La Metallurgia Italiana
International Journal of the Italian Association for Metallurgy

Modellazione di processi di corrosione con il software COMSOL Multiphysics

E. V. Ghiggini, M. Baricco, C. Errigo, R. Ardino

La modellazione matematica e la simulazione tramite software sono strumenti molto efficaci per comprendere e per prevedere i processi di corrosione e di protezione da questa dei materiali metallici. Il software COMSOL Multiphysics fornisce un modello matematico validato che può essere utilizzato, per una data geometria, come strumento per fare previsioni e per promuovere innovazioni sulla protezione dalla corrosione di oggetti. In questo lavoro è stata studiata la corrosione di lamierini di acciaio zincato confrontando i risultati delle simulazioni con prove di laboratorio effettuate in nebbia salina. I risultati della modellazione matematica hanno permesso di stimare la stabilità nel tempo dello strato protettivo di zinco, che è risultata in accordo con le prove sperimentali. Lo scopo della simulazione tramite il software è di ridurre, in futuro, il numero di prove di laboratorio e le tempistiche di esecuzione, sostituendole con le simulazioni mediante COMSOL Multiphysics.

PAROLE CHIAVE: CORROSIONE, SIMULAZIONE, SOFTWARE, ACCIAIO ZINCATOICA

SIMULAZIONE DELLA CORROSIONE IN AMBITO AUTOMOTIVE

La simulazione tramite software di processi di corrosione di un mezzo di trasporto è un dispositivo particolarmente utile per valutare e modellare le strutture metalliche nei veicoli e per poter accelerare i metodi di sviluppo e le richieste del mercato, in termini di sicurezza e di prestazioni ottimali. Inoltre il software multifisico è diventato uno strumento di ampio utilizzo che si sta diffondendo in ambito industriale. Queste applicazioni simulano fenomeni fisici in parallelo per rappresentare il comportamento della vita reale su un prototipo virtuale [1]. Gli sviluppatori di software multifisici affermano che risolvendo i modelli per più fenomeni fisici, è possibile rendere le simulazioni più realistiche [1]. Infatti, mediante la modellazione matematica e la simulazione di processi corrosivi, si possono riprodurre: reazioni elettrochimiche, reazioni di corrosione e altre reazioni superficiali all'interfaccia tra una struttura metallica e una soluzione, il trasporto di ioni e specie neutre nella soluzione, e il trasporto di corrente nella struttura metallica. Le simulazioni tramite software possono essere utili per comprendere i processi di corrosione di manufatti metallici, nonché progettare e ottimizzare la loro protezione [2]. Lo scopo di questo lavoro è la simulazione dei processi di corrosione di lamierini di

Elisa Vittoria Ghiggini
Dipartimento di Chimica e NIS - INSTM,
Università degli Studi di Torino, Torino - Centro Ricerche Fiat,
C.R.F. S.C.p.A, Torino

Marcello Baricco
Dipartimento di Chimica e NIS - INSTM,
Università degli Studi di Torino, Torino

Claudio Errigo
Centro Ricerche Fiat, C.R.F. S.C.p.A, Torino

Roberto Ardino
Centro Ricerche Fiat, C.R.F. S.C.p.A, Torino

acciaio zincato BH210 (zincatura a caldo di spessore circa 7 μm e dimensione dei lamierini 100 mm x 200 mm) mediante uno studio con il software COMSOL Multiphysics [3]. Lo studio è finalizzato ad ottenere dei risultati confrontabili con misure sperimentali tecnologiche di laboratorio di interesse industriale (prove di corrosione in nebbia salina) che si effettuano per valutare la resistenza alla corrosione di provini. Il software COMSOL Multiphysics utilizza l'analisi degli elementi finiti (FEA) per comprendere, prevedere, ottimizzare e controllare la progettazione o il funzionamento di un dispositivo o di un processo. La base del software FEA è costituita dalle leggi della fisica espresse in modelli matematici, e questi sono discretizzati dal metodo degli elementi finiti (FEM) con i modelli numerici corrispondenti. Le equazioni discretizzate vengono risolte e i risultati vengono analizzati, da qui deriva il termine di analisi agli elementi finiti [3].

METODOLOGIA

L'applicazione del modello numerico nel modulo di corrosione di COMSOL Multiphysics deve contenere alcuni elementi essenziali per la modellazione e la simulazione dei processi, tra i quali:

- gli elettrodi, come anodo (o regione anodica) e catodo (o regione catodica), che conducono la corrente tramite il trasporto di elettroni;
- l'elettrolita, che trasporta corrente tramite il trasporto di specie chimiche cariche (ioni);
- un circuito chiuso, determinato dalle condizioni di esercizio.

In generale l'elettrodo è rappresentato da un conduttore elettrico convenzionale, costituito dalla lega di cui è composto il materiale, mentre l'elettrolita può essere acqua oppure una soluzione acquosa. Il trasporto di corrente che avviene all'interfaccia elettrodo-elettrolita implica una corrente elettrica all'elettrodo che si converte in corrente ionica nell'elettrolita: questa conversione tra i due tipi di corrente può sorgere da reazioni elettrochimiche (di riduzione o di ossidazione) oppure da una carica capacitiva (capacità a doppio strato). Nel software COMSOL Multiphysics, il modulo di corrosione è costituito da diversi blocchi di interfacce fisiche che descrivono il trasporto e le reazioni di ioni e specie neutre in elettroliti acquosi, reazioni superficiali (elettrochimiche o chimiche) e la formazione di specie o rivestimenti adsorbiti su superficie metalliche. Il software descrive il trasporto di corrente in elettroliti e metalli, il trasporto di corrente in strutture metalliche sottili (trattate come gusci), il flusso di fluido e il trasferimento di calore [3].

Le fasi da seguire nella programmazione con il software, al fine di ottenere una simulazione di processo, sono brevemente descritte in Figura 1.

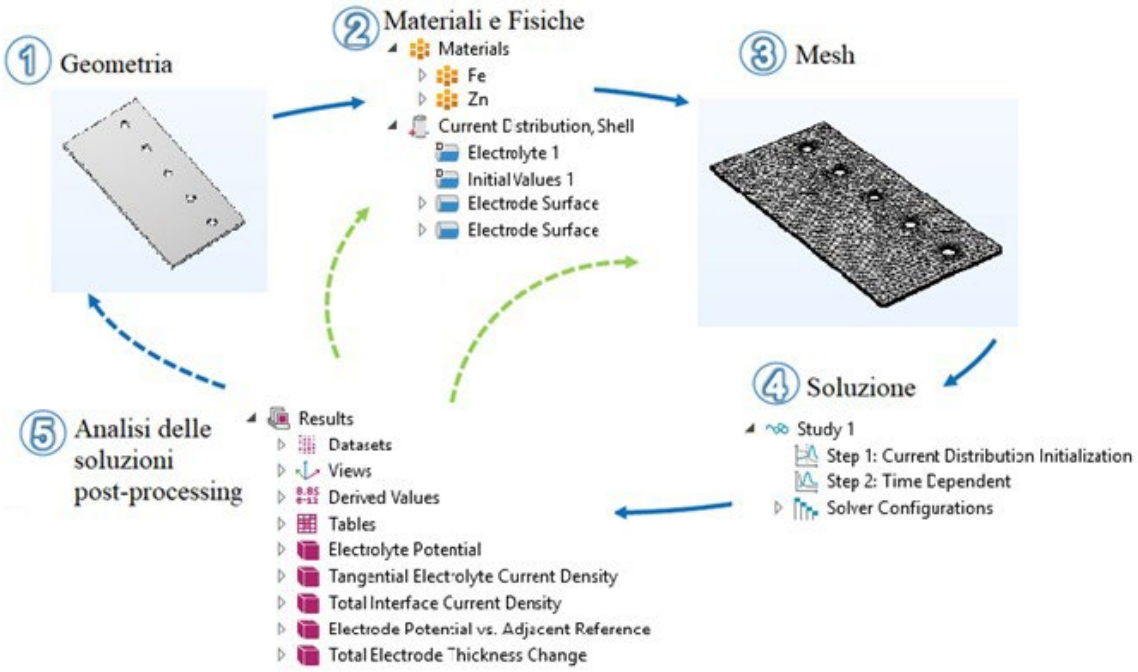

Fig.1 - Fasi per la programmazione di COMSOL / Steps for COMSOL programming.

Inizialmente su COMSOL Multiphysics si deve stabilire la geometria che si vuole studiare (fase 1), successivamente si può scegliere un materiale dalla banca dati del software oppure crearne uno nuovo includendo dei dati sperimentali e si devono impostare le leggi fisiche che descrivono il modello (fase 2), ad esempio per il modulo di elettrochimica si può avere la fisica di distribuzione di corrente primaria o secondaria, la fisica di distribuzione di corrente terziaria, l'elettroanalisi, ecc. Il passo successivo è costruire la mesh (fase 3), che ha un ruolo molto importante, poiché influenza direttamente il calcolo di un problema, incluso il tempo necessario per risolvere un modello, la quantità di memoria richiesta per calcolare un problema, il modo in cui la soluzione viene interpolata tra i nodi e l'accuratezza della soluzione [3]. Infine, dopo aver selezionato uno studio e aver ottenuto delle soluzioni (fase 4), si può attuare il post-processing (fase 5) modificando i parametri inseriti inizialmente per elaborare le soluzioni e per ottenere dei risultati sempre più precisi e accurati.
Una scelta corretta dei parametri è un passaggio indispensabile e rilevante per un'ottimale pianificazione della simulazione e consente di ottenere un miglior risultato finale. In questo lavoro alcuni parametri che sono stati fissati per la simulazione sono: la conducibilità della soluzione elettrolitica, la temperatura, l'umidità relativa, il pH della soluzione e la curva di polarizzazione del materiale in esame.
Nella seguente Tabella 1 sono elencati i parametri, misurati sperimentalmente oppure ricavati dalla letteratura, utilizzati nel modello dei lamierini zincati con il software COMSOL Multiphysics.

Tab.1 - Parametri della simulazione con il software / Software simulation parameters.

Parameters

Name	Value	Description
sigma	7 S/m	Electrolyte conductivity
s_change	-7E-6 m	Zinc film thickness
rho_Zn	7130 kg/m^3	Zinc density
RH	0.95	Relative humidity
M_Zn	0.06538 kg/mol	Zinc molecular weight
LD	0.001245 kg/m^2	Salt load density
Eeq_Zn	-0.763 V	Equilibrium potential, Zn
Eeq_O2	1 V	Equilibrium potential, O2
Eeq_Fe	-0.44 V	Equilibrium potential, Fe...
d_film	1.4877E-5 m	Electrolyte film thickness

Sperimentale
Letteratura

Un parametro fondamentale è la curva di polarizzazione, che permette di descrivere il comportamento del materiale da studiare in funzione del potenziale a cui è sottoposto, quando si trova a contatto con l'elettrolita in esame; infatti lo scopo della prova di polarizzazione è quello di determinare la densità di corrente di corrosione osservata a ciascun potenziale. Le prove di polarizzazione potenziodinamica sono state eseguite a temperatura ambiente e ponendo il materiale oggetto dello studio (working electrode) in un sistema elettrochimico, costituito da un contro-elettrodo inerte (in questo caso di platino) e da una soluzione elettrolitica corrispondente all'ambiente di lavoro e proveniente dalla nebbia salina. La prova è stata eseguita imponendo al sistema un potenziale, espresso in Volt, variabile in modo controllato mediante il potenziostato; contemporaneamente è stata misurata la densità di corrente, espressa in A/cm^2, che fluiva tra il campione e il contro-elettrodo (maggiore è il valore misurato di corren-

te e maggiore è la velocità di corrosione). Inoltre, è stato utilizzato un elettrodo di riferimento (in questo caso a calomelano saturo SCE), rispetto al quale sono stati misurati in modo accurato i potenziali di polarizzazione a cui era sottoposto il campione, poiché non è direttamente coinvolto nel passaggio di corrente al variare del potenziale. All'inizio della prova è stato misurato, per circa un'ora, il voltaggio a circuito aperto (OCP: open circuit potential), cioè il potenziale elettrico del campione rispetto all'elettrodo di riferimento nell'ambiente di lavoro, quando la corrente non passa attraverso il contro-elettrodo inerte. In seguito è stato imposto un potenziale esterno partendo da -0,4 V, rispetto al potenziale di riferimento misurato dall'OCP, arrivando fino a circa 1 V, mediante una velocità di scansione pari a 0,5 mV/s. Infine i dati sperimentali ottenuti dalle curve di polarizzazione, che sono stati inseriti come parametri dei materiali nei modelli eseguiti con il software COMSOL Multiphysics, devono essere raffigurati come funzioni monotone, perché per uno specifico valore di corrente non si possono avere più valori di potenziale dal momento che questo implicherebbe delle soluzioni multiple.

Le prove di corrosione di laboratorio sono state effettuate in nebbia salina, che è un'apparecchiatura nella quale viene nebulizzata una soluzione aggressiva di acqua e NaCl. La cabina è rivestita internamente con materiale inerte mentre all'esterno è ricoperta da uno strato coibente. La camera ha inoltre un coperchio a tenuta stagna e due piccole aperture; la prima, nella parte alta, si utilizza per dar sfogo alla nebbia e la seconda apertura, sul fondo, si impiega per lo scarico della soluzione proveniente dalla precipitazione della nebbia. All'interno della cabina si hanno dei nebulizzatori della soluzione acquosa, costituiti da materiale inerte, che sono posizionati in modo tale da evitare l'impatto diretto del getto d'acqua sui pezzi esposti. All'interno della nebbia salina è stata utilizzata come elettrolita una soluzione acquosa di cloruro di sodio al 5% in peso, con conducibilità pari a 7 S/m e si è fissata una temperatura di 35 gradi centigradi, un'umidità relativa del 95% e un pH con valore 6.5.
La Figura 2 riporta un'immagine della camera a nebbia salina con la quale sono state effettuate le prove di invecchiamento dei lamierini di acciaio zincato BH210.

Fig.2 - Nebbia salina / Salt spray.

RISULTATI

I risultati della modellazione hanno permesso di stimare la stabilità nel tempo dello strato protettivo di zinco, che è risultata in accordo con le prove sperimentali. Infatti, dalla simulazione con il software e dai risultati ottenuti in laboratorio, si può vedere inizialmente una corrosione preferenziale dello strato di zinco sui bordi e attorno ai fori del lamierino di acciaio zincato.
Durante la realizzazione delle simulazioni di corrosione sui lamierini, sebbene le prove di polarizzazione potenziodinamica siano state eseguite con la soluzione elettrolitica a temperatura ambiente e non alla temperatura fissata nelle prove effettuate in nebbia salina e all'interno di una cella elettrochimica progettata per campioni piatti, si

considera che tale approssimazione non vada ad influire nei modelli eseguiti con il software COMSOL Multiphysics. Questa supposizione è stata confermata eseguendo diversi test di calcolo variando i dati delle prove di polarizzazione della densità di corrente del 10%, del 20% e del 30% e tenendo fissi i valori di potenziale registrati. In ogni caso non si ottengono, dalle simulazioni con il software di calcolo, dei risultati finali particolarmente differenti.
In Figura 3 è mostrato il risultato della simulazione ottenuto mediante il software COMSOL Multiphysics a confronto con le prove di laboratorio in nebbia salina.

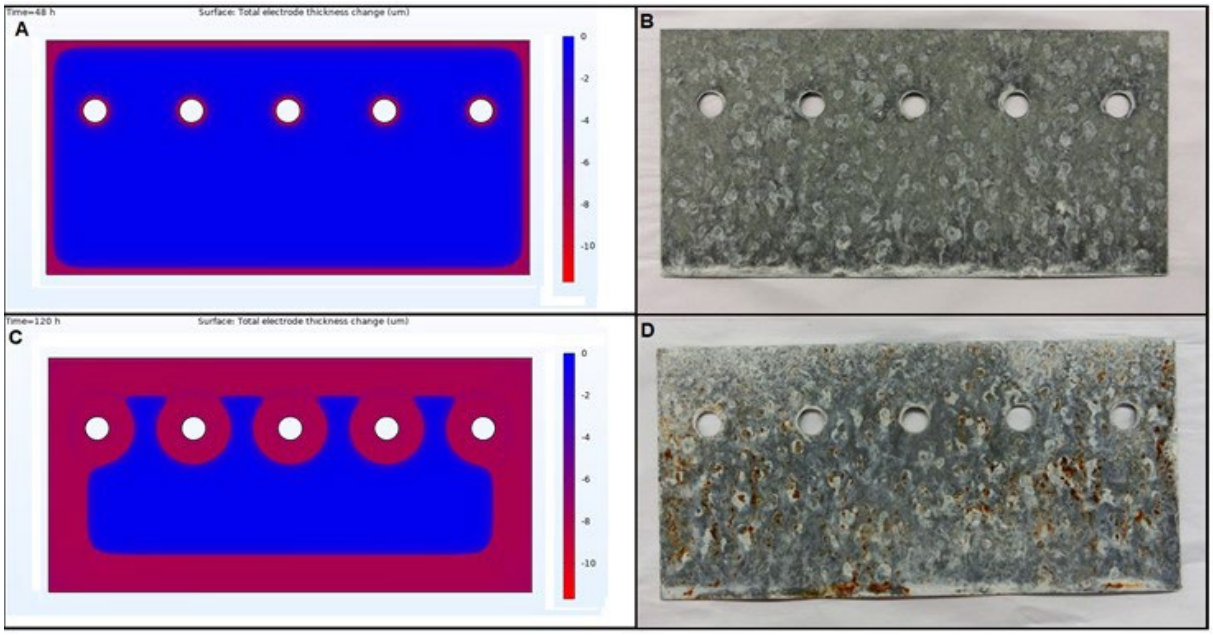

Fig.3 - Corrosione del provino dopo 48 h (A e B) e 120 h (C e D) / Sample corrosion after 48 h (A and B) and 120 h (C and D).

Nel lato sinistro della figura è possibile osservare la corrosione con il software dello strato di zinco (di colore blu) rispetto l'acciaio (di colore rosso) dopo 48 h (A) e 120 h (C) di esposizione alla soluzione acquosa di cloruro di sodio. Nel lato destro della figura si può paragonare l'esito delle prove di laboratorio sui lamierini dopo le stesse ore in nebbia salina (B e D) e si può osservare, in particolare, la corrosione sui bordi laterali e attorno ai fori dei provini. La simulazione a tempi maggiori dimostra un avanzamento della corrosione e di conseguenza un decremento dello spessore dello strato protettivo di zinco, tuttavia le condizioni al contorno trascurano l'innesco di fenomeni corrosivi in punti specifici del lamierino. In particolare, lo scopo del lavoro non dipende dal fenomeno corrosivo locale, quindi la simulazione può essere considerata sufficiente.
Altre prove di laboratorio sono attualmente in esecuzione, al fine di ottimizzare le simulazioni effettuate.

CONCLUSIONI

In questo lavoro, tramite il software COMSOL Multiphysics, è stata studiata la corrosione di lamierini di acciaio zincato BH210 simulando la prova tecnologica di laboratorio in nebbia salina, mettendo poi a confronto i risultati ottenuti. Lo scopo della modellazione matematica e della simulazione tramite COMSOL Multiphysics è quello, in futuro, di ridurre il numero di prove di laboratorio e le tempistiche di esecuzione, sostituendole con le simulazioni mediante il software. Di conseguenza è necessario disporre dei mezzi per confrontare i test di laboratorio con le soluzioni fornite dal software, affinché si possano ottenere risultati compatibili.

BIBLIOGRAFIA

[1] J. THILMANY, Multiphysics: all at once. Physical phenomena - and engineers - rarely work in isolation, so simulation software is addressing those facts, Mechanical Engineering (February 2010), 132 (2): p. 39-41.
[2] M. ATTARCHI, A. BRENNA, F. BOLZONI, M. ORMELLESE, Utilizzo di simulazione agli elementi finiti (FEM) per determinare il potere penetrante di un fenomeno di corrosione localizzata, La Metallurgia Italiana n. 11/12 (2019), p.11.
[3] COMSOL Multiphysics® v. 5.6. www.comsol.com. COMSOL AB, Stockholm, Sweden.

Modeling corrosion process with the software COMSOL Multiphysics

Mathematical modeling and simulation with suitable softwares are very efficient tools for understanding and predicting corrosion and protection processes of metallic materials. The COMSOL Multiphysics software provides a validated mathematical modeling to be used, for a given geometry, as a tool to make predictions and fostering innovations about object corrosion protection. In this work the corrosion of galvanized steel sheets was studied and simulations were compared with laboratory tests in salt spray. Results of mathematical modeling allowed to estimate the stability over time of the protective zinc layer, which was found to be in good agreement with experimental data. The purpose of simulation with the software is to reduce, in the future, the number of laboratory tests and execution times by replacing them with simulations using COMSOL Multiphysics.

KEYWORDS: CORROSION, SIMULATION, SOFTWARE, GALVANIZED STEEL