

Applicazione delle reti neurali artificiali nella caratterizzazione della resistenza alla corrosione intergranulare di un acciaio inossidabile austenitico AISI 304L: influenza della temperatura di sensibilizzazione

D. Iacoviello, F. Iacoviello

In questo lavoro è stata analizzata la possibilità di simulare l'evoluzione della resistenza alla corrosione intergranulare di un acciaio inossidabile austenitico AISI 304L mediante l'impiego delle reti neurali artificiali basate sull'algoritmo Multi-Layer Perceptron (MLP). Sono state considerate undici differenti temperature di sensibilizzazione comprese fra 350°C ed 800°C, per una durata del singolo trattamento termico pari a 50 ore. La resistenza alla corrosione intergranulare è stata investigata sperimentalmente mediante l'impiego di prove di reattivazione potenziocinetica (test EPR) eseguite utilizzando una soluzione acquosa 0,5 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN, effettuate eseguendo un doppio ciclo (a/r) di analisi e facendo variare il potenziale applicato fra -500 e +200 mV/SCE. I risultati hanno mostrato la notevole capacità di predizione delle reti neurali basate sull'algoritmo di Levenberg-Marquardt, sia per le curve di attivazione e di riattivazione, permettendo di identificare la temperatura di rinvenimento per la quale il processo di sensibilizzazione diviene più evidente.

Parole chiave: acciaio inossidabile, corrosione, trattamenti termici

INTRODUZIONE

L'esposizione di acciai inossidabili austenitici ad elevate temperature per lunghi periodi di tempo, a seguito di incauti trattamenti termici oppure di operazioni di saldatura, può avere come conseguenza la formazione di differenti precipitati che viene usualmente descritta mediante l'impiego di diagrammi Temperatura-Tempo-Trasformazione (TTT). Fra i vari precipitati che possono formarsi, i carburi del tipo M₂₃C₆ possono precipitare in tempi relativamente brevi, oppure per modalità di raffreddamento piuttosto veloci, almeno se comparati a quelli caratteristici degli altri precipitati (fasi di Laves, χ , σ). Se le condizioni di temperatura e di durata di permanenza ad elevata temperatura sono tali da permettere la precipitazione dei carburi di Cr, ma non la diffusione del Cr verso le zone prossime al carburo, depauperate in Cr, ne consegue la formazione intorno al carburo di un "guscio" di austenite impoverita di Cr. Dato che la precipitazione dei carburi di Cr ha preferenzialmente luogo in corrispondenza dei bordi grano austenitici, è possibile che si formi lungo i bordi grano una zona continua impoverita in Cr. In numerosi ambienti, anche non particolarmente aggressivi, tale zona risulta suscettibile ad un attacco di tipo localizzato, che può appunto procedere in profondità lungo i bordi grano (corrosione "intergranulare"). Tale forma di attacco

può essere particolarmente insidiosa in quanto, a fronte di una trascurabile perdita in massa del manufatto metallico, si assiste ad una penetrazione in profondità dell'attacco, con la possibilità di innescare delle cricche intergranulari che possono avanzare rapidamente con effetti catastrofici. Numerose sono le metodologie sperimentali disponibili per la caratterizzazione della resistenza alla corrosione intergranulare di un acciaio inossidabile, sia di tipo chimico che elettrochimico. Fra le prove di tipo chimico è possibile ricordare il test di Strass (ASTM A708-86), il primo utilizzato per rilevare la sensibilizzazione negli acciai inossidabili austenitici e basato sull'impiego di una soluzione bollente di H₂SO₄ e di CuSO₄ rispettivamente con una percentuale pari al 16 ed al 6%, il test di Streicher (ASTM A262-86), accelerato rispetto al precedente grazie alla più elevata concentrazione di H₂SO₄ (50%) ed all'impiego come ossidante dello ione Fe⁺³ invece del Cu⁺², il test di Huey (ASTM A262-86), basato sull'impiego di una soluzione bollente di H₂NO₃, che, nonostante alcuni svantaggi fondamentalmente legati alla eccessiva severità, è stato per lungo tempo uno dei più utilizzati [2]. Le prove di tipo elettrochimico sono basate sulla netta differenza che si ha fra il comportamento elettrochimico del cuore del grano e quello del bordo grano sensibilizzato. Questi test sono rapidi, non distruttivi, e permettono di ottenere risultati quantitativi, ma sono ancora solo parzialmente standardizzati oppure non standardizzati. Nel primo gruppo si trova il test di Reattivazione Potenzicinetica (prova EPR, ASTM G 108-92 [3]), basato sul lavoro prodotto da Cihal [4, 5], spesso utilizzato per analizzare il grado di sensibilizzazione degli acciai inossidabili austenitici. Questa tipologia di prova analizza l'evoluzione della densità di corrente in funzione dell'evoluzione del potenziale applicato.

D. Iacoviello

Università di Roma "La Sapienza", Dip. di Informatica e Sistemistica, Roma

F. Iacoviello

Università di Cassino, Di.M.S.A.T., Cassino (FR)

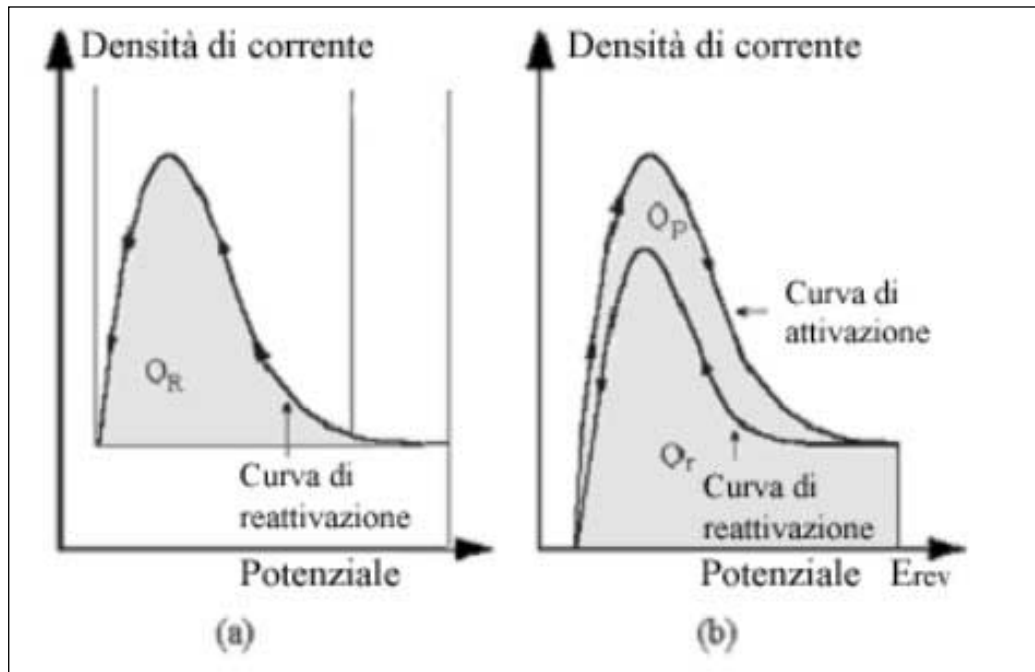


Fig. 1 – Schematizzazione delle modalità di esecuzione delle prove EP a “ciclo singolo” (SL-EPR, a) oppure a “doppio ciclo” (DL-EPR, b).

Fig. 1 – Schematic polarization curves in single loop (a) and double loop (b) potentiodynamic reactivation.

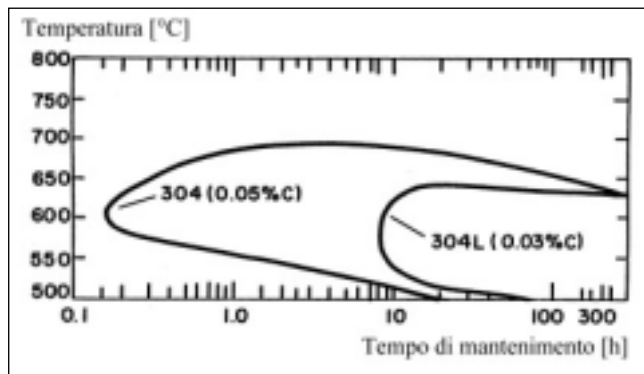


Fig. 2 – Diagramma Temperatura Tempo-Trasformazione (TTT) per gli acciai inossidabili AISI 304 e 304L [7].

Fig. 2 – Austenitic stainless steel AISI 304 TTT (Time-Temperature-Transformation) curves for two different carbon content [7]. The lower the carbon content, the higher the $M_{23}C_6$ carbides incubation time.

Esistono diverse modalità di esecuzione del test EPR. Fra queste, si possono considerare le procedure “a ciclo singolo” (SL-EPR) oppure “a doppio ciclo” (DL-EPR). Nella prova SL-EPR, dopo una prima fase in cui il potenziale della lega investigata viene portato in corrispondenza di valori di sicura passivazione, si diminuisce il potenziale con un rateo costante (solitamente circa 1 mV/s), fino a percorrere l'intera curva di attivazione (figura 1a). Nel caso della prova DL-EPR, la lega investigata viene polarizzata anodicamente, partendo da un potenziale inferiore ai valori corrispondenti alla zona di attivazione, fino ad una zona di sicura passivazione, ovvero fino ad un valore denominato E_{rev} . Il potenziale viene poi fatto diminuire fino a tornare al valore di partenza (figura 1b).

Nella prima fase (detta “di attivazione” oppure “anodica”) si permette la formazione sulla superficie di uno strato passivato. Tale strato sarà caratterizzato da una resistenza alla corrosione differente in funzione della concentrazione di Cr del substrato metallico. Durante la seconda fase (detta “fase di reattivazione”), nel caso di un acciaio sensibilizzato, la curva tensione-densità di corrente mostrerà un secondo massimo, più o meno elevato in funzione dell'evoluzione del fenomeno della sensibilizzazione. Durante questa fase si otte-

ne una rottura preferenziale dello strato ossidato in corrispondenza delle zone impoverite di Cr. Il rapporto dell'area sottesa dalla curva di reattivazione e dalla curva di attivazione (denominato Q_r/Q_a) permette di valutare il grado di sensibilizzazione dell'acciaio. Invece, nel caso in cui l'acciaio non abbia subito alcun fenomeno di precipitazione localizzata di carburi di Cr e non si sia sensibilizzato, la curva ottenuta durante la seconda fase mostra un andamento caratterizzato da valori molto bassi di densità di corrente, prossimi o addirittura identici ai valori ottenuti nella zona di passivazione.

Il vantaggio dell'impiego della procedura DL-EPR rispetto alla procedura SL-EPR è legato alla minore dipendenza dell'andamento delle curve dal grado di finitura superficiale del campione di analisi [6], sebbene prove più recenti abbiano evidenziato comunque la necessità anche per il DL-EPR di un buon livello di preparazione del campione, in modo da diminuire il più possibile la dispersione dei risultati.

La suscettibilità alla corrosione intergranulare di un acciaio inossidabile austenitico dipende dalla sua composizione chimica, dalla sua microstruttura (e quindi dal trattamento termico) e dalle condizioni elettrochimiche [7]: risulta piuttosto complesso caratterizzare l'intero fenomeno tenendo conto di tutte le variabili. Considerando l'evoluzione della microstruttura, trascurando le modalità di raffreddamento, è necessario caratterizzare l'influenza del tempo e della temperatura alle quali l'acciaio viene fatto permanere durante la sua elaborazione (ad esempio, errate condizioni di laminazione), oppure durante la sua posa in opera (ad esempio, errate modalità di saldatura). Nel caso dell'AISI 304L, l'evoluzione del diagramma TTT mostra un intervallo critico per la formazione dei carburi di Cr centrato intorno alla temperatura di 600°C (figura 2).

Una modalità alternativa per la modellizzazione della resistenza alla corrosione intergranulare può essere basata sull'impiego delle reti neurali artificiali (RNA). Introdotta per la prima volta nel 1943, ad opera del neurofisiologo Warren McCulloch e del matematico Walter Pitts, allo scopo di riprodurre i processi di generalizzazione e di addestramento tipici del cervello umano, data la capacità di calcolo disponibile a quel tempo, non hanno visto un immediato sviluppo; tuttavia l'interesse non è scemato negli anni, coinvolgendo non solo esperti di neuroscienze, ma anche psicologi ed ingegneri. In particolar modo verso la fine degli anni '70

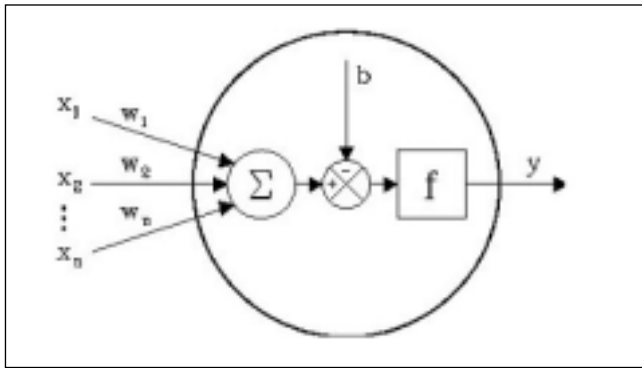


Fig. 3 – Rappresentazione schematica di un neurone.

Fig. 3 – Neuron functioning schematic representation.

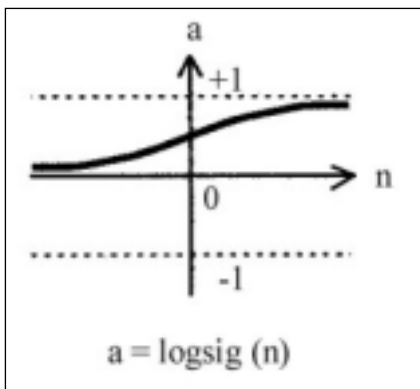


Fig. 4 – Funzione sigmoide.

Fig. 4 – Sigmoidal function.

è emerso un rinnovato interesse verso le reti neurali ed oggi molteplici sono i campi applicativi, quali il controllo dei sistemi, il controllo dei processi industriali, problemi di previsione, di validazione dei dati, di analisi delle immagini, di classificazione, di telecomunicazioni e di tipo medico, per citare solo alcuni esempi [8-19]. I vantaggi nell'uso delle reti neurali risiedono nell'abilità di risolvere facilmente problemi complessi con tempi di elaborazione molto rapidi, nell'abilità di generalizzare i risultati ottenuti da situazioni impreviste, nella capacità di eseguire la classificazione degli elementi appartenenti ad un insieme dato.

Le reti neurali artificiali si ispirano all'idea di poter riprodurre alcune delle funzioni e capacità del cervello umano; in particolare prevedono un certo numero di neuroni sensori, o neuroni di input, che costituiscono l'ingresso della rete, una serie di neuroni motori, o neuroni di output, che costituiscono l'uscita della rete, e un certo numero di neuroni intermedi o neuroni nascosti, che connettono l'ingresso e l'uscita della rete. Ogni neurone riceve vari segnali in ingresso ed emette un unico segnale in uscita, che si propaga attraverso i collegamenti sinaptici ai neuroni posti a valle. In ogni intervallo di tempo il neurone somma tutti i segnali ricevuti all'ingresso e, se questa quantità supera una soglia prestabilita, esso si attiva e invia un segnale di output, altrimenti rimane in uno stato quiescente. La struttura di un neurone è riportata in figura 3.

Il vettore $x=(x_1, x_2, \dots, x_n)$ a n componenti rappresenta il vettore degli ingressi; ad ognuno di questi ingressi viene associato un peso sinaptico; i diversi pesi associati ai diversi ingressi costituiscono la matrice dei pesi W. L'ingresso pesato del neurone viene confrontato con una soglia caratteristica b, detta bias: per omogeneità, essa può essere considerata come un ulteriore ingresso di ampiezza costante e pari a 1, il cui peso è pari proprio a b. Il risultato del confronto tra la somma pesata con il bias deve essere elaborato mediante la funzione di attivazione f o, con linguaggio controllistico, funzione di trasferimento del neurone. Per assicurare un'uscita

limitata in ampiezza del neurone, inizialmente fu scelta come funzione di trasferimento la funzione a gradino; tuttavia, il desiderio di avere una funzione di trasferimento dotata di derivata prima continua ha portato alla scelta della funzione sigmoide (figura 4), la cui espressione analitica è:

$$f(t) = \frac{1}{1 + \exp(-t)}$$

Una rete neurale artificiale è costituita da più strati neurali, ognuno dei quali contiene più neuroni; in generale, ad ogni neurone può essere associata una diversa funzione di attivazione, anche se solitamente si sceglie la stessa funzione di attivazione per tutti i neuroni dello stesso strato. Normalmente ogni rete neurale è costituita da almeno tre strati neurali: uno strato di ingresso o input layer; uno strato intermedio o hidden layer e uno strato di uscita o output layer.

Un caso interessante è quello in cui i legami fra gli strati sono di tipo feed-forward, cioè l'uscita di ogni neurone è collegata solo ai neuroni dello strato successivo, mentre vengono a mancare connessioni di tipo feed-back, cioè quelle che coinvolgono un neurone e quelli dello strato precedente o anche le connessioni laterali fra un neurone e un altro dello stesso strato. Questo tipo di reti si chiama rete Multi Layer Perceptron (MLP); nella figura 5 è riportato un semplice esempio di rete MLP.

La predisposizione di una rete neurale può essere schematizzata in tre fasi successive:

- fase di progetto: consiste nel fissare il numero di strati e il numero di neuroni costituenti ogni singolo strato;
- fase di addestramento o di apprendimento: durante questa fase la rete modifica in modo opportuno i diversi pesi sinaptici tra i vari strati, per minimizzare la differenza fra le uscite effettive e quelle desiderate;
- fase di produzione: alla fine della fase di addestramento la rete dovrà essere in grado di produrre uscite significative anche in presenza di ingressi diversi da quelli già analizzati nella fase di addestramento; questa proprietà è nota con il nome di proprietà di generalizzazione.

Sostanzialmente esistono due tipi di apprendimento:

- apprendimento supervisionato: si basa sulla disponibilità di una collezione di coppie ingresso-uscita suddivise in due insiemi, un training set e un test set (o validation set); il primo è utilizzato nella fase di apprendimento, il secondo è utilizzato per verificare, al termine dell'addestramento, che la rete riesca a produrre un'uscita significativa anche per ingressi simili a quelli del training set, ma ad essa non noti (capacità di generalizzazione). Durante questo tipo di apprendimento la rete in corrispondenza ad ogni ingresso produce un'uscita effettiva diversa da quella desiderata; l'addestramento si ritiene concluso quando la dif-

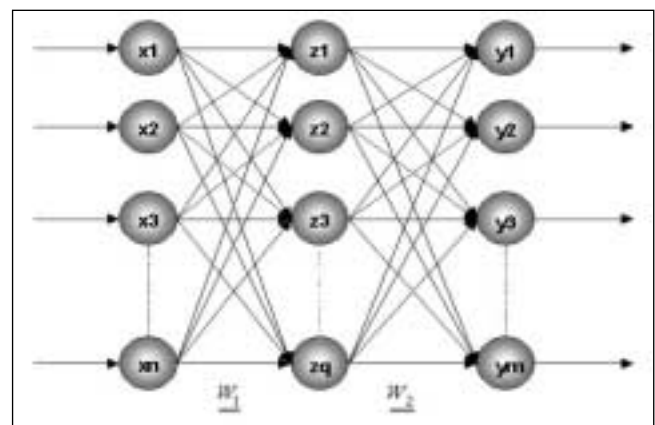


Fig. 5 – Esempio di una rete Multi-Layer-Perceptron (MLP).

Fig. 5 – Example of a Multi-Layer-Perceptron (MLP) network.

ferenza fra l'uscita desiderata e quella effettiva è minore di una soglia prefissata.

- apprendimento non supervisionato: in questo caso il sistema processa i dati che gli vengono presentati, estrae alcune delle loro proprietà e tenta di riflettere queste proprietà sulle sue uscite. Questo tipo di apprendimento non fa riferimento ad una casistica preconstituita di esempi; la rete è strutturata in modo tale che stimoli simili attivino neuroni simili e stimoli lontani attivino neuroni lontani; questa tecnica è utilizzata nei casi in cui si vuole sia la rete a determinare affinità e differenze fra input e output, ad esempio nel riconoscimento vocale, nell'elaborazione di immagini, nella classificazione dei caratteri. Questo tipo di apprendimento è di tipo competitivo, dal momento che per ogni ingresso vengono attivati più neuroni, ma solo uno prevale sulle altri ed esso avrà un peso sinaptico maggiore.

Diversi sono gli algoritmi di addestramento delle reti neurali [20]; ciò che fondamentale caratterizza e distingue tali algoritmi è il modo con cui vengono aggiornati i pesi. In un precedente lavoro [21] sono stati ricordati alcuni degli algoritmi principali ed è stato effettuato uno studio comparativo per valutare l'efficacia delle loro prestazioni, analizzando l'influenza della durata di rinvenimento a 600°C fino a 1000 ore sull'andamento delle curve ottenute mediante la prova DL-EPR. Uno degli algoritmi più noti è l'algoritmo di Back Propagation che si basa sulle regole del gradiente discendente. Indicato con E l'errore quadratico medio tra l'uscita prodotta dalla rete e quella desiderata e con w_{jk} il generico elemento della matrice dei pesi W, la regola del gradiente discendente può essere espressa nel modo seguente:

$$\Delta w_{jk} = -\eta \frac{\partial E}{\partial w_{jk}}$$

dove η è il learning rate, ovvero un coefficiente (in generale con valore tra 0.1 e 0.9) che "regola" la velocità con cui vogliamo che l'algoritmo adottato apprenda. L'algoritmo agisce nel modo seguente; se l'errore cresce con l'aumentare dei pesi sinaptici, ovvero $\partial E / \partial w_{jk} > 0$, l'algoritmo prevede una diminuzione dei pesi e quindi $\Delta w_{jk} < 0$; il contrario avviene se l'errore diminuisce con l'aumentare del valore dei pesi sinaptici. Questo algoritmo presenta alcuni limiti, fra i quali una convergenza piuttosto lenta e il rischio di capitare in minimi locali. Per ovviare a questi inconvenienti sono state proposte alcune varianti. Fra queste ricordiamo la variante che prevede l'aggiunta di un termine di memoria dell'aggiornamento passato (termine di momentum), o ancora la presenza di un coefficiente learning rate variabile con il tempo. L'algoritmo di Newton prevede una convergenza più rapida dell'algoritmo di Back Propagation; i pesi vengono aggiornati secondo la legge:

$$W(t+1) = W(t) - H^{-1}(t)g(t)$$

dove W è la matrice dei pesi, H è la matrice Hessiana dell'errore e g è il gradiente dell'errore. Questo algoritmo richiede una capacità computazionale non indifferente, in quanto, in fase di addestramento, è necessario calcolare ad ogni passo la matrice Hessiana (cioè la matrice delle derivate seconde dell'errore rispetto ai pesi). In alternativa, c'è una classe di algoritmi noti con il nome di Quasi-Newton Algorithms che si basano sull'algoritmo di Newton, ma non richiedono il calcolo della matrice Hessiana. Ne è un esempio l'algoritmo di Levenberg-Marquardt. Esso prevede l'approssimazione della matrice Hessiana e del gradiente dell'errore nel modo seguente:

$$H = J^T J, \quad g = J^T e$$

dove J è la matrice Jacobiana i cui elementi sono le derivate prime dell'errore rispetto ai pesi ed e è il vettore degli erro-

ri. Con tali approssimazioni la legge di aggiornamento della matrice dei pesi diventa:

$$W(t+1) = W(t) - [J^T J]^{-1} J^T e$$

Proprio quest'ultimo algoritmo è stato identificato [21] come quello che, per la tipologia di curve ottenute dalla sperimentazione mediante la metodologia DL-EPR, offre le migliori prestazioni riguardanti la sua capacità di generalizzazione. Tali elevate prestazioni sono evidenti in particolare modo analizzando l'evoluzione del rapporto dell'area sottesa dalla curva di reattivazione e dalla curva di attivazione (Q_r/Q_a) in funzione della durata del rinvenimento a 600°C. Si osserva infatti che i valori ottenuti, indifferentemente dalla loro appartenenza agli insiemi di addestramento, validazione oppure simulazione, sono decisamente prossimi a quelli ottenuti sperimentalmente (figura 6).

Nel presente lavoro è stata analizzata l'influenza della temperatura di rinvenimento sul processo di sensibilizzazione di un acciaio inossidabile AISI 304L, considerando undici temperature di rinvenimento da 350 a 800°C, per la medesima durata di rinvenimento (50 ore) ed è stata considerata la possibilità di utilizzare le reti neurali artificiali per simulare l'intero processo. Come algoritmo di addestramento della rete è stato utilizzato quello detto di Levenberg-Marquardt, già ottimizzato per quanto riguarda la durata di rinvenimento a 600°C.

MATERIALE, PROCEDURA SPERIMENTALE E NUMERICA

È stato considerato un acciaio inossidabile austenitico AISI 304L, caratterizzato dalla composizione chimica esposta in tabella 1.

L'acciaio è stato investigato sia dopo solubilizzazione che

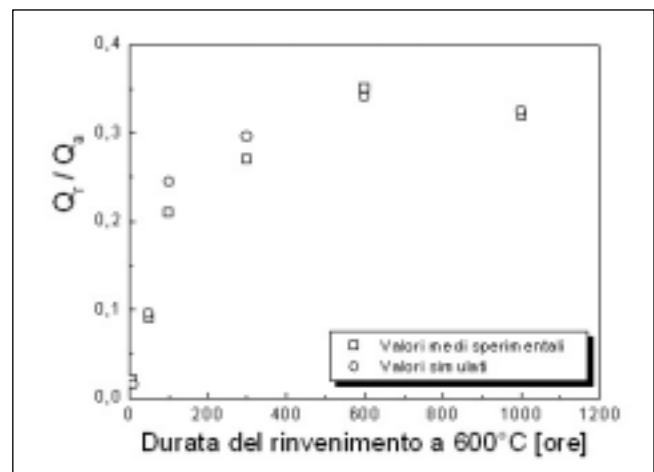


Fig. 6 – Evoluzione del rapporto Q_r/Q_a per differenti durate di rinvenimento a 600°C: valori sperimentali e valori ottenuti mediante l'impiego delle reti neurali artificiali [21].

Fig. 6 – Q_r/Q_a ratio (Area under reactivation peak/Area under activation peak) evolution with the 600°C tempering duration [21].

C	Cr	Ni	Mn	Si	S	P
0,03	18	10	2,0	1,0	0,03	0,04

Tabella 1 – Composizione chimica dell'acciaio inossidabile AISI 304L (% in peso; il resto è Fe).

Table 1 – AISI 304L chemical composition (%wt; Fe is bal.)

dopo un trattamento di rinvenimento effettuato per 50 ore alle temperature di: 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 675, 700, 750, 800°C.

Dopo ciascun trattamento termico, i campioni sono stati inglobati a caldo mediante resina epossidica e preparati metallograficamente fino all'impiego di polvere diamantata (1 µm). Dopodiché le prove DL-EPR sono state effettuate in una soluzione acquosa 0,5 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN, utilizzando i seguenti parametri di prova:

- Temperatura di prova: 25°C
 - Area esposta: 1 cm²
 - Rateo di scansione: 50 mV/min
 - Potenziale di pausa: -450mV/SCE per 2 minuti
 - Intervallo di potenziale analizzato: -500 ÷ +200mV/SCE.
- La ripetibilità dei risultati ottenuti mediante la prova DL-EPR è stata già estesamente analizzata in altri lavori [21, 22]: in ogni caso le prove sono state ripetute tre volte per ognuna delle condizioni. I risultati delle prove EPR sono stati utilizzati per costituire gli insiemi di addestramento, validazione e simulazione (rispettivamente training, validation e simulation set) della rete neurale secondo l'algoritmo di Levenberg-Marquardt descritto nell'introduzione. L'architettura della rete neurale adottata è stata la seguente:
- Numero di neuroni di input: 2 (potenziale e temperatura di rinvenimento);
 - Neuroni nascosti: 6
 - Neuroni di uscita: 1 (densità di corrente)
 - Insieme di addestramento: 6 x 120 valori sperimentali (dopo solubilizzazione, rinvenimento a 450, 500, 600, 650, 750°C per 50 ore)
 - Insieme di validazione: 2 x 120 valori sperimentali (rinvenimento a 400 ed 800°C per 50 ore)
 - Errore minimo: 10⁻⁶
 - Numero di iterazioni: 1400
 - Funzione di trasferimento: sigmoideale
 - Insieme di simulazione: 4 x 120 valori sperimentali (rinvenimento a 350, 550, 675 e 700°C per 50 ore).

RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati delle prove DL-EPR hanno confermato una buona ripetibilità delle curve potenziale-densità di corrente, sia per la parte di attivazione, sia per la parte legata alla reattivazione. L'acciaio inossidabile austenitico AISI 304L solubilizzato presenta nella curva di andata un picco molto evidente in corrispondenza di circa -100 mV/SCE, corrispondente alla

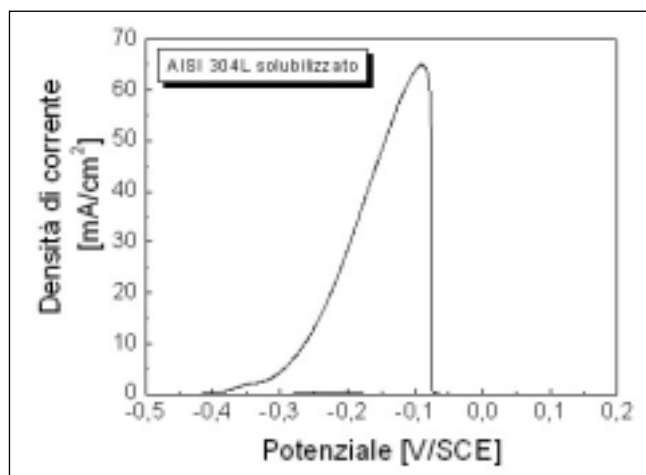


Fig. 7 – Risultato della prova DL-EPR effettuata sull'acciaio inossidabile austenitico AISI 304L dopo solubilizzazione.

Fig. 7 – Experimental DL-EPR result for AISI 304L after solubilisation.

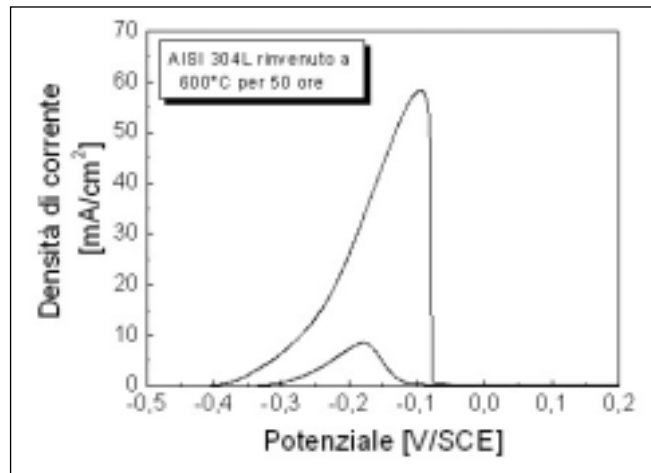


Fig. 8 – Risultato della prova effettuata sull'acciaio inossidabile austenitico AISI 304L dopo sensibilizzazione conseguente ad un rinvenimento effettuato a 600°C per 50 ore.

Fig. 8 – Experimental DL-EPR result for AISI 304L tempered at 600°C for 50 hours.

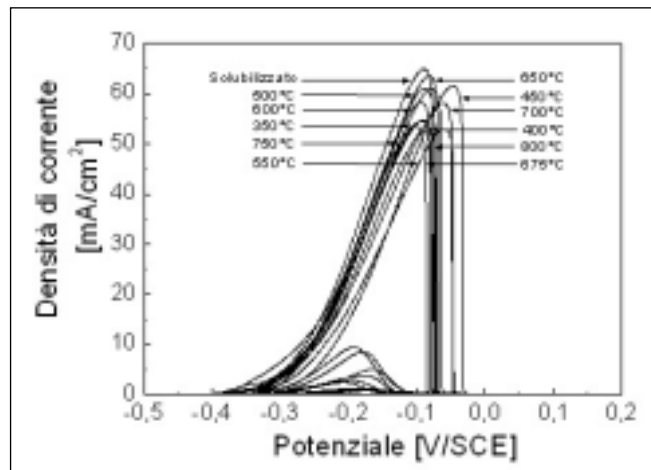


Fig. 9 – Influenza della temperatura di rinvenimento sull'evoluzione della densità di corrente in funzione del potenziale applicato: evidenza dei picchi di attivazione.

Fig. 9 – Experimental DL-EPR results for AISI 304L after different tempering heat treatments (tempering temperature ranging between 350 and 800°C): activation maxima.

attivazione dell'austenite, ed un picco molto meno evidente in corrispondenza di un potenziale di circa -350 mV/SCE, presumibilmente dovuto alla presenza di una seppur minima frazione di ferrite. La curva di reattivazione risulta caratterizzata da valori molto bassi della densità di corrente (figura 7). Nel caso dell'acciaio sensibilizzato la curva cambia decisamente andamento, sia durante la fase di attivazione che di reattivazione. Nella figura 8 è portato a titolo esemplificativo il caso dell'acciaio rinvenuto a 600°C per 50 ore. E' possibile osservare che, nel caso dell'acciaio sensibilizzato, si ha una minore evidenza del picco di attivazione minore a -350 mV/SCE ed una notevole evidenza del picco di reattivazione. Al variare della temperatura di rinvenimento fra 350 ed 800°C si osserva la completa evoluzione sia del picco di attivazione (sempre posizionato intorno a -100 mV/SCE, figura 9), sia del picco di reattivazione (posizionato invece fra -150 e -200 mV/SCE, figura 10). La dispersione delle curve Potenziale-Densità di corrente evidente nelle figure 9 e 10, sia per ciò che riguarda i picchi di attivazione, sia per ciò che riguarda i picchi di reattivazione, non consente considerazioni univoche sull'influenza del

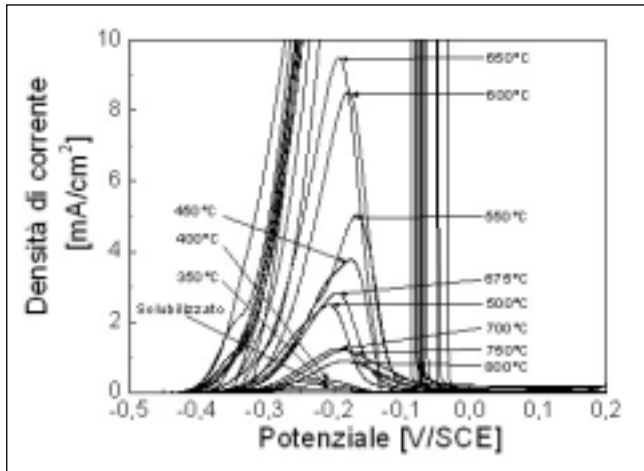


Fig. 10 – Influenza della temperatura di rinvenimento sull'evoluzione della densità di corrente in funzione del potenziale applicato: evidenza dei picchi di reattivazione.

Fig. 10 – Experimental DL-EPR results for AISI 304L after different tempering heat treatments (tempering temperature ranging between 350 and 800°C): reactivation maxima.

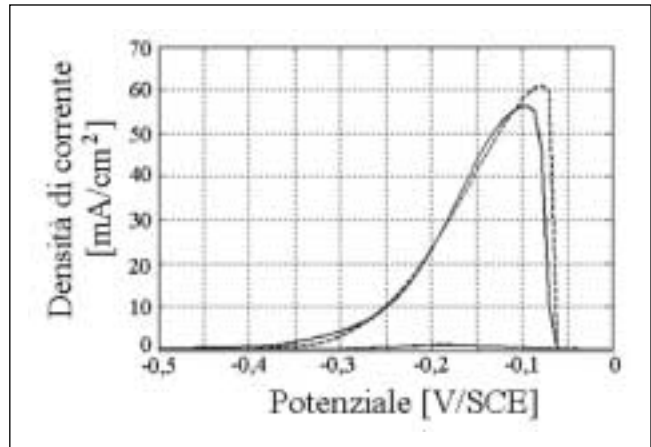


Fig. 13 – Evoluzione della curva Potenziale – Densità di corrente per l'acciaio AISI 304L rinvenuto a 675°C per 50 ore: curva sperimentale (tratteggiata) e curva ottenuta mediante l'impiego delle reti neurali artificiali (linea continua).

Fig. 13 – Experimental (dashed line) and simulated (continuous line) voltamperometric curves for AISI 304L tempered at 675°C for 50 hours.

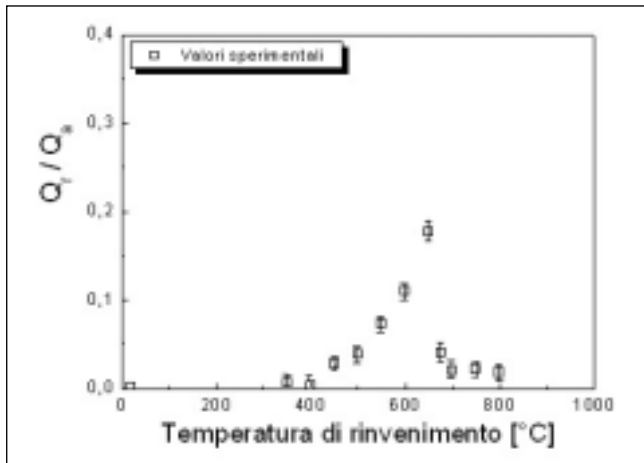


Fig. 11 – Valori sperimentali del rapporto Q_r/Q_a in funzione della temperatura di rinvenimento (durata pari a 50 ore).

Fig. 11 – Q_r/Q_a ratio (Area under reactivation peak/Area under activation peak) evolution with the tempering temperature (tempering duration equal to 50 hours).

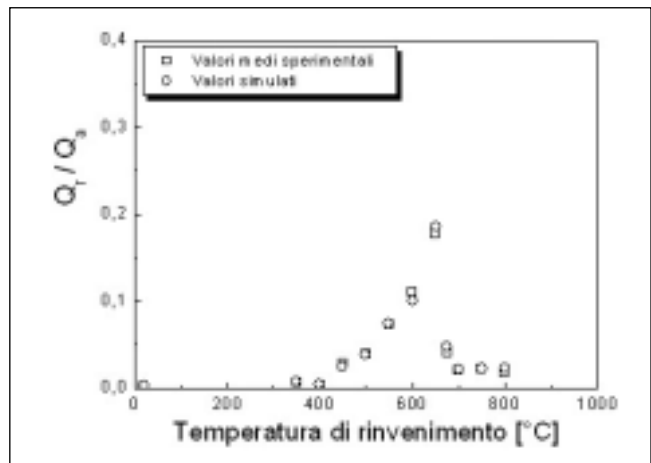


Fig. 14 – Evoluzione del rapporto Q_r/Q_a con la temperatura di rinvenimento (durata pari a 50 ore): confronto fra valori medi sperimentali e risultati della simulazione effettuata mediante l'impiego delle reti neurali artificiali.

Fig. 14 – Q_r/Q_a ratio (Area under reactivation peak/Area under activation peak) evolution with the tempering temperature.

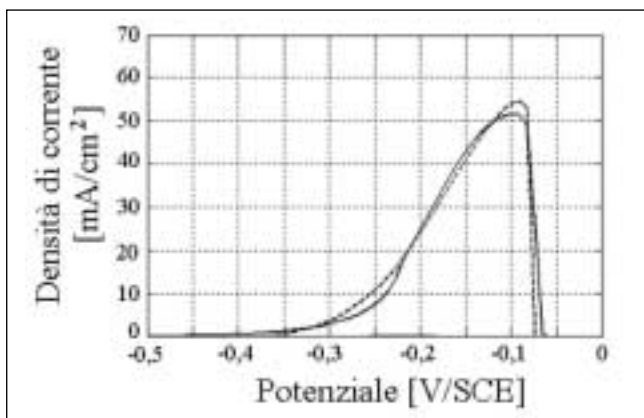


Fig. 12 – Evoluzione della curva Potenziale – Densità di corrente per l'acciaio AISI 304L rinvenuto a 350°C per 50 ore: curva sperimentale (tratteggiata) e curva ottenuta mediante l'impiego delle reti neurali artificiali (linea continua).

Fig. 12 – Experimental (dashed line) and simulated (continuous line) voltamperometric curves for AISI 304L tempered at 350°C for 50 hours.

processo di sensibilizzazione. L'impiego del rapporto delle aree sottese al picco di reattivazione ed al picco di attivazione (Q_r/Q_a) permette invece di evidenziare l'evoluzione dell'intero processo, consentendo di determinare le peggiori condizioni di trattamento, corrispondenti ad un valore della temperatura di rinvenimento di 650°C (figura 11).

Il test DL-EPR conferma quindi la sua validità nel caratterizzare il processo di corrosione intergranulare permettendo di determinare le condizioni di trattamento più critiche. Al variare della temperatura di rinvenimento, si ottiene una modifica dell'importanza del processo di precipitazione dei carburi di Cr: in corrispondenza di 650°C, tale processo risulta più evidente, con la presenza di un picco nel diagramma Q_r/Q_a -temperatura.

L'impiego delle reti neurali artificiali permette di simulare in maniera decisamente soddisfacente l'evoluzione delle curve Potenziale-Densità di corrente ottenute mediante la procedura DL-EPR. Ad esempio, considerando due temperature di rinvenimento appartenenti all'insieme di simulazione, ovvero all'insieme dei risultati sperimentali che non è stato utilizzato dalla rete neurale in nessuna delle sue fasi di

ottimizzazione, si osserva che la rete ottenuta dalla simulazione riesce a seguire in maniera soddisfacente la curva sperimentale, sia durante la fase di attivazione, sia durante la reattivazione (figure 12 ed 13).

La buona capacità di generalizzazione della procedura utilizzata e dell'algoritmo di addestramento considerato è confermato dal confronto dei valori sperimentali di Q_r/Q_a rispetto ai valori calcolati utilizzando i risultati ottenuti mediante l'impiego delle reti neurali artificiali. Infatti, considerando tutti gli insiemi di dati presi in considerazione (addestramento, validazione e simulazione), si può osservare che le differenze fra i risultati ottenuti con la sperimentazione e quelli ottenuti con la simulazione sono inferiori alla dispersione dei risultati sperimentali (figura 14). Tale risultato conferma le osservazioni già effettuate nel caso del medesimo acciaio del presente lavoro rinvenuto a 600°C per differenti durate [21]. Le reti neurali artificiali si sono dimostrate un valido strumento per la simulazione del processo di sensibilizzazione dell'acciaio inossidabile austenitico AISI 304L.

CONCLUSIONI

In questo lavoro è stata analizzata l'influenza della temperatura di rinvenimento sul processo di sensibilizzazione di un acciaio inossidabile AISI 304L mediante l'impiego di una metodologia elettrochimica (la prova di reattivazione potenziocinetica a doppio ciclo, DL-EPR), alternativa alle più classiche modalità di prova di tipo chimico. Sono state considerate undici temperature di rinvenimento da 350 a 800°C, per la medesima durata di rinvenimento (50 ore). L'insieme dei risultati è stato utilizzato per implementare una procedura di simulazione basata sulle reti neurali artificiali e sull'impiego dell'algoritmo di addestramento di Levenberg-Marquardt.

I risultati ottenuti dalle prove DL-EPR hanno confermato la sensibilità del test nell'evidenziare l'evoluzione della suscettibilità alla corrosione intergranulare negli acciai inossidabili austenitici e la buona ripetibilità dei risultati. È stata identificata nella temperatura di rinvenimento di 650°C, per una durata di 50 ore, la condizione corrispondente alla più completa evoluzione dei carburi di Cr a bordo grano e alla conseguente formazione di zone depauperate in Cr libero. L'applicabilità delle reti neurali artificiali all'analisi della suscettibilità alla corrosione intergranulare è stata confermata, permettendo di ottenere con l'algoritmo di Levenberg-Marquardt un'ottima simulazione sia considerando l'evoluzione delle curve Potenziale-Densità di corrente sia considerando l'influenza della temperatura di rinvenimento sul rapporto Q_r/Q_a . Nonostante le RNA non siano ancora estesamente utilizzate nello studio dei materiali, ed in particolare nell'analisi della resistenza alla corrosione, i risultati ottenuti risultano sicuramente promettenti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Sedriks, Corrosion of stainless steels, Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, Inc, 1996.
- [2] D. A. Jones, Principles and prevention of corrosion, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ 07458.
- [3] ASTM G 108-92 Standard test method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI 304 and 304L stainless steel, vol. 03.02, sez. 3.
- [4] V. Cihal, A. Desestret, M. Froment, G.H. Wagner, European Federation on Corrosion, Parigi, 1973, 249.
- [5] V. Cihal, R. Stefec, Electroch. Acta, 2001, 46, 3867.
- [6] N. Lopez, M. Cid, M. Puigalli, I. Azkarate, A. Pelayo, Materials Science and Engineering A, 1997, A229, 197.
- [7] S.M. Bruemmer, L.A. Charlot, Script. Metall., 1986, 20, 1019.
- [8] T. Khanna, Foundations of Neural Networks, Addison Wesley, 1990
- [9] T. Parisini, R. Zoppoli, Information and Decision Technologies, 1993, 19, 1, 1.
- [10] T. Parisini, R. Zoppoli, IEEE Trans. on Neural Networks, 1994, 5, 3, 436.
- [11] Fa-Long Luo, R. Unbehauen, Applied neural networks for signal processing, Cambridge University Press, 1998.
- [12] J.A.K.Suykens, J.P.L.Vandewall, Bart L.R.De Moor, Artificial neural networks for modelling and control of non-linear systems, Boston: Kluwer, 1996.
- [13] R.N.G.Naguib, G.V.Sherbet, Artificial neural networks in cancer diagnosis, prognosis and patient management, ed. R.N.G.Naguib, G.V.Sherbet, Boca Raton, 2001.
- [14] C.M.Bishop, Neural networks for pattern recognition, Oxford: Clarendon, 1995.
- [15] G.L. Foresti, C. Micheloni, IEEE Transactions on Neural Networks, 2002, 13, 6, 1540.
- [16] B.Kosko, Neural networks and fuzzy systems: a dynamical systems approach to machine intelligence, Englewood Cliffs (NJ): Prentice-Hall, 1992.
- [17] R.Ellis, R.Simpson, P.F.Culverhouse, T. Parisini, Neural Computing and Applications, 1997, 5, 99.
- [18] K.J.Hunt, D. Sbarbaro, R. Zbikowski, and P.J. Gawthrop, Automatica, 1992, 28, 6, 1083.
- [19] D. Zipser, Neural Computing, 1989, 1, 552.
- [20] J.C.Mason, S.W. Ellacott, I.J.Anderson, Mathematics of neural networks: models, algorithms and applications, Boston: Kluwer Academic, 1997.
- [21] D. Iacoviello, F. Iacoviello, M. Macario IEEE 11th Mediterranean Conference on Control and Automation Med '03, 18-20 giugno 2003.
- [22] N. Ucciardello, F. Iacoviello, C. Dagbert, J. Galland, Eurocorr 2001, ottobre 2001, Riva del Garda, Italia.

A B S T R A C T

NEURAL NETWORKS APPLICATION IN AN AISI 304L
INTERGRANULAR CORROSION RESISTANCE ANALYSIS:
INFLUENCE OF THE SENSITIZING TEMPERATURE

KEY WORDS:

stainless steel, corrosion, heat treatment

Intergranular corrosion in stainless steel is caused by sensitization, a condition of local chromium content decreasing: it precipitates in form of carbides (e.g. $Cr_{23}C_6$) along grain boundaries. Since chromium is the essential element in stainless steel corrosion resistance, chromium depleted grain boundaries are susceptible to a local attack, by corrosion that proceeds intergranularly. This phenomenon could be the result of a careless heat treatment, or a welding operation; it is connected to a reheating in a critical temperature range or to a slow cooling from elevated temperatures. For austenitic stainless steels, critical temperatures range between about 500 and 800 °C. This range depends on chemical composition, as carbon or chromium content, with the lowest incubation time corresponding to about 600-650°C. Degree of sensitization measurements can be performed by standard destructive time consuming methods, and non destructive, fast, quantitative, but partially standardized or not standardized electrochemical methods. Among partially standardized methods, the Electrochemical Potentiokinetic Reactivation methods are often used to investigate the degree of sensitization, allowing a quantitative analysis of this susceptibility. EPR methods render the functional dependence of current density in response to changes of applied potential. Many types of EPR methods are available. Among them we can consider Single Loop- EPR (SL-EPR) test and Double Loop-EPR (DL-EPR) test. In SL-EPR test the curve is a reverse curve, with the potential scan from positive to negative. In DL-EPR test the curve is polarized anodically at a given rate from the corroding potential to a potential in

the passive area. This procedure leads to a passive layer formation on the specimen surface. Then the scanning direction is reversed and the potential is decreased at the same rate to the corroding potential. This reactivation implies a preferential breakdown of the passive film corresponding to chromium depleted areas. DL-EPR method has the advantage to be substantially independent on the surface finishing. In this investigation DL-EPR test is conducted on AISI 304L austenitic stainless steel considering different tempering temperatures ranging between 350°C and 800°C (Tempering duration equal to 50 hours) and the degree of sensitization is evaluated as Q_r/Q_p ratio (Area under reactivation peak/Area under activation peak).

Susceptibility to intergranular corrosion depends on the stainless steel chemical composition and its microstructure, on the heat treatment (e.g. tempering temperature and duration) and on the solution physical-chemical conditions (e.g. chemical composition and temperature). Due to the number of variables involved, an alternative approach to predict stainless steel intergranular corrosion resistance is based on the utilization of artificial neural networks. In this work we apply the artificial neural network approach considering a Multi-Layer-Perceptron (MLP) network and the Levenberg-Marquardt training algorithm.

DL-EPR is confirmed as a useful method to characterize the intergranular corrosion process in austenitic stainless steels. AISI 304L stainless steel is susceptible to intergranular corrosion showing the highest susceptibility for a tempering temperature of 650°C.

Artificial neural network applicability to stainless steel intergranular corrosion analysis performed by means of Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation is confirmed.

The Levenberg-Marquardt training algorithm confirms a very good generalization capability, both considering the Potential-Current density curves, and Q_r/Q_a values.