumenti di misura [10]. L'incertezza è definita dalla semiampiezza dell'intervallo di valori all'interno del quale cade, con una certa probabilità, il valore di riferimento del misurando. Secondo la NOTA 2 della VIM3, l'incertezza assume valori diversi a seconda del fattore di rischio che si vuole adottare. Convenzionalmente, il fattore di rischio concesso è del 5%, questo implica che il valore di riferimento ha il 95% di probabilità di cadere all'interno dell'intervallo di incertezza. In generale, l'incertezza è un valore che, associato al risultato di misurazione, definisce l'intervallo in cui ricadrebbe il valore vero se questo esistesse.

## 1.3 Trattazione statistica dell'incertezza

### 1.3.1 Funzioni di distribuzione della probabilità

I risultati di misurazione sono sempre afflitti da un sistema complesso di errori generatisi nel corso dell'intero complesso di misura. Questi errori, sovrapponendosi, provocano la fluttuazione dei risultati sperimentali attorno al loro valore medio. Le misure sono dunque entità probabilistiche e il loro studio richiede quindi l'impiego di strumenti statistici.

Si immagini di compiere una prova di ripetibilità. Una barra di metallo viene misurata nella sua lunghezza utilizzando un calibro centesimale. La misura viene eseguita diverse volte previa l'azzeramento dello strumento. Lo strumento di misura è opportunamente calibrato e la misurazione viene effettuata in condizioni di laboratorio controllate. Queste assunzioni consentono di minimizzare gli errori sistematici e di trattare gli effetti rimanenti al pari di meri contributi alla nube di errori casuali. Tali errori, comunque presenti, provocano la dispersione dei risultati di misurazione. La media aritmetica delle misure effettuate viene detta *media campionaria* (o media empirica)  $M_x$  e viene comunemente assunta come miglior stima del misurando.  $M_x$  è calcolata come:

$$M_x = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1)$$

Dove  $n$  è il numero di misurazioni effettuate e  $x$  il risultato di ciascuna di esse. Il grado di dispersione di questi risultati attorno al valore medio è dato dallo *scarto tipo campionario*. Esso si calcola a partire dalla media campionaria come:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - M_x)^2} \quad (2)$$

L'elevamento al quadrato dello scarto tipo è detto *varianza*, che viene indicata con  $\sigma_x^2$ .

Lo scarto tipo di una serie di risultati di misura permette di valutare in prima battuta l'efficienza di un sistema di misurazione. Ad esso è infatti associato un valore di incertezza detto *incertezza tipo* e indicato con  $u(x)$ .

Dal punto di vista probabilistico, i risultati di una misurazione sono considerati delle variabili casuali e pertanto a ciascun valore viene associata una relativa probabilità. Le diverse probabilità sono organizzate in una distribuzione di probabilità, la quale è descritta da una *Funzione di Distribuzione di Probabilità* (Probability Distribution



Function, PDF) [11] che comprende tutti i valori ottenuti da una misurazione ripetuta dello stesso misurando. La PDF mette in relazione i possibili valori assumibili dalla variabile casuale  $X$  con la relativa densità di probabilità  $f(x)$ , ossia con la probabilità relativa (compresa tra 0 e 1) che la variabile assuma un determinato valore. Il punto di massimo della PDF viene nominato *valore atteso* e indicato come  $\mathbb{E}[X]$ .

Come verrà mostrato nei prossimi paragrafi, le PDF che descrivono i fenomeni naturali e quelli metrologici sono numerose e diverse fra loro, alcuni esempi di PDF sono mostrati in Figura 2. Un importante fattore che accomuna tutte le PDF è che l'area sottesa dalla curva su tutto il dominio è sempre pari a 1, ovvero:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = 1$$

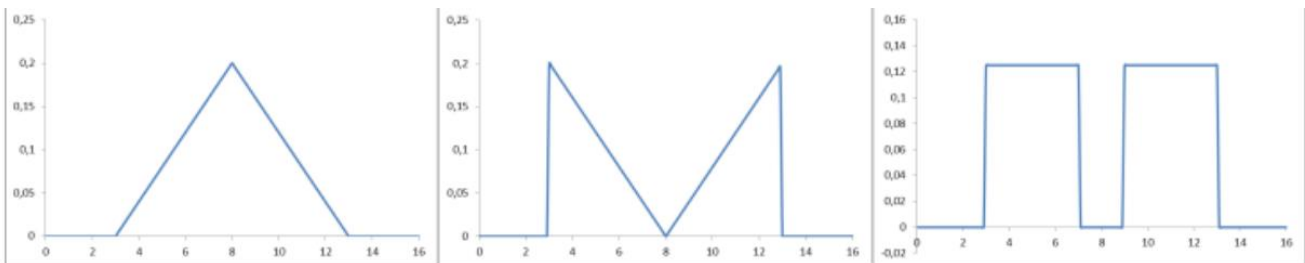


Figura 2: Esempi di possibili PDFs.

Conoscere la PDF di una distribuzione di risultati di misurazione consente di calcolare l'intervallo di incertezza tipo a partire dal valore medio e dallo scarto tipo.

### 1.3.2 Distribuzione normale e incertezza tipo

La PDF che più comunemente viene attribuita ad una distribuzione casuale di dati sperimentali nel dominio  $(-\infty, +\infty)$  è la *distribuzione normale* o *gaussiana*. Data una variabile aleatoria  $X$  definita in  $\mathbb{R}$ , essa segue una distribuzione normale con parametri  $\mu$  e  $\sigma^2$  (rispettivamente il valore atteso e la varianza) quando la sua PDF è:

$$f(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x - \mu)^2}{\sigma^2}\right)$$

(3)

Il grafico comune di una PDF gaussiana è riportato in Figura 3.

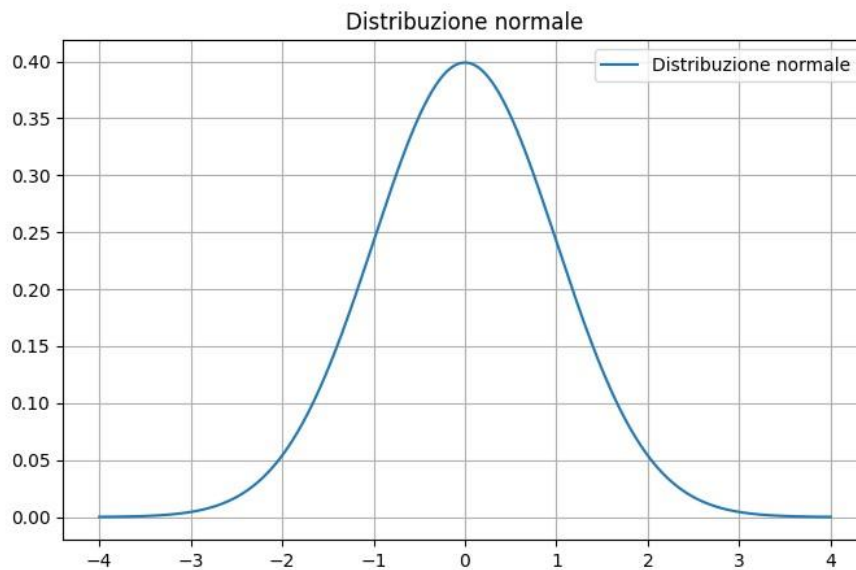


Figura 3: Esempio di distribuzione normale.

Questa distribuzione [12] è caratterizzata da una curva a campana simmetrica, dove la maggior parte dei valori si concentra attorno al valore atteso (che nel caso di una distribuzione normale coincide con la moda, ossia il punto di massimo della PDF), con una diminuzione graduale verso i valori estremi.

L'importanza della distribuzione normale risiede nel teorema del limite centrale, che afferma che la somma di infinite variabili casuali indipendenti è descritta da una distribuzione normale. Come conseguenza, le medie campionarie si dispongono normalmente con media pari al valore atteso.

Come introdotto nel paragrafo 1.2.2, i risultati di misurazione sono sempre condizionati da una serie potenzialmente infinita di errori casuali. Tali errori hanno provenienza differente e le loro distribuzioni sono molteplici. Tuttavia quando si sommano il loro contributo è normale. L'incertezza tipo di un insieme di risultati disposti secondo distribuzione normale è pari allo scarto tipo. Si ha quindi che:

$$u(x) = \sigma_x$$

(4)

Intercettando la gaussiana con una retta parallela all'asse x e passante per i punti la cui distanza dal valore medio è pari allo scarto tipo si ottiene l'intervallo  $[m_x - u(x); m_x + u(x)]$ . Integrando la curva PDF entro l'intervallo tracciato si ottiene un'area che vale circa 0,683. Questa area, evidenziata in Figura 4, indica che la probabilità che il valore di riferimento cada all'interno dell'intervallo considerato, detto anche *intervallo di fiducia*, vale 68,3%.

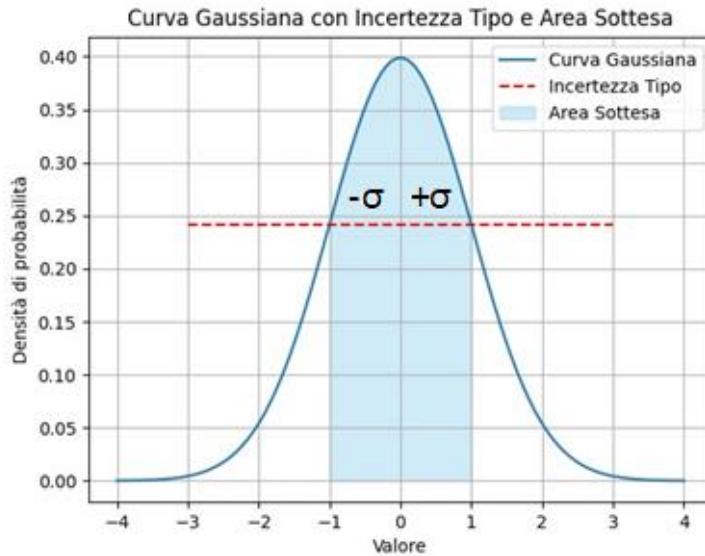


Figura 4: Distribuzione normale e incertezza tipo (indicata come  $-\sigma$  e  $+\sigma$ ).

### 1.3.3 Distribuzione di t di Student

La distribuzione t di Student [13] è una distribuzione di probabilità che viene solitamente impiegata per descrivere una popolazione ristretta di dati (proveniente da un insieme più numeroso descritto da una distribuzione normale) e di cui non si conosce la varianza. Al pari della distribuzione normale, la distribuzione t di Student è simmetrica rispetto al valore medio ( $\mu=0$ ), tuttavia la forma della campana dipende strettamente da una quantità che corrisponde al numero di *gradi di libertà*  $v$  del sistema studiato. Il numero dei gradi di libertà è calcolato a partire dal numero di elementi nella popolazione -1. In Figura 5 è possibile osservare la dipendenza della forma della campana da  $v$ . E' facilmente deducibile che all'aumentare di  $v$  (quindi al crescere della popolazione dei dati studiati), la distribuzione t di Student tende alla normalità, come corollario del teorema del limite centrale.

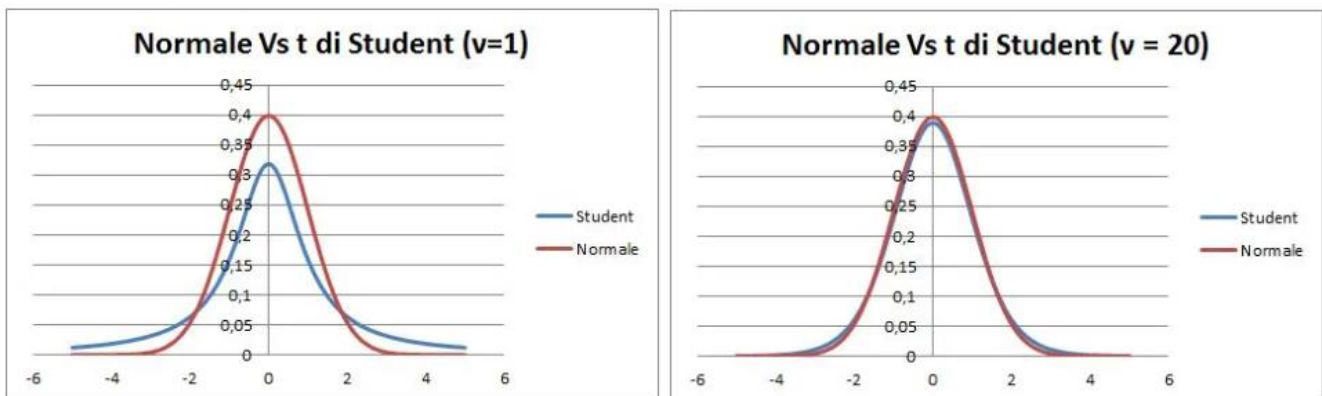


Figura 5: Distribuzione t di Student (blu) confrontata con una distribuzione normale (rossa) per un basso numero di gradi di libertà (sx) e un alto numero di gradi di libertà (dx).

### 1.3.4 Distribuzione lognormale

La *distribuzione lognormale* [14] è una funzione di distribuzione che viene usata per rappresentare quantità aleatorie intrinsecamente positive. Il suo dominio è pertanto  $[0, +\infty)$ . A differenza della più comune distribuzione normale, la distribuzione lognormale garantisce la positività di tutti i risultati di misura considerati, indipendentemente da quanto largo sia l'intervallo di incertezza considerato.

Data una variabile casuale positiva  $x$  definita in  $\mathbb{R}_+$ , essa segue una distribuzione lognormale con parametri  $\mu_x$  e  $\sigma_x$  quando la sua PDF ha equazione:

$$f(x) = \frac{1}{x\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(\ln(x) - \mu_x)^2}{\sigma_x^2}\right)$$

(5)

In questo caso  $m_x$  è la media del logaritmo naturale di  $x$ , mentre  $\sigma_x$  è lo scarto tipo del logaritmo naturale di  $x$ . Il grafico di  $f(x)$  al variare del parametro  $\sigma_x$  è riportato in Figura 6:

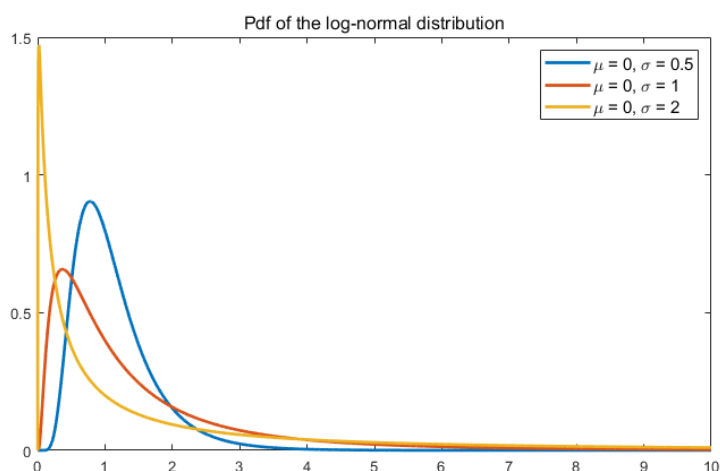


Figura 6: Distribuzioni lognormali al variare di  $\sigma$ .

Il valore atteso di una distribuzione lognormale viene calcolato a partire dai parametri come:

$$\mathbb{E}[X] = \exp\left(\mu + \frac{1}{2}\sigma^2\right)$$

(6)

Risulta interessante notare come nelle distribuzioni lognormali il valore atteso  $E(x)$  non coincide con la media dei valori  $m$ , al contrario di quanto avviene nelle distribuzioni normali.

Nell'ambito scientifico la distribuzione lognormale viene frequentemente impiegata per modellizzare le dimensioni caratteristiche di una popolazione ampia di elementi, quali il diametro di particelle di polvere (Figura 7) [15] o la dimensione dei batteri in una coltura (Figura 8) [16].

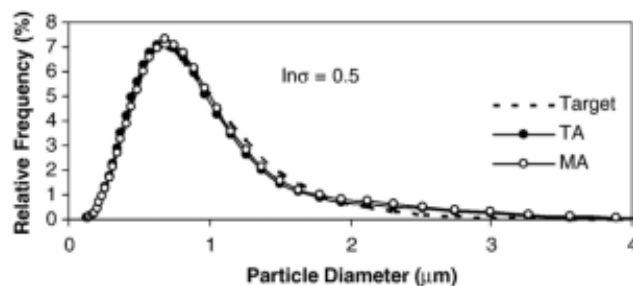


Figura 7: Distribuzione normale riferita ai diametri di particelle di polvere.

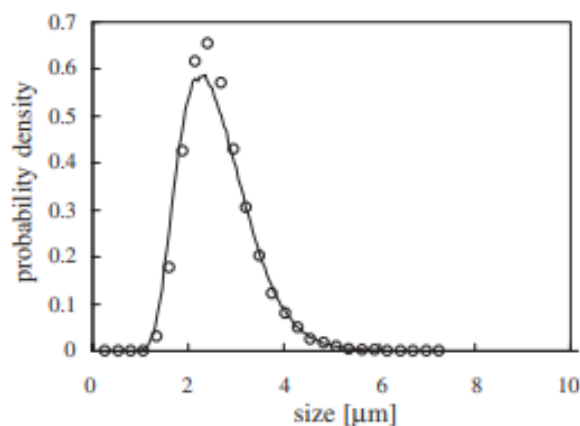


Figura 8: Distribuzione normale riferita alle dimensioni dei batteri in una colonia.

### 1.3.5 Distribuzioni rettangolare e triangolare

Le distribuzioni lognormale e t di Student vengono spesso impiegate per modellizzare la dispersione dei dati provenienti da misurazioni ripetute del medesimo fenomeno. Tuttavia, nel caso in cui i dati sperimentali non siano sufficientemente numerosi da garantire una variabilità accurata, occorre assumere una funzione di distribuzione di approssimazione. La GUM identifica due PDF particolarmente rilevanti nello studio dell'incertezza derivante da un numero ristretto di misurazioni: rettangolare e triangolare. Entrambe le distribuzioni sono simmetriche, quindi si dispongono simmetricamente attorno al valore previsto  $\mu_t$ .

La *distribuzione rettangolare* si ottiene quando la probabilità che un evento si verifichi è identica per tutti gli eventi possibili, quindi la densità di probabilità è costante. Un esempio di fenomeno descritto da una distribuzione rettangolare è il lancio di un dado ideale e non truccato, ove la probabilità associata ad ogni faccia è esattamente 1/6. Il grafico di una PDF rettangolare è riportato in Figura 9 [7].

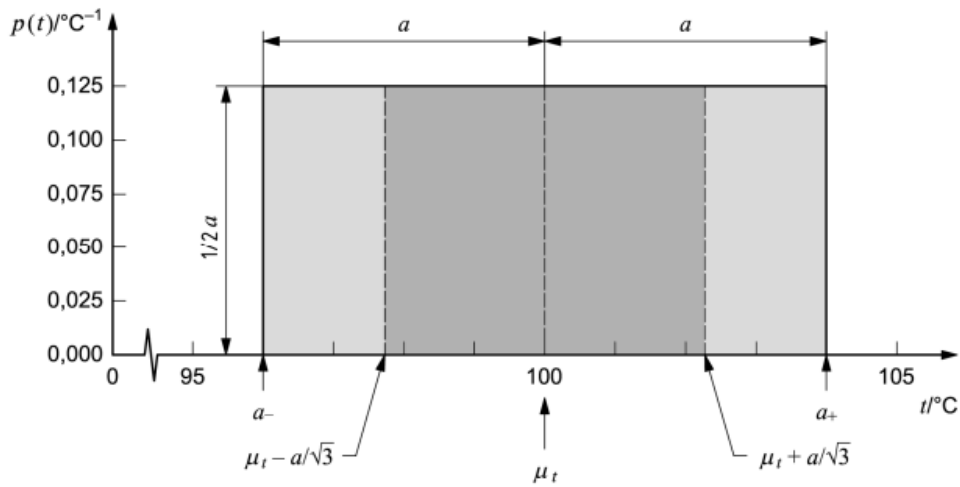


Figura 9: Esempio di distribuzione rettangolare.

L'incertezza tipo per una distribuzione rettangolare è calcolabile a partire dalla semiampiezza del dominio ( $a$ ) come:

$$u = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

(7)

La *distribuzione triangolare* è rappresentata in Figura 10 [7] e descrive quei fenomeni dove la densità di probabilità è maggiore in corrispondenza del valore medio e decresce simmetricamente allontanandosi da questo. La PDF è nulla in corrispondenza dei valori estremi. Questa distribuzione è spesso utilizzata quando si ha un campione limitato e si conoscono solo i valori estremi e il valore più probabile. Tornando all'esempio del dado, la distribuzione triangolare descrive il risultato ottenuto dalla somma dei risultati di due dadi lanciati ripetutamente. In questo caso i valori estremi sono 2 (1+1) e 12 (6+6), mentre il valore per cui la densità di probabilità è massima è 7 (6+1), (5+2), (4+3), (3+4), (2+5), (1+6).

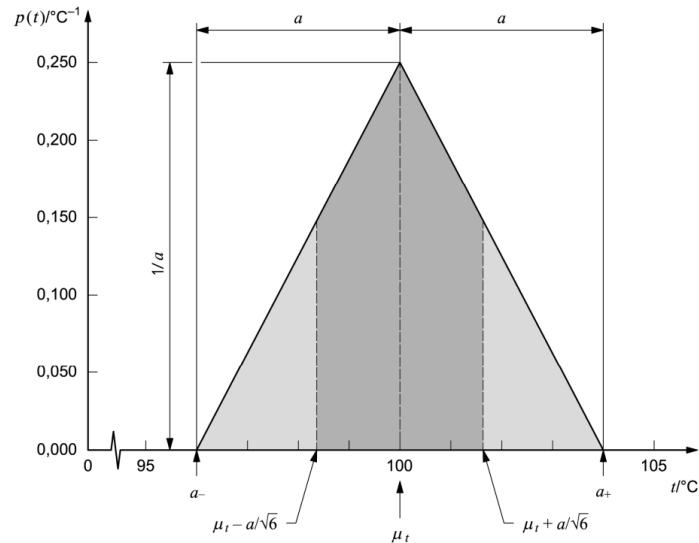


Figura 10: Esempio di distribuzione triangolare.

L'incertezza tipo per una distribuzione triangolare si calcola nuovamente a partire da  $a$  e vale:

$$u = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

(8)

### 1.3.6 Da incertezza tipo a incertezza estesa

L'intervallo di fiducia del 68.3% non viene mai utilizzato nell'ambito di misurazione in quanto il rischio che il valore di riferimento della misura ricada al di fuori dell'intervallo di incertezza è elevato. Per risolvere questo problema si ricorre all'*incertezza estesa*, indicata con il simbolo  $U(x)$ , ottenuta moltiplicando il campo di incertezza tipo per un valore positivo (spesso intero), denominato *fattore di copertura*  $k$ . La formula dell'incertezza estesa a partire dall'incertezza tipo per una distribuzione normale vale quindi:

$$U(x) = k \cdot u(x)$$

(9)

I valori di fattore di copertura comunemente usati e i corrispettivi intervalli di incertezza estesa sono riportati in Tabella 1.

Fattori di copertura $k$	Incetezza estesa	Intervallo di fiducia [%]
1	$\sigma$	68.3
2	$2\sigma$	95.5
3	$3\sigma$	99.7

Tabella 1: Fattori di copertura e relativi intervalli di fiducia.

Riguardo all'incertezza estesa la GUM precisa: per poter associare uno specifico livello di fiducia all'intervallo definito dall'incertezza estesa è necessario fare ipotesi sulla distribuzione di probabilità caratterizzata dal risultato della misurazione e dalla sua incertezza tipo. In altre parole, al fine di calcolare l'incertezza estesa a partire da una serie di risultati di misurazione, è necessario conoscere la PDF che meglio descrive la dispersione dei risultati. Una volta modellizzata la PDF, l'incertezza estesa altro non è che la parte di dominio entro il quale l'integrale definito della PDF fornisce un risultato pari all'intervallo di fiducia.

L'importanza della corretta delineazione dell'intervallo di fiducia è riportata nel seguente esempio [8]: ritornando all'esempio del tiobendazolo, si immagini di effettuare un'analisi su un campione di limoni che fornisce come risultato 4,5 mg/kg con l'incertezza estesa di  $\pm 0.5$  mg/kg all'intervallo di fiducia del 95%. Tale risultato implica che il 5% dei limoni ha una concentrazione di TBZ al di fuori dell'intervallo ( $10 \pm 0.5$ ) mg/kg. Convenzionalmente, l'intervallo definito dall'incertezza tipo estesa è di tipo simmetrico. Di conseguenza, la ripartizione del rischio di errore comporta che nel 2,5% dei casi la quantità di TBZ nei limoni è superiore a 5 mg/Kg, quindi al di sopra della soglia massima. Considerando ciò, se i limoni da cui proviene il campione venissero utilizzati per scopi al di fuori di quello alimentare, sarebbe ragionevole accettare il rischio derivante da una misurazione effettuata considerando un intervallo di fiducia ridotto. Qualora invece i limoni siano destinati al consumo umani, i requisiti in termini di qualità e sicurezza del prodotto diventano molto più stringenti ed è necessario impiegare un intervallo di fiducia ampio, con un fattore di copertura pari a 3 o addirittura superiore.

## 1.4 Il metodo GUM per il calcolo dell'incertezza

Come descritto nel paragrafo 2.2.2, gli errori di misurazione sono molteplici e si manifestano nel corso dell'intera procedura di misurazione. Valutare l'incertezza di misurazione [17][18] implica razionalizzare questa apparentemente infinita serie di errori all'interno di determinati intervalli all'interno dei quali oscilla il risultato di misurazione, con una probabilità dettata dall'intervallo di fiducia scelto. Gli approcci al calcolo dell'incertezza di misura sono sostanzialmente due [8]:

*Metodo Bottom-Up:* si tratta del metodo proposto dalla GUM e riconosciuto a livello internazionale. Esso si basa sullo studio approfondito dell'intero complesso di misura, che si ricorda essere l'insieme degli strumenti, delle condizioni e dei fattori ambientali che influiscono sulla misurazione. Ciò implica che ogni aspetto della misurazione va accuratamente studiato e compreso e ad esso deve essere associato un determinato contributo all'incertezza di misura. Il valore complessivo di incertezza deve essere fornito combinando accuratamente tutti i contributi di incertezza individuati, previa la loro conversione in incertezza tipo. Il risultato della combinazione delle incertezze tipo è detto *incertezza composta* che, una volta moltiplicata per il fattore di copertura adeguato, costituisce l'incertezza estesa dell'intera misurazione.

Il vantaggio nell'applicazione del metodo bottom-up risiede principalmente nella sua



completezza analitica e nell'applicabilità a molte tipologie di misurazioni. Tuttavia, tale metodo risulta complesso e articolato e la sua implementazione richiede uno studio approfondito (quindi costoso) dell'intera procedura e strumentazione di misura

*Metodo Top-Down:* si basa sulla valutazione diretta dei dati ottenuti dal controllo di qualità o dagli esperimenti di verifica del metodo, quali in calcolo della riproducibilità interna e i test interlaboratorio. Questo metodo non richiede una dettagliata analisi delle singole fonti di incertezza, utilizza bensì i dati empirici raccolti durante il processo di misurazione per stimare l'incertezza complessiva. Si analizzano pertanto le prestazioni del sistema di misurazione nel suo insieme, considerando le variazioni osservate nei risultati delle misurazioni ripetute. Questo approccio è particolarmente utile quando si dispone di un ampio set di dati storici che possono essere utilizzati per valutare la variabilità del processo di misurazione. La difficoltà intrinseca in questa procedura riguarda l'attendibilità e la completezza dei dati impiegati come campione di analisi, in quanto questi devono necessariamente essere rappresentativi dell'intera popolazione.

Nel contesto di questa tesi di laurea, l'incertezza di misurazione verrà calcolata mediante il metodo GUM di tipo bottom-up. In questa sezione sono riportati i passaggi procedurali che ogni laboratorio è tenuto a seguire al fine di ricavare l'incertezza estesa di una misurazione.

In Figura 11 è rappresentato il diagramma di flusso che descrive i passaggi richiesti dalla GUM per calcolare l'incertezza di misura mediante il metodo bottom-up.

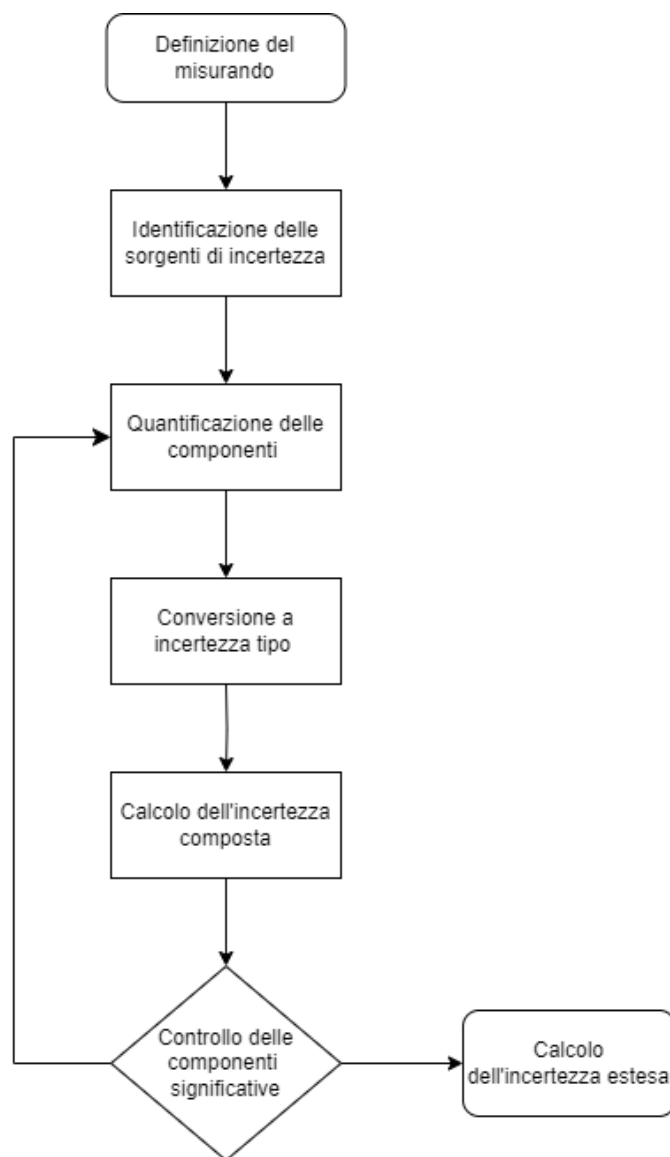


Figura 11: Diagramma di flusso del calcolo dell'incertezza secondo la GUM.

### 1.4.1 Definizione del misurando

L'entità del misurando deve essere chiaramente e univocamente definita. Nel caso di una misurazione indiretta, deve essere specificata l'equazione che permette di ottenere il risultato di misurazione, ossia dell'espressione quantitativa che mette in relazione il misurando con i parametri della procedura di misurazione. L'equazione solitamente rappresenta il punto di partenza per la definizione delle componenti di incertezza coinvolte.

### 1.4.2 Identificazione delle fonti di incertezza

In questa fase vengono individuate tutte le possibili fonti di incertezza, a partire dai parametri considerati nella realizzazione del modello. Vengono inoltre incluse nelle fonti di incertezza tutte le variabili che influiscono sull'esito della procedura di misurazione, tra cui le condizioni in cui avviene il campionamento, la stabilità del

misurando, la presenza di eventuali contaminazioni, l'incertezza di risoluzione legata alla sensibilità degli strumenti, le approssimazioni impiegate dal metodo analitico e gli errori casuali considerati maggiormente rilevanti. Ogni fonte di incertezza deve essere legata ad una singola quantità di input figurante nel modello. Fonti di incertezza provenienti dal medesimo passaggio nella procedura di misurazione o da passaggi contigui possono essere raggruppati in una singola quantità.

Al fine di visualizzare correttamente i contributi di incertezza rilevati in funzione della loro significanza nel calcolo dell'incertezza complessiva è possibile impiegare un diagramma a lisca di pesce o di Ishikawa come quello mostrato in Figura 12 [18].

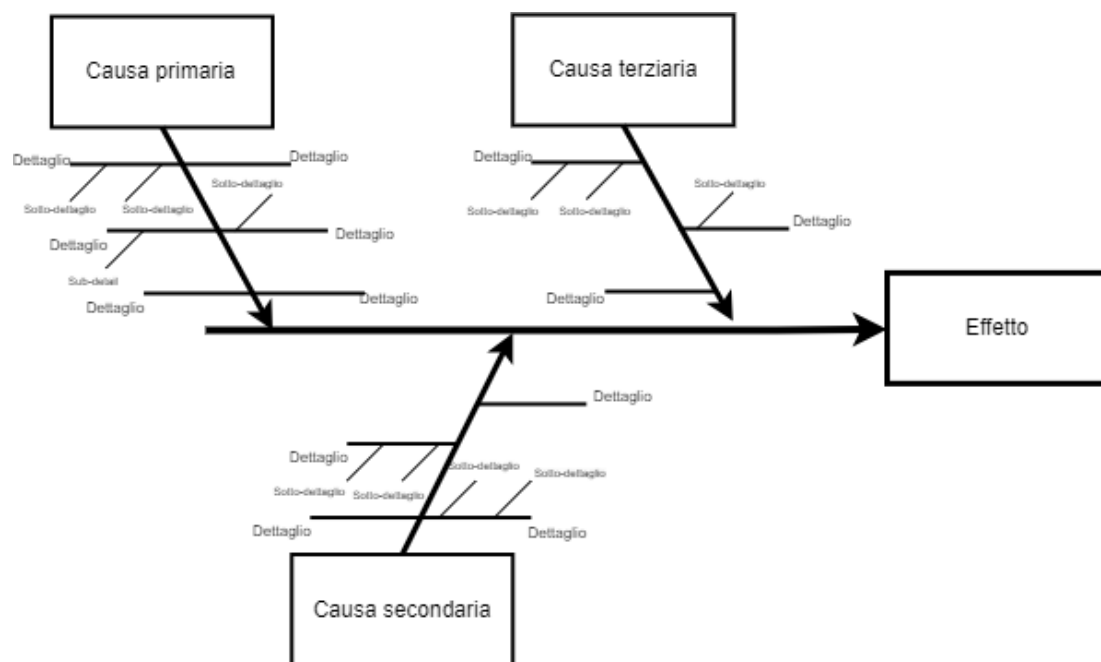


Figura 12: Schema generale del diagramma di Ishikawa.

### 1.4.3 Contributi di categorie A e B

Tutte le fonti di incertezza rilevate e posizionate nel diagramma di Ishikawa devono essere propriamente quantificate al fine di essere impiegate nel modello. A seconda della modalità di quantificazione, le incertezze si suddividono in incertezze di categoria A o di categoria B.

- *Inceteezze di categoria A:* sono valutate con metodi statistici a partire da una serie di risultati sperimentali. Esempi di incertezza di tipo A sono lo scarto tipo della media delle misure e la pendenza di una retta di taratura. Nella valutazione dell'incertezza di tipo A è importante che i risultati di partenza comprendano tutte le informazioni necessarie relative agli errori casuali che ne determinano la fluttuazione.

- *Incertezze di categoria B*: sono tutti i contributi all'incertezza che non vengono calcolati attraverso indagini statistiche. Rientrano tra le incertezze di tipo B la sensibilità degli strumenti e l'opinione esperta degli operatori.

Occorre precisare che questa classificazione non fa riferimento alle grandezze fisiche coinvolte nella misurazione, bensì al metodo con cui l'incertezza viene calcolata. Ad esempio, se la variabilità di una medesima grandezza viene fornita come un intervallo, essa e da considerarsi un contributo di categoria B, se invece è considerata come scarto tipo di una distribuzione di risultati di misurazione, è un contributo di categoria A. In merito alla affidabilità dei due metodi, la GUM specifica:

*“E.4.3 ...Le valutazioni di incertezza di categoria A non sono necessariamente più affidabili di valutazioni di categoria B, e in molte situazioni pratiche di misurazione in cui il numero di osservazioni è limitato, le componenti ottenute da valutazioni di categoria B possono essere meglio conosciute rispetto alle componenti ottenute da valutazioni di categoria A.”*

Le incertezze calcolate con il metodo A o il metodo B devono essere convertite a incertezza tipo utilizzando le formule discusse nella Sezione 2.3.

#### 1.4.4 Calcolo dell'incertezza composta

Dopo l'individuazione delle fonti di incertezza e avere convertito queste ultime nelle relative incertezze tipo, è possibile combinare i risultati ottenuti in modo da ottenere l'incertezza tipo composta relativa all'intera procedura di misurazione.

Dal punto di vista matematico [19], la quantità misurata Y viene considerata una variabile dipendente ed espressa in funzione di una serie di variabili indipendenti X. Le variabili indipendenti rappresentano i numerosi fattori che influiscono, più o meno radicalmente, sul risultato di misurazione. La quantità misurata viene quindi espressa come:

$$Y = R(X_1, \dots, X_j, \dots, X_q) \quad (. a)$$

La medesima relazione si applica ai valori medi delle variabili dipendenti  $\bar{y}$  e indipendenti  $\bar{x}$ :

$$\bar{y} = R(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_j, \dots, \bar{x}_q) \quad (. b)$$

R rappresenta la funzione di correlazione. Generalmente le funzioni sono sufficientemente regolari da poter essere espresse, nell'intorno dei valori medi, dalla loro serie di Taylor del primo ordine. Questa approssimazione è sufficiente a descrivere le

variazioni della quantità misurata  $\delta y$  rispetto alle variazioni dei j-esimi fattori che influiscono sulla misurazione  $\delta x_j$  attorno al loro valore medio  $\bar{x}_j$ :

$$\delta y = \left. \frac{\delta R}{\delta x_1} \right|_{x_1=\bar{x}_1} \cdot \delta x_1 + \dots + \left. \frac{\delta R}{\delta x_j} \right|_{x_j=\bar{x}_j} \cdot \delta x_j + \dots + \left. \frac{\delta R}{\delta x_q} \right|_{x_q=\bar{x}_q} \cdot \delta x_q \quad (.c)$$

Le derivate parziali della funzione R rispetto alle variabili  $x_j$  calcolate in corrispondenza del loro valore medio  $\bar{x}_j$  vengono indicati come *coefficienti di sensibilità c* e indicano quanto la quantità misurata Y sia, appunto, sensibile alle variazioni delle variabili indipendenti indicate. L'equazione diviene quindi:

$$\delta y = c_1 \cdot \delta x_1 + \dots + c_j \cdot \delta x_j + \dots + c_q \cdot \delta x_q \quad (.d)$$

Considerando una serie i-esima di misurazioni, ciascuna costituita da una serie j-esima di fattori corretti per il coefficiente di sensibilità associato:

$$\begin{cases} \delta y_1 = c_1 * \delta x_{11} + \dots + c_j * \delta x_{1j} + \dots + c_q * \delta x_{1q} \\ \delta y_i = c_1 * \delta x_{i1} + \dots + c_j * \delta x_{ij} + \dots + c_q * \delta x_{iq} \\ \delta y_n = c_1 * \delta x_{n1} + \dots + c_j * \delta x_{nj} + \dots + c_q * \delta x_{nq} \end{cases} \quad (.e)$$

La relazione tra i risultati di misura e le variabili indipendenti può essere riscritta in forma matriciale come:

$$\begin{Bmatrix} \delta y_1 \\ \delta y_i \\ \delta y_n \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta x_{11} & \delta x_{1j} & \delta x_{1q} \\ \delta x_{i1} & \delta x_{ij} & \delta x_{iq} \\ \delta x_{n1} & \delta x_{nj} & \delta x_{nq} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} c_1 \\ c_j \\ c_q \end{Bmatrix} \quad (.f)$$

e in forma compatta:

$$\{\delta y_i\} = [\delta x_{ij}] \{c_j\} \quad (.g)$$

A partire da questa relazione, può essere calcolata la varianza della variabile dipendente:

$$s^2(y) = \frac{\sum_{i=1}^n (\delta y_i)^2}{n-1} = \frac{\{\delta y_i\}^T \{\delta y_i\}}{n-1} = \{c_j\}^T \frac{[\delta x_{ij}]^T [\delta x_{ij}]}{n-1} \{c_j\}$$

(. h)

Dove l'apice 'T' indica la trasposizione del vettore o della matrice. Riscrivendo l'ultimo termine in forma matriciale:

$$\begin{aligned} \frac{[\delta x_{ij}]^T [\delta x_{ij}]}{n-1} &= \frac{1}{n-1} \begin{bmatrix} \delta x_{11} & \cdot & \delta x_{1j} & \cdot & \delta x_{1n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \delta x_{1j} & \cdot & \delta x_{ij} & \cdot & \delta x_{nj} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \delta x_{1q} & \cdot & \delta x_{iq} & \cdot & \delta x_{nq} \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} \delta x_{11} & \cdot & \delta x_{1j} & \cdot & \delta x_{1q} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \delta x_{i1} & \cdot & \delta x_{ij} & \cdot & \delta x_{iq} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \delta x_{n1} & \cdot & \delta x_{nj} & \cdot & \delta x_{nq} \end{bmatrix} = \\ &= \frac{1}{n-1} \begin{bmatrix} \sum_{1=1}^n \delta x_{i1}^2 & \cdot & \sum_{1=1}^n \delta x_{i1} \delta x_{ij} & \cdot & \sum_{1=1}^n \delta x_{i1} \delta x_{iq} \\ \sum_{1=1}^n \delta x_{i1} \delta x_{ij} & \cdot & \sum_{1=1}^n \delta x_{ij}^2 & \cdot & \sum_{1=1}^n \delta x_{i1} \delta x_{i1} \\ \sum_{1=1}^n \delta x_{i1} \delta x_{iq} & \cdot & \sum_{1=1}^n \delta x_{ij} \delta x_{iq} & \cdot & \sum_{1=1}^n \delta x_{iq}^2 \end{bmatrix} = [s^2(x)] \end{aligned}$$

(. i)

La matrice  $[s^2(x)]$  così ottenuta viene detta *matrice varianza-covarianza* e presenta sulla diagonale principale le varianze  $s^2(x)$  delle variabili indipendenti e al di fuori di questa le sommatorie dei prodotti misti divisi per i gradi di libertà, cioè le *covarianze*. La varianza delle variabili dipendenti può quindi essere calcolata a partire dalla matrice varianza-covarianza delle variabili indipendenti come:

$$s^2(y) = \{c_j\}^T [s^2(x)] \{c_j\}$$

(. j)

La matrice  $[s^2(x)]$  può essere calcolata a partire da una serie di misurazioni delle variabili indipendenti, da questi viene ricavata la matrice degli scarti tipo  $[\delta_{i,j}]$  e infine la matrice varianza-covarianza  $[s^2(x)]$  secondo la formula sopra indicata. In questa ottica, la GUM propone una importante semplificazione: le variabili indipendenti sono generalmente considerate prive di qualsiasi tipo di relazione reciproca, si parla quindi di *indipendenza statistica*. Questa assenza di relazioni implica che le covarianze sono ritenute nulle e la matrice varianza-covarianza diviene una matrice diagonale.

Inserendo in (.j) la matrice varianza-covarianza opportunamente approssimata si ottiene l'espressione matriciale per il calcolo della varianza della quantità misurata:

$$\begin{aligned}
s^2(y) &= \{c_j\}^T [s^2(x)] \{c_j\} = \\
&= \frac{1}{n-1} [c_1 \quad \dots \quad c_j \quad \dots \quad c_q] \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n \delta x_{i1}^2 & \cdot & 0 & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \sum_{i=1}^n \delta x_{ij}^2 & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & 0 & \cdot & \sum_{i=1}^n \delta x_{iq}^2 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} c_1 \\ \cdot \\ c_j \\ \cdot \\ c_q \end{Bmatrix}
\end{aligned}
\tag{.k}$$

Quindi:

$$s^2(y) = c_1^2 \frac{\sum_{i=1}^n \delta x_{i1}^2}{n-1} + \dots + c_j^2 \frac{\sum_{i=1}^n \delta x_{ij}^2}{n-1} + \dots + c_q^2 \frac{\sum_{i=1}^n \delta x_{iq}^2}{n-1}
\tag{.l}$$

E infine la formula di uso generale:

$$s^2(y) = \sum_{j=1}^q \left( \frac{\delta R}{\delta x_j} \right)^2 s^2(x_j) = \sum_{j=1}^q c_j^2 s^2(x_j)
\tag{.m}$$

Questa formula è di fondamentale importanza nella modellizzazione dell'incertezza tramite il metodo GUM perché fornisce la base teorica per la combinazione dei contributi di incertezza (espressa in termini di varianza) in funzione della relazione matematica che li lega.

Ad esempio, assumendo che un risultato di misurazione Y sia ottenuto come differenza di due grandezze note X<sub>1</sub> e X<sub>2</sub>, l'espressione di Y risulta essere:

$$Y = R(X_1, X_2) = X_2 - X_1
\tag{.n}$$

La varianza di Y è ottenuta dalla combinazione delle varianze delle variabili indipendenti applicando (.m) diviene:

$$s^2(y) = \sum_{j=1}^q \left( \frac{\delta R}{\delta x_j} \right)^2 s^2(x_j) = (-1)^2 s^2(x_1) + (1)^2 s^2(x_2) = s^2(x_1) + s^2(x_2)
\tag{.o}$$

La varianza della variabile indipendente risulta quindi essere la somma delle varianze delle variabili dipendenti. Estendendo questa formula alla trattazione dell'incertezza, risulta che l'incertezza composta  $u_c(x)$  viene calcolata sommando i contributi di incertezza tipo provenienti dalle fonti di incertezza  $u(i)$  come:

$$u_c(x) = \sqrt{\sum_{n=1}^i u_i^2}$$

(10)



# 2 MISURA DEL GRANO E CALCOLO DELL'INCERTEZZA

## 2.1 Grano cristallino nei materiali metallici

Un cristallo [20] è una porzione di materia nella quale si riscontra una disposizione degli atomi perfetta e ripetuta nello spazio. Il livello di ordine è pertanto mantenuto sia a corto raggio, quindi tra atomi vicinali, che a lungo raggio, a distanza di numerosi passi atomici. All'interno di un cristallo tutte le celle elementari sono interconnesse e hanno la medesima orientazione, questo comporta una differenza nelle proprietà meccaniche, termiche ed elettriche di un cristallo a seconda della direzione in cui queste vengono misurate. Tale comportamento tipico dei cristalli è detto *anisotropia* (dal greco *an* 'non' *isos* 'equal' e *tròpos* 'via').

La maggior parte dei materiali metallici con impiego strutturale sono costituiti allo stato solido da una moltitudine di cristalli di dimensione sub-micrometrica detti *grani cristallini* o, meno comunemente in metallurgia, *cristalliti*. I materiali che presentano questa microstruttura sono detti *policristallini*. Durante il raffreddamento di un bagno metallico, i grani nucleano in punti differenti e accrescono lungo direzioni dettate dal gradiente termico. Nel momento in cui due o più grani entrano in contatto reciproco avviene la formazione di un'interfaccia altamente energetica detta *bordo di grano* che di fatto consiste in una discontinuità tra due ordini cristallini differenti, come mostrato in Figura 13.

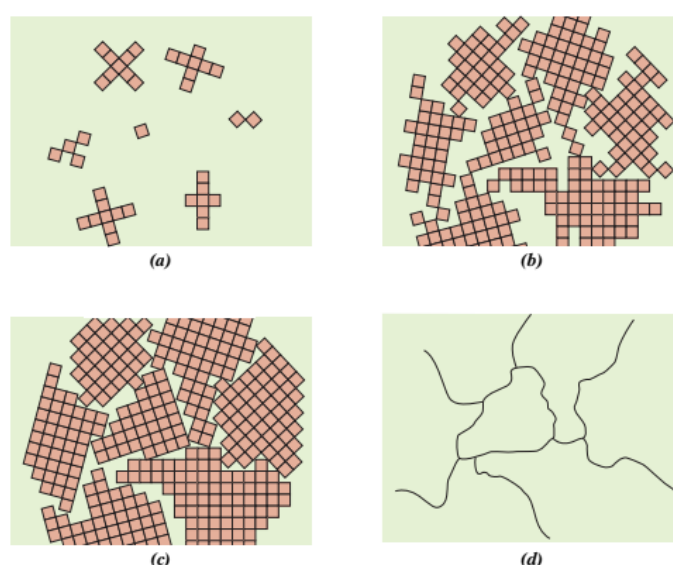


Figura 13: Dinamica di solidificazione di materiali cristallini con formazione di bordi di grano.

Nella maggior parte dei materiali policristallini, l'orientazione dei grani cristallini è casuale. Pertanto, nonostante i singoli grani siano anisotropi, il comportamento del materiale è complessivamente isotropo; quindi, le sue proprietà non risultano essere in funzione della direzione lungo la quale esse sono misurate.

Gli atomi presenti lungo il bordo di grano sono legati in maniera differente rispetto a come avviene all'interno del cristallo. Il disallineamento dei piani cristallografici impedisce agli atomi del bordo di grano di saturare le valenze disponibili, quindi l'energia di superficie associata all'interfaccia è maggiore. Le conseguenze di questo fenomeno sono molteplici, tra queste vi sono la maggiore reattività chimica del bordo di grano e sua tendenza di quest'ultimo a favorire la segregazione di impurità.

Nei materiali policristallini la dimensione media del grano influisce in maniera evidente sulle proprietà meccaniche, chimiche, elettriche e magnetiche. Di seguito è descritto l'effetto dei bordi di grano sulle proprietà meccaniche e di resistenza all'ossidazione.

### 2.1.1 Grano e proprietà meccaniche

Dal punto di vista microstrutturale, la deformazione plastica a freddo dei materiali metallici si traduce in prima battuta con il moto irreversibile delle dislocazioni all'interno del reticolo di ciascun grano. Nel momento in cui una dislocazione incontra nel suo moto un bordo di grano, essa è in grado di scaricare il suo stato tensionale bloccandosi e divenendo parte del reticolo. Il bordo di grano è pertanto in grado di fermare l'avanzamento delle dislocazioni riducendo, quindi, la deformabilità del materiale.

L'effetto del bordo di grano [21] [22] sulle proprietà meccaniche dei materiali metallici è stato modellizzato a partire dagli studi sulle proprietà meccaniche degli acciai da parte di Hall e sulla frattura duttile degli acciai da parte di Petch. La risultante equazione prende il nome di equazione di Hall-Petch ed è ampiamente utilizzata per prevedere il comportamento meccanico degli acciai a partire dalla dimensione media del grano. La forma più classica dell'equazione di Hall-Petch che mette in relazione la tensione di snervamento  $\sigma_y$  con la dimensione media del grano  $d$  è la seguente:

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y * d^{-1/2} \quad (11)$$

Dove  $K_y$  è il coefficiente di Hall-Petch e  $\sigma_0$  è la tensione di snervamento del medesimo materiale in forma monocristallina. Come conseguenza di questa equazione, i materiali con una dimensione media del grano minore (quindi una maggiore densità di bordo di grano al loro interno) presentano una resistenza meccanica alla deformazione decisamente maggiore rispetto ai materiali con grani più grossolani. Una relazione identica vige per la durezza indentazionale.

Le evidenze empiriche della legge di Hall-Petch presenti in letteratura sono molteplici. Qin et al. [23] hanno studiato il comportamento meccanico a trazione di provini di acciaio inossidabile austenitico 316L con differente distribuzione delle dimensioni del grano, pertanto differente dimensione media del grano, come mostrato in Figura 14.

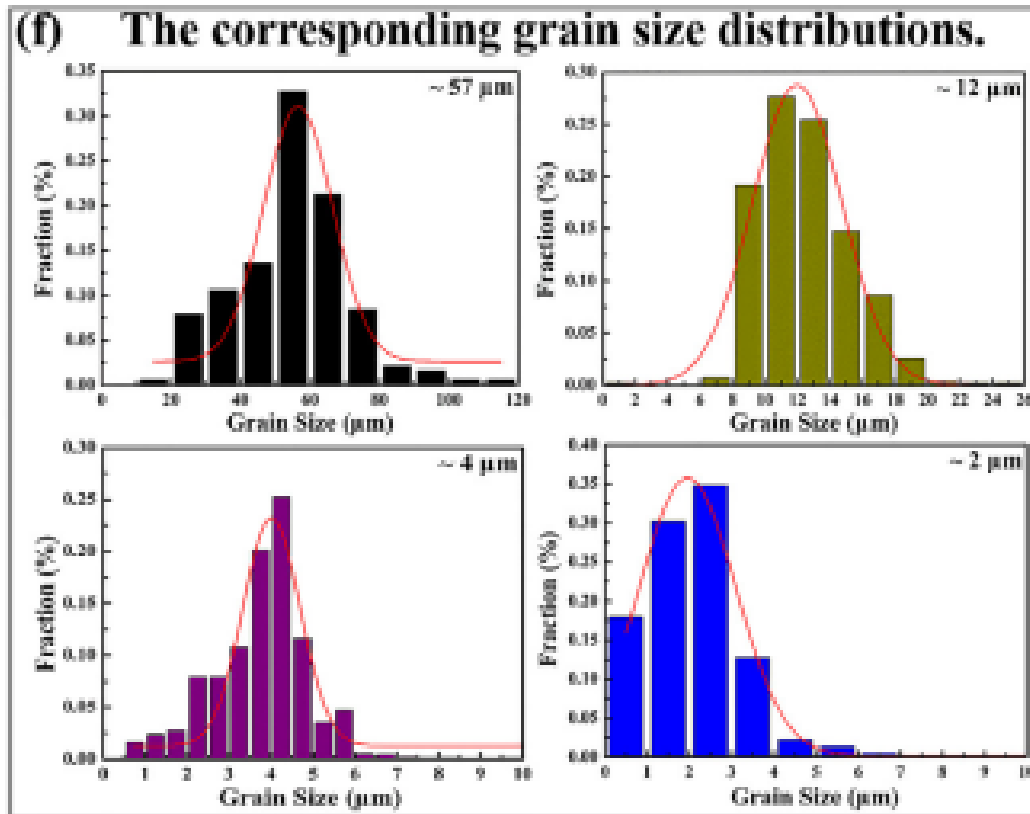


Figura 14: Quattro campioni di F316L con differente distribuzione della dimensione dei grani.

In Figura 15 sono riportati i risultati delle prove di trazione dei provini a differente dimensione del grano (a) e l'interpolazione delle rispettive resistenze a snervamento in funzione di  $d^{-1/2}$ . Risulta evidente che i materiali a grana più fine possiedono maggiore resistenza a trazione, a scapito dell'allungamento a rottura. La corrispondenza fra la resistenza a snervamento e l'inverso della radice quadrata della dimensione media del grano è lineare, come indicato dalla legge di Hall-Petch.

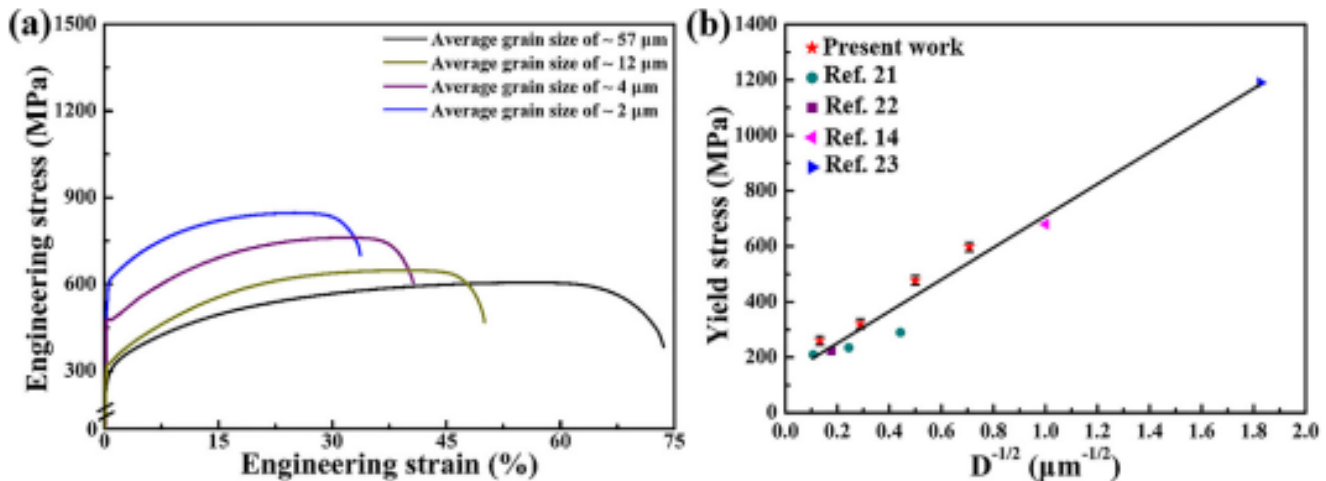


Figura 15: Risultati delle prove di trazione dei quattro campioni studiati ( $s_x$ ) e interpolazione lineare dei risultati rispetto alla dimensione del grano ( $d_x$ ).

L'effetto di rafforzamento del materiale evidenziato dall'equazione di Hall-Petch costituisce la base teorica del trattamento di *ricristallizzazione*. Si tratta di un aspetto fondamentale della metallurgia fisica attraverso il quale è possibile affinare il grano cristallino del materiale di partenza sottoponendo quest'ultimo a ripetute sollecitazioni termomeccaniche, quali ad esempio la laminazione a caldo o la fucinatura.

I meccanismi di ricristallizzazione [24] si suddividono in dinamico, metadinamico e statico a seconda che l'affinamento del grano avvenga durante, immediatamente dopo o senza l'applicazione dello sforzo sul materiale riscaldato. Nel caso degli acciai inossidabili martensitici rinforzati per precipitazione quali il 17-4 PH e il 15-5 PH il fenomeno di ricristallizzazione prevalente è quello dinamico.

## 2.1.2 Grano e resistenza all'ossidazione

I bordi di grano sono generalmente più energetici rispetto al bulk e, di conseguenza, hanno una maggiore reattività chimica. Di conseguenza, i materiali policristallini a grano fine risultano maggiormente reattivi rispetto alla controparte a grana grossolana in quanto presentano una maggiore densità di bordo di grano.

L'effetto dell'affinamento del grano sulla resistenza a corrosione nei materiali metallici varia particolarmente a seconda dell'ambiente nella quale essa viene studiata. Nel caso degli acciai inossidabili, una grana particolarmente fine riduce la resistenza a corrosione degli acciai esposti a determinati elettroliti attivi che non permettono la passivazione. L'aumento della resistenza alla corrosione provocato dall'affinamento del grano è invece associato ad ambienti corrosivi che favoriscono la stabilità dello strato passivante. I grani piccoli hanno infatti una cinetica di ripassivazione più rapida rispetto ai grani più grossolani. Maggiori informazioni circa i fenomeni di passivazione degli acciai inossidabili sono riportati nella Sezione 3.6. La motivazione del fenomeno sopracitato risiede nella differenza di proprietà elettrochimiche [25] tra l'interno dei grani e il bordo

di grano che porta ad una reattività maggiore in corrispondenza di quest'ultimo in alcune circostanze, mentre promuove la passivazione in altre.

La ridotta coordinazione degli atomi presenti lungo i bordi di grano e i punti tripli comporta un aumento della mobilità degli elettroni in tali aree, con conseguente riduzione della funzione di lavoro. In Figura 16 sono riportate le curve di potenziale generiche per acciai inossidabili a grana fine e grossolana esposti ad ambienti corrosivi non passivanti (a) e passivanti (b). Nelle curve di potenziale, la reattività elettrochimica è correlata al logaritmo della densità di corrente (asse x) che si instaura durante la reazione di corrosione. Le curve spostate a destra, quindi, sono riferite a materiali che risultano più reattivi nella condizione considerata. Riassumendo, gli acciai inossidabili a grana fine risultano maggiormente resistenti all'ossidazione se esposti ad ambienti passivanti, mentre peggiorano la resistenza alla corrosione in ambienti che sfavoriscono la passivazione.

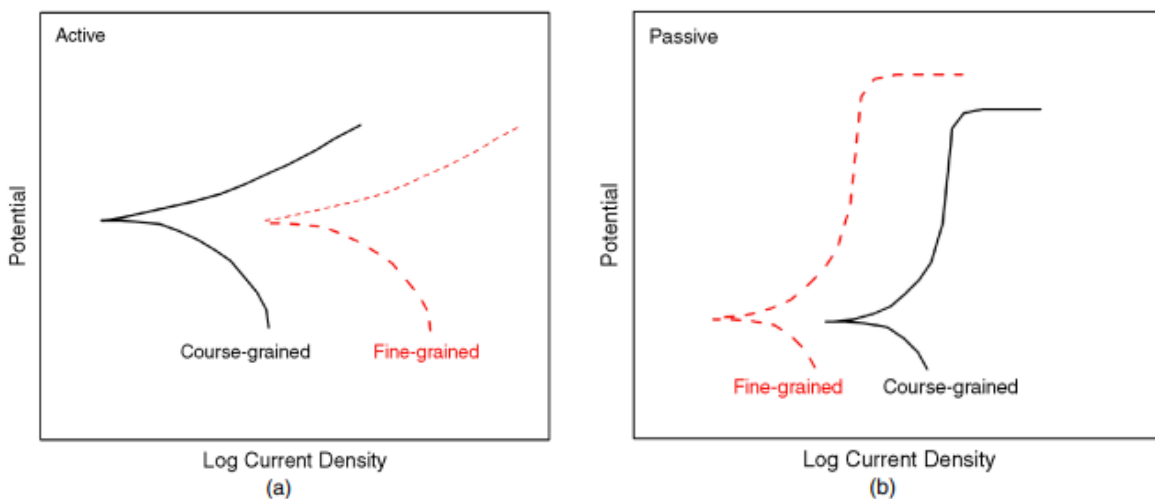


Figura 16: Curve di potenziale generiche per acciai inossidabili a grana fine (rosso) e grossolana (nero) esposti ad ambienti corrosivi non passivanti (a) e passivanti (b).

La relazione fra la dimensione del grano degli acciai inossidabili e la corrispondente resistenza alla corrosione è stata verificata sperimentalmente da Ralston e Birbilis mediante prove di corrosione di FeAl8 in soluzioni a pH 1 e pH 6 di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Nella soluzione pH 1, i campioni a grana fine presentavano comportamento attivo e l'affinamento del grano ha comportato un peggioramento della resistenza a corrosione rispetto al campione a grana grossolana. Nella soluzione pH 6 il comportamento dei campioni a grana fine è risultato passivo, con formazione dello strato ossidico protettivo che ha aumentato la resistenza a corrosione rispetto al campione a grana grossolana.

Un elemento aggiuntivo alla maggiore sensibilità degli acciai inossidabili a grana fine alla corrosione in agenti attivi è la presenza lungo il bordo di grano di segregati non metallici provenienti dalle fasi di lavorazione primaria e secondaria. La maggiore energia superficiale del bordo di grano favorisce l'accumulo di impurità che riducono la resistenza della lega alla corrosione intergranulare.



## 2.2 Norma ASTM E112

In questa sezione viene presentato un riassunto della norma ASTM E112, impiegata dal Laboratorio Metallografico di Cogne Acciai Speciali per la misurazione delle dimensioni del grano dei provini metallici. Altre norme comunemente impiegate per la valutazione media del grano cristallino di provini metallici sono:

- La ISO 4499-2:2020 destinata ai metalli duri contenenti particelle rinforzanti in carburo di tungsteno
- La ASTM E1181 per i materiali metallici caratterizzati da una distribuzione granulometrica di tipo bimodale o duplex.

### 2.2.1 Scopo

La norma tecnica ASTM E112 “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size” [26] definisce lo standard internazionale per determinare la dimensione del grano cristallino nei materiali metallici e non metallici con strutture a singola fase osservati su uno spazio bidimensionale. La norma descrive tre metodi attraverso i quali è possibile risalire alla dimensione media del grano: del confronto, planimetrico e delle intercette. Nonostante i tre metodi siano fondamentalmente differenti in termini di procedura di misurazione, il risultato di misurazione è univoco ed è definito *grado* (G). Secondo la E112 il grado è calcolato a partire dal numero di grani per pollice quadrato  $N_{AE}$  osservato a ingrandimento 100X attraverso la formula:

$$N_{AE} = 2^{G-1}$$

(12)

Per ottenere il risultato in millimetri quadrati all’ingrandimento 1X è sufficiente moltiplicare il risultato per 15.50. Il grado G ottenuto tramite equazione inversa consiste in un valore adimensionale compreso tra 0 (granulometria molto grossolana) a 14 (estremamente fine).

La microstruttura di un manufatto metallico con funzione strutturale è costituita da un aggregato tridimensionale di cristalli di varia forma e dimensione. Anche qualora i cristalli fossero identici, la sezione trasversale del materiale secondo un qualsiasi piano produrrebbe una superficie entro la quale i grani di dimensioni diverse disposti casualmente secondo una distribuzione grossomodo lognormale.

Affinché il campione analizzato sia *rappresentativo* è necessario che esso mostri in maniera sufficientemente evidente la distribuzione delle dimensioni dei grani. Nell’ottica dell’aumento della rappresentatività, l’aerea del campione viene suddivisa in sotto aree dette *campi*, scelti casualmente, sui quali viene effettuata l’analisi. Il risultato finale della prova di misura della dimensione del grano proviene dalla combinazione dei risultati di

più campi ottenuta mediante metodi statistici. La norma impone di compiere l'analisi su un minimo di cinque campi della medesima superficie.

## 2.2.2 Campionamento

I campioni devono essere selezionati in modo da rappresentare le condizioni tipiche all'interno di un lotto di trattamento o di prodotti finiti o per valutare le variazioni previste in un manufatto durante il suo ciclo produttivo. I campioni non devono essere prelevati da aree coinvolte in abrasioni, alterazioni termiche, urti plastici e altri fenomeni che possano alterare la struttura cristallina. Nello studio dei prodotti lunghi, la misurazione del grano viene solitamente effettuata sul piano perpendicolare alla direzione di laminazione. Il grano studiato è pertanto equiassico.

Una volta ottenuto il campione, la superficie sottoposta ad analisi deve essere lucidata ed attaccata in modo da evidenziare il bordo di grano (vedi sez. 5.2).

## 2.2.3 Metodo del confronto

Il metodo del confronto si basa, appunto, sul confronto del campo in analisi con specifici riferimenti detti *plates* forniti dalla norma. Questi plates si presentano come immagini stampate su cartelloni, su lucidi oppure proiettate direttamente nell'oculare del microscopio e sono realizzati in modo da rappresentare fedelmente la distribuzione lognormale dei grani cristallini all'interno di un campo. I plates forniti dalla ASTM sono 30 e spaziano da 0 a 14.0 con scarto di 0.5. Un esempio di tabellone contenente plates è riportato in Figura 17. Per poter usare il metodo del confronto, è fondamentale che il campo in considerazione sia osservato con il medesimo ingrandimento dei plates (generalmente 100X).

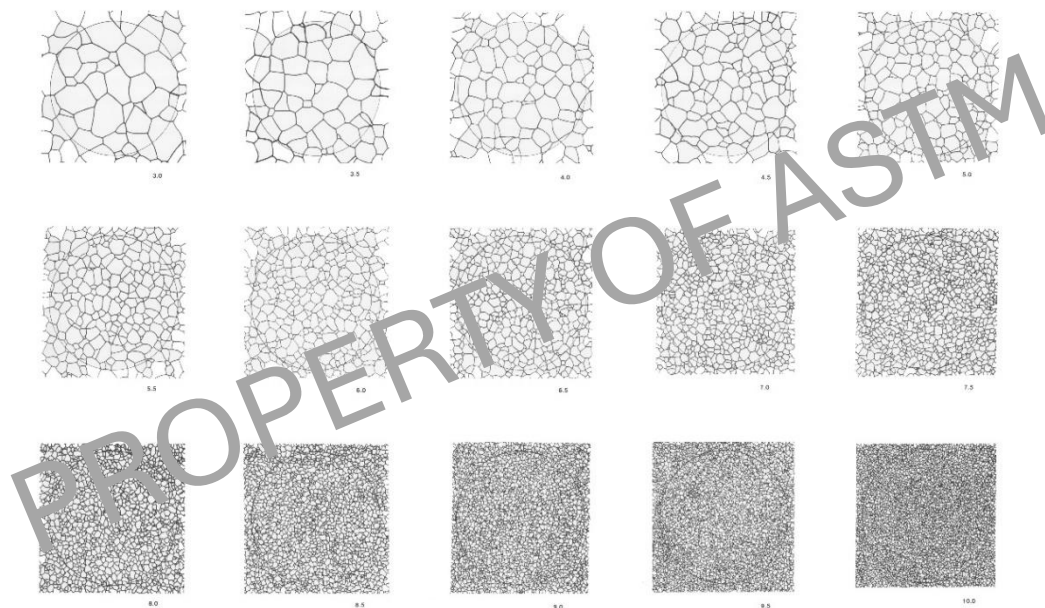


Figura 17: Plate 1B 'Untwinned grains (flat etch) 100X' di ASTM E112.



Trattandosi di un metodo semiquantitativo, il risultato di una misurazione eseguito con il metodo del confronto è particolarmente afflitto da errori dovuti alla diversa interpretazione della similarità tra il campo osservato e il corrispettivo plate da parte degli operatori. La precisione di questo metodo si attesta, secondo norma, su  $\pm 1 G$ . Nonostante fornisca un risultato particolarmente grossolano, il metodo del confronto viene impiegato largamente dai laboratori metallografici (anche accreditati ISO/IEC 17025) per via della sua rapidità e semplicità.

## 2.2.4 Metodo planimetrico

Il metodo planimetrico o di Jeffries è un metodo quantitativo per la misurazione della dimensione del grano che si basa sul conteggio dei grani inscritti in una circonferenza di area nota (generalmente di  $5000 \text{ mm}^2$ ) sovrapposto alla micrografia. L'ingrandimento viene selezionato in modo che nella circonferenza siano presenti almeno 50 grani. La somma del numero di grani inclusi interamente nella circonferenza  $N_{INSIDE}$  e della metà del numero dei grani intersecati dalla circonferenza  $N_{OUTSIDE}$ , corretta con il fattore di Jeffries  $f$ , fornisce il numero di grani per millimetro quadrato  $N_A$ :

$$N_A = f \left( N_{INSIDE} + \frac{N_{OUTSIDE}}{2} \right)$$

(13)

Il fattore di Jeffries è un numero adimensionale tabulato che tiene conto dell'ingrandimento utilizzato. La precisione del metodo planimetrico dipende ampiamente dal numero di grani conteggiati. Tuttavia, se il numero di grani nell'area è maggiore di 100, il concetto risulta più difficoltoso e comporta una componente di errore procedurale maggiore.

Il grado delle dimensioni del grano  $G$  viene calcolata a partire dal numero di grani per millimetro quadro  $N_A$ .

## 2.2.5 Metodo delle intercette

Il metodo delle intercette è il metodo quantitativo di misurazione della dimensione del grano che maggiormente si presta all'implementazione da parte di soluzioni computazionali e di analisi di immagine. Esso si basa sul conteggio  $n$  dei grani che vengono intercettati da uno o più segmenti di lunghezza nota  $L$  al fine di calcolare la lunghezza media intercettata  $\bar{l}$  come rapporto  $L/n$ . Non esiste una relazione matematica diretta fra  $\bar{l}$  e  $G$  pertanto, nel calcolo del grado, la norma utilizza come riferimento la lunghezza media intercettata del grado  $G=0$ , indicata come  $l_0$ . Tale lunghezza vale esattamente  $32,00 \text{ mm}$  in un campo ingrandito a  $100X$ . La formula utilizzata per calcolare  $G$  a partire da  $\bar{l}$  e  $l_0$  è:

$$G = 2 \log_2 \frac{\bar{l}}{l_0}$$

(14)

Operativamente, la formula comunemente impiegata per il calcolo di G a partire da  $\bar{l}$  è:

$$G = (-6,643856 \cdot \log_{10}(\bar{l})) - 3,288$$

(15)

Le costanti -6,643856 e -3,288 derivano dalla conversione del logaritmo in base 2 di  $\bar{l}$  presente in (14) al relativo logaritmo in base 10. La misura delle dimensioni del grano in un campo secondo il metodo delle è valido quando il numero di segmenti delle linee intercettate sono almeno 100. Ripetendo la misura su un minimo di cinque campi per provino, il numero di conteggi di ogni prova è di circa 500.

## 2.2.6 Trattamento dei dati

La norma ASTM E112 fornisce un metodo rapido e coinciso per il calcolo dell'accuratezza relativa percentuale (%RA) nella misurazione della lunghezza media intercettata. Tale valore viene impiegato per valutare le prestazioni della procedura di misurazione in termini di variabilità dei risultati prodotti analizzando i diversi campi utilizzati.

Il risultato di misurazione di un campo  $i$ -esimo è una lunghezza media intercettata  $\bar{l}_i$ . Dopo aver misurato un numero  $N$  di campi occorre calcolare la media delle lunghezze medie  $\bar{l}_M$  e lo scarto tipo  $s$  con:

$$\bar{l}_M = \frac{\sum \bar{l}_i}{n}$$

(16)

$$s = \left[ \frac{\sum (\bar{l}_i - \bar{l}_M)^2}{N - 1} \right]^{\frac{1}{2}}$$

(17)

La semi-ampiezza dell'intervallo di fiducia al 95%, 95%CI<sup>1</sup>, viene calcolato con:

---

<sup>1</sup> Solitamente 95%CI è la simbologia associata all'intervallo di fiducia completo, tuttavia la formula proposta dalla norma è riferita alla semi-ampiezza del medesimo intervallo. La nomenclatura impiegata in questa Tesi si attiene a quella proposta dalla norma, applicando eventuali correzioni di rigore statistico ove necessario.

$$95\%CI = \frac{t * s}{\sqrt{N}}$$

(18)

Dove  $t$  è la T di Student che realizza un intervallo di fiducia al 95%. I valori di  $t$  sono riportati in Tabella 2.

**TABLE 7 95 % Confidence Internal Multipliers,  $t$**

No. of Fields, $n$	$t$	No. of Fields, $n$	$t$
5	2.776	13	2.179
6	2.571	14	2.160
7	2.447	15	2.145
8	2.365	16	2.131
9	2.306	17	2.120
10	2.262	18	2.110
11	2.228	19	2.101
12	2.201	20	2.093

Tabella 2: Fattori moltiplicativi  $t$  in funzione del numero di campi considerato.

Infine, l'accuratezza relativa percentuale %RA viene calcolata come rapporto percentuale tra l'intervallo di fiducia e la media delle medie:

$$\%RA = \frac{95\% CI}{\bar{l}_M}$$

(19).

L'accuratezza relativa %RA è indice della solidità della procedura di misurazione impiegata e dell'uniformità del campione in analisi. Secondo la norma, un risultato di %RA pari o inferiore al 10% è sufficiente per ritenere affidabile la misurazione eseguita. Tale valore indica che dei risultati di misurazione di ciascun campo sono caratterizzati da una variazione relativa minore al 20%, passando quindi dalla semi ampiezza dell'intervallo di fiducia all'ampiezza complessiva. Appurato ciò, il grado G viene calcolato a partire da  $\bar{l}_M$  mediante (15).

## 2.3 Metodo delle intercette e GrainLinear

La metodologia di misura del grano secondo ASTM E112 più comunemente utilizzata in ambito del Controllo della Qualità è il metodo del confronto. Essa si basa su una osservazione qualitativa, che non è ottimale dal punto di vista metrologico in quanto ampiamente afflitta da errori di bias relativi all'osservazione. Operatori qualificati possono infatti associare ad un medesimo campo dei valori di grado che differiscono tra loro di 1 G o più, indicando scarsa performance in termini di riproducibilità. Un ulteriore svantaggio associato alle misurazioni di tipo qualitativo risiede nell'impossibilità di calcolare l'incertezza secondo le linee guida dettate dalla GUM.

Per ovviare alle mancanze di rigore metrologico riscontrate nel qualitativo metodo del confronto, viene solitamente richiesto da parte dei clienti più esigenti che la misura del grano sia effettuata con uno dei metodi quantitativi proposti dalla ASTM E112. Tra i due proposti, il metodo delle intercette è stato impiegato da parte del Laboratorio Metallografico di CAS al fine di sviluppare un software interno di analisi di immagine, GrainLinear, in grado non solo di misurare accuratamente ed in maniera ripetibile il grado di qualunque migrografia<sup>2</sup> ma anche di effettuare analisi statistiche sulle dimensioni dei grani individuate, tracciandone l'istogramma di distribuzione.

### 2.3.1 Descrizione del software

GrainLinear è un software interno sviluppato dal Laboratorio Metallografico di CAS per il calcolo delle dimensioni dei grani cristallini mediante il metodo dell'intercetta. Il software è scritto in *python* e opera sovrainponendo sulle immagini acquisite dalle fotocamere dei microscopi ottici una serie di linee disposte a griglia dette *test lines*, che costituiscono appunto le intercette. L'output fornito dal software consiste in un'analisi statistica delle lunghezze dei segmenti intercettati.

Le istruzioni operative per l'utilizzo di GrainLinear su una micrografia precedentemente acquisita sono le seguenti:

- Eseguire GrainLinear.py;
- Selezionare la micrografia sulla quale calcolare la dimensione del grano mediante il metodo dell'intercetta.
- Selezionare tramite tastiera del computer il microscopio e l'ingrandimento con cui è stata seguita la micrografia;
- Indicare con il click sinistro del mouse tutti i punti di intersezione fra le test lines e i bordi di grano (o un loro ragionevole prolungamento).

In Figura 18 è riportato un esempio di immagine acquisita da un microscopio Leica DM2700M con ingrandimento 500X (le informazioni sono riportate in alto a sinistra) su

---

<sup>2</sup> L'accuratezza è data dalla validazione effettuata in sex. 2.3.3, La ripetibilità dal fatto che è un software.

cui sono stati indicati i punti di intersezione tra i bordi di grano e le test lines. L'immagine in questione è una micrografia di un acciaio F304L3, tuttavia il metodo indicato è applicabile a campioni di qualsiasi materiale metallico purché opportunamente lucidati e chimicamente attaccati.

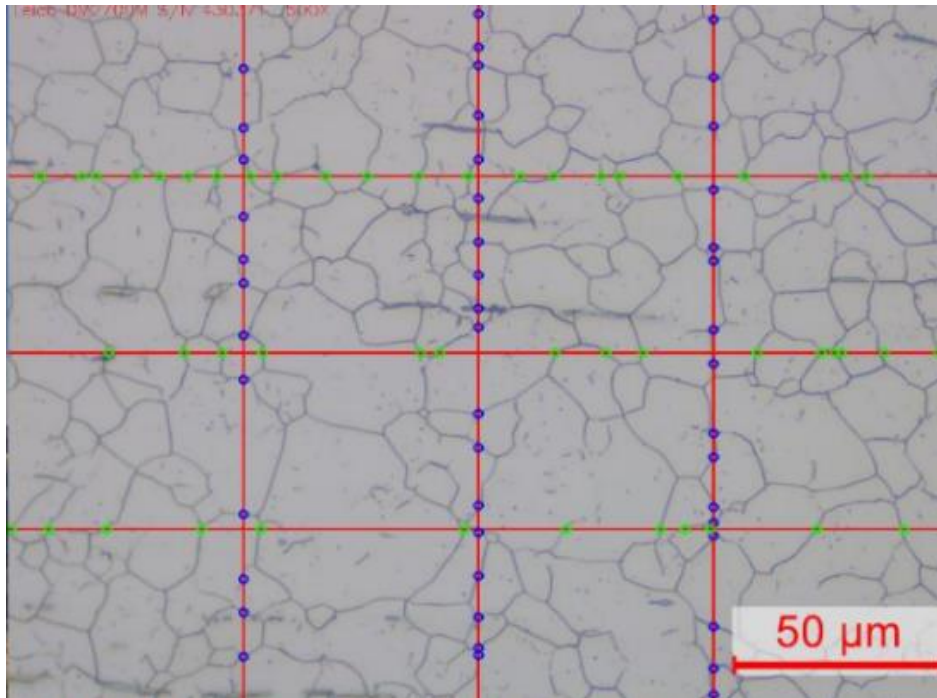


Figura 18: Micrografia di un campione in acciaio F304L3 indicizzato con GrainLinear.

Il software considera le test lines come un'unica lista booleana la cui dimensione è pari alla somma delle lunghezze in pixel di ciascun segmento. Tramite list comprehension, la lista viene analizzata pixel per pixel, individuando quelli che corrispondono ai markers segnati dall'operatore. La lunghezza in pixel di ogni segmento compreso fra due markers (quindi di ogni segmento di test lines compreso fra due bordi di grano) viene salvata su una lista numerica 'n\_rawdata'. La conversione degli elementi di n\_rawdata da lunghezze in pixel a lunghezze in micrometri viene effettuata moltiplicando i valori per il fattore di conversione p2m (pixel-to-micron), specifico per ogni microscopio, e correggendolo in funzione dell'ingrandimento utilizzato. I valori di p2m sono stati valutati per i microscopi del Laboratorio Metallografico acquisendo con ciascun ingrandimento una immagine del micrometro oggetto alla massima risoluzione possibile per il dato ingrandimento e contando i pixel in un determinato intervallo di lunghezza. I p2m dei microscopi in questione sono riportati in Tabella 3. Il micrometro oggetto è un campione standard costituito da una scala graduata della lunghezza di 1 mm con il quale vengono eseguite le tarature.

Microscopio	Ingrandimenti					
	50X	100X	200X	400X	500X	1000X
Pixel-to-micron						
Zeiss Axio Imager M2m	1,103	0,554	0,276	n/a	0,110	0,055
Leica DM2700M	0,860	0,428	0,214	0,107	0,086	0,045
LEICA DMI3000M	1,215	0,607	0,301	n/a	0,121	0,061

Tabella 3: Pixel-to-micron (p2m) per tutti i microscopi coinvolti nella misurazione del grado secondo ASTM E112.

L'output risultante dall'indicizzazione di una immagine metallografica mediante GrainLinear consiste essenzialmente in un vettore denominato 'm\_rawdata' che contiene le lunghezze in micrometri di ogni segmento compreso fra le intersezioni di una test line e di due bordi di grano consecutivi. Tale vettore viene successivamente impiegato dalla funzione di analisi statistica.

### 2.3.2 Presentazione dei risultati

Una volta indicati tutti i punti di intersezione nell'immagine, la funzione di analisi dei dati, riportata in Allegato 1, viene eseguita tramite comando da tastiera e l'output fornito consiste in un grafico interattivo pari a quello riportato in Figura 19.

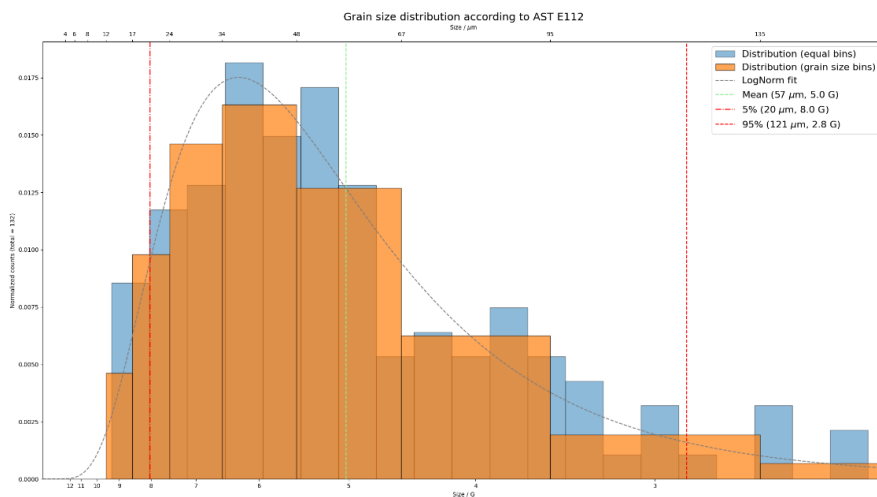


Figura 19: Esempio delle dimensioni dei grani di un campione analizzato con GrainLinear.

Il vettore delle lunghezze intercettate viene impiegato per realizzare due istogrammi. Entrambi gli istogrammi giacciono sul medesimo sistema di assi: sull'asse x è riportata la dimensione del grano in  $\mu\text{m}$  (sopra) e in G (sotto), sull'asse y è riportata la densità di probabilità e, nel campo accanto ad esso, il numero di segmenti conteggiati (counts). La differenza tra i due istogrammi risiede nel criterio di suddivisione dei risultati in bins:

- Istogramma azzurro: la larghezza dei bins è fissa;

- Istogramma arancione: la larghezza dei bins corrisponde alla dimensione dei corrispondenti gradi G.

Dagli istogrammi è possibile osservare che la densità di probabilità associata alle dimensioni dei grani all'interno di un campo segue un andamento approssimabile ad una distribuzione lognormale, in linea con quanto riportato nella norma ASTM-E112 (paragrafo 1.2). Sul grafico sono inoltre tracciate delle rette verticali corrispondenti alla media e agli estremi dell'intervallo di fiducia  $2\sigma$  calcolati a partire dal vettore `m_rawdata`. Tali risultati sono calcolati in  $\mu\text{m}$  e convertiti in G mediante (15).

Il vantaggio principale nell'utilizzo di GrainLinear rispetto ad altri metodi di calcolo della dimensione del grano risiede, oltre che nella facilità di impiego, nella possibilità di operare su un ampio dataset costituito da tutte le lunghezze dei segmenti intercettati. L'analisi statistica di questo dataset e la sua visualizzazione tramite istogrammi è particolarmente potente in quanto permette all'operatore di individuare facilmente anomalie nel campo considerato, come una distribuzione molto larga di dimensioni del grano (che la E112 identifica come *wide range*) o una distribuzione bimodale (*duplex*), quest'ultima mostrata in Figura 20.

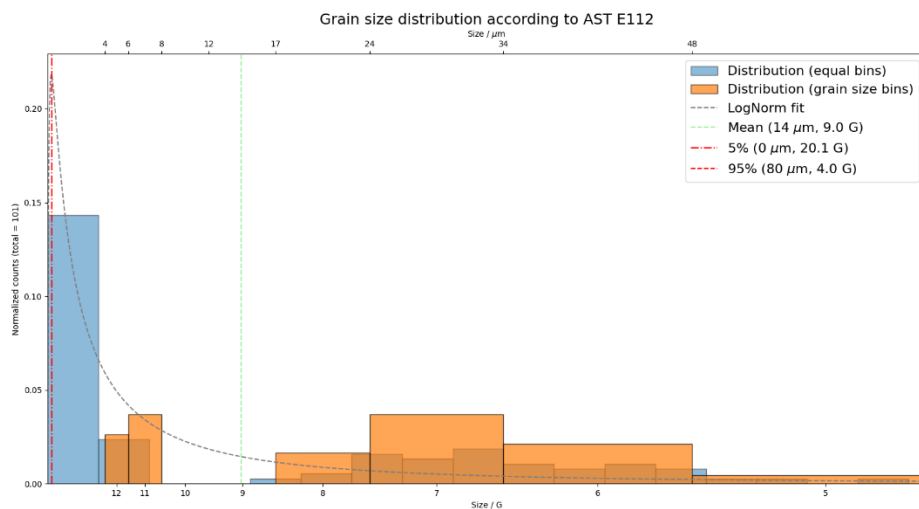


Figura 20: Istogramma relativo ad un campo con grano duplex

### 2.3.3 Validazione del metodo

In merito ai software e ai fogli di calcolo coinvolti in una procedura di misurazione da parte di un laboratorio accreditato ISO/IEC 17025, la normativa stabilisce:

*'7.2.2.1: Il laboratorio deve validare i metodi non standardizzati, i metodi sviluppati internamente dal laboratorio e i metodi standardizzati impiegati al di fuori dello scopo per cui sono stati concepiti.'*

GrainLinear è stato validato verificandone l'applicazione sulle immagini tipo, o *plates*, forniti dalla ASTM E112, considerati come dei campioni di riferimento certificati. I plates sono infatti costruiti in modo che le dimensioni dei grani comunque calcolate si dispongano secondo una distribuzione lognormale avente come valore medio il grado di ciascun plate. Per l'esecuzione di questa prova, i plates cartacei sono stati accuratamente digitalizzati con uno scanner ad alta risoluzione e le immagini ottenute sono state binarizzate in modo da minimizzare gli errori di indicizzazione da parte degli operatori. Al fine di importare le immagini scannerizzate dei plates su GrainLinear è stato necessario calcolare il rapporto pixel/micron, o *p2m*, impiegato nella digitalizzazione. Per fare ciò è stato realizzato un microscopio 'virtuale' il cui p2m è stato calcolato contando i pixel del diametro del cerchio dei plates, che la norma stabilisce corrispondere ad una lunghezza di 80  $\mu\text{m}$ . I p2m così calcolati per ogni ingrandimento sono riportati in Tabella 4.

Microscopio	Ingrandimenti					
	50X	100X	200X	400X	500X	1000X
Pixel-to-micron						
TEST Microscope	2,4500	1,2250	0,6125	0,3063	0,2450	0,1225

Tabella 4: Pixel-to-micron del microscopio virtuale.

Per garantire una accuratezza di misura sufficiente a validare il metodo, sono state eseguite delle procedure di manipolazione dei dati sui plates ASTM:

- siccome alcuni gradi sono illustrati su più plates, quelli in comune sono stati raggruppati in un unico dataset, in modo da aumentare il numero di conteggi. Questo raggruppamento è stato eseguito sui plates 1 A, 1B, 4 e 5 per i gradi 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 (flag N&M).
- I gradi 0 e 0.5 presentano un numero di conteggi ridotto a causa delle elevate dimensioni del grano, e inoltre sono presenti in un solo plate (quindi hanno una sola immagine). Sono quindi state eseguite delle operazioni di data augmentation: oltre alle immagini originali sono state usate immagini ottenute simmetrizzando e ruotando le prime in modo da ampliare il numero di segmenti conteggiati (flag AUG).

I dati di ogni istogramma sono stati raccolti in Tabella 5.



	G expected	Ø expected (µm)	G obtained (mean)	G 5%	G 95%	Ø obtained (µm)	Ø std dev (µm)	Ø 5% (µm)	Ø 95% (µm)	Counts
AUG	0	359.2	0.1	3.9	-2.7	312	163.45	84	822	68
AUG	0.5	302.1	0.4	3.1	-1.7	285	168.41	109	579	77
N&M	1	254	0.8	4.7	-1.8	238	140.18	63	604	126
	1.5	213.6	1.5	5.4	-1.2	190	112.41	49	490	58
N&M	2	179.6	2	5.6	-0.6	160	81.34	46	397	180
	2.5	151	2.5	6.5	-0.4	137	77.81	33	367	79
N&M	3	127	2.9	6.1	0.6	117	60.19	39	262	111
	3.5	106.8	3.3	5.8	1.4	102	40.45	42	200	53
N&M	4	89.8	3.9	7.4	1.4	82	44.92	24	197	158
	4.5	75.5	4.1	7.4	1.8	76	46.87	27	170	70
N&M	5	63.5	4.9	7.8	2.8	58	30.49	21	123	222
	5.5	53.4	5.5	8.5	3.3	48	25.69	17	104	112
N&M	6	44.9	5.8	8.8	3.6	42	21.09	15	91	309
	6.5	37.8	6.1	8.7	4.2	38	16.58	16	75	140
N&M	7	31.8	7	10.5	4.3	28	13.66	8	73	452
	7.5	26.7	7.2	9.7	5.3	26	11.78	11	51	203
N&M	8	22.5	7.8	10.2	5.9	22	9.05	9	41	604
	8.5	18.9	8.2	10.8	6.1	19	8.19	7	39	285
	9	15.9	8.6	12.2	5.9	16	7.71	5	42	331

Tabella 5: Dati raccolti dall'indicizzazione dei plates al fine di validare GrainLinear.

Il grafico in Figura 21 mostra la correlazione fra quanto misurato (G obtained) con GrainLinear e quanto atteso (G Expected). La linearità della correlazione fra le due grandezze è definita attraverso il fattore  $R^2$ , noto anche come coefficiente di determinazione, che misura la proporzione della varianza nella variabile dipendente che è prevedibile dalla variabile indipendente. Un valore di  $R^2$  prossimo a 1 suggerisce che il modello spiega bene la variabilità dei dati, mentre un valore vicino a 0 indica che il modello non spiega bene la variabilità. In questo caso è stato ottenuto  $R^2=0.9972$ .

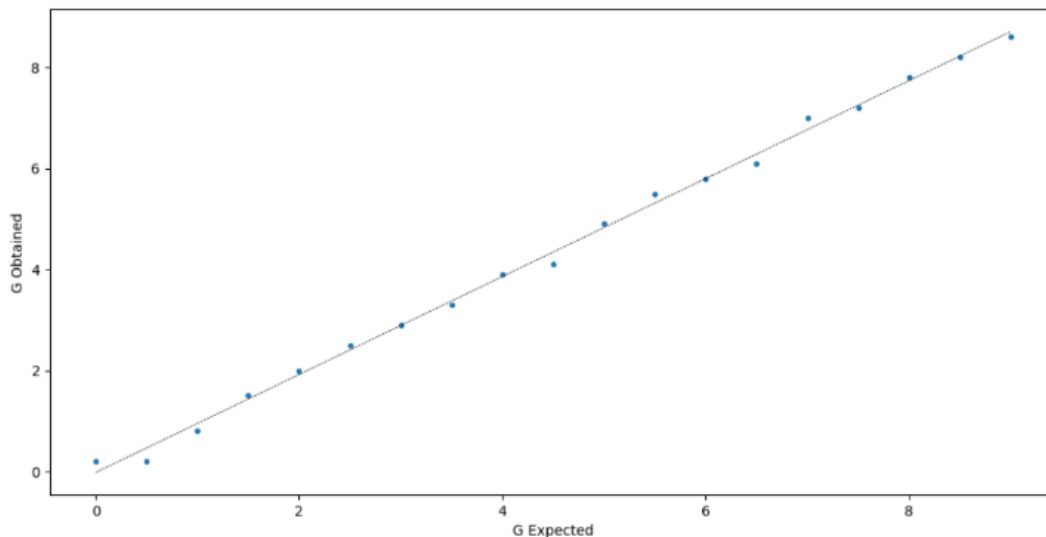


Figura 21: Retta di correlazione fra il grado misurato (G obtained) e quello del plate considerato (G expected).

## 2.3.4 Validazione delle performance

La misurazione del grado secondo ASTM E112 mediante il software GrainLinear è stata inserita, assieme alla prova di routine basata sul metodo del confronto, nel contesto di un test interlaboratorio a cui il Laboratorio Metallografico di Cogne Acciai Speciali ha preso parte nel corso del mese di settembre 2024. Il test è stato diretto dall'ente accreditato ISO/IEC 17025 *PTP Schemes* (31700 Blagnac, FR) e ad esso hanno partecipato 41 laboratori. Il campione fornito dall'ente è in acciaio austenitico e le sue caratteristiche metallografiche sono riportate in Tabella 6. I risultati di performance forniti dall'ente accreditato riguardano la sola prova effettuata con il metodo del confronto, diretta interessata dal confronto interlaboratorio, mentre i risultati relativi al metodo delle intercette sono stati calcolati a posteriori in ottica di ricerca e sviluppo.

Valore di riferimento $X_{pt}$ [G]	10
Scarto tipo del valore di rif. $\sigma$ [G]	0,5
Numero di laboratori coinvolti	41
Numero di ripetizioni	5

*Tabella 6: Dati del test interlaboratorio.*

Il campione fornito da PTP è stato analizzato da un operatore qualificato mediante il metodo del confronto. Il risultato fornito è  $G_c=9.5$ .

Il medesimo campione è stato analizzato su cinque campi utilizzando il microscopio Leica DM27000M e GrainLinear, ricavando per ciascun campo la lunghezza media intercettata  $\bar{l}$ , successivamente convertita in G tramite (15). I risultati relativi a ciascun campo sono riportati in Tabella 7.

<b>Campo</b>	<b>Ingrandimento</b>	<b>Conteggi</b>	$\bar{l}$ [ $\mu\text{m}$ ]	<b>G</b>
1	500X	107	10	9,9
2	500X	114	10	10,1
3	500X	113	10	10
4	500X	119	9	10,2
5	500X	125	9	10,3

*Tabella 7: Risultati di cinque campi analizzati con Grainlinear*

Al fine di calcolare il grado complessivo del campione  $G_L$  i dati ottenuti sono stati analizzati tramite due strategie parallele:

- Una conforme con la procedura di analisi dei dati ai sensi della norma ASTM E112 descritta nel Paragrafo 3.2.6, i cui risultati sono riportati in Tabella 8:

$\bar{l}_{media}$ (16)	9,6 $\mu\text{m}$
Scarto tipo (17)	0,5 $\mu\text{m}$
95%CI (cuore) (18)	0,7 %
%RA (19)	7,1 %
$G_L$ (15)	10,1

Tabella 8: Risultati della prova interlaboratorio ottenuti con Grainlinear applicando la procedura di analisi dei dati indicata da ASTM E112.

- Una che opera su una lista di segmenti complessiva ottenuta unendo le singole liste di segmenti provenienti dai cinque campi, con lo scopo di aumentare il numero dei conteggi e dare maggiore valenza statistica alla misurazione. Il risultato consiste in un sesto grafico i cui conteggi sono la somma dei conteggi relativi ai cinque campi analizzati, riportato in Figura 22:

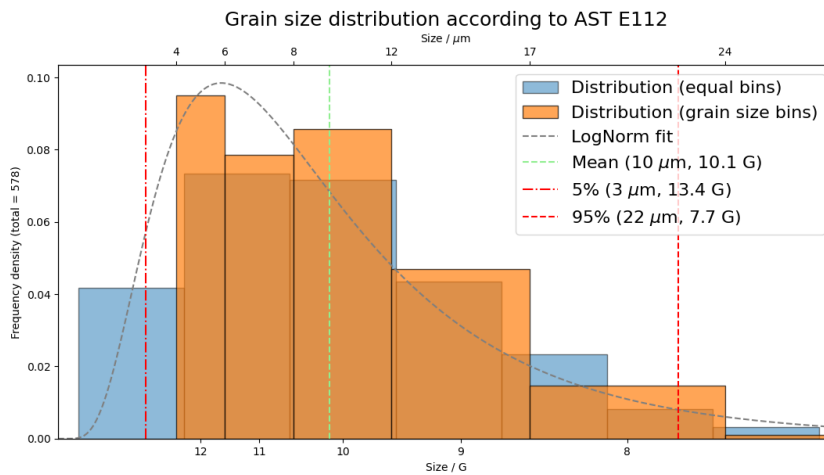


Figura 22: Risultati di Grainlinear ottenuti considerando tutti i campi.

In entrambi i casi, il risultato fornito dal metodo dell'intercetta è pari a  $G_L=10,1$ .

La conformità delle misurazioni effettuate da un laboratorio rispetto al valore di riferimento nel contesto di una prova interlaboratorio viene valutata mediante lo *z-score*, calcolato come:

$$z = \frac{X_i - X_{pt}}{\sigma}$$

(20)

Dove  $X_i$  è il risultato di misurazione ottenuto dal laboratorio,  $X_{pt}$  è il valore di riferimento (in questo caso  $G = 10$ ) e  $\sigma$  lo scarto tipo relativo al valore di riferimento ( $\sigma = 0,5$ ). Uno z-score circa pari a 0 indica che il risultato di misurazione prodotto dal laboratorio è prossimo alla media dei risultati dell'intera popolazione (quindi, per il teorema del limite centrale, al valore di riferimento del campione standard). Valori superiori o inferiori a 0 indicano rispettivamente una sovrastima o una sottostima rispetto alla media.

Il metodo del confronto ha prodotto un risultato pari a  $G_c=9.5$ . Il calcolo dello z-score applicando (17) è:

$$z_c = \frac{9,5 - 10}{0,5} = -1$$

Eseguendo la medesima prova sostituendo il risultato del metodo del confronto con quello ottenuto dal metodo dell'intercetta con GrainLinear  $G_L=10,1$  lo z-score:

$$z_L = \frac{10,1 - 10}{0,5} = 0,2 \approx 0$$

La misura della dimensione del grano mediante il metodo delle intercette con GrainLinear risulta quindi più attendibile rispetto a quella ottenuta applicando il metodo del confronto.

## 2.4 Metodo dell'intercetta: calcolo dell'incertezza

Come citato nella sezione precedente, il calcolo del grado  $G$  di un campo mediante il metodo dell'intercetta viene eseguito tracciando delle test lines sull'immagine ottenuta tramite acquisizione digitale da parte di un microscopio ottico e misurando i segmenti originati dall'intersezione di queste con i bordi di grano. L'analisi dell'immagine e la misurazione dei segmenti viene eseguita attraverso il software interno GrainLinear, che conta i pixel di ciascun segmento indicizzato e converte il numero in una lunghezza in micrometri mediante il parametro  $p2m$ . Dalla serie di  $l_i$  lunghezze intercettate si calcola facilmente la media aritmetica ottenendo la lunghezza media intercettata  $\bar{l}$ . Il grado del campo  $G$  è ottenuto a partire da  $\bar{l}$  tramite la formula (15), qui riscritta per comodità di lettura.

$$G = (-6,643856 \cdot \log_{10}(\bar{l})) - 3,288$$

La formula (15) è riscritta diversamente rinominando le costanti numeriche come  $K_1$  e  $K_2$ .

$$G = K_1 + [K_2 \cdot \log_{10}(\bar{l})]$$

(21)

In questa sezione sono riportati i calcoli attraverso i quali è possibile calcolare l'incertezza di misura del grado  $G$  tramite GrainLinear riferita ad un solo campo, assumendo che il set di dati di partenza sia di una numerosità tale da dare sufficiente validità statistica alla misurazione (quindi che il numero di segmenti intercettati dalle test lines sia pari o superiore a 100, parametro dettato dalla norma ASTM E112).

Il modello matematico che definisce la misura è costituito da tre elementi principali che contribuiscono in maniera differente alla definizione dell'incertezza di misura.

- L'osservazione del campione tramite microscopia ottica e la misurazione delle lunghezze dei segmenti intercettati tramite GrainLinear sono corollati da una serie di errori casuali che influiscono sul calcolo dell'incertezza. I contributi derivanti dalla procedura di misurazione sono relativi alla marcatura dei punti di intersezione fra i bordi di grano e le test lines, alla taratura del micrometro oggetto (utilizzato nella taratura dei microscopi), al bias relativo al micrometro oggetto, alla risoluzione e alla ripetibilità del metodo.
- $\bar{l}$  è un valore calcolato come media di lunghezze dei segmenti intercettati e il contributo all'incertezza del valore medio è di tipo A. Tale contributo include l'incertezza relativa alla riproducibilità riferita al campione.
- 6,643856 e -2,288 sono costanti numeriche definite dalla norma, l'incertezza viene calcolata sulla cifra meno significativa come contributo di tipo B.

I contributi all'incertezza di misurazione sono riportati nel diagramma di Ishikawa in Figura 23. Tali contributi sono pertanto valutati e opportunamente combinati al fine di calcolare l'incertezza estesa relativa alla procedura di misurazione.

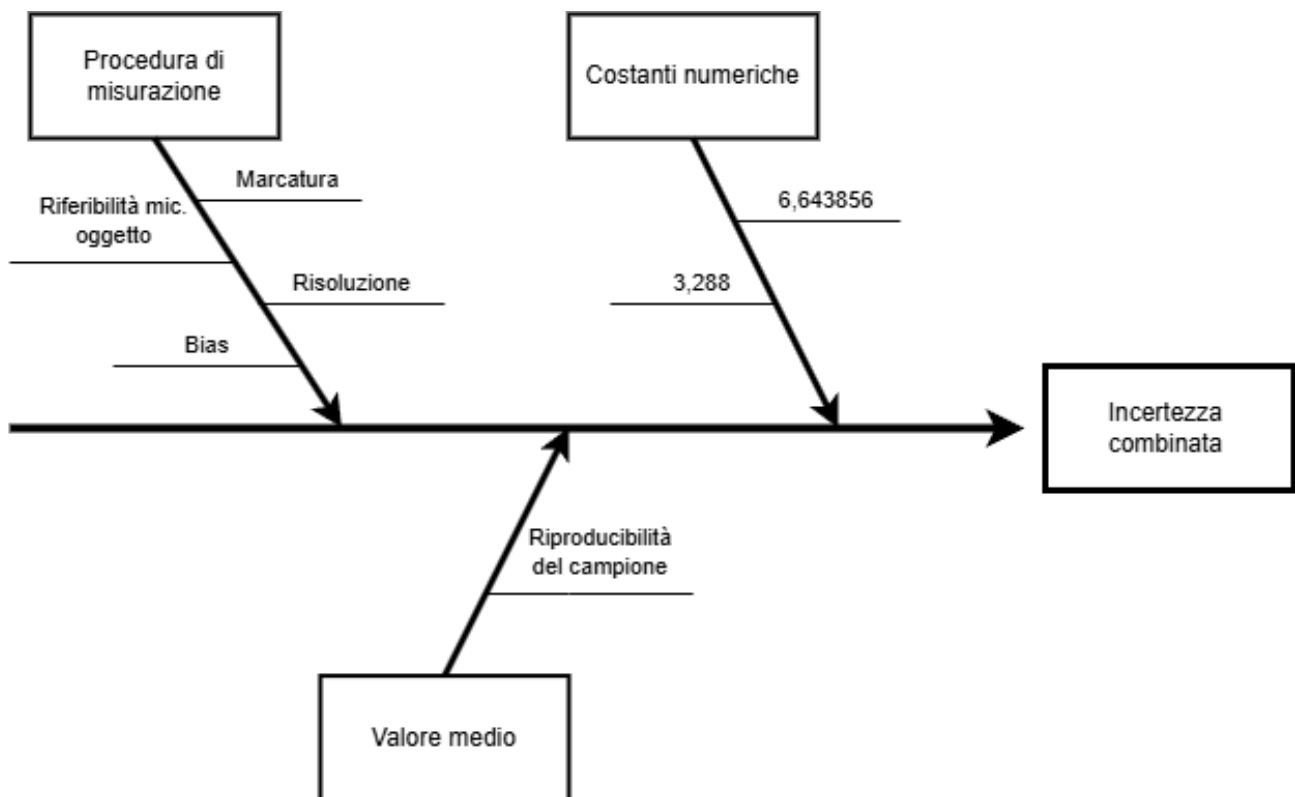


Figura 23: Diagramma di Ishikawa dei contributi di incertezza nella misura della dimensione del grano.

### 2.4.1 Incertezza della procedura di misurazione

La misurazione del grado di una micrografia con GrainLinear consiste, all'atto pratico, in una serie di misurazioni di lunghezze su una immagine digitalizzata mediante l'uso di software [27]. L'incertezza dovuta alla procedura di misurazione è pertanto calcolata combinando i singoli contributi dovuti alla riproducibilità della marcatura sui punti sull'immagine digitalizzata, alla riferibilità del campione standardizzato con cui vengono tarati i microscopi, al bias di misura e alla risoluzione con cui le immagini analogiche vengono digitalizzate dalla videocamera. Di seguito sono descritte le procedure e le assunzioni attraverso cui è stato possibile quantificare ciascun contributo.

#### *Incetenza dovuta alla riproducibilità della marcatura $u_{mar}$*

Gli errori randomici che dovuti alla marcatura di elementi presenti in immagini ottenute tramite microscopio sono stati valutati per ogni ingrandimento di ogni microscopio sottoposto ad accreditamento mediante una prova di riproducibilità. La medesima lunghezza riscontrata sul micrometro oggetto è stata misurata per dieci volte nell'orientazione orizzontale e dieci volte nell'orientazione verticale, per un totale di venti misurazioni complessive. Le misurazioni sono state effettuate dal medesimo operatore utilizzando la funzione di misurazione delle lunghezze di GrainLinear. I risultati di misura

per ogni ingrandimento del microscopio Leica DM2700M usato in questa fase di modellizzazione sono riportati in Tabella 9. L'incertezza dovuta alla marcatura è quindi trattata come un contributo di Tipo A con un numero di gradi di libertà pari al numero di misurazioni effettuate -1.

Direzione	Lunghezze [ $\mu\text{m}$ ]					
	50X	100X	200X	400X	500X	1000X
Orizzontale	994	1000,0	501,1	251,1	200,0	99,5
	994	1000,0	500,4	250,7	200,3	99,5
	995	1000,0	501,1	250,6	200,0	99,5
	994	1000,0	500,8	250,9	200,0	99,5
	994	999,0	500,1	250,9	199,9	99,5
	995	999,0	500,8	250,9	200,2	99,5
	994	1000,0	500,4	250,9	199,9	99,5
	994	1000,0	500,4	250,7	199,9	99,5
	994	1000,0	500,1	250,9	199,9	99,5
	994	999,0	499,8	250,7	200,0	99,5
Verticale	993	998,0	500,1	250,2	199,8	99,5
	993	998,0	499,8	250,4	199,8	99,8
	993	998,0	499,8	250,1	199,5	99,6
	993	998,0	500,1	250,6	199,9	99,7
	993	998,0	499,8	250,6	199,8	99,8
	993	998,0	499,8	250,4	199,7	99,7
	993	998,0	499,8	250,4	199,7	99,6
	993	998,0	500,5	250,4	199,9	99,5
	993	998,0	500,1	250,4	199,8	99,5
	993	998,0	500,1	250,6	199,9	99,6

Tabella 9: Risultati di misura della prova di riproducibilità.

Il micrometro oggetto, mostrato in Figura 24, è un campione standard costituito da una placchetta metallica sulla quale è incisa una scala graduata della lunghezza complessiva di 1mm.

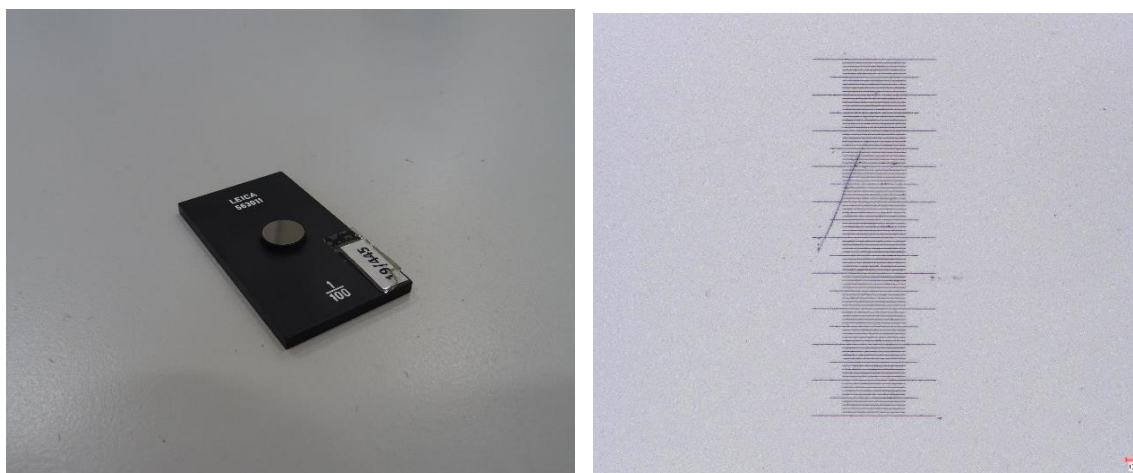


Figura 24: Micrometro oggetto (sx) e relativa scala osservata al microscopio ottico con ingrandimento 50X.

Il contributo di incertezza standard associato  $u_{MAR}$  è calcolato come scarto quadratico medio delle lunghezze misurate. I risultati di  $u_{MAR}$  riferiti al microscopio Leica DM2700M sono riportati in Tabella 10.

Ingrandimento	$u_{MAR}$ [ $\mu m^2$ ]
50X	0,681
100X	0,933
200X	0,431
400X	0,265
500X	0,173
1000X	0,104

Tabella 10: Valori di incertezza riferita nella misurazione delle lunghezze.

*Incetezza dovuta alla riferibilità del micrometro oggetto  $u_{RIF}$*

Il produttore del micrometro oggetto fornisce i propri esiti corredati di incertezza di misura estesa con fattore di copertura  $k=2$ , qui definito come  $u_{rif}=0,90 \mu m$ . Essendo ricavato da un valore di incertezza calcolato da un ente esterno,  $u_{rif}$  è considerato un contributo di Tipo A con 5 gradi di libertà.

*Incetezza di risoluzione  $u_{RES}$*

Le misurazioni effettuate tramite software prevedono la digitalizzazione dell'immagine sottoposta ad analisi, acquisita per mezzo delle fotocamere digitali ad alta risoluzione presenti in ogni microscopio. Come conseguenza, le lunghezze vengono misurate dal software in pixel e successivamente convertite in micrometri. Il rapporto pixel/micron (p2m) è considerato come una costante numerica e il contributo all'incertezza ad esso associato è di tipo B con 30 gradi di libertà. Per il calcolo di tale contributo è stato considerato il campo di variabilità di ampiezza pari a due unità della cifra meno significativa, la cui varianza è stata modellizzata con una distribuzione rettangolare o uniforme come indicato in (7).

I p2m riportati in Tabella 3 sono stati calcolati riportando tre cifre significative. Il loro campo di variabilità è pertanto pari a  $0,002 \mu m$  e la loro varianza corrisponde a:

$$u^2_{RES} = \frac{0,002^2 \mu m^2}{3} = 1,333 \cdot 10^{-6} \mu m^2$$

Che corrisponde ad un valore di incertezza tipo di:

$$u_{RES} = 1,155 \cdot 10^{-3} \mu m$$



### *Incertezza dovuta al bias $u_{BIAS}$*

Il bias relativo alla misurazione è stato valutato a partire dall'insieme di misure raccolte nel contesto della prova di riproducibilità descritta nel paragrafo dedicato all'incertezza di marcatura  $u_{MAR}$ . In questo caso, il bias è stato calcolato come valore assoluto della differenza  $\Delta_{BIAS}$  fra la media delle misure effettuate e il valore di riferimento riportato sul micrometro oggetto. I risultati sono riportati in Tabella 11. Il contributo bias è quindi considerato un contributo di Tipo B che propaga con una distribuzione rettangolare come indicato in (7). I gradi di libertà assegnati sono 30.

<b>Ingrandimento</b>	<b>Media [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>Rif. [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b><math>\Delta_{BIAS}</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
50X	993,6	995,0	1,4
100X	998,9	1000,0	1,2
200X	500,2	500,0	0,2
400X	250,6	250,0	0,6
500X	199,9	200,0	0,1
1000X	99,6	100,0	0,4

*Tabella 11: Risultati di bias di misura rispetto al micrometro oggetto.*

## **2.4.2 Incertezza del valore medio**

Nel caso studiato, alla lunghezza media intercettata viene associata un contributo di incerteza riferita al valore medio, quindi di categoria A. All'interno di questo contributo sono inclusi i possibili effetti relativi alla preparazione del campione metallografico e alla microstruttura dello stesso, questi ultimi correlati alla riproducibilità di misura dovuta al campione.

Il contributo di riproducibilità relativo al campione metallografico è calcolato come la varianza dei singoli segmenti intercettati. I gradi di libertà corrispondono al numero di segmenti misurati -1.

## **2.4.3 Incertezza delle costanti numeriche**

I fattori di correzione impiegati dal modello vengono forniti dalla norma senza informazioni circa la loro variabilità. L'incerteza provocata dall'errore di arrotondamento di tali fattori risiede nella cifra meno significativa, quindi nel decimale più distante dalla virgola. L'ampiezza del campo di variabilità di un fattore è pari a due volte la cifra meno significativa. La probabilità che il valore arrotondato ricada all'interno dell'intervallo è uniforme e la PDF associata è rettangolare. I contributi di incerteza dei fattori  $K_1$  e  $K_2$  sono di tipo B con 30 gradi di libertà.

Il fattore -3,288 (rinominato  $K_1$ ) ha come intervallo di variabilità [3,2875 ; 3,2885] e la varianza è:

$$u^2_{K1} = \frac{(2 \cdot 10^{-4})^2}{3} = 1,333 \cdot 10^{-8}$$

Riguardo al fattore -6,643856 (rinominato  $K_2$ ) l'intervallo di variabilità è [-6,6438555 ; -6,6438575] e la varianza associata è:

$$u^2_{K2} = \frac{(2 \cdot 10^{-6})^2}{3} = 1,333 \cdot 10^{-12}$$

### 2.4.3 Calcolo dell'incertezza composta

Come descritto nel paragrafo 1.4.4 il calcolo dell'incertezza composta viene effettuato combinando i contributi di incertezza. Per fare ciò, è necessario analizzare il modello fisico e ricavare il corrispettivo modello metrologico, evidenziando le singole variabili dipendenti.

Il modello fisico corrisponde alla formula per la misura del grado secondo la norma ASTM E112 (15), qui riportata:

$$G = (-6,643856 \cdot \log_{10}(\bar{l})) - 3,288$$

Il modello metrologico è ottenuto a partire dal modello fisico corredando quest'ultimo con gli intervalli di variabilità individuati in seguito all'analisi della procedura di misurazione. Il modello metrologico relativo a  $G$  è:

$$G = K_1 + \Delta K_1 + [(K_2 + \Delta K_2 \cdot \log_{10}(\bar{l} \pm mar \pm ref \pm bias \pm res \pm riprod))] \quad (22)$$

Tale modello può essere convertito nel corrispettivo modello matematico:

$$Y = R(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8) \quad (23)$$

Dove

G: Grado E112 → variabile dipendente Y;

$K_1$ : costante numerica

$\Delta K_1$ : Intervallo di variabilità di  $K_1$  → variabile indipendente  $X_1$

$K_2$ : costante numerica

$\Delta K_2$ : intervallo di variabilità di  $K_2$  → variabile indipendente  $X_2$

- $\bar{l}$ : lunghezza media intercettata → variabile indipendente  $X_3$
- $\pm mar$ : contributo di marcatura → variabile indipendente  $X_4$
- $\pm ref$ : contributo di riferibilità del micrometro oggetto → variabile indipendente  $X_5$
- $\pm bias$ : contributo di bias → variabile indipendente  $X_6$
- $\pm res$ : contributo di risoluzione (p2m) → variabile indipendente  $X_7$
- $\pm riprod$ : contributo dovuto alla riproducibilità del campione → variabile indipendente  $X_8$
- R: funzione di correlazione

Nella presente modellizzazione, i contributi all'incertezza relativi alla misurazione delle lunghezze con Grainlinear (enumerati come  $X_{4,[...],X_8}$ ), sono indicati come termini additivi associati alla media delle lunghezze misurate  $\bar{l}$ , come mostrato nell'Ishikawa in Figura 22.

Per visualizzare in modo chiaro e organico i contributi all'incertezza di misura e calcolare la relativa incertezza combinata si fa ricorso alla *tabella di bilancio dell'incertezza*. In Tabella 12 è riportato un esempio di tabella di bilancio dell'incertezza di una misurazione avente  $q$  variabili indipendenti  $X$ .

Variabile indipendente $X_j$			Dati statistici					Dati non statistici		Parametri stimati			$u_j^2(x)$	$c_j$	$u_j^2(y)$	
Simb.	Val.	Note	$U_j$	$P_{dj}$	$V_{dj}$	$K_{dj}$	$S_j$	$a_j$	$K_{aj}$	$v_j$	$n_d$	$n_r$				
$X_1$																
...																
$X_q$																
Varianza di $y$								$u^2(y) = \sum_{j=1}^q u_j^2(y)$								
Incertezza tipo di $y$								$u(y) = \sqrt{u^2(y)}$								

Tabella 12: Template della tabella di bilancio dell'incertezza.

I singoli campi presenti in Tabella sono descritti di seguito:

Variabile indipendente $X_j$	Simb.	Simbolo e unità di misura della variabile
	Val.	Valore numerico della variabile
	Note	Provenienza del singolo contributo
Dati statistici (per Tipo A)	$U_j$	Incertezza estesa fornita
	$P_{dj}$	Intervallo di fiducia (%)
	$v_{dj}$	Gradi di libertà
	$k_{dj}$	T di student della distribuzione (accessorio)
	$s_j$	Scarto tipo della distribuzione (accessorio)
Dati non statistici (per Tipo B)	$a_j$	Semiampiezza dell'intervallo di variabilità
	$k_{aj}$	dividendo (3 per distr. uniforme, 6 per distr. triangolare)
Parametri	$v_j$	Gradi di libertà della variabile indipendente
	$n_d$	Molteplicità in entrata
	$n_r$	Molteplicità in uscita
Risultati	$u_j^2(x)$	Varianza della variabile dipendente
	$c_j$	Coefficiente di sensibilità
	$u_j^2(y)$	Varianza rispetto alla variabile indipendente

I dati relativi alla misurazione del grado di immagini metallografiche secondo E112 utilizzando Grainlinear sono ricavabili secondo le indicazioni descritte nei paragrafi 2.4.1 ÷ 2.4.3. I valori di coefficiente di sensibilità sono calcolabili per ogni variabile dipendente come derivata parziale della funzione di correlazione rispetto alla variabile stessa.

#### 2.4.4 Esempio numerico

La tabella del bilancio dell'incertezza è stata impiegata per calcolare l'incertezza composta relativa alla misurazione del Grado ASTM E112 del campione fornito per il test interlaboratorio descritto nel paragrafo 2.3.4. Il campione è stato osservato con il microscopio Leica DM2700M a ingrandimento 500X e sono stati acquisiti cinque campi di analisi. Grainlinear è stato eseguito per ciascuno dei cinque campi, producendo cinque liste di lunghezze di segmenti intercettati (istogramma in Figura 22). Queste liste sono state unite in un'unica ampia lista di 578 misurazioni.

La lunghezza media dell'insieme dei segmenti  $\bar{l}$  è 9,67  $\mu\text{m}$  e lo scarto tipo è 4.72  $\mu\text{m}$ .

I risultati del bilancio dell'incertezza di misura del Grado del campione interlaboratorio sono presentati in Tabella 13. I risultati relativi alle lunghezze sono riportati in millimetri ( $\text{mm}^2$  per le varianze) in quanto la norma richiede che  $G$  sia calcolato con (15) considerando  $\bar{l}$  in millimetri.

Variabile indipendente $x_j$			Dati statistici					Dati non statistici		Parametri			$u_j^2(x)$	$ c_j $	$u_j^2(y)$
Simb.	Val.	Note	$U_j$	$P_{dj}$	$v_{dj}$	$k_{dj}$	$s_j$	$a_j$	$k_{aj}$	$v_j$	$n_d$	$n_r$			
$K_1$	-3,288	(B)		95,00%	100	2	0	2,00E-04	3	30	1	1	1,33E-08	1,00	1,33E-08
$K_2$	-6,643856	(B)		95,00%	100	2	0	2,00E-06	3	30	1	1	1,33E-12	7,41	9,86E-12
$\bar{l}$	9,67E-03	Media (A)		95,00%	100	2	4,72E-03			577	1	1	3,86E-08	2,98E+02	1,15E-05
		MAR (A)		95,00%	100	2	1,73E-04			19	1	1	2,99E-08	2,98E+02	8,93E-06
		RIF (A)	9,00E-04	95,00%	100	2	4,50E-04			5	1	1	2,03E-07	2,98E+02	6,04E-05
		RES (B)		95,00%	100	2	0	2,00E-06	3	30	1	1	1,33E-12	2,98E+02	3,97E-10
		BIAS (B)		95,00%	100	2	0	2,00E-04	3	19	1	1	1,33E-08	2,98E+02	3,98E-06
Varianza di G															8,48E-05
Incertezza tipo di G															0,01

Tabella 13: Risultati del bilancio dell'incertezza di misura del Grado del campione interlaboratorio .

I valori di  $|c_j|$  sono stati calcolati come derivate parziali di G rispetto alle singole variabili indipendenti  $x_j$ . Le formule impiegate sono:

$$G = K_1 + [K_2 \cdot \log_{10}(\bar{l})]$$

$$\frac{dG}{dK_1} = 1$$

$$\frac{dG}{dK_2} = \log_{10}(\bar{l}) = 6,71$$

$$\frac{dG}{d\bar{l}} = \frac{K_2}{\bar{l} \cdot \ln(10)} = 298,32$$

## 2.4.5 Calcolo dell'incertezza estesa

Il valore di incertezza composta  $u(y)$ , ottenuto combinando le varianze dei contributi individuati all'interno del modello metrologico, viene impiegato per calcolare l'incertezza estesa  $U(y)$  moltiplicandolo per il fattore di copertura  $k$ , che determina l'ampiezza dell'intervallo di fiducia adottato. Tuttavia, al fine di evitare possibili sottostime dell'incertezza di misura, la GUM suggerisce di calcolare l'incertezza estesa utilizzando la  $t$  di Student secondo la formula:

$$U(y) = t \cdot u(y) \tag{24}$$

Al fine di calcolare la  $t$  di Student è necessario conoscere il numero di gradi di libertà associati all'incertezza composta  $v_y$ . Tale valore è calcolato a partire dal numero di gradi di libertà  $v_j$  di ciascuno dei componenti attraverso la formula di Welch-Satterwaithe:

$$v_y = \left\lfloor \frac{u^4(y)}{\sum \frac{u_j^4(y)}{v_j}} \right\rfloor \tag{25}$$

Dove  $u^4(y)$  e  $u_j^4(y)$  sono l'elevamento alla quarta rispettivamente dell'incertezza composta e dell'incertezza del singolo contributo. Le mezze parentesi denotano la funzione *floor*, che riceve come input un valore reale e ne restituisce la parte intera arrotondata per difetto. Noto  $v_y$  e stabilito l'intervallo di fiducia appropriato è infine possibile calcolare il valore della  $t$  di Student, impiegato assieme all'incertezza estesa nel calcolo dell'incertezza combinata.

Tornando all'esempio del paragrafo precedente, gradi di libertà e i valori di  $\frac{u_j^4(y)}{v_j}$  per ogni componente sono riportati in Tabella 14, in modo da permettere il calcolo di  $v_y$  con (27). Assegnato l'intervallo di fiducia al 95%, il calcolo della  $t$  di Student è stato eseguito combinando i gradi di libertà con la probabilità associata all'intervallo di fiducia mediante la funzione `t.ppf` nella libreria `scipy` di `python`.

Il calcolo dell'incertezza estesa con (26) fornisce un risultato di  $U(y)$  pari a:

$$U(y) = 0.13 \text{ G}$$

Variabile indipendente $x_j$			Parametri			$u_j^2(y)$	$\frac{u_j^4(y)}{v_j}$
Simb.	Val.	Note	$v_j$	$n_d$	$n_r$		
$K_1$	-3,288	(B)	30	1	1	1,33E-08	5,93E-18
$K_2$	-6,643856	(B)	30	1	1	8,92E-12	2,65E-24
$\bar{l}$	9,67E-03	Media (A)	577	1	1	5,87E-05	5,98E-12
		MAR (A)	19	1	1	8,93E-06	4,20E-12
		RIF (A)	5	1	1	6,04E-05	7,30E-10
		RES (B)	30	1	1	3,97E-10	5,25E-21
		BIAS (B)	19	1	1	3,98E-06	8,33E-13
Varianza di $y$ (G)						1,32E-04	7,41E-10
Scarto tipo di $y$ (G)						0,01	
Gradi di libertà						2,2E+01	
Intervallo di fiducia						95%	
t di Student						1,72	

Tabella 14: Gradi di libertà e t di Student calcolati rispetto a G relativo al campione dell'interlaboratorio.

# 3 ACCIAI INOSSIDABILI RAFFORZATI PER PRECIPITAZIONE

I materiali presi in considerazione del presente lavoro rientrano nella categoria degli acciai martensitici rafforzati per precipitazione. Nello specifico, gli studi sono stati condotti su campioni di acciai 17-4 PH e 15-5 PH prodotti dallo stabilimento di Cogne Acciai Speciali. Questi acciai sono caratterizzati da ottime proprietà meccaniche, congiunte a una buona lavorabilità e a una elevata resistenza alla corrosione e all'ossidazione. Le proprietà meccaniche derivano dalla combinazione di due fattori: la microstruttura prevalentemente martensitica e la presenza di fini precipitati coerenti a base di rame. La resistenza alla corrosione deriva dalla elevata concentrazione di cromo in lega, in grado di formare uno strato nanometrico di ossido superficiale che limita largamente la diffusione di specie corrosive verso il metallo, impedendo di fatto l'avanzamento della corrosione.

## 3.1 Cenni storici

Le modalità principali con cui è possibile migliorare la resistenza alla deformazione plastica dei materiali metallici sono quattro: l'incrudimento per lavorazione a freddo, la riduzione della dimensione del grano, il rafforzamento per soluzione solida (sia essa interstiziale o sostituzionale) e il rafforzamento per precipitazione di seconde fasi. I primi tre metodi sono noti fin dall'antichità mentre il rafforzamento per precipitazione è stato scoperto all'inizio del secolo scorso grazie agli studi di Alfred Whilm [28]. Nel tentativo di temprare una lega di alluminio contenente il 4% di rame, Whilm si accorse che la durezza del materiale trattato, pur essendo inizialmente ridotta, cresceva nel tempo attraverso un processo che nominò 'invecchiamento'. La lega sviluppata da Whilm prese il nome di 'Duraluminium'.

Il motivo dell'indurimento del Duraluminium fu studiato da Merica et. al. i quali, nel 1919, dimostrarono che la solubilità del rame nell'alluminio diminuisce al diminuire della temperatura. Fu proposto quindi che la soluzione solida di alluminio e rame, stabile alla temperatura di tempra, divenisse soprasatura, quindi metastabile, durante il raffreddamento repentino. Il raggiungimento di una nuova condizione di equilibrio si otterrebbe quindi con la smiscelazione della soluzione solida durante la fase di invecchiamento, che risulta nella precipitazione di particelle rinforzanti sub-micrometriche.

L'introduzione delle tecniche di analisi a Diffrazione di Raggi X (XRD) ha permesso di studiare i cambiamenti microstrutturali nei materiali sottoposti a invecchiamento. I primi



studi di caratterizzazione XRD su leghe di alluminio invecchiate sono stati condotti parallelamente da Guiner e Preston negli anni '30.

La Seconda Guerra Mondiale diede un nuovo impulso per lo sviluppo di nuovi materiali metallici e particolare interesse fu dato ai primi acciai rafforzati per precipitazione a causa della loro notevole resistenza meccanica anche ad alte temperature. Successivamente nel 1948 Armco sviluppò l'acciaio 17-4PH, che venne rapidamente adottato dall'industria aerospaziale e degli armamenti. Nel corso degli anni '60 successive modifiche alla composizione del 17-4 al fine di migliorarne la resistenza alla corrosione portarono allo sviluppo dell'acciaio 15-5PH.

## 3.2 Rafforzamento per Precipitazione

La elevata resistenza alla deformazione plastica che caratterizza i materiali metallici rafforzati per precipitazione deriva dall'abilità dei precipitati, questi ultimi sotto forma di particelle sub-micrometriche finemente disperse, di rallentare o talvolta bloccare lo scorrimento delle dislocazioni. L'entità del rafforzamento ottenibile dipende strettamente dalle proprietà meccaniche della matrice metallica e della fase dispersa, dalle dimensioni e abbondanza relativa delle particelle e dall'interazione fra le particelle e la matrice.

In Figura 25 è illustrato il bilancio di forze [29] che si instaura nel momento in cui una dislocazione, nel corso del suo scorrimento all'interno del reticolo, entra in contatto con una particella di precipitato. Tale particella impedisce l'avanzamento della dislocazione esercitando su questa una forza resistente  $F$ . La dislocazione bloccata tende ad avvolgere la particella, spinta dalla tensione lineare  $T$ , la quale risulta inclinata rispetto a  $F$  di un angolo pari all'angolo di deflessione  $\theta$ . L'equilibrio è rappresentato dall'equazione:

$$F = 2 \cdot T \cdot \sin\theta$$

(26)

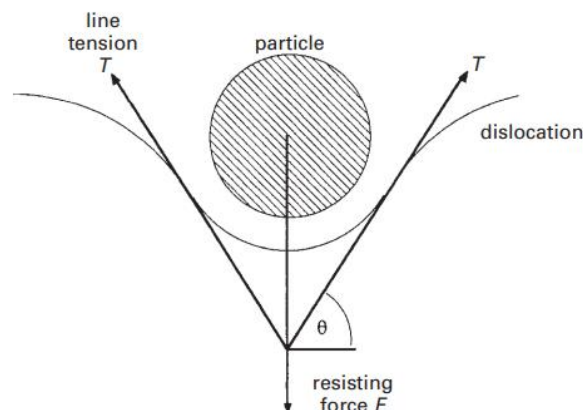


Figura 25: Equilibrio di forze tra dislocazione e particella rinforzante.

Se la particella è *dura* la forza resistente  $F$  è maggiore della componente verticale di tensione e la dislocazione viene fermata dalla particella. Aumentando lo stress a cui è sottoposto il materiale aumenta la tensione lineare  $T$  agente sulla dislocazione e questa torna a muoversi, avvolgendo il precipitato. Si forma quindi un anello di dislocazioni attorno al precipitato. Questo anello è definito 'Zona di Orowan' e rafforza ulteriormente il materiale per incrudimento in quanto comporta un aumento della densità di dislocazioni. Il fenomeno di interazione fra una dislocazione in moto di avanzamento e una particella dura è descritto in Figura 26.

Se la particella è *duttile*, come mostrato in Figura 27, questa viene attraversata dalla dislocazione, che rallenta il suo moto a causa della diversa elasticità rispetto alla

matrice. In questo caso il rafforzamento è dovuto principalmente al campo di deformazione che si instaura nella particella.

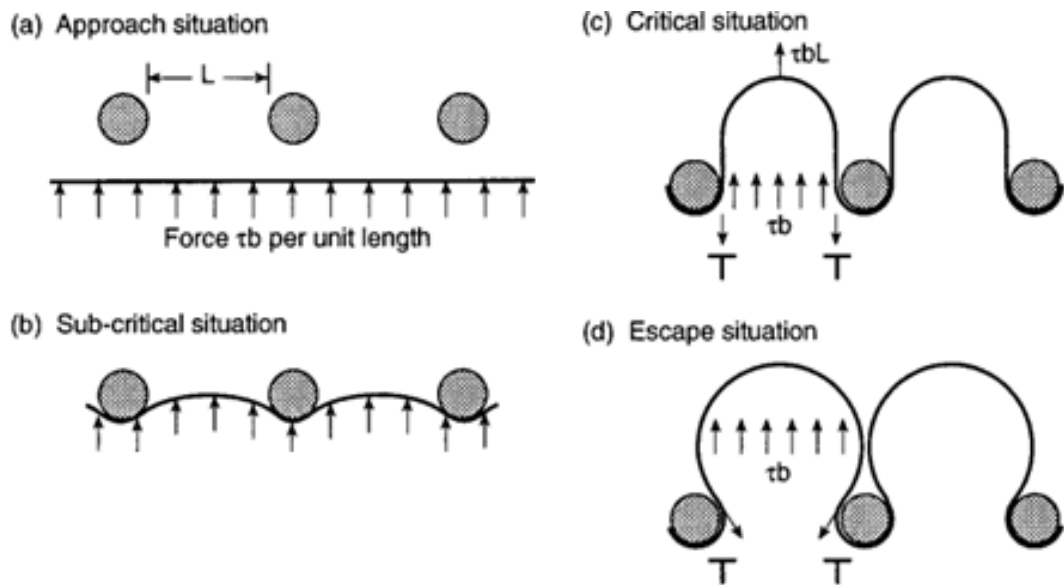


Figura 26: Interazione fra una dislocazione in avanzamento e una particella dura.

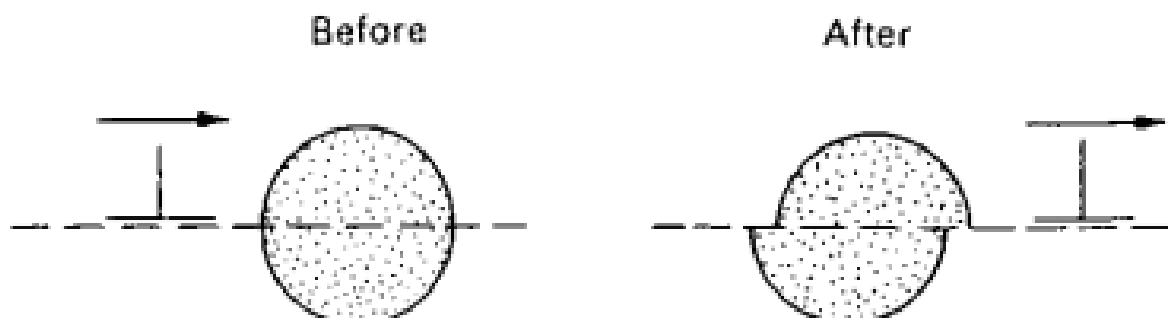


Figura 27: Interazione fra una dislocazione in avanzamento e una particella duttile.

La componente di rafforzamento per precipitazione di seconde fasi risulta ottimizzata quando queste ultime sono *coerenti* con la matrice metallica. Due fasi si dicono coerenti quando condividono la medesima struttura cristallina e quando tutte le valenze in corrispondenza del bordo di fase sono saturate. Questa condizione si verifica per precipitati di dimensioni pari o inferiori alla dimensione critica (Figura 28). Oltre questa dimensione la particella perde la coerenza con la matrice e il suo effetto rinforzante viene meno (Figura 29).

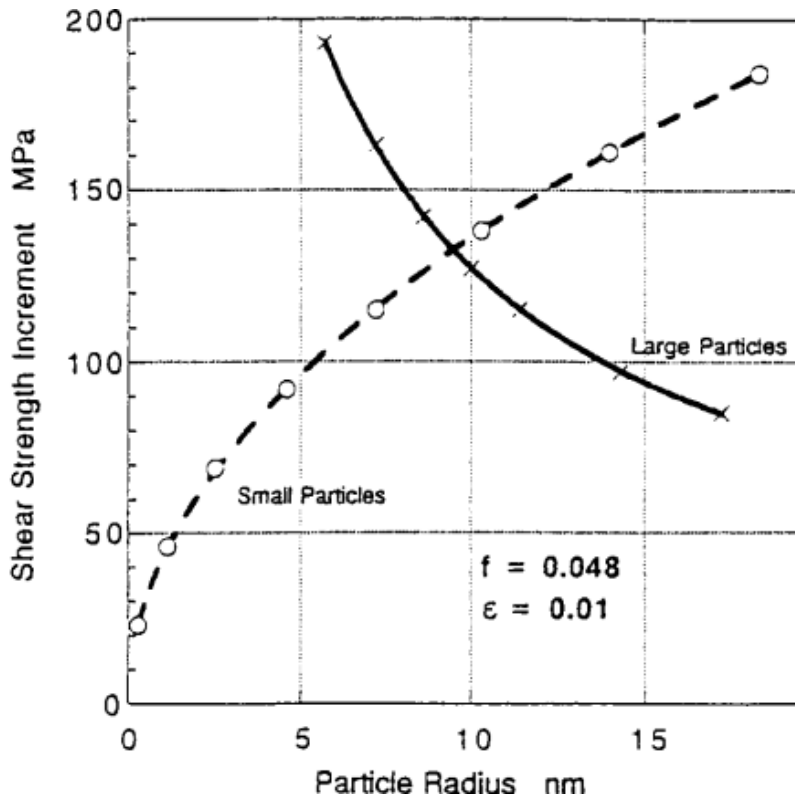


Figura 28: Rafforzamento in funzione della dimensione delle particelle. Il punto di intersezione è la dimensione critica.

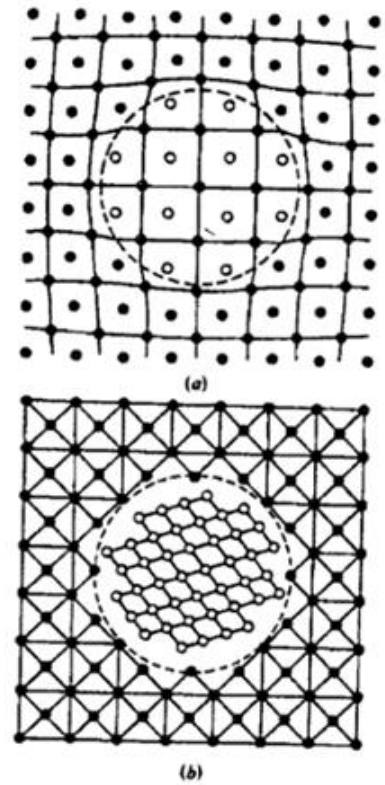


Figura 29: Precipitato coerente (a) e incoerente (b).

### 3.3 Processo di Rafforzamento per Precipitazione

Al fine di ottenere un materiale rafforzabile per precipitazione è necessario che la matrice e la seconda fase siano solubili a temperature elevate, con la formazione di una soluzione solida sostituzionale. La solubilità delle due specie deve diminuire a basse temperature.

La formazione di una soluzione solida sostituzionale è collegata alle regole di Hume-Rothery [20]. Le fasi in considerazione devono presentare:

- Una differenza di raggio atomico inferiore al 15%;
- Una elettronegatività simile;
- La medesima valenza;
- La medesima struttura cristallina.

La solubilità di una fase in un'altra è strettamente legata alla temperatura del sistema, questa relazione è particolarmente evidente nei diagrammi di stato.

Il processo di rafforzamento per precipitazione [30] consiste in diversi cicli di trattamento termico. Il primo trattamento è detto *solubilizzazione*. Il materiale è scaldato a temperature tali da permettere la diffusione uniforme degli elementi indurenti all'interno della matrice. Il tempo e la temperatura del trattamento dipendono dalla composizione della lega e dalle proprietà meccaniche finali desiderate.

Il secondo trattamento è la *tempra*, che porta alla formazione di una soluzione sovrassatura in un sistema metastabile. Questa condizione è ottenibile mediante un raffreddamento molto repentino dalla temperatura di soluzione a quella ambiente e viene effettuata in olio o in aria. A seguito di questo raffreddamento il sistema esce dal campo di stabilità e la solubilità delle due fasi che lo compongono viene meno. Una ulteriore riduzione di solubilità si verifica nel caso in cui la matrice subisce un passaggio di fase, come nel caso della trasformazione martensitica.

Il terzo e ultimo trattamento è l'*invecchiamento*. La soluzione sovrassatura viene nuovamente riscaldata a temperature inferiori rispetto a quelle di solubilizzazione ma elevate al punto da promuovere la riorganizzazione degli atomi. La soluzione sovrassatura subisce quindi smiscelazione con la formazione in un fine precipitato rinforzante (solitamente intermetallico). La precipitazione avviene prevalentemente lungo i grani della matrice. Il grado di crescita delle particelle di rinforzo dipende dal tempo e dalla temperatura di invecchiamento. Occorre quindi ottimizzare i parametri di processo in modo da ottenere una dispersione uniforme di particelle coerenti di dimensioni inferiori a quella critica. Inoltre, la temperatura di solubilizzazione influisce sulla dimensione del grano cristallino.

### 3.4 Acciai inossidabili rinforzati per precipitazione

Gli acciai inossidabili rinforzati per precipitazione (PH) vengono classificati come austenitici, semiaustenitici e martensitici in base alla natura della fase metallica dominante.

Gli acciai PH *austenitici* mantengono la loro microstruttura austenitica, ottenuta dal primo riscaldamento di solubilizzazione, anche dopo i processi di invecchiamento e le successive lavorazioni meccaniche. Questi acciai offrono un'eccellente resistenza alla corrosione e ottime proprietà meccaniche, che rimangono inalterate anche a basse temperature grazie ai numerosi sistemi di slittamento tipici dell'austenite. Sono quindi ideali per applicazioni criogeniche.

Gli acciai PH *semiaustenitici* sono costituiti prevalentemente da austenite, martensite e da una quota parte di ferrite (quest'ultima presente in quantità tra il 5% e il 20%). Sono caratterizzati da un'ottima lavorabilità nella condizione solubilizzata e da ottime proprietà meccaniche in seguito alla tempra martensitica e all'invecchiamento. Particolare cura nella produzione della lega deve essere posta nel bilanciamento degli elementi leganti che stabilizzano l'austenite (Ni, Mn) e la ferrite (Si, Al, Cr). Se l'austenite risultasse troppo instabile, la trasformazione di questa in martensite potrebbe avvenire anche a temperatura ambiente, riducendo quindi la duttilità e la suscettibilità all'incrudimento che caratterizzano questa classe di acciai.

Gli acciai PH *martensitici* devono le loro eccellenti proprietà meccaniche a due meccanismi. Il primo è la trasformazione della matrice metallica da austenite a martensite mediante il rapido raffreddamento successivo alla fase di solubilizzazione, il secondo deriva dalla precipitazione di particelle indurenti durante la fase di invecchiamento, quest'ultimo coincidente con il rinvenimento. Questa classe di acciai verrà approfondita nel capitolo successivo.

### 3.5 Acciai PH martensitici

Gli acciai inossidabili martensitici rinforzati per precipitazione presentano una matrice metallica a struttura prevalentemente martensitica. La martensite [31] è aghiforme, quindi costituita blocchi di aghi paralleli. Blocchi vicini sono organizzati in strutture dette ‘pacchetti’, tra un pacchetto e l’altro vi è un elevato angolo di contatto, quindi un evidente disallineamento tra le strutture cristalline. Questi pacchetti si posizionano all’interno dei precedenti grani di austenite, riempiendoli completamente e mantenendo l’originale bordo di grano, come mostrato in Figura 30. In Figura 31 è riportata una micrografia di acciaio martensitico 17-4 PH attaccato in modo da evidenziare i pacchetti di martensite.

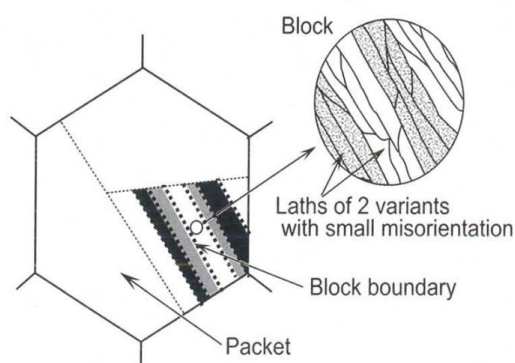


Figura 30: Organizzazione degli aghi di martensite in blocchi e pacchetti all'interno del precedente grano austenitico.



Figura 31: Micrografia di acciaio 17-4 PH in seguito ad attacco elettrolitico (200X).

La stabilità della matrice martensitica conseguente la tempra è dovuta a due caratteristiche salienti di questa classe di materiali: il basso tenore di carbonio e l’alta  $M_s$  (la temperatura alla quale l’austenite inizia a trasformarsi in martensite durante il raffreddamento). Un valore elevato di  $M_s$  implica che il reticolo, nel momento in cui avviene la trasformazione da austenite a martensite, ha una energia sufficiente ad accomodare gli stress risultanti dalla trasformazione. Questa caratteristica permette la formazione di pacchetti di aghi paralleli fra di loro, minimizzando così gli stati di tensione del reticolo.

Gli acciai PH martensitici presentano, oltre alla martensite, dei residui di ferrite e di austenite, solitamente disposti lungo il bordo dei blocchi. La ferrite residua (detta  $\alpha$ -ferrite) promuove la formazione di carburi lungo il bordo di fase e ciò comporta una perdita di duttilità e di tenacità in direzione trasversale. La ferrite residua risulta pertanto non desiderata. Una quota parte di austenite residua ha invece un effetto benefico in quanto migliora la lavorabilità a freddo del materiale e ne permette il rafforzamento per incrudimento. Alla presenza dell’austenite residua è infatti associata la combinazione di

duttilità e resistenza propria degli acciai PH. Un ulteriore apporto di austenite nella microstruttura proviene dalla reversione della martensite che può avere luogo durante l'invecchiamento.

Gli acciai 17-4PH e 15-5PH appartengono alla classe degli acciai inossidabili martensitici rinforzati per precipitazione (MPH). Le cui composizioni dei due materiali sono riportate in Tabella 15 [32] [33].

Acciaio	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	Ni [%]	Cu [%]	Nb + Ta [%]
<b>17-4 PH</b>	≤ 0,07	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,04	≤ 0,03	15,00÷17,50	3,00÷5,00	3,00÷5,00	0,15÷0,45
<b>15-5 PH</b>	≤ 0,07	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,04	≤ 0,03	14,00÷15,50	3,50÷5,50	2,50÷4,50	0,15÷0,45

Tabella 15: Forcelle composizionali generiche per acciai 17-4 PH e 15-5 PH.

Il 17-4 contiene il 17% in peso di cromo, il 4% di nichel e forma un precipitato coerente a base di rame al bordo dei blocchi che rallenta l'avanzamento delle dislocazioni. Questo acciaio è inoltre ricco di niobio, che limita la formazione di carburi di cromo. Il 15-5 ha un contenuto di cromo leggermente minore e un maggiore contenuto di nichel rispetto al 17-4. La sua composizione è stata ottimizzata in modo da minimizzare il contenuto di  $\delta$ -ferrite in lega. La  $\delta$ -ferrite è una fase dura che si forma ad alte temperature a partire dalla austenite. A differenza dell' $\alpha$ -ferrite, la  $\delta$ -ferrite presenta una maggiore solubilità del carbonio e questo riduce la tendenza di formare carburi nocivi a bordo grano. Nonostante le differenze composizionali, il 15-5 presenta il medesimo meccanismo di rafforzamento per precipitazione di intermetallici a base rame riscontrato nell'acciaio 17-4.

### 3.5.1 Trattamento termico

I trattamenti termici prescritti agli acciai 17-4PH e 15-5PH [34] sono simili e prevedono generalmente:

*-Solubilizzazione e annealing:* il materiale semilavorato viene inizialmente portato a temperature comprese tra i 1040°C e i 1065°C fino alla completa austenitizzazione. In questa fase avviene la solubilizzazione uniforme delle specie rinforzanti. La temperatura di annealing è accuratamente controllata al fine di limitare la formazione di  $\delta$ -ferrite a partire dalla matrice austenitica.

*-Raffreddamento e tempra:* l'acciaio austenitizzato viene rapidamente raffreddato in aria forzata fino alla temperatura ambiente. In questa fase avviene la trasformazione dell'austenite in martensite. La solubilità degli elementi rinforzanti diminuisce significativamente a causa del raffreddamento e del passaggio di fase, risultando in una soluzione solida sovrassatura. L'aspetto maggiormente critico di questo processo è la dissipazione del calore, in quanto una scarsa uniformità di trasformazione può portare alla formazione di stress interni eccessivi e alla cricatura del manufatto.



*-Invecchiamento e rinvenimento:* Il riscaldamento successivo alla tempra viene eseguito a temperature comprese tra i 485°C e i 620°C per un tempo compreso tra 1h e 4h. Durante questo trattamento si verifica il rinvenimento della martensite, con un parziale rilassamento degli stress interni in modo da ottenere un giusto compromesso fra durezza, rigidità e resistenza meccanica. Parallelamente al rinvenimento avviene l'invecchiamento, quindi la precipitazione, a partire dalla soluzione solida sovrassatura, di una fine dispersione di particelle rinforzanti coerenti (bcc) a base Cu. Un eccesso nel tempo o nella temperatura di trattamento risulta in precipitati di grandi dimensioni (>90 Å) e incoerenti (fcc) con perdita dell'effetto rafforzante.

### 3.5.2 Microstruttura del 17-4 PH

L'evoluzione della microstruttura di campioni di 17-4 durante i trattamenti di solubilizzazione, tempra e invecchiamento è stata studiata da Siswanathan et al. [35] mediante microscopia ottica ed elettronica a trasmissione (TEM).

Il materiale è ricevuto sotto forma di barre laminate, le quali sono state sezionate trasversalmente e longitudinalmente al fine di ricavarne dei provini. La microstruttura iniziale è prevalentemente martensitica con presenza di striature di  $\delta$ -ferrite particolarmente visibili lungo la direzione di lavorazione (Figura 32). Le aree nere sono clusters di carburi.

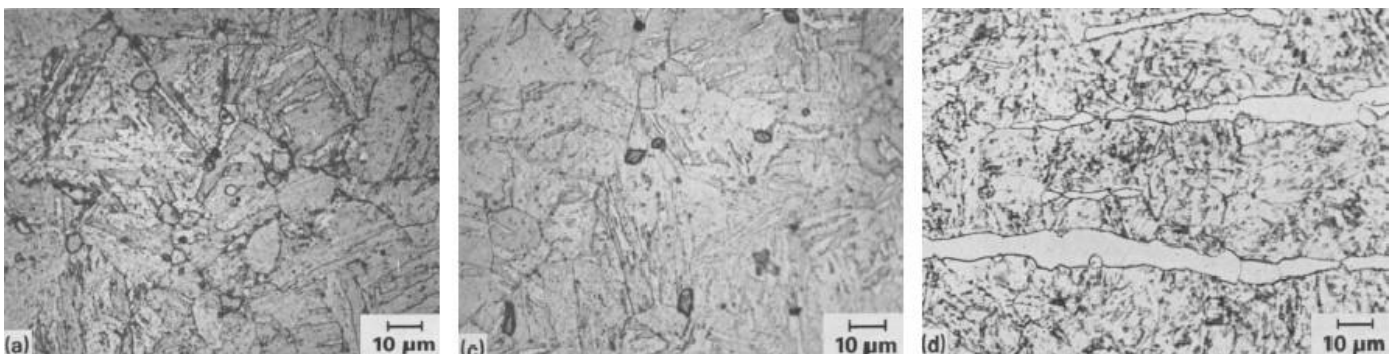


Figura 32: Microstruttura del 17-4 'as received' in sezione trasversale (a), (c) e longitudinale (d).

I campioni di 17-4 sono stati solubilizzati e austenitizzati alla temperatura di 1040°C per 30 minuti e infine raffreddati in aria fino alla temperatura ambiente. Il riscaldamento ha comportato l'omogeneizzazione della microstruttura con la riduzione della  $\delta$ -ferrite al 2% e la scomparsa dei carburi. I grani di austenite e di  $\delta$ -ferrite risultano equiassici e affinati, la dimensione media del grano è di 15  $\mu\text{m}$  (Figura 33). A seguito del raffreddamento, i grani preesistenti di austenite risultano riempiti da pacchetti di aghi di martensite. Il leggero disallineamento di aghi adiacenti comporta la differenza di contrasto tra le striature intragrano come mostrato dall'immagine TEM in Figura 34. L'addensamento di dislocazioni all'interfaccia tra i pacchetti rende quest'ultima più energetica e quindi rilevabile in seguito all'attacco metallografico.

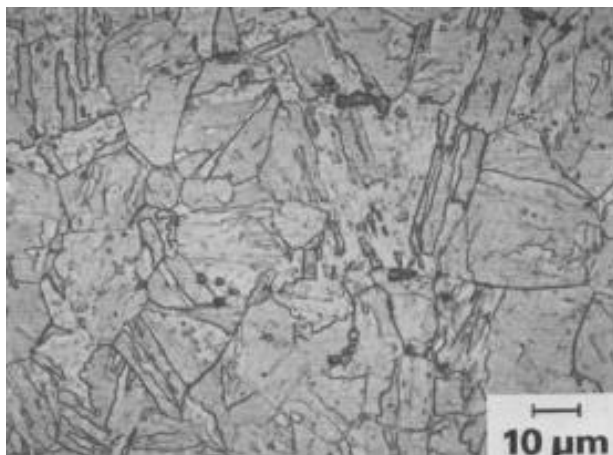


Figura 33: Microstruttura del 17-4 post-solubilizzazione.

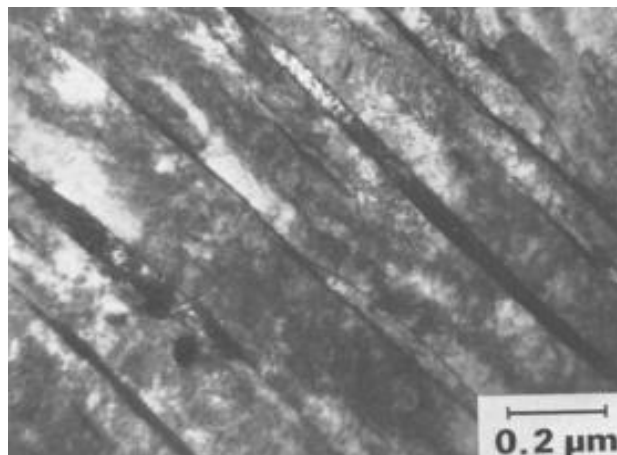


Figura 34: Immagine TEM dei pacchetti di aghi di martensite successivi alla tempra.

L'invecchiamento dei campioni solubilizzati è eseguito a 600°C per 4 ore. In seguito all'invecchiamento, il contrasto fra pacchetti di martensite adiacenti risulta molto più evidente rispetto a quanto si riscontra allo stato solubilizzato. Questo effetto è dovuto al rinvenimento degli stati tensionali tra gli aghi e alla conseguente formazione di foreste di dislocazioni regolari.

L'analisi TEM su campioni invecchiati ha permesso la rilevazione di due specie di precipitati differenti, uno incoerente e l'altro coerente. Il precipitato incoerente ha forma irregolare e dimensione media di circa 200 Å ed è stato identificato come carburo metallico con formula bruta  $M_{26}C_6$  (Figura 35). Il precipitato coerente risulta evidente a seguito di un trattamento di invecchiamento di almeno 2h a 510°C e consiste in una fine dispersione di particelle di 150 Å disposte tra i pacchetti di martensite. Si tratta dei precipitati fcc a base Cu (Figura 36).

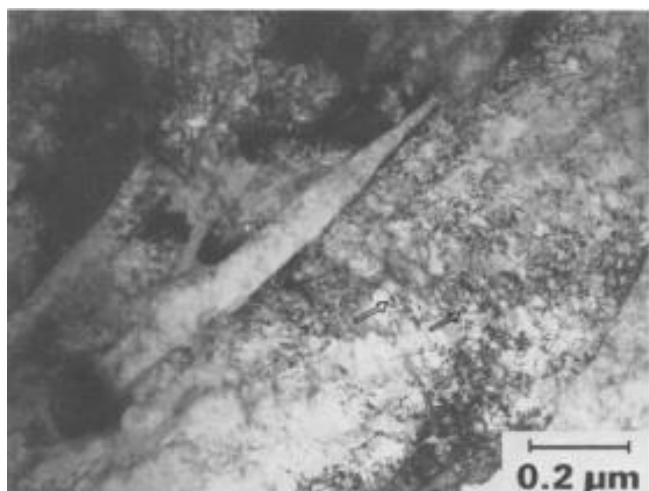


Figura 35: Immagine TEM del materiale invecchiato. I precipitati incoerenti  $M_{26}C_6$  sono indicati dalla freccia.

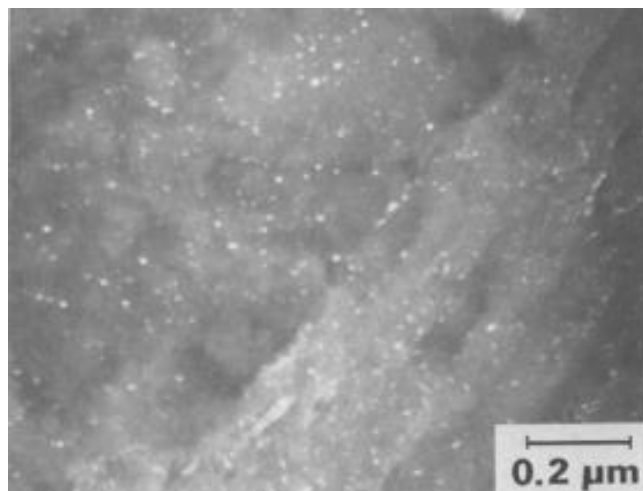


Figura 36: Immagine TEM del materiale invecchiato. Le particelle chiare costituiscono i precipitati coerenti a base Cu.

La correlazione fra la temperatura di invecchiamento e la durezza del materiale è stata valutata tramite prove di invecchiamento. La durezza massima del materiale è stata ottenuta a seguito di un invecchiamento di 2h a 510°C. Un prolungamento del trattamento a 8h a 510°C non ha provocato un significativo aumento della durezza. L'invecchiamento della lega a 610°C per 1h ha comportato una drastica diminuzione della durezza, sintomo dell'accrescimento eccessivo delle particelle rinforzanti e della conseguente perdita di coerenza con la matrice. L'evoluzione della durezza in funzione del tempo di invecchiamento a temperature differenti è riportata in Figura 37.

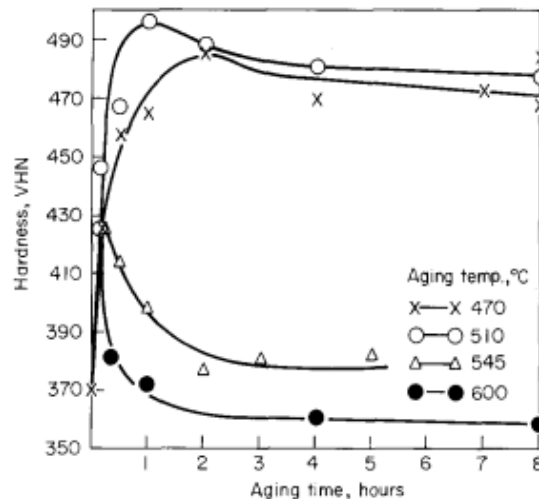


Figura 37: Evoluzione della durezza dei campioni di 17-4 in funzione del tempo di invecchiamento a temperature differenti

### 3.5.3 Microstruttura del 15-5 PH

La microstruttura del 15-5 PH è stata studiata da Couturier et al. [36] tramite microscopia TEM e la funzionalità Automated Crystal Orientation Mapping (ACOM) che permette di individuare con precisione le singole fasi che costituiscono il materiale. Le analisi sono state condotte su campioni solubilizzati a 1040°C, temprati ad aria e invecchiati a 505°C.

Alla temperatura di solubilizzazione il materiale è completamente austenitico con grani equiassici di dimensione media 20  $\mu\text{m}$ . Il raffreddamento ad aria comporta la formazione di pacchetti di aghi martensitici all'interno dei precedenti grani austenitici fino al completamento della trasformazione. A causa del basso tenore di carbonio e dell'elevata temperatura  $M_s$ , la martensite è stabile e interamente bcc. A differenza del 17-4 PH, il 15-5 PH non mostra tracce di  $\delta$ -ferrite, mentre è possibile riscontrare la presenza di isole di austenite residua per una frazione volumica di  $0.2\% \pm 0.34\%$ .

In seguito al trattamento termico la struttura martensitica rilassa parte degli sforzi interni con la creazione di foreste di dislocazioni tra gli aghi. In questa fase, la frazione di austenite aumenta sensibilmente fino a raggiungere la frazione volumica di  $1.5\% \pm 0.34\%$ , indice che parte della martensite è stata rinvenuta durante il trattamento e si è

aggiunta a quella residua. L'austenite post-invecchiamento è presente sotto forma di isole allungate di spessore fra i 10 e i 100 nm e lunghe fino a 1  $\mu\text{m}$ . Queste isole si riscontrano prevalentemente lungo i bordi di grano e lungo l'interfaccia dei pacchetti di aghi martensitici. La mappa di fase ACOM in Figura 38 mostra la disposizione delle isole di austenite (verde) rispetto all'orientazione degli aghi di martensite (rosso). Come mostrato dalla mappa, sono inoltre presenti precipitati sferici incoerenti identificati come carburi di niobio.

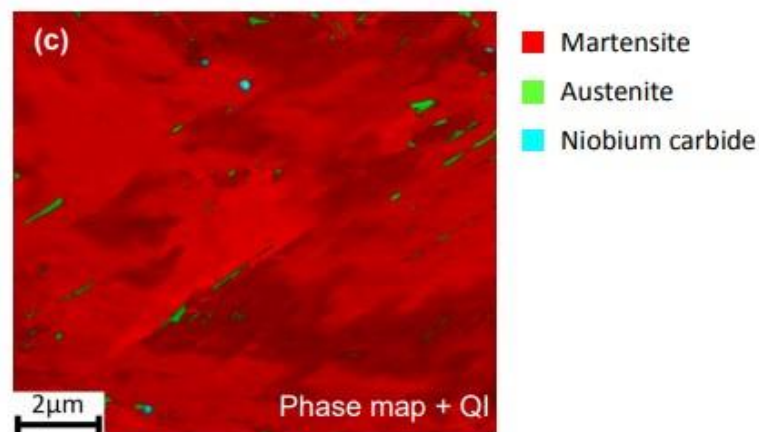


Figura 38: Mappa di fase ACOM del campione in 15-5 invecchiato.

L'invecchiamento ha portato alla formazione di precipitati nanometrici coerenti a base Cu, come mostrato nell'immagine TEM in Figura 39. Questi precipitati sono sferici e hanno un diametro medio di 5 nm e sono composti da un core contenente l'80% di Cu e da un guscio esterno ricco di elementi leganti secondari quali Ni e Mn originatosi in seguito all'espulsione di tali elementi durante la formazione del precipitato. La segregazione di Ni attorno ad un precipitato di Cu è evidenziata in Figura 40.

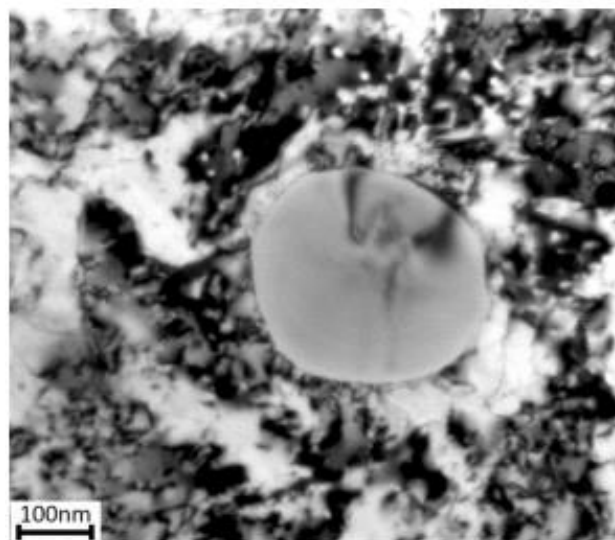


Figura 39: Immagine TEM di un precipitato a base Cu nel campione di 15-5 invecchiato.

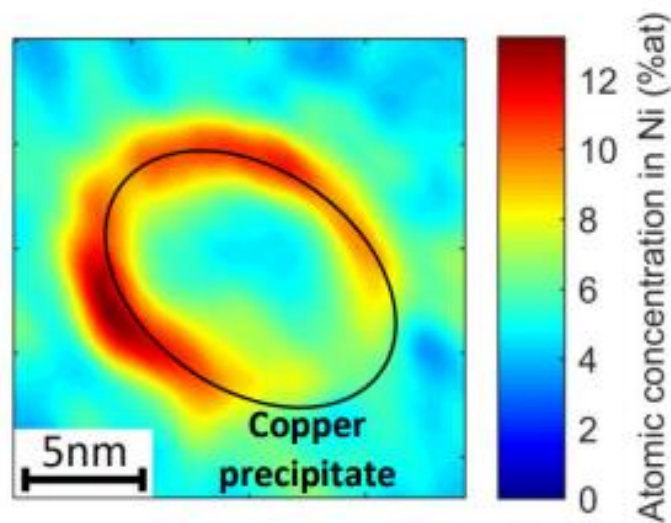


Figura 40: Accumulo di Ni attorno al precipitato coerente di Cu.

Al pari di quanto evidenziato per il 17-4, le proprietà meccaniche del 15-5 variano in funzione della temperatura di invecchiamento. È stato evidenziato che l'invecchiamento di un provino di 15-5 a 505°C conferisce una resistenza a trazione di 1200 MPa, mentre innalzando la temperatura a 550°C e mantenendo invariato il tempo il rafforzamento ha entità minore, risultando in 1070 MPa. È possibile inferire che temperature superiori a 505°C portino all'eccessivo accrescimento dei precipitati di Cu, con inspessimento del guscio e perdita di coerenza con la matrice bcc martensitica.

## 3.6 Meccanismi di corrosione degli acciai PH martensitici

Gli acciai inossidabili PH martensitici trovano largo impiego nel settore aeronautico e nell' oil & gas, ove uno dei requisiti fondamentali dei materiali è la resistenza all'ossidazione e alla corrosione. Tali aspetti sono comuni a tutti gli acciai facenti parte della famiglia degli inossidabili e derivano prevalentemente dalle abilità passivanti di specifici elementi di lega.

Con il termine *passivazione* si intende la capacità di un materiale di reagire con l'ambiente esterno ossidandosi e formando un'interfaccia sottile e compatta, in grado di impedire l'avanzamento ulteriore della reazione. Tale interfaccia è detta *strato passivante* e le sue proprietà meccaniche, coadiuvate dalla sufficiente aderenza e coerenza con la matrice metallica, determina il grado di resistenza del materiale all'ambiente corrosivo.

L'elemento legante maggiormente coinvolto nella passivazione degli acciai inossidabili è il *cromo*, aggiunto in lega in quantità comprese fra il 14,00% e il 17,50% [37] per quanto concerne gli acciai 17-4 PH e 15-5 PH. Esso tende a reagire con l'ossigeno e l'umidità atmosferica a temperatura ambiente formando uno strato compatto di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . La struttura dello strato è nanocristallina colonnare in profondità ed equiassica sulla superficie. Lo strato passivante è autoriparante, quindi esso può formarsi nuovamente in seguito ad asportazioni locali di materiale.

In aggiunta al cromo, negli acciai inossidabili è presente una quantità di *molibdeno* il quale, pur non entrando a far parte dello strato passivante, aumenta la resistenza alla corrosione limitando di molto la dissoluzione superficiale degli elementi leganti, favorendo la formazione di uno strato esterno ricco di cromo. L'aggiunta di Mo deve essere limitata in quanto la saturazione della soluzione solida, e la conseguente smiscelazione, porta alla formazione di una fase intermetallica con il Cr, con un conseguente impoverimento di entrambi gli elementi dalla matrice metallica.

Al pari del Mo, il nichel e l'azoto vengono impiegati per promuovere la dissoluzione mirata del Fe in superficie.

### 3.6.1 Corrosione localizzata e vaiolatura

Lo strato passivante impedisce l'ossidazione e la corrosione uniforme dei manufatti in acciaio inossidabile quando questi sono esposti a determinate condizioni operative. Tali acciai non sono tuttavia immuni ai fenomeni corrosivi localizzati.

La corrosione localizzata, detta *vaiolatura* o *pitting*, coinvolge aree ridotte del materiale (di diametro inferiore al mm) ma si sviluppa per profondità elevate. Essa viene intesa come una perdita locale di passività e ha origine in corrispondenza dei difetti superficiali dei manufatti in acciaio inossidabile. Tali difetti possono essere di natura morfologica (fessure, pori), o chimica (inclusioni non metalliche).



La vaiolatura relativa ai difetti morfologici è strettamente legata all'accumulo di ioni  $Fe^{2+}$  in corrispondenza della superficie degli stessi. Questi ultimi riducono l'abbondanza relativa del cromo e impediscono la formazione di uno strato passivante uniforme in corrispondenza del difetto.

L'effetto delle inclusioni non metalliche affioranti in termini di sensibilità alla vaiolatura è di entità decisamente maggiore rispetto al sopraccitato contributo morfologico. Le inclusioni sono definite come agglomerati di composti quali ossidi, solfuri e alluminati che provengono dal processo di produzione della lega (primarie o esogene) o segregano a partire dalla soluzione durante il raffreddamento (secondarie o endogene). Queste inclusioni non sono chimicamente inerti ma tendono costantemente a raggiungere l'equilibrio termodinamico con la matrice di acciaio mediante trasporto di materia. Come conseguenza di questo fenomeno vi è l'arricchimento di Cr all'interno delle inclusioni, con conseguente impoverimento nella matrice circostante. Il ridotto tenore di Cr attorno alle inclusioni ostacola localmente la formazione dello strato passivante provocando quindi vaiolatura.

### 3.6.2 Resistenza alla vaiolatura

La resistenza alla vaiolatura per gli acciai inossidabili è quantificata attraverso il Pitting Resistance Equivalent Number (PREN).

Il PREN è un parametro numerico calcolato a partire dall'abbondanza relativa in lega degli elementi che contribuiscono alla formazione e al mantenimento dello strato passivante.

$$PREN = Cr + 3,3 \cdot Mo + 16 \cdot N$$

(27)

Le differenze fra il 15-5 e il 17-4 quando questi sono sottoposti al medesimo ambiente corrosivo sono state studiate da Martínez-Aparicio et al. attraverso tecniche di polarizzazione potenziodinamica e microscopia SEM. I campioni di 17-4 e 15-5 sono stati sottoposti ad analisi composizionale tramite spettroscopia ad assorbimento atomico al fine di ricavare le concentrazioni in lega di Cr, Mo e N per il calcolo del PREN. I risultati delle analisi sono riportati in Tabella 16. La presenza di N e Mo conferisce al 15-5 un valore superiore di PREN rispetto al 17-4, quindi una superiore resistenza alla corrosione.

Acciaio	Cr	Mo	N	PREN (25)
17-4 PH	13,8	0,3	0,5	22,9
15-5 PH	14,8	0,2	nd	15,4

Tabella 16: Valori di PREN ricavati per i campioni di 17-4 e 15-5.

I campioni di entrambe le leghe sono stati analizzati in seguito all'immersione in soluzione acquosa di 3.5wt% di NaCl a temperatura ambiente. La densità di corrente (indice dell'entità della corrosione) rilevata è stata di  $1.3 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> per il 15-5 e di  $2.70 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> per il 17-4. La resistenza alla corrosione risulta maggiore nel 15-5 rispetto

al 17-4, come evidenziato dalla differenza in termini di PREN. A conferma di ciò, le microscopie SEM hanno mostrato una maggiore densità di zone affette da vaiolatura nel 17-4 che nel 15-5, con un diametro medio rispettivamente di 50  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ , come evidenziato in Figura 41.

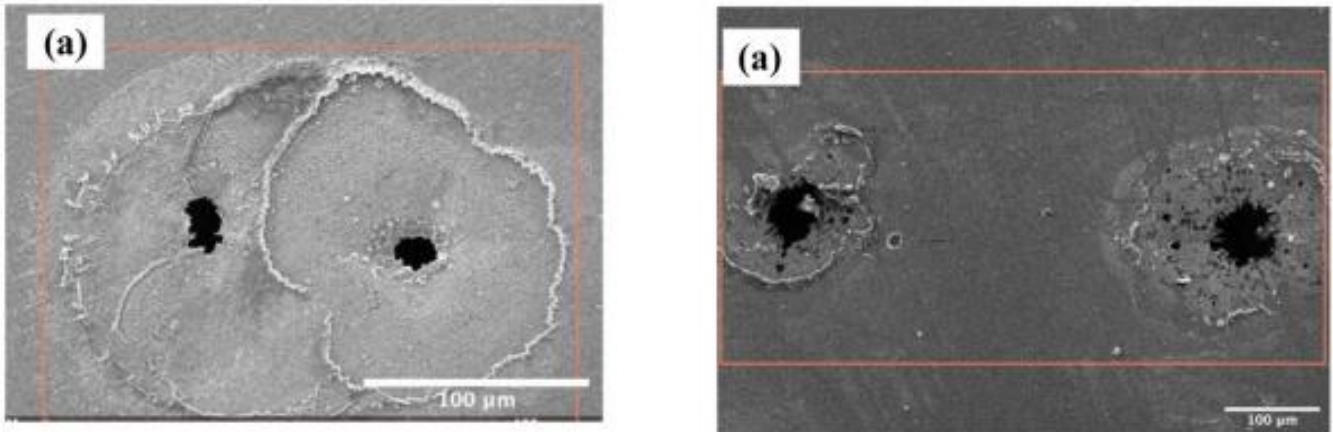


Figura 41: Zone di pitting in campioni di 17-4 (sx) e 15-5 (dx) sottoposti alla medesima prova di corrosione.

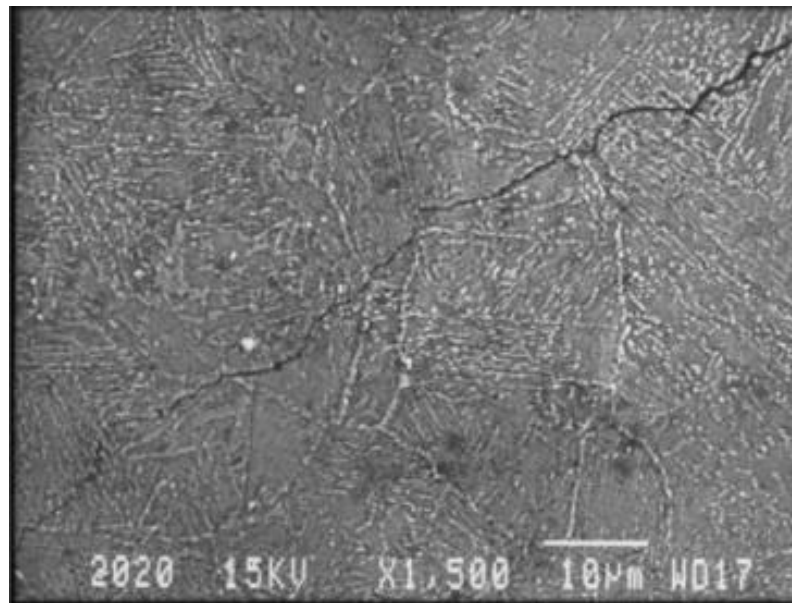
### 3.6.3 Tensocorrosione

La *Tensocorrosione* o *Stress Corrosion Cracking* (SCC) [38] è un meccanismo di cedimento che interessa i componenti metallici sottoposti a sforzi (sia di natura strutturale che interni) in ambiente corrosivo. Questo fenomeno si traduce generalmente in una frattura fragile intragranulare (quindi in corrispondenza del bordo di grano) a seguito di un numero di cicli di sollecitazione inferiore al limite di fatica normalmente calcolato per il medesimo componente in condizioni standard. Gli acciai inossidabili martensitici 17-4 PH e 15-5 PH sono particolarmente predisposti al cedimento per SCC quando esposti a sollecitazioni cicliche in ambiente marino, quest'ultimo caratterizzato da una dissoluzione di ioni  $\text{Cl}^-$  in acqua. Gli stress interni provocati dalla trasformazione martensitica comportano la propagazione progressiva di cricche ramificate lungo il bordo di grano, quest'ultima coadiuvata dall'azione degli ioni  $\text{Cl}^-$  che corrodono l'apice della cricca prima che questa possa efficacemente passivarsi. Inclusioni a bordo di grano quali carburi e solfuri promuovono l'ulteriore accrescimento delle cricche dovute a SCC. L'accrescimento della cricca oltre la sua dimensione critica fa sì che il cedimento avvenga per schianto, con l'ottenimento di una superficie di frattura fragile, contrariamente da quanto si aspetterebbe da un materiale tipicamente duttile. In Figura 42 e Figura 43 è mostrata la superficie di frattura in seguito a SCC dell'albero di un'elica di nave in 17-4 PH.





*Figura 42: Albero di elica in 17-4 PH fratturato in seguito a SCC.*



*Figura 43: Immagine SEM della cricca intergranulare di iniziazione della frattura.*

### 3.7 Processo produttivo

La fabbricazione delle barre in 17-4 PH e 15-5 PH da parte dell'impianto produttivo di Cogne Acciai Speciali segue il diagramma di flusso rappresentato in Figura 44. Il ciclo produttivo inizia con la selezione e la pesatura della carica nel parco rottami, segue la fusione di questi nel forno elettrico di fusione EAF (definito in Cogne Ultra-High Power o UHP). Il bagno fuso è affinato tramite processo AOD (Argon-Oxygen Decarburization), stabilizzato termicamente e infine colato in sorgente. I lingotti così ottenuti sono impiegati come elettrodi nel processo di rifusione Electro Slag Remelting (ESR), volto a minimizzare il contenuto di impurità presenti nel bagno. Una volta solidificato, il materiale rifuso viene deformato a caldo tramite forgiatura a pressa e a impatto ottenendo delle barre. Tali barre sono trattate termicamente in modo da permettere la precipitazione delle particelle rafforzanti a base di rame. Infine, le barre trattate sono lavorate a freddo in modo da incrudire la superficie e di garantire un livello di tolleranza conforme con le richieste dei clienti.

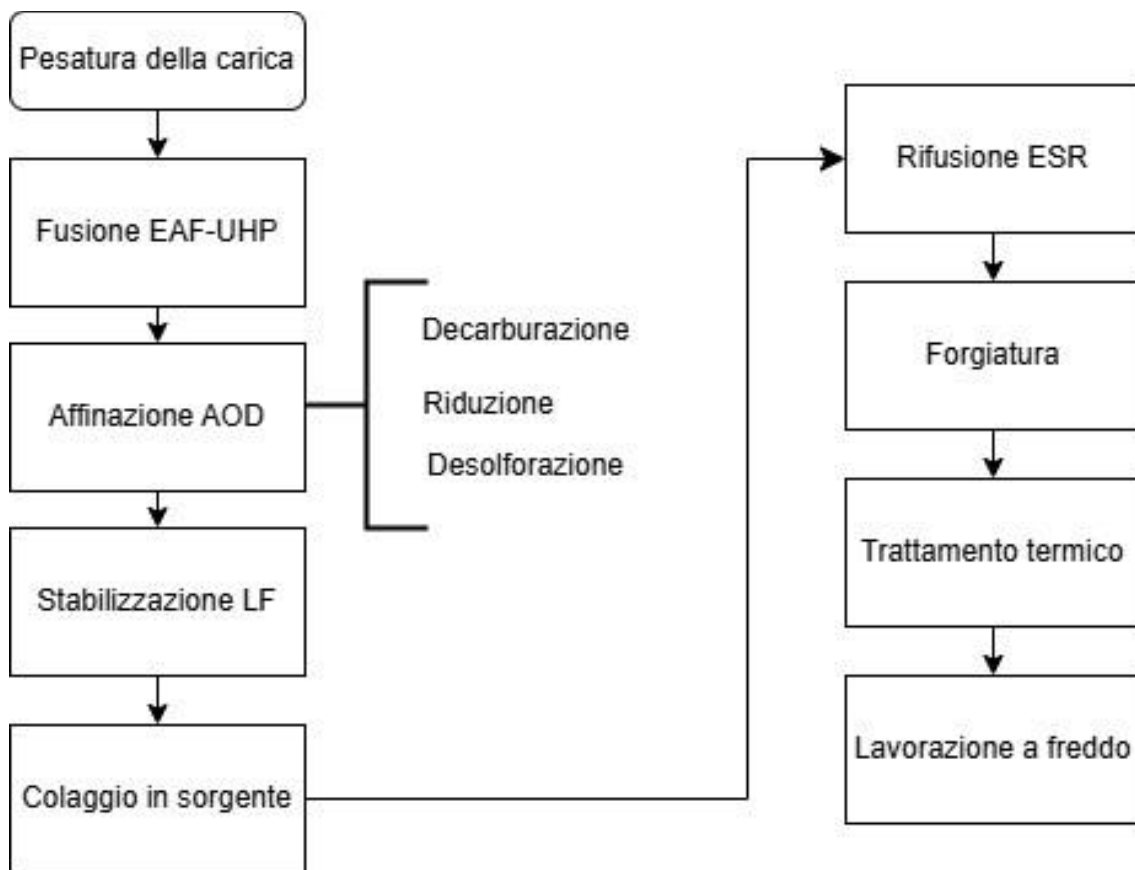


Figura 44: Diagramma di flusso del processo produttivo CAS delle barre in 17-4 PH e 15-5 PH.

### 3.7.1 Pesatura della carica in Parco Rottami

La carica di partenza consiste in rottami selezionati di acciai AISI 304 e AISI 430 provenienti da fornitori esterni e da scarti di produzione.

### 3.7.2 Fusione

Il rottame opportunamente selezionato e pesato viene caricato in ceste le quali, movimentate da una rotaia, versano il loro contenuto all'interno del forno fusorio ad arco elettrico (EAF). Il forno in utilizzo presso l'impianto CAS è definito UHP (UltraHigh Power) ed ha una capienza massima di 85 tonnellate. Esso opera in corrente alternata ad una potenza di 60MW, erogata da tre elettrodi in grafite in configurazione trifase. Il riscaldamento è inoltre coadiuvato da tre bruciatori posizionati sul coperchio superiore del forno. Il ciclo complessivo di fusione richiede tre o quattro operazioni di carica.

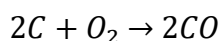
Durante la fusione avviene la prima aggiunta di calce all'interno del bagno con lo scopo di fluidificare la scoria e di mantenere il corretto indice di basicità in modo che questa possa rimuovere la maggior parte delle impurità presenti nel metallo fuso. Viene infine eseguita una analisi chimica degli elementi in lega in vista di un eventuale bilancio di massa.

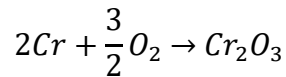
### 3.7.3 Affinazione del bagno metallico

La corretta composizione chimica della lega viene raggiunta durante la fase di affinazione AOD (Argon Oxygen Decarburization). Il reattore è costituito da una grossa secchia rivestita di materiale refrattario e provvista di tubiere, da esse vengono insufflati ossigeno e argon in rapporto variabile all'interno del ciclo di affinazione. L'ossigeno è inoltre insufflato da una apposita lancia (top lance) inserita in corrispondenza della bocca del reattore. Nel caso dell'AOD, il riscaldamento del metallo non è di tipo elettrico ma deriva unicamente dall'esotermicità delle reazioni che ivi si verificano. Dal punto di vista operativo, l'affinazione consiste nelle fasi di decarburazione, riduzione e desolfurazione.

#### *Decarburazione:*

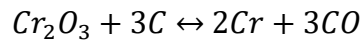
La *decarburazione* è la prima operazione di affinazione svolta all'interno di AOD ed è volta alla rimozione della maggior parte del carbonio disciolto nel bagno metallico. L'ossigeno proveniente dalle tubiere reagisce con le specie chimiche nel bagno metallico, ossidandole. L'ossidazione del carbonio e del cromo [39] avviene secondo le reazioni:





- ii

Tali reazioni risultano in competizione termodinamica. La loro relazione può essere riassunta mediante il seguente equilibrio:



- iii

L'insufflaggio di argon durante la fase di decarburazione permette di ridurre la pressione parziale di CO nell'atmosfera del forno, spostando quindi l'equilibrio a destra. Questa scelta permette di limitare la quantità di cromo ossidata e persa nella scoria. La CO liberata durante la decarburazione reagisce con l'ossigeno insufflato dalla top lance producendo anidride carbonica e calore.

Durante la fase di decarburazione avviene l'aggiunta dei principali elementi leganti sotto forma di ferroleghie. Vengono inoltre inserite nell'AOD calce e dolomite al fine di raggiungere in corretto indice di basicità della scoria.

#### *Riduzione:*

L'obiettivo della fase di riduzione è, appunto, la riduzione dell'ossido di cromo generatosi in fase di decarburazione. Viene pertanto impiegata come agente riducente una ferroleghia a base di silicio a basso tenore di carbonio.

#### *Desolforazione:*

L'ultima fase del processo di affinazione mira a raggiungere un contenuto di zolfo disciolto nel bagno metallico al di sotto della soglia massima di 8 ppm. Tale operazione viene effettuata correggendo la composizione della scoria mediante aggiunta di calce e insufflando continuamente gas inerte per favorire il rimescolamento.

### **3.7.4 Stabilizzazione termica**

L'acciaio affinato proveniente dall'AOD viene sversato all'interno dell'unità di stabilizzazione termica LF. In esso, il metallo è mantenuto ad una temperatura costante tramite riscaldamento elettrico per un tempo compreso fra una e due ore. Durante la fase di stabilizzazione avvengono le ultime correzioni composizionali della lega e della scoria.

### **3.7.5 Colaggio in lingotti**

L'acciaio fuso stabilizzato è colato in lingotti mediante colata in sorgente. Il processo inizia con la preparazione della placca all'interno della fossa di colata e l'inserimento delle rosette di distribuzione e delle canalette. Segue l'applicazione della controplacca e l'inserimento della colonna di colata. La placca viene terminata

inserendo le lingottiere in corrispondenza della bocca delle canalette. La siviera che trasporta l'acciaio fuso viene quindi condotta in modo che l'apertura di spillaggio coincida con la colonna di colata, a quel punto può avvenire il riempimento delle lingottiere.

I lingotti in 17-4 PH e 15-5 PH vengono solitamente rifusi in modo da affinare la microstruttura e ridurre il quantitativo di inclusioni. Affinché ciò sia possibile, è fondamentale che i lingotti abbiano un dimensionamento tale da poter essere alloggiati all'interno dell'unità di rifusione. I lingotti prodotti per tale scopo vengono indicati internamente come elettrodi 465.

Al termine del colaggio in sorgente, le materozze dei lingotti vengono ricoperte da una polvere a base di  $Al_2O_3$  detta *polvere di copertura* atta a limitare lo scambio termico dal metallo verso l'ambiente, limitando così l'insorgenza di difetti in fase di raffreddamento.

### **3.7.6 Rifusione**

La rifusione eseguita in CAS per gli acciai di tipo 17-4 PH e 15-5 PH è di tipo ESR (ElectroSlag Remelting). Come citato precedentemente, l'obiettivo della rifusione è di affinare la microstruttura controllando strettamente il raffreddamento della massa fusa e di rimuovere la maggior parte delle inclusioni provenienti dalla carica o dal processo di fusione, affinazione e stabilizzazione. Il lingotto derivante dal colaggio viene inserito all'interno dell'unità di rifusione dove è impiegato come di elettrodo. Qui viene percorso da corrente alternata che lo fonde progressivamente. Il materiale rifuso si raccoglie sul fondo dell'apparato costituendo il nuovo lingotto, e attraversa goccia per goccia uno strato di scoria ingegnerizzata a base di allumina. La scoria ESR svolge la duplice mansione di raccogliere a sé le particelle non metalliche presenti nel lingotto fuso e di contenere le dispersioni di calore verso l'esterno.

### **3.7.7 Forgiatura**

La forgiatura del lingotto rifuso viene effettuata per mezzo di tre o quattro cicli di riscaldamento e lavorazione (dette 'calde'). Le prime due o tre calde costituiscono la fase di sbazzatura e prevedono la trasformazione dell'elettrodo 465 in ottagono 360 mediante pressa idraulica. Segue la fase di fucinatura a impatto mediante martellatrice con l'ottenimento di una barra a profilo tondo. Una volta terminata l'ultima fase di forgiatura il materiale viene fatto raffreddare ad aria ferma fino a temperatura ambiente.

### **3.7.8 Trattamento termico**

Gli effetti del trattamento termico sulla microstruttura degli acciai 17-4 PH e 15-5 PH è descritta dettagliatamente nella sezione 3.5.1. La solubilizzazione viene eseguita a una temperatura compresa tra 1040°C e 1065°C ed è seguita da un raffreddamento ad aria fino alla temperatura ambiente. Il successivo trattamento di invecchiamento avviene alla temperatura compresa tra 450°C e 600°C e dura da 1 ora a 4 ore. Una volta ultimata

la fase di trattamento termico le barre vengono spuntate e il materiale ricavato viene recapitato presso l'Officina di Qualità al fine di ricavare un numero sufficiente di provini da destinare alle prove meccaniche e metallografiche.

### **3.7.9 Lavorazione a freddo**

Una volta completato il raffreddamento, il materiale trattato viene condotto al reparto adibito alle lavorazioni a freddo. La prima procedura effettuata consiste nella raddrizzatura meccanica della barra, seguita dalla pelatura al fine di rispettare i requisiti di tolleranze e di rimuovere la superficie ossidata generatasi durante le precedenti operazioni di lavorazione a caldo. Infine, la barra pelata viene fatta passare in una serie di rulli che ne incrudiscono ulteriormente la superficie e ne aumentano il rapporto di forma.

# 4 SEGMENTAZIONE AI DI BORDI DI GRANO

## 4.1 Obiettivo

In questa sezione è riportato il resoconto dell'attività di Ricerca e Sviluppo condotta in Cogne Acciai Speciali che riguarda il riconoscimento dei bordi di grano in immagini metallografiche di acciai 17-4 PH e 15-5 PH mediante l'uso dell'Intelligenza Artificiale (AI). Tale attività è inserita nel contesto della normativa ISO/IEC 17025 ed in particolare della misura delle dimensioni dei grani con il metodo delle intercette secondo ASTM E112

La misurazione della dimensione media dei grani cristallini su acciai inossidabili austenitici e ferritici risulta semplice e veloce per un operatore esperto. Al contrario, su acciai martensitici quali il 17-4 PH e il 15-5 PH essa può essere particolarmente difficoltosa. Come riportato nelle sez. 3.5 '*Acciai PH martensitici*' e 3.6 '*Meccanismi di corrosione [...]*' gli acciai 17-4 e 15-5 presentano una matrice costituita da pacchetti di aghi di martensite con un alto grado di disallineamento all'interno dei precedenti bordi di grano austenitici. Questa matrice martensitica rende meno netta la differenza tra bordo grano e parte interna del grano, rendendo difficile evidenziare i primi con un attacco metallografico: spesso si ottengono bordi di grano poco definiti o solo parzialmente rivelati. Un'altra problematica relativa alla matrice martensitica riguarda la creazione di uno sfondo dove i bordi di grano possono confondersi con le interfacce tra diverse orientazioni di aghi martensitici, rendendo difficile la loro corretta identificazione.

Il metodo delle intercette, anche di per sé piuttosto oneroso in termini di tempi di esecuzione, permette di migliorare la misura del grano martensitico basandosi su una statistica molto ampia di conteggi che può quindi tollerare alcuni errori di identificazione. Al fine di velocizzare la procedura di misurazione, si è cercato di utilizzare algoritmi di intelligenza artificiale in grado di imparare a riconoscere i bordi di grano in acciai martensitici. Sono pertanto stati progettati e appropriatamente allenati dei modelli di segmentazione in grado di riconoscere il bordo di grano ove questo è visibile in seguito all'attacco metallografico e di 'dedurre' i bordi dove l'attacco non risulta completo. Esportando le annotazioni prodotte dai modelli è inoltre possibile ottenere una maschera binarizzata costituita dai soli bordi di grano riconosciuti. Diverse funzioni inserite in Grainlinear permettono infine l'analisi automatica della maschera mediante semplici operazioni di manipolazione di liste booleane.

Schematizzando, le fasi operative che costituiscono la procedura di misurazione della dimensione del grado di un campione metallico divengono:

- Acquisizione al microscopio delle immagini metallografiche (Figura 45 a);

- Riconoscimento del bordo di grano mediante AI (Figura 45 b);
- Esportazione delle annotazioni sotto forma di maschera (Figura 45 c);
- Esecuzione di Grainlinear automatizzato sulla maschera (Figura 45 d);
- Elaborazione dei dati e creazione degli istogrammi (Figura 45 e).

La segmentazione delle immagini metallografiche è resa possibile grazie alla collaborazione fra Cogne Acciai Speciali e la software house italiana Oròbix specializzata nella fornitura di soluzioni e servizi di Intelligenza Artificiale dedicate all'industria manifatturiera.

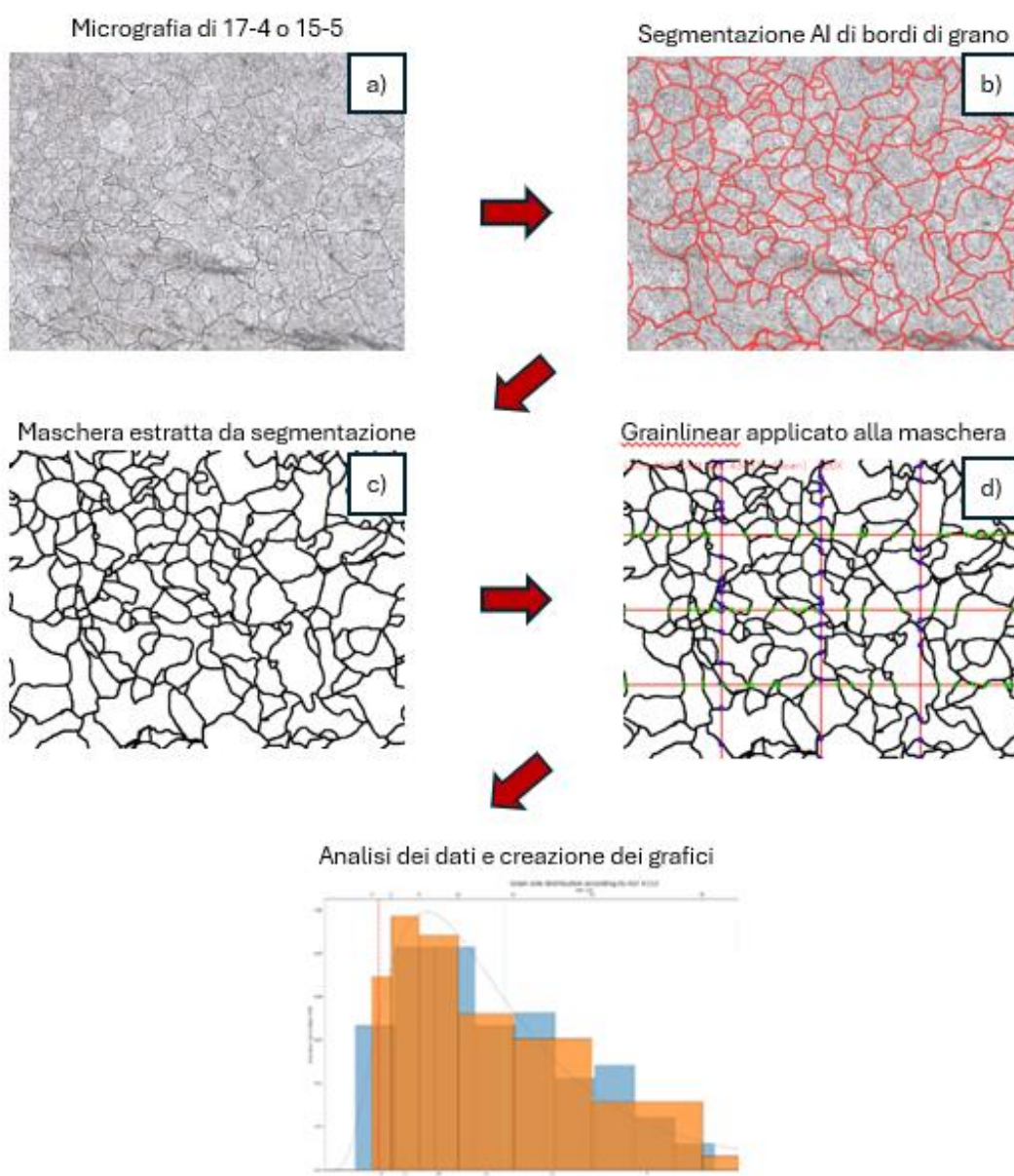


Figura 45: Fasi operative di misurazione automatizzata della dimensione media del grano con l'apporto dell'AI.



## 4.2 AI-Go Studio

Il software fornito da Oròbix, AI-Go Studio, opera in configurazione full-cloud interfacciabile tramite browser. Partendo da reti neurali preallenate, esso consente di realizzare, allenare ed eseguire modelli di classificazione, segmentazione, patch e individuazione di anomalie.

Il principale vantaggio nell'impiego di AI-Go per la realizzazione e l'allenamento di modelli AI-based per l'analisi di immagine risiede nella sua elevata facilità di impiego. Tutte le operazioni vengono infatti svolte attraverso l'interfaccia grafica e ciò rende il software fruibile anche da utenti non avvezzi alle tecniche di data science o all'inserimento di dati e parametri mediante linea di comando. In Figura 46 è riportata un'interfaccia grafica di AI-Go nella forma di una finestra riepilogativa di uno dei modelli realizzati.

Nel caso in esame relativo alla creazione di un modello di segmentazione, lo schema ha previsto:

1. Uploading di immagini metallografiche;
2. Annotazione manuale di queste immagini mediante l'apposito tool creando così un training set;
3. Realizzazione del modello;
4. Test del modello su immagini di test diverse da quelle impiegate per il training (test set).

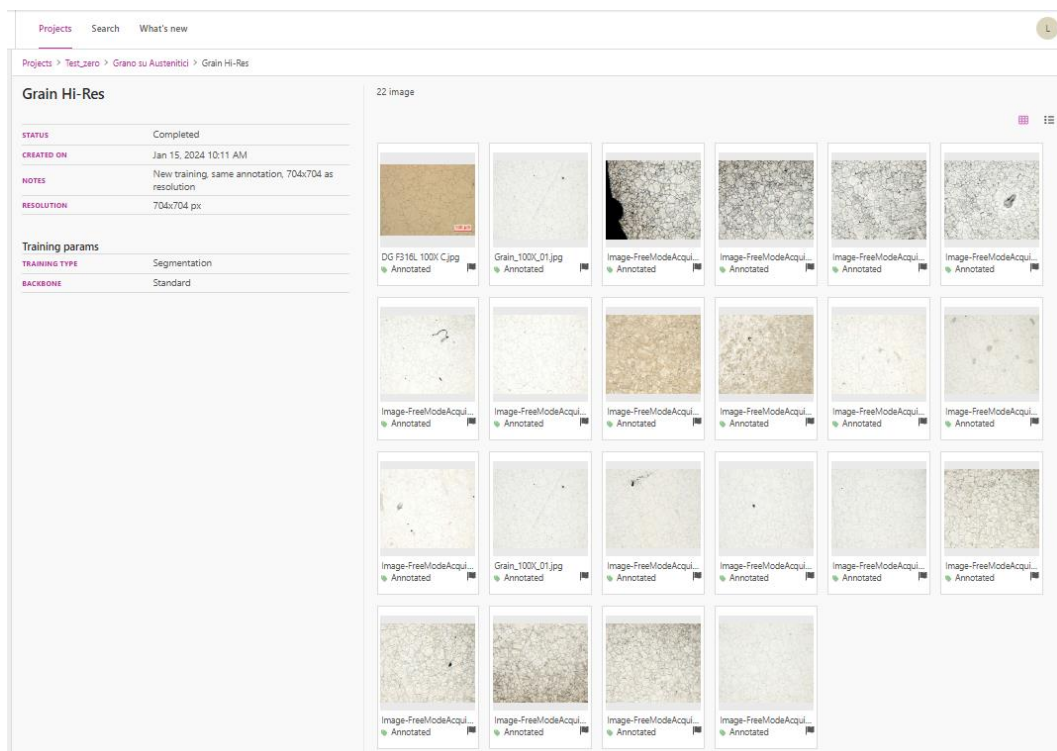


Figura 46: Esempio di interfaccia grafica di AI-Go (finestra di riepilogo di un modello di segmentazione).

## 4.3 Preparazione dei campioni

La caratterizzazione metallografica [40] [41] di un materiale comporta l'esaminazione accurata di particolari di dimensioni spesso micrometriche. Esempi di tali particolari sono i grani cristallini e le seconde fasi, di natura metallica o non metallica, presenti nel campione. Le indagini metallografiche vengono effettuate mediante tecniche di microscopia ottica che utilizzano ingrandimenti che variano tipicamente da 50X fino a 1000X. L'analisi viene effettuata a valle di una procedura volta alla preparazione del campione metallografico che prevede il taglio del materiale, l'inglobamento in resina, l'abrasione e la lucidatura della superficie interessata e infine l'attacco metallografico della stessa, come mostrato in Figura 47.

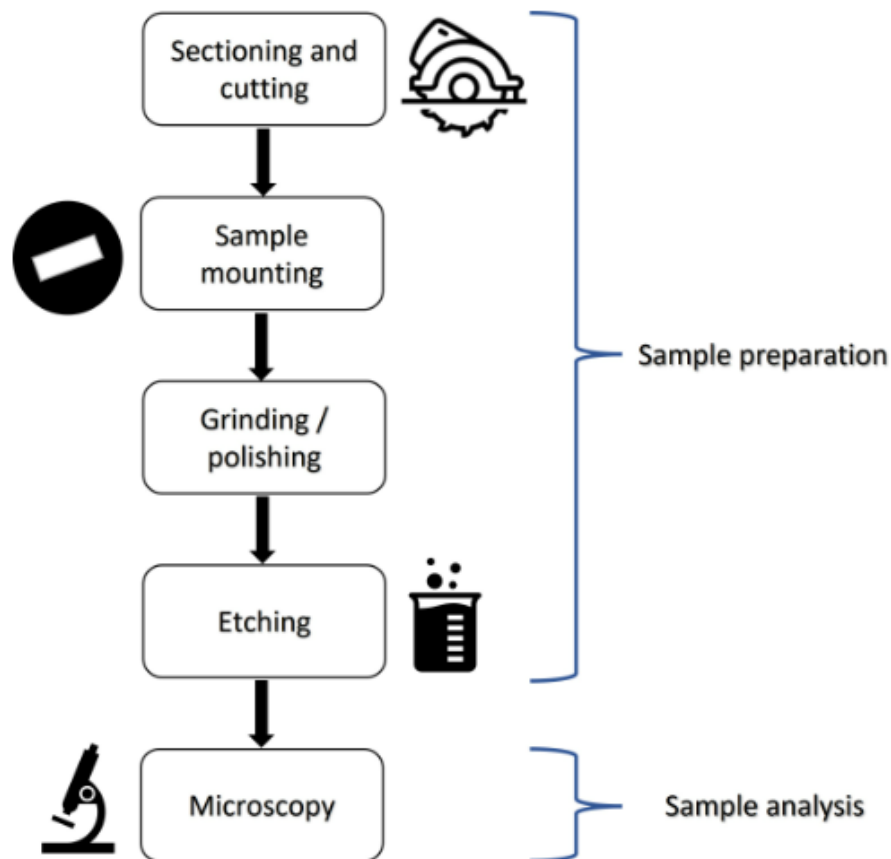


Figura 47: Rappresentazione schematica della procedura di preparazione di provini metallografici.

### 4.3.1 Taglio e trattamento termico

I campioni in 17-4 PH e 15-5 PH analizzati dal Laboratorio Metallografico hanno solitamente forma di cubetti di lato 10 mm circa. Tali cubetti vengono sezionati presso l'adiacente Officina di Qualità a partire da spuntature di barre provenienti dal reparto di Forgia.

In merito alla provenienza dei campioni in acciaio rafforzato per precipitazione destinato alle Prove di Qualità è necessario fare una importante precisazione. Il materiale che viene recapitato in officina si trova allo stato solubilizzato. Il trattamento termico di

invecchiamento viene eseguito in officina presso il reparto di trattamento termico dedicato. I campioni invecchiati sono quindi distribuiti presso i vari Laboratori di Qualità e solo in caso di conformità di tutte le prove il materiale solubilizzato depositato in forgia viene autorizzato a proseguire con il ciclo di invecchiamento. I parametri relativi al trattamento termico prescritto per campioni in 17-4 e 15-5 sono riportati in Tabella 17.

<b>Stato di trattamento termico iniziale</b>	Solubilizzato
<b>Temperatura iniziale del forno</b>	<50 °C
<b>Gradiente di salita</b>	200 °C/ora
<b>Temperatura di trattamento</b>	482 °C
<b>Tolleranza temperatura di trattamento</b>	±6 °C
<b>Tempo di permanenza</b>	1 ora
<b>Tolleranza tempo di permanenza</b>	±15 min
<b>Mezzo di raffreddamento</b>	Aria

*Tabella 17: Parametri di invecchiamento per provini di 17-4 PH e 15-5 PH solubilizzati.*

### 4.3.2 Inglobamento

I campioni sezionati e invecchiati sono tipicamente inglobati in un cilindro di resina mediante la pressa inglobatrice. L'inglobamento viene effettuato al fine di facilitare la manipolazione dei campioni nelle successive fasi di abrasione e lucidatura ed è fondamentale nel caso di analisi di difetti superficiali di manufatti lungo la sezione trasversale. Data la forma dei campioni ricevuti e la natura dell'esame, che permette la presenza di alcuni artefatti senza inficiarla, l'inglobamento in resina non è necessario; pertanto, in questa analisi sperimentale tale fase non è stata eseguita.

### 4.3.3 Abrasione e Lucidatura

La superficie dei campioni da sottoporre ad analisi metallografiche deve essere accuratamente livellata e abrasa in modo da consentire la successiva fase di lucidatura. A tale scopo vengono impiegati diversi passaggi di sfregatura utilizzando dischi di carta abrasiva progressivamente più fine.

I primi due passaggi di abrasione vengono effettuati su macchine a disco verticale impiegando dischi abrasivi di grado Z60 e Z150 (Figura 48). Durante queste fasi avviene la maggiore asportazione di materiale, con conseguente sviluppo di calore in corrispondenza della superficie del campione. Risulta pertanto indispensabile raffreddare manualmente il campione immergendolo in acqua fredda per evitare che la microstruttura venga alterata. I successivi stadi di abrasione sono eseguiti su macchine a disco orizzontale, in queste fasi vengono usate carte abrasive di grado Z400 e Z1000 (Figura 49). In Figura 50 e Figura 51 viene riportato il medesimo campione rispettivamente al primo e all'ultimo ciclo di abrasione.



Figura 48: Levigatrice a banco con carta di grado Z60



Figura 49: Levigatrice da banco orizzontale con carta di grado Z1000

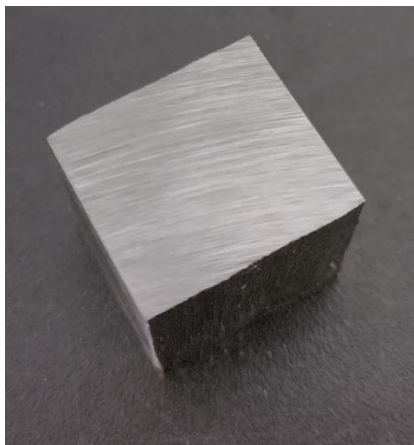


Figura 50: Provino smerigliato con carta Z60.

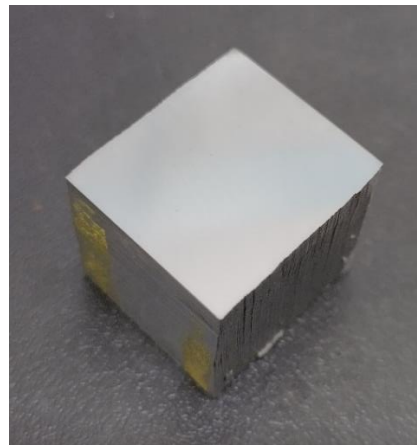


Figura 51: Provino smerigliato con carta 1000.

L'ultimo step di preparazione dei campioni consiste nella lucidatura di questi ultimi mediante macchina lucidatrice come mostrato in Figura 52. I campioni abrasivi con carta 1000 vengono premuti contro il panno lucidante, sul quale è applicata una pasta costituita da particelle di  $1\ \mu\text{m}$  di diamante policristallino e da un legante organico. Al termine della fase di lucidatura, che dura in media due minuti, la superficie del campione interessata dall'analisi metallografica risulta lucidata a specchio.

La lucidatura dei campioni da sottoporre ad analisi metallografiche consente di rimuovere dalla superficie tutti i difetti chimico-fisici che possono inficiare sull'osservazione del campione, quindi sull'esito delle prove stesse. Sul campione lucidato, detto anche *lucido*, è possibile osservare al microscopio le impurità affioranti

dalla superficie e le superfici di frattura. Non è invece possibile osservare i dettagli microstrutturali quali i bordi di grano, i bordi di geminato e le seconde fasi metalliche. La lucidatura, infatti, produce uno strato superficiale di metallo deformato e incrudito, dallo spessore numerosi piani atomici, che impedisce di distinguere facilmente le differenze microstrutturali.

#### 4.3.4 Attacco elettrolitico

Per poter ricavare informazioni metallografiche da un campione lucido è necessario sottoporlo ad un *attacco* chimico in grado o di erodere delle selettivamente specifiche aree nel metallo (tipicamente i bordi di grano) oppure di reagire diversamente con le differenti fasi metalliche, evidenziandole.

L'attacco chimico comunemente prescritto nel caso di campioni in acciai 17-4 PH e 15-5 PH è di tipo elettrolitico. Il campione in questione viene immerso in acido nitrico e ad esso viene somministrata corrente continua ad un determinato valore di intensità e di tensione. Al pari di tutti gli attacchi metallografici, l'attacco elettrolitico viene effettuato sotto cappa di aspirazione. Il setup sperimentale relativo all'attacco elettrolitico in acido nitrico è riportato in Figura 53.

I valori di corrente [A] e di tensione [V] impiegati nell'attacco elettrolitico in acido nitrico di campioni di 17-4 e 15-5 sono riportati in Tabella 18. Nel caso del 17-4 sono stati impiegati i parametri riportati nella Procedura Operativa redatta dal personale del Laboratorio Metallografico e depositata presso il Sistema di Gestione della Qualità. I parametri del 15-5 sono stati ottenuti ex-novo all'interno di questo progetto in seguito ad un processo di trial-and-error<sup>3</sup>.

Acciaio	Corrente [A]	Tensione [V]	t [mm:ss]
17-5 PH	0,15	1,50	00:30
15-5 PH	0,36	2,00	00:20

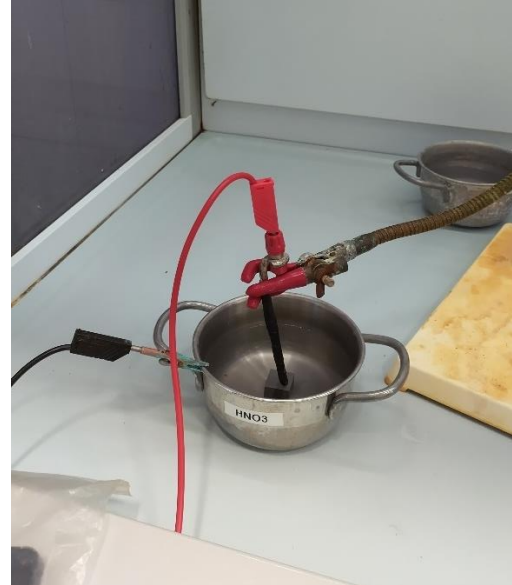
Tabella 18: Parametri di attacco elettrolitico in acido nitrico per campioni di 17-4 PH e 15-5 PH.

In Figura 54 e Figura 55 viene rappresentato un campione di 17-4 in seguito rispettivamente alla lucidatura e all'attacco elettrolitico. L'azione corrosiva dell'attacco rende la superficie opaca.

<sup>3</sup> Tipicamente, l'attacco di campioni in 15-5 veniva effettuato utilizzando i medesimi parametri impiegati per il 17-4.



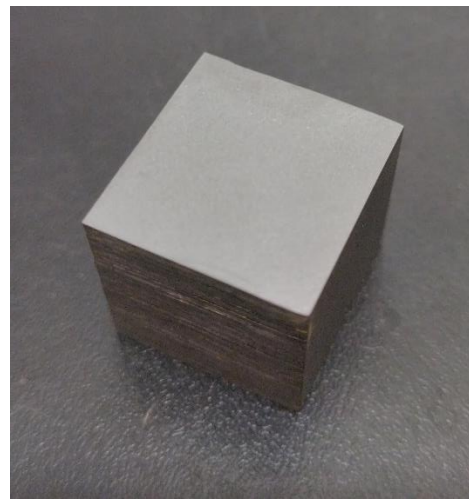
*Figura 52: Lucidatrice da banco.*



*Figura 53: Apparato di attacco elettrolitico.*



*Figura 54: Campione lucidato.*



*Figura 55: Campione in seguito ad attacco elettrolitico*



## 4.4 Raccolta dei dati

### 4.4.1 Osservazione al microscopio

I campioni attaccati sono stati osservati mediante il microscopio Leica DM2700M, mostrato in Figura 56. Le immagini metallografiche sono state acquisite mediante la fotocamera Leica MC170HD collegata al microscopio. In Figura 57 è riportato un esempio di micrografia di un campione di 17-4 adeguatamente attaccato.



Figura 56: Microscopio Leica DM2700M

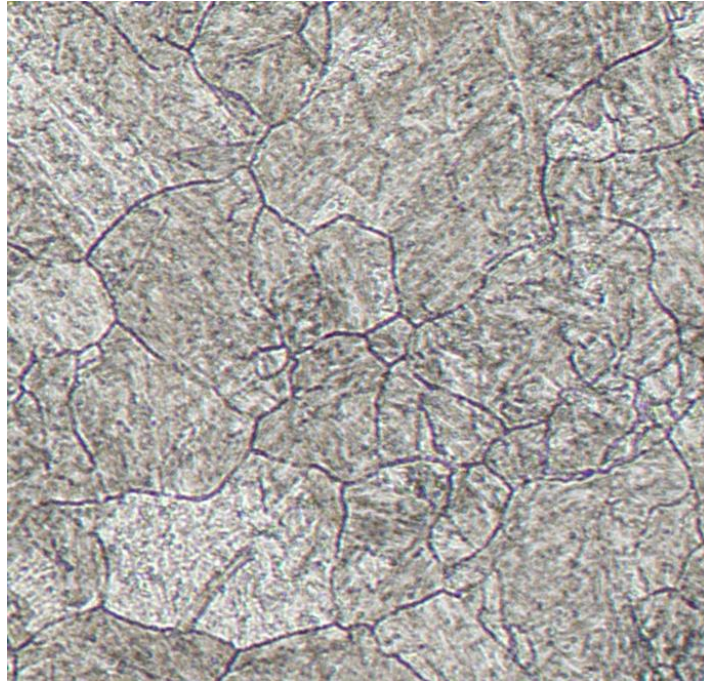


Figura 57: Esempio di micrografia di un campione di 17-4 PH propriamente attaccato e osservato a microscopio (200X).

### 4.4.2 Creazione di training set e di test set

Nel corso della campagna di raccolta dei dati sono stati lucidati e attaccati cinque campioni di 17-4 PH e cinque campioni di 15-5 PH. Tali campioni sono stati osservati al microscopio ottico in modo da acquisire complessivamente 86 immagini. Di queste, 78 sono state inserite nel *training set*, impiegato per l'addestramento dei modelli generati. Le restanti otto immagini, selezionate in modo da rappresentare al meglio la variabilità dell'insieme dei dati raccolti, costituiscono il *test set*. Tale set non viene utilizzato per l'addestramento degli algoritmi ma costituisce una base unificata su cui vengono testate le prestazioni degli stessi.

È importante precisare che le immagini metallografiche sono sostanzialmente analoghe per i due tipi di acciaio, e possono quindi essere usate indifferentemente.

## 4.5 Modelli di segmentazione a classe singola

### 4.5.1 Situazione iniziale: Modello Grain Hi-Res

Il primo modello di segmentazione dei bordi di grano mediante l'uso AI-Go è stato sviluppato prima dell'inizio di questo Progetto di Tesi. Tale modello, nominato 'Grain Hi-Res' è stato realizzato indicizzando manualmente il bordo di grano di 22 micrografie di acciaio austenitico. In Figura 58 sono riportati esempi di immagini di training annotate manualmente.

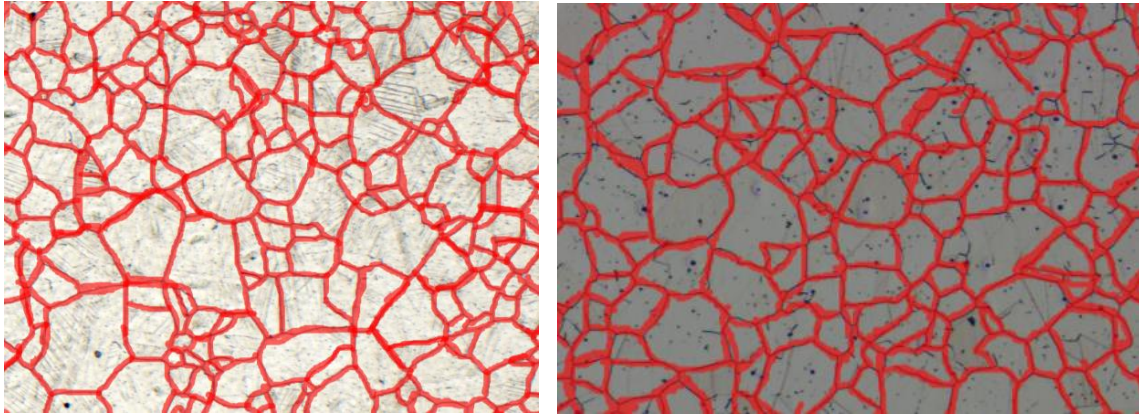


Figura 58: Micrografie di acciaio austenitico annotate manualmente con AI-Go per allenare il modello Grain Hi-Res.

Il modello Grain Hi-Res è stato testato inizialmente su un test set costituito da immagini di acciaio austenitico, esempi di risultati sono riportati in Figura 59. La segmentazione AI ha prodotto buoni risultati in termini di accuratezza. In particolare vengono correttamente ignorati i geminati e spesso vengono correttamente gestite le macchie. Tuttavia sono talvolta segmentati i difetti dovuti alla preparazione del campione quali le righe di lucidatura.

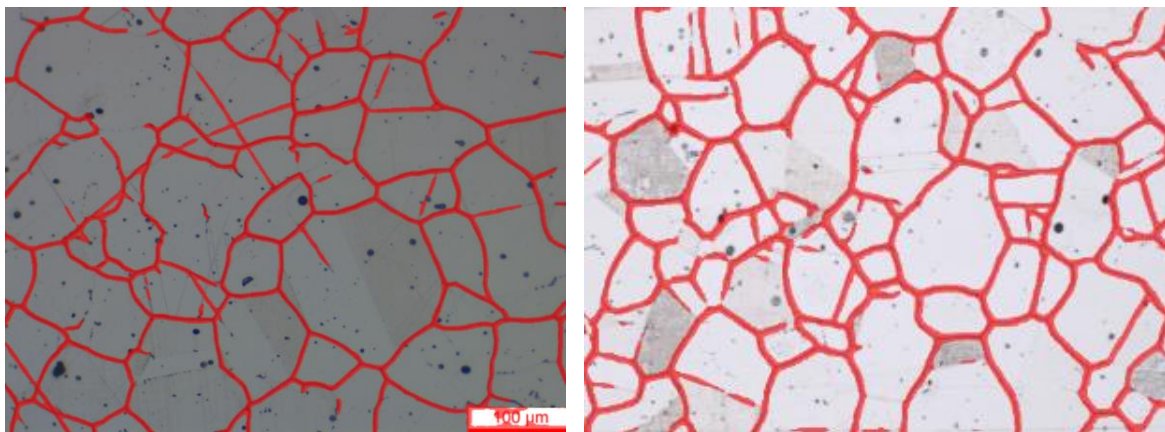


Figura 59: Test del modello Grain Hi-Res su micrografie di acciaio austenitico.

Inizialmente si è voluto verificare il comportamento di questo modello, sviluppato per acciai austenitici, sul materiale martensitico. Non è infatti raro applicare una rete neurale



allenata in un certo contesto nella risoluzione di problemi in un contesto differente ma significativamente analogo. Tale tecnica viene definita *transfer learning*, indicando appunto che quanto imparato dalla rete neurale può essere applicato, oppure usato come punto di partenza, per un nuovo caso.

Il test del modello Grain Hi-Res sul test set di immagini di 17-4 e 15-5 ha prodotto risultati prevedibilmente diversi rispetto a quanto ottenuto per l'acciaio austenitico. Una tipica micrografia di acciaio martensitico presenta infatti uno sfondo di matrice martensitica particolarmente frastagliato e dei bordi di grano evidenti ma non interamente attaccati. Entrambe queste caratteristiche costituiscono dei problemi di segmentazione evidenti da parte del modello AI:

- I *pacchi di aghi martensitici* sono caratterizzati da differenze locali di contrasto e possono essere trattati erroneamente al pari dei bordi di grano, costituendo quindi dei 'falsi positivi'.
- I *bordi di grano incompleti* sono delle discontinuità che vanno riconosciute dal modello come continue. In questo caso è richiesto che il modello segmenti le zone evidenti e le 'colleggi' *ragionevolmente* fra di loro. Non essendo presenti casi di questo tipo nei grani austenitici, non sorprende che il modello non abbia "imparato" come trattarli.

L'irregolarità dello sfondo e la discontinuità dei bordi di grano hanno costituito delle evidenti difficoltà per il modello e la conseguente segmentazione risulta fortemente incerta e incompleta, come mostrato in Figura 60. Tuttavia si può notare il verificarsi di un certo livello di transfer learning in quanto ciò che è stato indicizzato è quasi sempre bordo di grano.

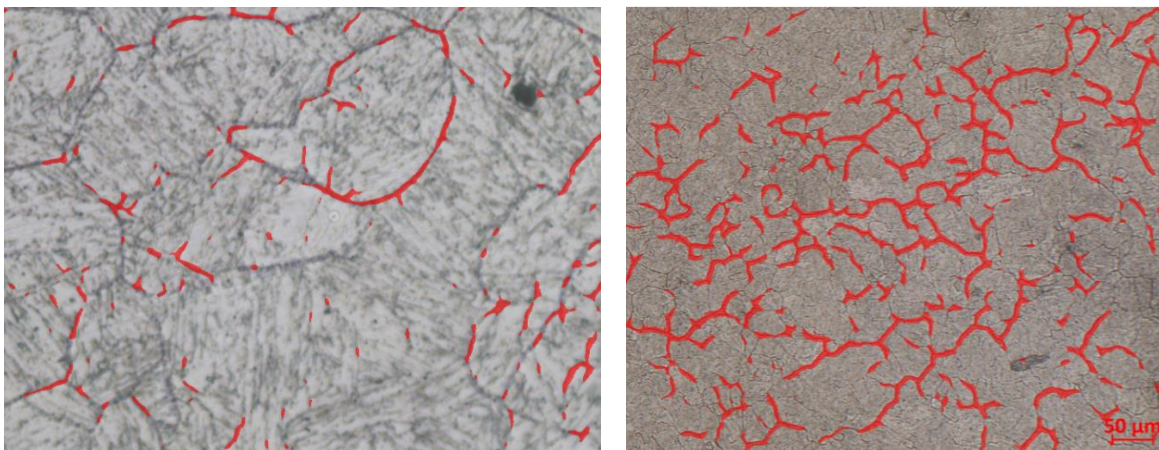
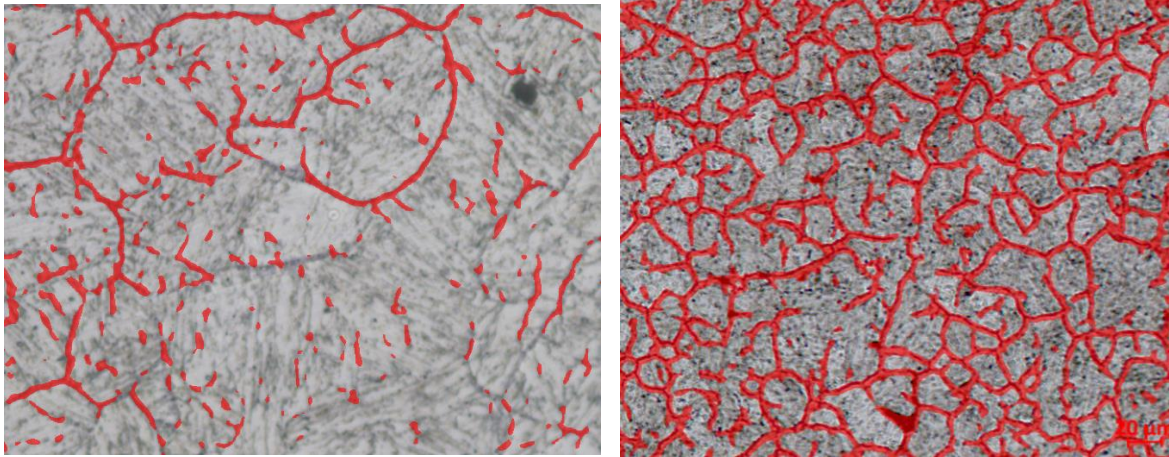


Figura 60: Test del modello Grain Hi-Res sul test set di acciai 17-4 PH e 15-5 PH.

#### 4.5.2 Modello Mart\_01

Il primo modello di segmentazione realizzato nel contesto di questa Tesi, nominato 'Mart\_01' è stato allenato con 13 immagini prelevate dal training set descritto

in sez. 4.2.2. Tali immagini presentano numerosi difetti morfologici (macchie, inclusioni non metalliche) e di preparazione/acquisizione (righe di lucidatura, bordo del campione), in modo da addestrare il modello a evitare la segmentazione degli stessi. Il modello è stato testato sul test set ed esempi di risultati sono riportati in Figura 61.

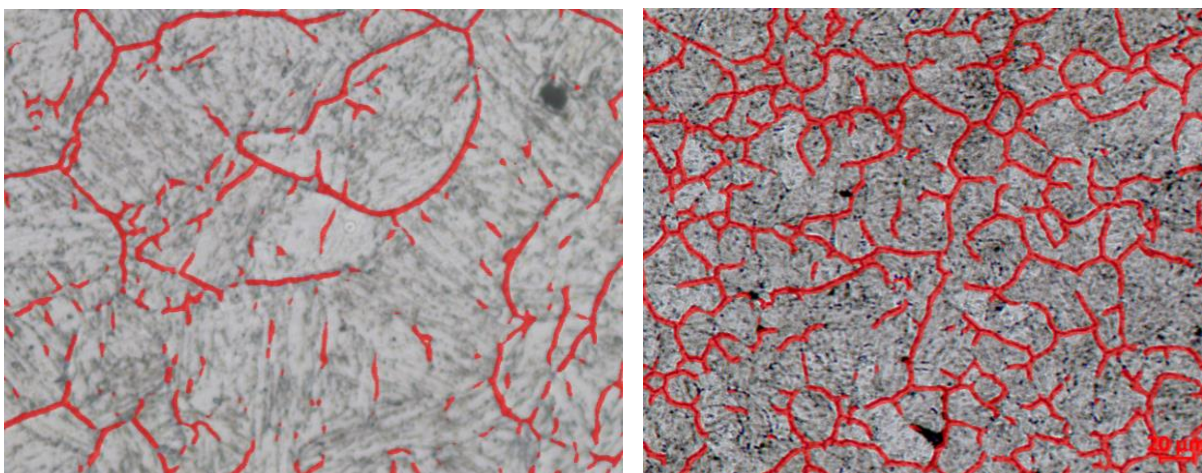


*Figura 61: Test del modello Mart\_01 sul test set.*

Il modello tende a segmentare il bordo di grano ove questo è evidente. Le problematiche evidenziate riguardano la segmentazione erranea dell'interfaccia tra i pacchetti di martensite intragranulari e il mancato completamento dei bordi di grano ove questi presentano discontinuità.

### **4.5.3 Modello ibrido Mart\_Aust\_01**

Al modello Mart\_01 sono state integrate le immagini annotate di acciaio austenitico impiegate nel modello iniziale Grain Hi-Res, realizzando quindi il primo modello ibrido Mart\_Aust\_01 costituito da 13 immagini di martensitico e 22 di austenitico. Il modello è stato quindi testato sul test set di martensitico ed esempi di risultati sono riportati in Figura 62.



*Figura 62: Test del modello Mart\_Aust\_01 sul test set.*

La segmentazione prodotta dal modello ibrido risulta maggiormente accurata rispetto a quella del modello di solo martensitico. Le discontinuità presenti sullo sfondo vengono ignorate con maggiore successo, mentre si riscontra ancora un alto livello di incertezza nel chiudere i bordi di grano discontinui. In generale, le prestazioni del modello ibrido hanno confermato che il ricorso al transfer learning rappresenta una scelta operativa percorribile, e che l'introduzione di una maggiore varianza nelle immagini impatta positivamente sul modello. Tuttavia è necessario utilizzare un maggiore numero di immagini al fine di realizzare un livello di riconoscimento dei bordi di grano adeguato per un impiego industriale.

#### **4.5.4 Modello ibrido Mart\_Aust\_02**

I risultati promettenti mostrati dal primo modello ibrido Mart\_Aust\_01 hanno evidenziato la necessità di ampliare il numero di immagini di acciaio martensitico impiegate nella fase di training.

L'annotazione manuale di nuove immagini è però un processo molto lungo e risulta determinante, anche in ottica di un impiego industriale, poter velocizzare questa fase. Si è quindi utilizzato il modello attuale Mart\_Aust\_01 per annotare il resto del test set. Queste annotazioni presentano ancora alcuni errori, che sono stati corretti manualmente cancellando i tratti in eccesso e chiudendo i grani ove necessario. Si è così creato un nuovo training set in un tempo significativamente inferiore rispetto a quello che sarebbe servito per annotare tutte le immagini da zero.

Le 78 immagini di martensitico del training set e le 22 di austenitico relative alle prove precedenti sono state impiegate per la realizzazione del secondo modello ibrido Mart\_Aust\_02. I risultati del test di questo modello sul test set sono riportati in Figura 63.

Le annotazioni prodotte dal modello Mart\_Aust\_02 riconoscono correttamente il bordo di grano ove presente, tuttavia presentano le medesime problematiche mostrate nel precedente modello Mart\_Aust\_01 in merito al completamento dei bordi di grano incompleti. L'aumento delle dimensioni del dataset non ha pertanto comportato un miglioramento sostanziale delle prestazioni del modello. In prima istanza si può ipotizzare che questo sia sintomo del ridotto grado di varianza con cui è avvenuto l'allenamento.

Le problematiche relative alle prestazioni del modello Mart\_Aust\_02 sono state presentate a Oròbix per un confronto. La conseguente analisi delle prestazioni ha evidenziato una tendenza asintotica della loss function del modello dopo un numero contenuto di epoch, come riportato in Figura 64. È stato quindi evidenziato da parte di Oròbix un possibile overfitting del modello sul training set dovuto alle dimensioni eccessive dello stesso. Il semplice aumento della dimensione del training set non sembra comportare quindi un miglioramento del modello.



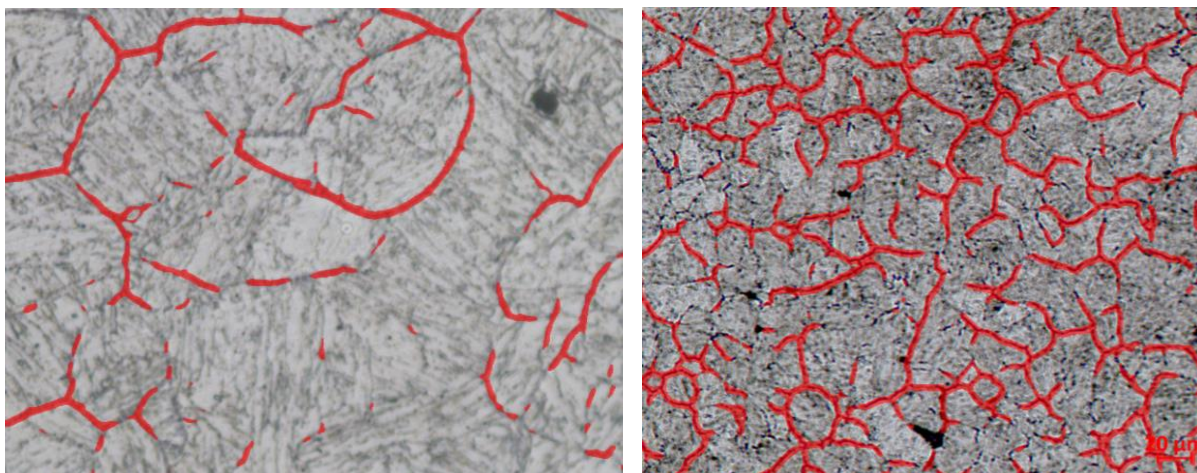


Figura 63: Test del modello Mart\_Aust\_02 sul test set.

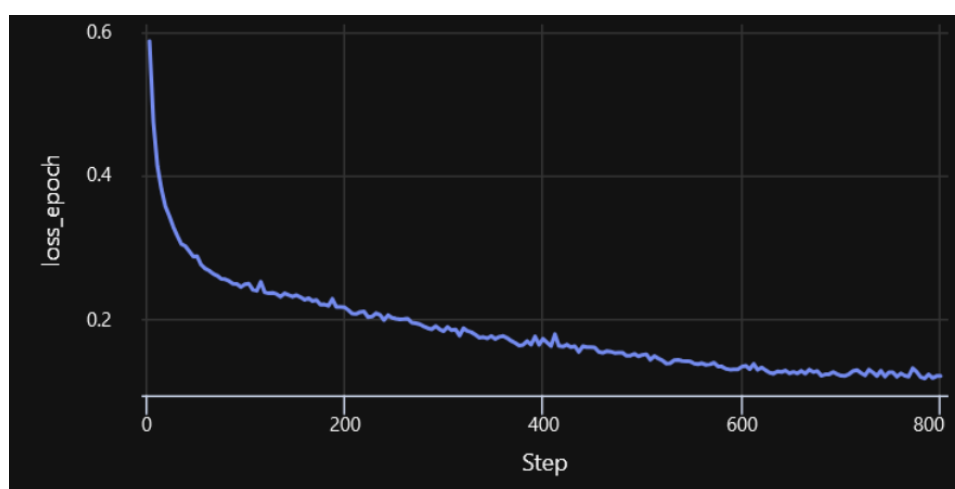


Figura 64: Evoluzione della loss function del modello Mart\_Aust\_02 durante il training.

## 4.6 Modelli di segmentazione a classe doppia

Su suggerimento di Oròbix è stata realizzata una seconda fase di modellizzazione e allenamento. I modelli qui realizzati sono costituiti da due classi di segmentazione, identificate nelle immagini con due colori diversi:

- La classe rossa è relativa ai bordi di grano attaccati e pertanto evidenti;
- La classe verde riguarda i tratti di bordo grano non attaccati quindi non rilevabili.

Questa differenziazione mira a imputare ad ogni classe uno solo dei task individuati, ovvero il riconoscimento dei bordi di grano presenti (che mostra risultati soddisfacenti) e il completamento dei bordi grano solo parzialmente visibili, considerato come problema principale.

### 4.6.1 Modello Plates\_01

Poiché si tratta di un modello diverso rispetto a quelli creati fino a questo punto, si è voluta verificare la sua fattibilità partendo da immagini più semplici possibili. Si sono quindi usati i plates della norma ASTM E112, che eliminano ogni problema di background ed artefatti. Inoltre essi si prestano facilmente ad elaborazioni automatiche da usare, per esempio, per generare data augmentation.

Il primo modello a classe doppia è stato allenato e testato con immagini provenienti dalle scansioni dei plates (cfr Figura 17) e opportunamente modificate cancellando selettivamente dei tratti di bordo di grano e dei punti tripli. Tale modifica è stata attuata in modo da simulare la presenza di bordi di grano non attaccati. In Figura 65 è mostrato un plate modificato, la sua annotazione manuale in classe doppia è riportata in Figura 66.

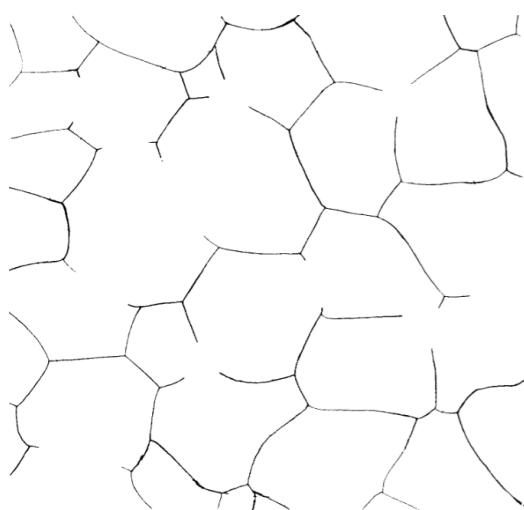


Figura 65: Plate E112 modificato cancellando segmenti di bordo di grano e punti tripli.

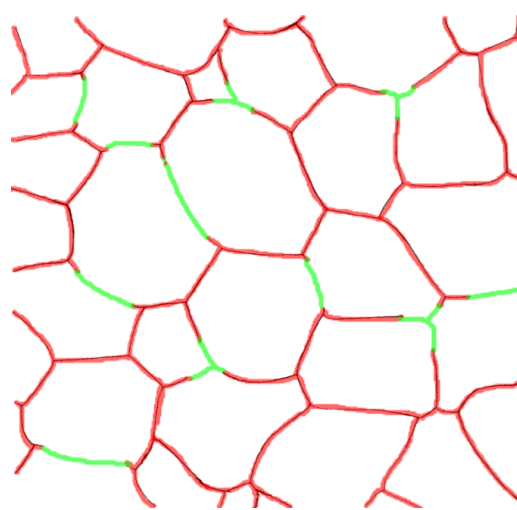
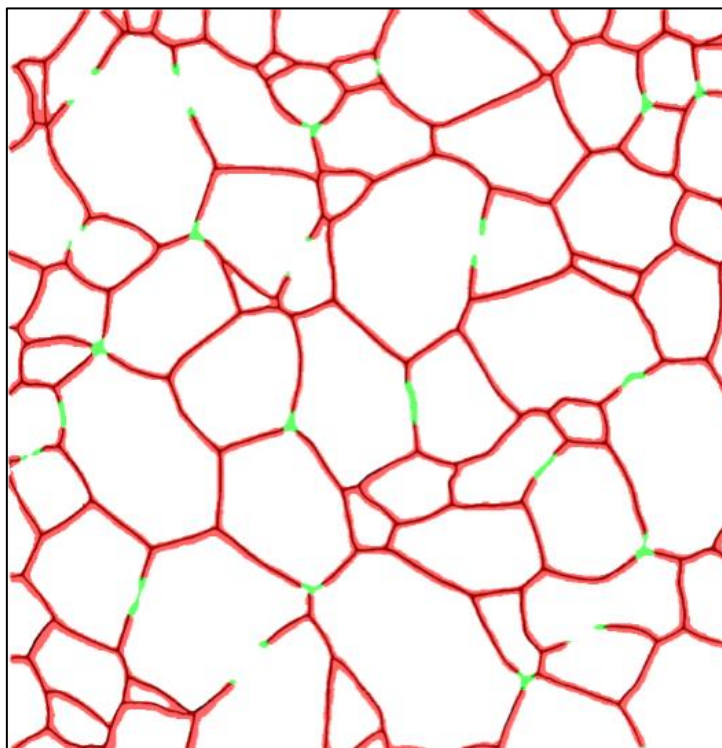


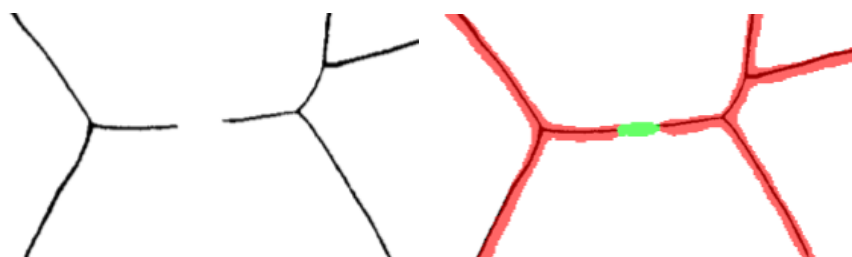
Figura 66: Plate modificato annotato manualmente con due classi.

Il modello è stato allenato con sei immagini, e il suo test su immagini simili è riportato in Figura 67.



*Figura 67: Plate modificato e annotato con il modello Plates\_01.*

Analizzando i risultati prodotti dal test del modello Plates\_01 si nota che, come atteso, i bordi grano presenti sono stati riconosciuti senza errore. Inoltre, è possibile riconoscere una evidente capacità del modello nel risolvere i problemi di annotazione dovuti al bordo di grano non attaccato. In Figura 68 e Figura 69 è possibile osservare la corretta annotazione da parte del modello rispettivamente di un segmento e di un punto triplo, entrambi cancellati manualmente.



*Figura 68: Annotazione da parte di Plates\_01 di un bordo di grano artificialmente cancellato.*

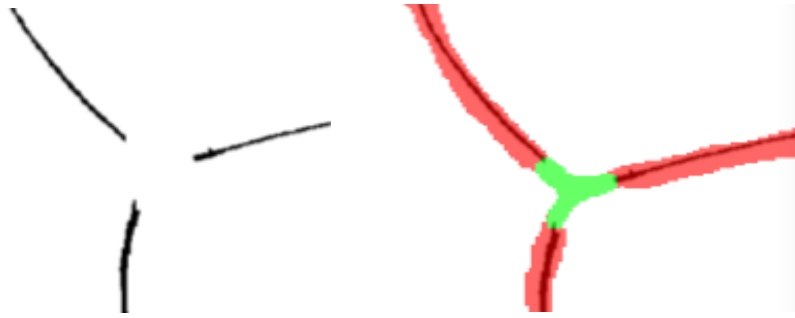


Figura 69: Annotazione da parte di Plates\_01 di un punto tripla artificialmente cancellato.

## 4.6.2 Modello Plates\_02

Le fasi successive di sviluppo riguardano l'ulteriore allenamento del modello Plates\_01 in modo da massimizzare la capacità di quest'ultimo a completare i bordi di grano non interamente attaccati. Come ultima parte di questo lavoro di tesi è stata generata tramite script una grande quantità di immagini costituite da plates ruotati, ingranditi e alterati creando randomicamente delle aree rettangolari bianche, quindi prive di informazioni. L'obiettivo di tale operazione è di allenare il modello attraverso un training set ad alto grado di varianza sia in termini di risoluzione delle immagini che di disposizione delle 'zone d'ombra' da annotare con la classe verde.

La serie di immagini così ottenuta può quindi promossa ad annotazione sfruttando le funzionalità di AI-Go che permettono l'importazione di annotazioni da parte di sorgenti esterne. Nello specifico, i pixel neri vengono importati come annotazioni della classe rossa, mentre i pixel rimossi dallo script (ma comunque salvati in una apposita matrice) rientrano nella classe verde. In questo modo risulta possibile allenare la rete con un elevato quantitativo di dati corretti e generati in poco tempo. In Figura 70 sono riportati un esempio di immagine di training prodotta dallo script, la sua annotazione automatica è mostrata in Figura 71.

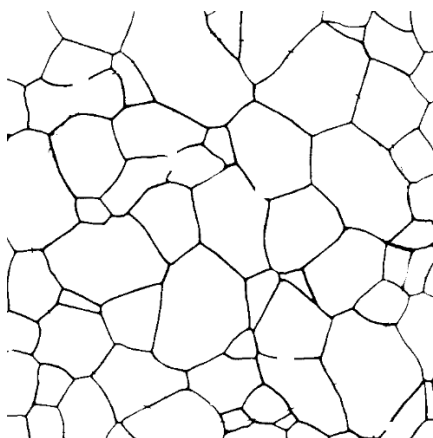


Figura 70: Esempio di immagine di training prodotta dallo script a partire da un plate.

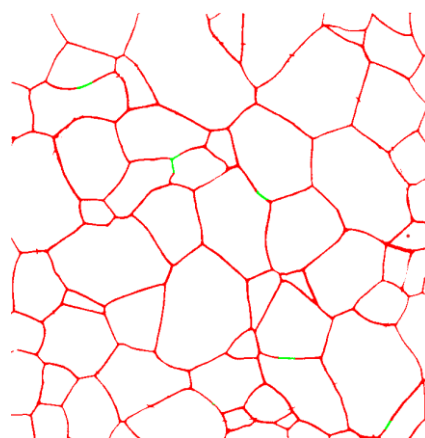


Figura 71: Annotazione automatica dell'immagine di training in Figura 69.

La successiva fase della sperimentazione che verrà portata avanti da Cogne Acciai Speciali sarà volta ad aggiungere al modello sviluppato con i plates, ritenuto capace sia di riconoscere i bordi di grano presenti, sia di “dedurre” le parti di bordo di grano mancanti, le immagini metallografiche di acciai martensitici annotate manualmente dagli operatori del Laboratorio Metallografico. In questo modo si mira a ottenere un’individuazione dei bordi di grano sufficientemente attendibile da poter essere utilizzata industrialmente per il calcolo della dimensione grano tramite metodo delle intercette.



# CONCLUSIONI

Il presente lavoro di Tesi di Laurea è stato sviluppato nel corso di un tirocinio della durata di sei mesi presso il Laboratorio Metallografico e di Failure Analysis di Cogne Acciai Speciali S.p.A. (AO).

L'obiettivo primario dello studio ha riguardato la valutazione dell'incertezza di misurazione della prova metallografica di misura della dimensione media del grano secondo il metodo delle intercette proposto dalla norma tecnica ASTM E112. Tale prova di routine è stata inserita nel contesto dell'accreditamento del laboratorio alla normativa ISO/IEC 17025, che presenta stringenti requisiti in termini di esecuzione delle misurazioni e di trattamento dei dati. La misurazione viene svolta attraverso il software interno Grainlinear, che è stato validato con successo secondo le linee guida dettate dalla normativa ed è stato quindi inserito nel corredo di strumenti e metodi coinvolti nell'accreditamento.

In seguito a una ricerca bibliografica incentrata sulla trattazione statistica dell'incertezza di misura e allo studio degli apparati coinvolti nella procedura di misurazione sono state individuate le principali fonti di errore che provocano la fluttuazione dei risultati di misurazione attorno al loro valore medio. Applicando il metodo GUM proposto dalla ISO, le fonti di errore sono state quantificate come contributi di incertezza standard e la loro combinazione mediante tabella di bilancio dell'incertezza ha permesso il calcolo dell'incertezza composta e di quella estesa con intervallo di confidenza al 95%.

La procedura volta al calcolo dell'incertezza di misura descritta in questa Tesi è stata inserita all'interno dell'insieme delle Procedure Operative sottoposte ad accreditamento alla norma ISO/IEC 17025. Tale traguardo, di fondamentale importanza per il laboratorio e per l'intero Dipartimento di Qualità, è stato raggiunto con successo nel mese di ottobre 2024.

Nel corso di questa Tesi è stata condotta una attività di Ricerca e Sviluppo volta al riconoscimento dei bordi di grano in immagini metallografiche di acciai 17-4 PH e 15-5 PH mediante l'uso dell'Intelligenza Artificiale (AI). Tale attività è inserita nel contesto della normativa ISO/IEC 17025 ed in particolare della misura delle dimensioni dei grani con il metodo delle intercette secondo ASTM E112.

Attraverso il software AI-Go, fornito dall'azienda Oròbix, sono stati progettati e appropriatamente allenati dei modelli di segmentazione con l'obiettivo di riconoscere il bordo di grano ove questo è visibile in seguito all'attacco metallografico e di 'dedurre' i bordi dove l'attacco non risulta completo.

I primi modelli, progettati con una classe di annotazione e allenati su un test set comprendente immagini di acciaio austenitico, di 17-4 PH e di 15-5 PH hanno prodotto risultati soddisfacenti per quanto riguarda il riconoscimento del bordo di grano visibile.

Tali modelli risultano tuttavia carenti in merito al completamento dei bordi di grano incompleti.

È stata infine realizzata una seconda fase di modellizzazione e allenamento. I modelli qui realizzati sono costituiti da due classi di segmentazione: rossa e verde. La prima è stata allenata in modo da riconoscere il bordo di grano presente, la seconda mira a 'chiudere' i grani ove il bordo non è nettamente distinguibile dallo sfondo.

I modelli a classe doppia sono stati allenati su immagini binarizzate ricavate dalle scansioni dei plates forniti dalla norma ASTM E112. Queste immagini sono state modificate in modo da rimuovere selettivamente dei bordi di grano e dei punti tripli, su cui è stata allenata la classe verde. Il test di tale modello su immagini simili a quelle di allenamento ha prodotto risultati ampiamente soddisfacenti. Si è pertanto deciso di ampliare esponenzialmente le dimensioni del test set realizzando tramite script una serie di immagini di plates modificate apponendo delle aree rettangolari bianche, quindi prive di informazioni. In questo modo si mira a ottenere un'individuazione dei bordi di grano sufficientemente attendibile da poter essere utilizzata industrialmente per il calcolo della dimensione grano tramite metodo delle intercette.

# ALLEGATO 1

Segue il listato della funzione GrainDistrib del programma GrainLinear. La funzione riceve come input una serie di misure in micrometri prodotte dall'intersezione delle test lines con i bordi di grano e produce come output il grafico provvisto di istogrammi e di valori quali la lunghezza media e la sua conversione in grado secondo ASTM E112.

```
def GrainDistrib(ls):
    #ls is a list with the measurements in microns

    import matplotlib.pyplot as plt
    import numpy as np
    from scipy.stats import lognorm
    from scipy.integrate import trapezoid

    #convert length in microns to ASTM E112 grade
    def l2G(l):
        return (-6.643856*np.log10(l))-3.288

    #convert ASTM E112 grade to length in microns
    def G2l(G):
        return 10**((G + 3.288) / -6.643856)

    #refine lengths
    ls=[e if l2G(e)<12 else G2l(12) for e in ls] #grains smaller than 12 became 12
    #lengths in grades, just in case
    ls_grd=[G2l(e)*1000 for e in ls] #lengths in grade. *1000 because formula is in mm

    #create bins for grain grade: 0 - 0.5 - 1.5 - 2.5 - 3.5 - ...
    b_grd=list(range(0,14)) #list of grain grades
    b_grd=[e-0.5 for e in b_grd] #list of bins according to grain grades
    b_grd[0]=0 #start with 0 and not -0.5. Now 0 ... 12.5

    #create bins for grain size in micron, corresponding to grain bins; they are also thick postions
    b_mic=[G2l(e)*1000 for e in b_grd] #*1000 because formula is in mm
    b_mic=sorted(b_mic) #must be crescent
    #b_mic_widths=[b_mic[i+1]-b_mic[i] for i in range(len(b_mic)-1)]
    b_mic_widths=np.diff(b_mic)

    #Labels and thicks
    b_mic_lbl=[(round(e)) for e in b_mic] #ordered list of grain size label in microns
    b_grd_lbl=list(range(12,-1,-1)) #ordered list of grain label
    t_grd=[(b_mic[i]+b_mic[i+1])/2 for i in range(len(b_mic[:-1]))] #tick position for grade, in the middle of bins

    #Calculate effective range as left edge of bin where smaller grain is, and righ edge of bin where max grain is
    b_mic_min=b_mic[np.digitize(min(ls),b_mic)-1]
    b_mic_min=0 #aestetically better
    if l2G(max(ls))<0:
        b_mic_max=max(ls)*1.02
    else:
```

```

b_mic_max=b_mic[np.digitize(max(ls),b_mic)]*1.02 #*1.02 just for aesthetic

#Create equal bins
eb_num=20 #number of equal bins
eb_edges = np.linspace(b_mic_min, b_mic_max, eb_num+1) #array of edges of the bins
eb_widths = np.diff(eb_edges) #array with width of the bins
#if bins too small, that is less than 4 microns
if eb_widths[0]<4:
    eb_widths=np.array([4]*len(eb_widths))
    eb_num=int((b_mic_max+b_mic_min)/4)+1
    eb_edges = np.linspace(min(ls), max(ls), eb_num+1)

#LogNorm fit
par = lognorm.fit(ls,floc=0) #loc parameter fixed to 0 because data are positive by definition
#LogNorm graph
x = np.linspace(b_mic_min, b_mic_max, 1000)
fit = lognorm.pdf(x, *par)
#Calculate the integral of the curve with trapezoid method
integral = trapezoid(fit, x)
#Normalize to 1
fit = fit / integral

#graph
fig, ax1 = plt.subplots()
ax1.set_title('Grain size distribution according to ASTM E112', fontsize=18)

#Plot hist. density=True normalize over total counts and bin width
counts, _, _=ax1.hist(ls, density=True, edgecolor='black', bins=eb_num,label='Distribution (equal bins)',
alpha=0.5)
print (counts)
ax1.hist(ls, density=True, edgecolor='black', bins=b_mic, label='Distribution (grain size bins)', alpha=0.7)
#plot fit curve
ax1.plot(x, fit, '--', color='gray',label='LogNorm fit')

#axes
ax2 = plt.twinx()

ax1.set_xlabel('Size / G')
ax1.set_xticks(t_grd)
ax1.set_xticklabels(b_grd_lbl)
ax1.set_xlim(b_mic_min,b_mic_max)
ax1.set_ylim(0,max(fit)*1.05) #in theory max could be of hist...

ax2.set_xlabel('Size / $\mu$m')
ax2.set_xticks(b_mic)
ax2.set_xticklabels(b_mic_lbl)
ax2.set_xlim(b_mic_min,b_mic_max)
ax2.set_ylim(0,max(fit)*1.05)

ax1.set_ylabel('Frequency density (total = '+str(len(ls))+')')

#stats
mean_mic=np.mean(ls)
mean_grd=l2G(mean_mic/1000)
x5= lognorm.ppf(0.05, *par) #%,shape, loc, scale
G5=round(l2G(x5/1000),1)
x95= lognorm.ppf(0.95, *par)

```

```

G95=round(12G(x95/1000),1)
l5='5% ('+str(round(x5))+ ' $\mu$m, '+str(G5)+' G)'
l95='95% ('+str(round(x95))+ ' $\mu$m, '+str(G95)+' G)'
lmean='Mean ('+str(round(mean_mic))+ ' $\mu$m, '+str(round(mean_grd,1))+ ' G)'

ax1.axvline(x=mean_mic, color='lightgreen', linestyle='--', label=lmean)
ax1.axvline(x=x5, color='red', linestyle='-', label=l5)
ax1.axvline(x=x95, color='red', linestyle='--', label=l95)

'''
text='Average grain size:\n '+str(round(mean_mic,1))+ ' microns\n '+str(round(mean_grd,1))+ ' ASTM E112
grade'
ax1.text(0.85, 0.8, text,
        horizontalalignment='left',
        verticalalignment='bottom',
        fontsize=12,
        color='black',
        bbox=dict(facecolor='white', alpha=0.5, edgecolor='black'),
        transform=ax1.transAxes)
'''

ax1.legend(loc='upper right', fontsize=16)

plt.show()

return mean_mic, mean_grd,x5,x95

```

# RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1 UNI EN ISO 9001:2015 Quality management systems - Requirements

2 José Barradas, Paulo Sampaio; Which is the best option for a laboratory of metrology? The Portuguese experience, *International Journal of Quality & Reliability Management* Vol. 34 No. 3, 2017 pp. 406-417

3 UNI EN ISO IEC 17025\_2018 Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura

4 Hesham Tawfik, M. Abdel-Fatah; ISO/IEC 17025 Accreditation: Between the Desired Gains and the Reality, *Qual Assur J* 2010; 13, 21–27

5 JCGM 200:2012 International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM) 3rd edition]

6 Young, Hugh D; Freedman, Roger A. (2012). *University Physics* (13 ed.). Pearson Education Inc. ISBN 978-0-321-69686-1

7 JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)

8 Barbato, G; Germak, A; Genta, G – Misurare per decidere: misura e statistica di base, Società Editrice Esculapio, Bologna, 2013

9 Leito, I - Estimation of measurement uncertainty in chemical analysis: lecture notes, University of Tartu, 2015

10 Svelto, C – Incertezza di misura, slides del corso, Politecnico di Milano

11 Teorema del limite centrale - definizione ed esempi (meetheskilled.com), 30/10/2024

12 <https://andreaminini.org/statistica/distribuzione-normale>, 30/10/2024

13 <https://meetheskilled.com/distribuzione-t-di-student/>, 30/10/2024

14 Taboga, Marco (2021). "Log-normal distribution", *Lectures on probability theory and mathematical statistics*. Kindle Direct Publishing. Online appendix. <https://www.statlect.com/probability-distributions/log-normal-distribution>. 30/10/2024

15 Robert E. Stanford, Burton R. Patterson - Controlled particle size distributions using Linear Programming, *Powder Technology* 176 (2007) 114–122

16 Jun-ichi WAKITA, Hiroto KUNINAKA, Tohey MATSUYAMA, and Mitsugu MATSUSHITA - Size Distribution of Bacterial Cells in Homogeneously Spreading Disk-like Colonies by *Bacillus subtilis*, *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 79, No. 9, September 2010, 094002

17 Elio Desimoni – Incertezza di misurazione: la chiave di volta per la corretta interpretazione dei risultati sperimentali, slides delle lezioni, Università di Milano, 04/03/2011

- 18 Gaia Piccini - Validazione dei metodi di prova e stima dell'incertezza di misura, slides delle lezioni, ARPA Umbria, Teramo 3-4,10-11/12/2008
- 19 M. Galetto, G. Genta, G. Maculotti – L10 THE COMBINED UNCERTAINTY, Experimental Statistics and Mechanical Measurement, Politecnico di Torino
- 20 William D. Callister Jr., David G. Rethwisch - Callister's Materials Science and Engineering, 10<sup>th</sup> edition, 2019
- 21 J.W. Morris, Jr. - The Influence of Grain Size on the Mechanical Properties of Steel, Lawrence Berkeley National Laboratory, 2001-05-01
- 22 Niels Hansen - Hall–Petch relation and boundary strengthening, Scripta Materialia 51 (2004) 801–806
- 23 Quin et. Al - Effects of grain size on tensile property and fracture morphology of 316L stainless steel, Materials Letters 254 (2019) 116–119
- 24 Hamed MIRZADEH, Abbas NAJAFIZADEH - Hot Deformation and Dynamic Recrystallization of 17-4 PH Stainless Steel, ISIJ International, Vol. 53 (2013), No. 4, pp. 680–689
- 25 K.D. Ralston and N. Birbilis- Effect of Grain Size on Corrosion: A Review, CORROSION—Vol. 66, No. 7, 2010
- 26 ASTM E112-13 'Standard Test Methods for Determining Average Grain Size', reapproved 2021
- 27 B. Meyer, G. Horn-Samodelkin, F. Pietschmann - Determining the Uncertainty in Measuring Length in Light and Scanning-Electron Microscopy, Pract. Metallogr. 49 (2012) 4
- 28 J. W. Martin – Precipitation Hardening, Second Edition, Butterworth-Heinemann, 1998
- 29 T. Gladman – Precipitation hardening in Metals, Materials Science and Technology Vol. 15, jan. 1999
- 30 M. F. McGuire – Stainless Steel for Design Engineers; ASM Int., Materials Park Ohio 01/01/2008
- 31 S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi, T. Maki - The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys; Acta Materialia Volume 51, Issue 6, 2 April 2003, Pages 1789-1799
- 32 [https://www.sidex.it/schede\\_tecniche/acciaio-17-4ph/](https://www.sidex.it/schede_tecniche/acciaio-17-4ph/), 30/10/2024
- 33 <https://www.ssa-corp.com/en/15-5-ph-AMS-5659.php>, 30/10/2024
- 34 C. J. Slunder, A. F. Honeie, A. M. Hall – Thermal and mechanical treatment for precipitation-hardenable stainless steels and their effect on mechanical properties; NASA Technical Memorandum, feb 20 1967
- 35 U. K. Viswanatan - Effects of Aging on the Microstructure of 17-4 PH Stainless Steel, Materials Science and Engineering, A 104 (1988) 181 – 189
- 36 L. Couturier et al. - Evolution of the microstructure of a 15-5PH martensitic stainless steel during precipitation hardening heat treatment, Materials & Design, 2016, 107, pp.416-425.

37 B. Martínez-Aparicio et al. - Localized corrosion of 15–5 PH and 17–4 PH stainless steel in NaCl solution; Journal of Solid-State Electrochemistry (2023) 27:2993–3001

38 C. Fahir Arisoy, G. Basman, M. Kelami Sesen - Failure of a 17-4 PH stainless steel sailboat propeller shaft; Engineering Failure Analysis 10 (2003) 711–717

39 D. Ugues – Impianti metallurgici, dispensa del corso, revisione 13 ottobre 2017

40 Kehl, G. L. - Metallographic Laboratory Practice, Third Edition, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1949

41 Microstructural analysis of metallic materials - 2021 - Wiley Analytical Science