

Utilizzo di simulazione agli elementi finiti (FEM) per determinare il potere penetrante di un fenomeno di corrosione localizzata

M. Attarchi, A. Brenna, F. Bolzoni, M. Ormellese

I fenomeni di corrosione localizzata, come anche la protezione catodica ad anodi galvanici, si basano su un meccanismo di macrocoppia, ossia la velocità di corrosione, o la corrente di protezione, è proporzionale alla densità di corrente del processo catodico, di solito la riduzione di ossigeno, e al rapporto tra la superficie catodica e la superficie anodica. Tale rapporto può essere calcolato stimando il cosiddetto "potere penetrante" della macrocoppia, ossia dalla capacità della corrente di raggiungere aree lontane dalla zona anodica. In letteratura esistono formule basate sulla soluzione delle leggi di campo elettrico e delle leggi di Ohm, che considerano solo la distribuzione di corrente primaria. L'utilizzo di simulazioni FEM permette di analizzare anche l'effetto delle sovratensioni associate ai processi elettrochimici in atto. In questo lavoro sono state eseguite delle simulazioni variando la forza motrice del processo corrosivo, la resistività dell'elettrolita, la densità di corrente catodica e la geometria dell'elettrolita, che hanno permesso di proporre un algoritmo per il calcolo del potere penetrante.

PAROLE CHIAVE: CORROSIONE LOCALIZZATA, DISTRIBUZIONE DI CORRENTE, MACROCELLA, POTERE PENETRANTE, FEM

INTRODUZIONE

Le forme di corrosione localizzata, come l'accoppiamento galvanico, l'aerazione differenziale o il pitting, propagano con un meccanismo di macrocoppia: la zona anodica di corrosione e quella catodica, dove avviene generalmente il processo di riduzione di ossigeno, sono fisicamente separate e una corrente, detta di macrocoppia, fluisce nell'elettrolita dal sito anodico alla superficie catodica circostante. Tale corrente è proporzionale alla velocità di corrosione [1-2]. Anche la protezione catodica ad anodi galvanici si basa sullo stesso principio [3]. In base al meccanismo di corrosione da macrocoppia, la velocità di corrosione è proporzionale alla densità di corrente catodica (a sua volta proporzionale alla quantità di ossigeno disciolto in soluzione) e al rapporto tra la superficie catodica dove avviene la riduzione di ossigeno e la superficie anodica del materiale che si sta corrodendo; maggiore è il rapporto di superficie, maggiore è la velocità di corrosione. Il rapporto di superficie è determinato dal campo elettrico che si stabilizza nel processo di corrosione e può essere calcolato in funzione del "potere penetrante", ossia dalla capacità della corrente di macrocoppia di raggiungere aree lontane dalla zona anodica. Il potere penetrante, e quindi in ultima analisi la velocità di corrosione, dipende dalla forza motrice del processo corrosivo (ossia dalla differenza di potenziale tra

catodo e anodo), dalla resistività dell'elettrolita, dalla densità di corrente catodica e dalla geometria del sistema[2].

**M. Attarchi, A. Brenna, F. Bolzoni,
M. Ormellese**

Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e
Ingegneria Chimica "G. Natta", Milano, Italy.

Il potere penetrante può essere in prima approssimazione stimato utilizzando le leggi di Ohm:

$$\Delta V = IR = \rho \int i_c \cdot dL \cong k \cdot i_c \cdot L \quad [1]$$

dove ΔV è la caduta ohmica nell'elettrolita (= IR), ρ è la resistività dell'elettrolita ($\Omega \text{ m}$), i_c la densità di corrente media del processo catodico (mA/m^2), L la distanza tra anodo e catodo

(in m) e k una costante di cella, che dipende dalla geometria dell'elettrolita. Per geometrie semplici, il potere penetrante L_{max} assume le seguenti espressioni [4]:

$$L_{\text{max}} \cong k \sqrt{\frac{\Delta V \cdot H}{\rho \cdot i_c}} \quad \text{interno di tubi [2]}$$

$$L_{\text{max}} \cong k \frac{\Delta V}{\rho \cdot i_c} \quad \text{geometria piana esterna [3]}$$

dove H è la dimensione caratteristica dell'elettrolita, il diametro nel caso di un tubo. Queste formule sono ottenute considerando solo la distribuzione di corrente primaria, ossia sono basate sulla soluzione dell'equazione di Laplace e sulle leggi di Ohm. Esse non considerano la distribuzione di corrente secondaria, vale a dire il legame elettrochimico tra la densità di corrente scambiata alla superficie metallica e il potenziale assunto dal metallo: queste sono note come sovratensioni di reazione e sono governate dall'equazione di Butler-Volmer e dalla legge di Tafel. La distribuzione secondaria è più uniforme di quella primaria, perché ai fattori geometrici tipici della distribuzione primaria, si sovrappongono le sovratensioni che hanno valore più elevato all'aumentare della densità di corrente.

In quest'ultimo caso è possibile utilizzare simulazioni agli ele-

menti finiti per avere una stima accurata del campo elettrico in presenza di un processo di corrosione per macrocoppia, tenendo conto anche delle sovratensioni agli elettrodi [5-8]. Scopo dell'attività descritta nel presente lavoro è validare le equazioni per il calcolo del potere penetrante. Come esempio di un processo in condizioni di macrocella è stato considerato un accoppiamento galvanico tra una piastra di acciaio inossidabile e una in acciaio al carbonio. Le condizioni al contorno sono state definite in modo completo, indicando il potenziale di libera corrosione dei due metalli, le pendenze di Tafel dei processi anodici e catodici e la densità di corrente limite di riduzione dell'ossigeno. Le simulazioni sono state eseguite cambiando i seguenti parametri: resistività dell'acqua, geometria dell'elettrolita e tenore di ossigeno.

MATERIALI E METODI

L'accoppiamento galvanico acciaio inossidabile - acciaio al carbonio, esempio di un processo in condizioni di macrocella, è stato simulato considerando una lastra di acciaio inossidabile di dimensioni 1 x 100 m e una lastra di acciaio al carbonio di dimensioni larghezza 1 x 0.01 m, immerse in un elettrolita di altezza variabile da 1 cm a 5 m. Le simulazioni agli elementi finiti del campo elettrico sono state eseguite

con software COMSOL 5.4®, variando la resistività dell'elettrolita da 0.2 $\Omega \text{ m}$ (acqua d mare) a 100 $\Omega \text{ m}$ (acqua dolce a bassa salinità).

Per tener conto delle sovratensioni di reazione anodica e catodica (ossia della distribuzione di corrente secondaria) per ciascun metallo sono state imposte le condizioni al contorno che soddisfano l'equazione di Butler-Volmer:

$$i = i_a - i_c = i_{\text{corr}} \cdot e^{\left(\frac{2.3(E - E_{\text{corr}})}{\beta_M}\right)} - i_L \quad [4]$$

dove i_{corr} è la densità di corrente di corrosione, E è il potenziale, E_{corr} il potenziale di libera corrosione, β_M la pendenza anodica delle rette di Tafel e i_L è la densità di corrente limite di ossigeno. Non si è considerato il processo catodico di sviluppo di idrogeno poiché l'accoppiamento studiato (acciaio inossidabile - acciaio al carbonio) lavora in un campo di potenziali in cui l'unico processo possibile è la riduzione di ossigeno. Lo sviluppo di idrogeno avviene a potenziali più negativi di quelli qui considerati. Il potenziale di corrosione libera dell'acciaio

inossidabile è posto pari a 0 V Ag/AgCl (AAC), mentre il potenziale di libera corrosione dell'acciaio al carbonio è stato posto pari a -0.6 V AAC in ambiente aerato e -0.7 V AAC in ambiente poco aerato. Ne segue che il lavoro motore associato a questo accoppiamento galvanico è pari a 0.6-0.7 V. La pendenza anodica, β_M è stata assunta pari a 100 mV/decade per l'acciaio al carbonio e 10 V/decade per l'acciai inossidabile, in quanto materiale passivo. Quest'ultimo valore è stato desunto da prove sperimentali di polarizzazione anodica. Al

fine di simulare soluzioni poco aerate stagnanti e soluzione aerate in movimento sono state prese in considerazione sei valori di densità di corrente limite di ossigeno. In Fig. 1 sono elencati i valori dei parametri utilizzati nelle simulazioni e si

mostra un esempio di condizione al contorno in cui è stata fissata una corrente limite di 10 mA/m². Sono state eseguite in totale 144 simulazioni.

Acciaio al carbonio

$$\begin{aligned} i_{\text{corr}} &= i_L \\ E_{\text{corr}} &= -0.6 / -0.7 \text{ V AAC} \\ \beta_{M,Fe} &= 100 \text{ mV/decade} \end{aligned}$$

Acciaio inossidabile

$$\begin{aligned} i_{\text{passività}} &= 1 \text{ mA/m}^2 \\ E_{\text{corr}} &= 0 \text{ V AAC} \\ \beta_{M,inox} &= 10 \text{ V/decade} \end{aligned}$$

Riduzione di ossigeno

$$\begin{aligned} \beta_{O_2, \text{attivazione}} &= 100 \text{ mV/decade} \\ i_L &= 10 - 300 \text{ mA/m}^2 \end{aligned}$$

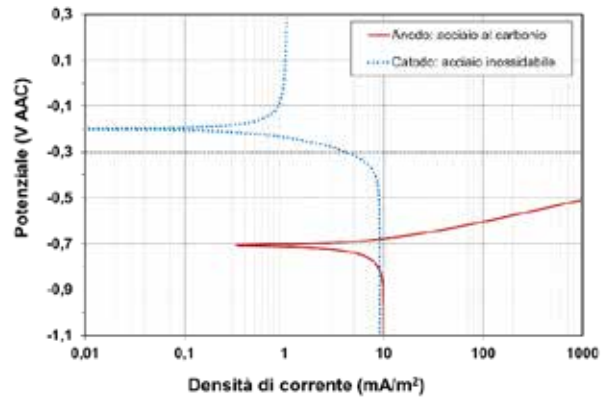


Fig. 1 - Condizioni al contorno e rappresentazione grafica in un grafico E-Log i con $i_L = 10 \text{ mA/m}^2$ – Boundary conditions and graphical representation in a E-Log i plot for $i_L = 10 \text{ mA/m}^2$

RISULTATI E DISCUSSIONE

In Fig. 2 si mostra il risultato di una simulazione (resistività elettrolita 10 Ωm , $i_L = 50 \text{ mA/m}^2$). È possibile vedere, con scala a colori, la distribuzione delle superfici equipotenziali: le aree rosse sono quelle vicine all'anodo, a potenziale più negativo, prossimo a -0.45 V AAC; le aree blu sono quelle prossime al potenziale di libera corrosione dell'acciaio inossidabile. Le linee di corrente, non riportate in Fig. 2, vanno ovviamente dalla zona anodica alla zona catodica e sono perpendicolari alle superfici equipotenziali. Per verificare che la

simulazione converge sono state prese quattro coppie di valori potenziale-densità di corrente: una coppia all'anodo (punto A), tre coppie al catodo, a circa 25 cm dell'anodo (punto C1), a circa 2-3 m (punto C2) e a una distanza maggiore di 20 m (punto C3). In Fig. 3 si riportano, sul diagramma che definisce le condizioni al contorno impostate, le 4 coppie di valori ottenute dalla simulazione: si osserva che la simulazione è arrivata a convergenza e ha rispetto le condizioni al contorno impostate. Infatti tutte le coppie di punti si sovrappongono esattamente alle condizioni al contorno impostate.

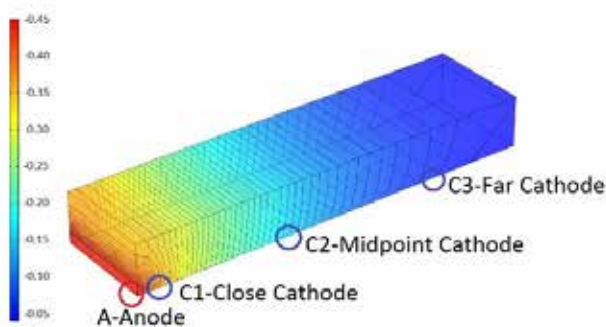


Fig. 2 - Distribuzione del campo elettrico e punti dove sono state determinate le coppie di valori $E - i$ – Electrical field distribution and points where E-i values have been determined

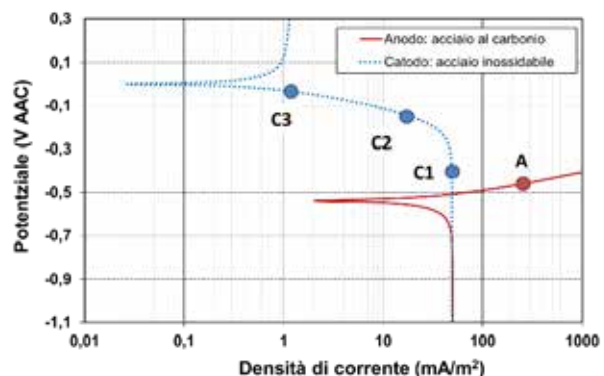


Fig. 3 - Confronto tra le condizioni al contorno impostate i dati finali ottenuti dalla simulazione – Comparison between boundary conditions and final data obtained from the simulation

Per ogni simulazione è stato ottenuto il profilo di potenziale ed è stato stimato il potere penetrante come distanza anodo-catodo alla quale la corrente assorbita dall'acciaio inossidabile

(il materiale catodico) eguaglia la densità di corrente di passività (1 mA/m²). I valori sono stati confrontati (si veda Fig. 4) con il potere penetrante stimato usando le Eq. 2-3, la

cui validità è stata già dimostrata nel caso di protezione catodica di acciaio al carbonio con anodi galvanici, in presenza di accoppiamento galvanico tra due metalli a comportamento attivo, ossia in sistemi che funzionano in densità di corrente limite di ossigeno. In presenza di un metallo a comportamento passivo, la corrente catodica da esso assorbita non è sempre pari alla densità di corrente limite di ossigeno. Nelle Eq. 2-3 la densità di corrente media del processo catodico, i_c , è stata posta pari a un decimo della densità di corrente limite di ossigeno. L'Eq. 3 si usa per altezza dell'elettrolita

maggiore di 1 m. La costante k è pari a 0.5 [4]. In presenza di elettroliti di bassa altezza, l'andamento del potere penetrante stimato dall'Eq. 2 è simile ai valori ottenuti dalla simulazione FEM (Fig. 4). L'Eq. 2 considera solo la distribuzione di corrente primaria, mentre la simulazione considera le sovratensioni di reazione. In presenza di elettroliti ad altezza maggiore, l'Eq. 3 approssima i valori ottenuti dalla simulazione solo per basse densità di corrente limite di ossigeno. Andamenti simili sono stati ottenuti anche per le simulazioni eseguite agli altri valori di resistività elettrica.

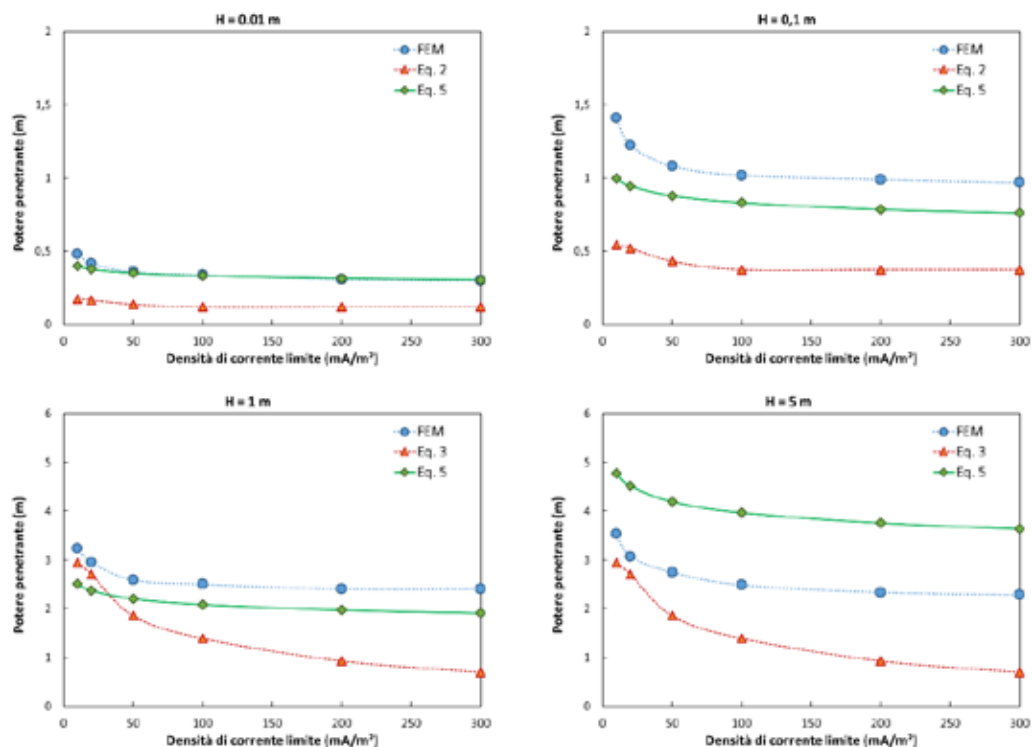


Fig. 4 - Potere penetrante in elettrolita con resistività 10 Ωm – *Throwing power in electrolyte with 10 Ωm resistivity*

Al fine di ottenere un miglior accordo con i dati delle simulazioni, è stato proposto un nuovo algoritmo che correla il potere penetrante stimato dalla simulazione ai parametri caratteristici, ossia al lavoro motore (ΔV), all'altezza dell'elettrolita

(H), alla resistività (ρ) e alla densità di corrente catodica, i_c . La relazione che meglio interpola i dati, ottenuta minimizzando lo scarto quadratico medio, è la seguente:

$$L \cong k \frac{\Delta V \cdot H^{0.4}}{\rho^{0.6} \cdot i_c^{0.08}} \quad [5]$$

Nella maggior parte dei casi l'Eq. 5 mostra un buon fitting con i dati di potere penetrante ottenuti dalle simulazioni.

Sono nel caso di elettroliti di altezza 5 m si sono osservate delle discrepanze, all'aumentare della resistività.

CONCLUSIONI

Le simulazioni FEM eseguite in presenza di un accoppiamento acciaio inossidabile-acciaio al carbonio (processo di macrocoppia) hanno permesso di ottenere un algoritmo che correla il potere penetrante ai parametri caratteristici (lavoro motore, resistività e densità di corrente catodica). L'algoritmo stima

con un minor grado di errore il potere penetrante, se confrontato con formule basate sulla soluzione della distribuzione di corrente primaria. Lo stesso algoritmo sarà studiato per la corrosione per pitting e per la protezione catodica di materiali passivi con anodi di ferro.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Pedferri, Corrosion science and engineering, Springer (2018).
- [2] J. Newman, Mass transport and potential distribution in the geometry of localised corrosion (1974) NACE-3, Houston TX, 45-61.
- [3] L. Lazzari, P. Pedferri, M. Ormellese, Protezione catodica, Ed. PoliPress, Milano (2008).
- [4] L. Lazzari, Engineering Tools for Corrosion: Design and Diagnosis, Woodhead Publishing, imprint of Elsevier (2017).
- [5] Y. Chen, H. Huang, Y. Zhang, G. Bian, C. Wang, A. Wang, 69, (2018) Materials and Corrosion, 1649-1657.
- [6] C. Liu, R.G. Kelly, NACE - International Corrosion Conference Series (2017) Code 128795.
- [7] M. Attarchi, M. Ormellese, A. Brenna, Corrosion, 75, 9 (2019) 1128-1135.
- [8] R. Kodým, D. Šnita, V. Fíla, K. Bouzek, M. Kouřil, Corros. Sci. 120 (2017): p. 28-41.

Use of finite element simulation (FEM) to determine the throwing power of a localized corrosion phenomenon

Localized corrosion phenomena, as well as the cathodic protection by galvanic anodes, are based on a macro-couple mechanism, i.e. the corrosion rate, or the protection current, is proportional to the cathodic current density, usually oxygen reduction, and the cathode-to-anode surface ratio. The latter can be calculated by estimating the so-called "throwing power" of the macro-couple, i.e. the capacity of the current to reach areas far from the anode. In literature, formulae based on the solution of electric field laws and Ohm's laws are proposed, which consider only the primary current distribution. The use of FEM simulations allows analysing also the effect of the overvoltages associated to the electrochemical processes in progress. In this work, simulations have been performed by varying the driving force of the corrosive process, the electrolyte resistivity, the cathodic current density and the geometry of the electrolyte, which allowed to propose an algorithm for calculating the penetrating power.

KEYWORDS: LOCALIZED CORROSION, CURRENT DISTRIBUTION, MACROCELL, THROWING POWER, FEM.