

UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Aerospaziale

Simulazione del processo di corrosione di leghe di magnesio impiegando la teoria Peridynamics

Relatore

Prof. Mirco Zaccariotto

Correlatore

Prof. Ugo Galvanetto

Laureando

Alessio Zaccaria

mat. 2055550

ANNO ACCADEMICO 2023-2024

Indice

Introduzione	1
1 La corrosione e il magnesio	3
1.1 Il fenomeno chimico della corrosione	3
1.1.1 Tipologie di corrosione	4
1.1.2 Corrosione elettrochimica	5
1.2 Il magnesio	13
1.2.1 Proprietà chimiche, fisiche e meccaniche	15
1.2.2 La corrosione del magnesio	16
1.3 Leghe di Magnesio	18
1.3.1 Applicazioni industriali	20
1.4 Metodi per l'incremento della resistenza alla corrosione	22
1.4.1 Trattamenti superficiali delle leghe di magnesio	23
1.4.2 Le terre rare come elementi alliganti delle leghe di Mg	25
2 Teoria Peridynamics e modello corrosivo	27
2.1 Teoria Peridynamics	27
2.1.1 Equazioni del moto	28
2.2 Modello corrosivo	34
2.2.1 Cinetica elettrochimica	34
2.2.2 Esempio: corrosione uniforme in 1D	36
2.2.3 Formulazione peridinamica per i casi 2D e 3D	41
2.2.4 Danneggiamento e corrosione: Concentration-Dependent Damage	43
3 Metodo numerico per la simulazione della corrosione	47
3.1 Generalità del metodo numerico impiegato	47
3.1.1 Fast Convolution-Based Method	51
3.1.2 Fast Fourier Transform	54
3.1.3 Convergenza delle soluzioni	56

3.1.4	Calcolo massa e volume del sistema	57
3.1.5	Condizioni al contorno	60
3.2	Parametri di simulazione	62
3.2.1	Geometria e modello	63
3.2.2	Periodo di simulazione T	65
3.2.3	Time step di simulazione Δt	67
3.2.4	Ambiente	69
3.2.5	Fattore m , numero dei nodi N e orizzonte δ	73
3.2.6	Diffusività e densità di corrente	77
3.2.7	Concentrazione solida e di saturazione	81
4	Simulazione del processo di corrosione e discussione dei risultati	85
4.1	Simulazioni della corrosione di leghe Mg-1X	86
4.1.1	Parametri di simulazione	86
4.1.2	Simulazioni di calibrazione	89
4.1.3	Risultati e confronto con dati sperimentali	95
4.2	Analisi aggiuntive	101
4.2.1	Simulazione di un elemento in Mg con layer protettivo	101
4.2.2	Geometrie complesse e analisi corrosive	110
4.2.3	Analisi meccaniche	113
	Conclusioni	127
	Bibliografia	129

Introduzione

Le leghe di magnesio occupano un posto di grande rilevanza in diversi settori industriali e tecnologici. Questi materiali, grazie alle loro preziose caratteristiche di leggerezza, buon rapporto resistenza-densità e buon comportamento meccanico alle alte temperature hanno difatti riscosso da sempre l'interesse di settori ingegneristici come quello aerospaziale e aeronautico; inoltre, date le ottime proprietà di biocompatibilità e biodegradabilità del magnesio, negli ultimi anni questi materiali sono stati al centro di numerosi studi e sperimentazioni per un utilizzo nel campo biomedicale per la realizzazione di protesi umane impiantabili. Nonostante le diverse proprietà ottimali, il magnesio presenta una bassa resistenza alla corrosione che può compromettere le prestazioni e la durabilità di componenti e strutture.

Questa tesi si pone l'obiettivo di esaminare e simulare il processo di corrosione che coinvolge il magnesio e le sue leghe. Per definire e predire il comportamento corrosivo di questi materiali è stata impiegata la teoria Peridynamics, una formulazione della meccanica del continuo, alternativa a quella classica, basata sull'ipotesi che i punti dei corpi deformabili interagiscano tra loro attraverso forze non locali non dipendenti da derivate nello spazio. Avvalendosi di un software numerico peridinamico open source messo a disposizione dal Prof. F. Bobaru verrà analizzato il modello corrosivo, prestando particolare attenzione alla scelta delle variabili in gioco. In secondo luogo, verrà simulato il fenomeno dissolutivo di provini in diverse leghe di magnesio immersi all'interno di alcuni ambienti corrosivi; i risultati ottenuti saranno confrontati con gli studi e le sperimentazioni ad oggi disponibili.

Capitolo 1

La corrosione e il magnesio

1.1 Il fenomeno chimico della corrosione

La normativa DIN EH ISO Standard 8044 definisce la corrosione nel seguente modo: *”Interazione fisico-chimica tra un metallo e il suo ambiente cui risulta un cambiamento nelle proprietà del metallo, che può portare a danni significativi delle funzioni del metallo, dell’ambiente, o di un sistema tecnico, o di quello di cui fa parte”*. [1]

La corrosione è quindi un processo naturale e irreversibile che comporta il deterioramento, generalmente lento, di un materiale. Il fattore principale che provoca l’insorgere di questo fenomeno è l’interazione chimico-fisica tra il materiale, generalmente metallico, e l’ambiente che lo circonda. Il progressivo peggioramento delle caratteristiche e proprietà fisiche degli elementi dovute al fenomeno di corrosione sono da sempre un problema di interesse mondiale. Esso infatti provoca sia una riduzione di efficienza, quanto una perdita e contaminazione del prodotto corroso. Allo stesso modo l’insorgere di questo processo chimico comporta per i settori tecnologici e industriali anche problematiche di natura economica, dovute agli ingenti costi per la manutenzione, la messa in sicurezza e sostituzione di infrastrutture e attrezzature [2]. Secondo la stima dell’istituto internazionale NACE (National Association of Corrosion Engineers) il costo globale della corrosione ammonta ad oggi a 2,5 trilioni di dollari all’anno [3]. Inoltre, anche a livello ambientale, solo la manutenzione collegata alla corrosione contribuisce a circa il 3,2% delle emissioni mondiali di CO₂; per fare un confronto, il settore del trasporto aereo ha una percentuale di emissione del 2,5% [3]. Alla luce di questo scenario è facile comprendere come l’interesse per il fenomeno corrosivo abbia una grande rilevanza nel mondo scientifico e tecnologico per lo studio di nuove ed efficienti soluzioni per limitare o eliminare l’insorgere di questo processo.

La corrosione interessa in generale molteplici tipologie di materiali, ma è comunemente riferita al fenomeno di deterioramento di materiali metallici, quali metalli puri e leghe. Nei prossimi

paragrafi verranno analizzate le tipologie di corrosione che interessano principalmente questi materiali.

1.1.1 Tipologie di corrosione

Il processo corrosivo è classificabile a seconda di differenti criteri, quali l'ambiente di degradazione, il meccanismo di attivazione o la morfologia del fenomeno.

Una prima macro distinzione suddivide il fenomeno in due categorie:

- corrosione a secco: il processo avviene in presenza di aria, o comunque in assenza di un elettrolita liquido; viene anche denominata corrosione chimica ed è determinata dal trasferimento di elettroni fra metallo e particelle reagenti che sono in contatto tra loro. Ad esempio, l'ossidazione e tutte quelle reazioni che avvengono ad alte temperature in atmosfere reattive fanno parte di questa tipologia;
- corrosione umida: avviene in presenza di una sostanza elettrolita, come ad esempio l'acqua; il processo è scaturito dal contatto tra la soluzione liquida e il metallo; è comunemente chiamata anche corrosione elettrochimica; di questo particolare fenomeno si parlerà in un paragrafo dedicato.

Una seconda possibile classificazione può essere fatta identificando le principali morfologie del fenomeno di degradazione. Si differenziano quindi:

- corrosione uniforme: il metallo presenta i prodotti del processo corrosivo su tutta la superficie esposta all'ambiente dannoso; è caratterizzata dalla presenza di uno spessore di danneggiamento uniforme;
- *pitting*: detta anche corrosione alveolare; è un tipo di corrosione locale che provoca la formazione di piccole cavità in zone specifiche del materiale;
- corrosione interstiziale: è causata dalla penetrazione della soluzione elettrolita all'interno degli interstizi presenti nel metallo;
- corrosione filiforme: intacca metalli rivestiti da vernici;
- corrosione intergranulare: è causata dalla presenza di segregazioni reattive a bordo grano.

Per comprendere quali siano i fattori in gioco che determinano la nascita e la propagazione del fenomeno corrosivo in un determinato contesto tecnologico/strutturale risulta di maggiore interesse una suddivisione della degradazione a seconda dei meccanismi che la provocano:

- corrosione elettrochimica: l'azione di degradazione è comandata dalla reazione chimica che avviene tra metallo ed elettrolita, attraverso lo scambio elettrico di elettroni, nell'elemento solido, e di ioni in quello liquido.
- corrosione galvanica: avviene al contatto diretto tra due metalli di nobiltà diversa; il processo è attivato dalla presenza di un elettrolita conduttivo che consente la generazione di un flusso elettronico tra i due metalli aventi potenziale diverso;
- corrosione meccano-chimica: il fenomeno è generato dalla compresenza di sforzi meccanici e cause di natura elettrochimica; fanno parte di questa categoria la corrosione per sfregamento, la corrosione per fatica e la *stress corrosion cracking*.

La trattazione in seguito farà riferimento principalmente alla corrosione elettrochimica; per questo motivo viene analizzata e tratta in modo più approfondito nel seguente paragrafo.

1.1.2 Corrosione elettrochimica

La corrosione elettrochimica è la tipologia di degradazione più comune tra i metalli. Un esempio visibile quotidianamente è rappresentato dalla ruggine che si forma sulle superfici delle strutture a contatto con l'atmosfera. La condizione necessaria affinché un elemento metallico subisca questo processo è la presenza di una sostanza detta elettrolita. Con questo termine vengono indicate tutte quelle sostanze che in soluzione o allo stato fuso subiscono la suddivisione in ioni delle proprie molecole; questa caratteristica permette al fluido di condurre corrente elettrica. Quindi se il materiale, in particolare le superfici a contatto con l'elettrolita, non risultano avere una composizione chimica omogenea o è presente una distribuzione della temperatura non uniforme, si possono formare zone del metallo con diverso potenziale elettrochimico in grado di far circolare corrente elettrica per differenza di potenziale. Nello specifico avviene la formazione di un'area anodica e una catodica. Il processo globale di corrosione è quindi risultante di due reazioni elettrodiche parziali:

- reazione anodica: comporta la dissoluzione (o ossidazione) del metallo, i prodotti risultanti sono elettroni nella fase metallica;



- reazione catodica: per compensare l'ossidazione metallica vengono consumati gli elettroni attraverso la riduzione di specie chimiche presenti nella soluzione elettrolita.

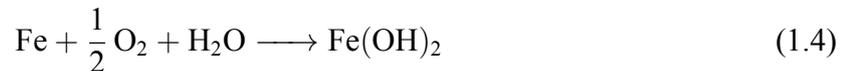
Ad esempio, prendendo in considerazione il ferro, il fenomeno corrosivo di questo metallo è rappresentabile dall'equazione:



Quindi, sotto l'azione di un processo corrosivo, gli atomi del materiale (Fe) mutano in ioni positivi (Fe^{2+}) che lasciano il metallo per passare nell'ambiente. Il cambiamento di stato, dovuto alla reazione anodica, rilascia elettroni (2e^{-}). Per mantenere la neutralità ambientale, questi elettroni liberi necessitano di essere consumati in una reazione secondaria, la reazione catodica. Ad esempio può presentarsi una reazione di riduzione dell'ossigeno:



in questo caso, la reazione complessiva, anodica più catodica, dà come risultato:



Invece, nel caso in cui la riduzione riguardi l'idrogeno, la reazione catodica si presenta come:



mentre la reazione complessiva risulta essere:



In Figura 1.1 è rappresentato il processo di dissoluzione del ferro appena descritto.

Affinché il processo di corrosione abbia luogo è necessaria quindi la presenza di una superficie metallica con zone catodiche e anodiche che, come si vedrà nei prossimi paragrafi, danno luogo ad una differenza di potenziale positiva tra le due aree, ed un elettrolita per il trasporto di ioni. Quando la corrosione elettrochimica è diffusa allora i punti del metallo sono successivamente catodici e anodici; questo comporta una perdita di materiale/volume uniforme. Nel caso invece di corrosione localizzata le aree anodiche si presentano in determinate zone della superficie a causa della non omogeneità del materiale metallico.

Aspetti termodinamici

Come già accennato, la corrosione può avvenire solo nel caso in cui la differenza dei potenziali di equilibrio di catodo e anodo sia maggiore di zero e quindi:

$$E_{eq,c} > E_{eq,a} \quad (1.7)$$

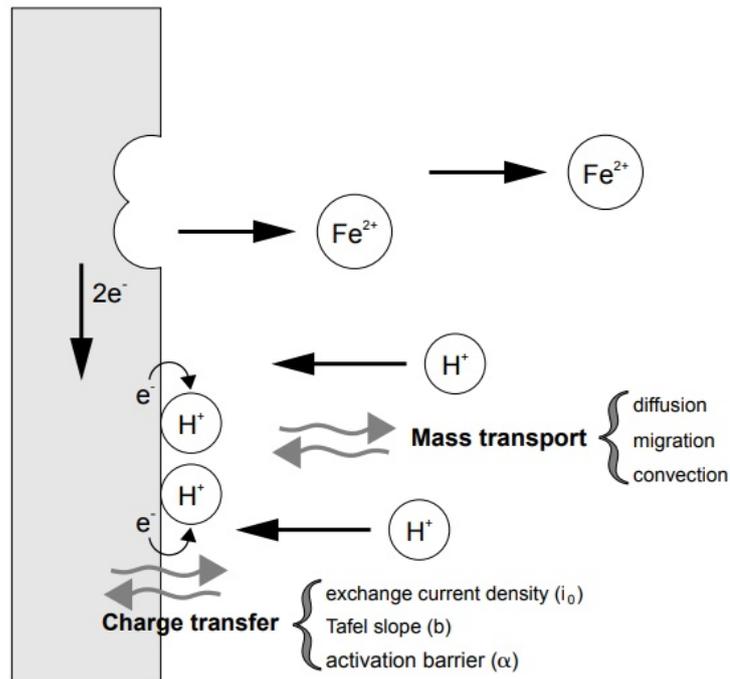


Figura 1.1: Rappresentazione grafica dei processi che avvengono su un'interfaccia elettrochimica.[2]

dove $E_{eq,c}$ indica il potenziale di equilibrio del processo catodico e $E_{eq,a}$ il potenziale di equilibrio del processo anodico. Attraverso la formula di Nernst è possibile ricavare la tensione relativa d'elettrodo:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_{M^{z+}}}{a_M}\right) \quad (1.8)$$

dove E_0 è il potenziale standard di riduzione della specie presa in considerazione, R la costante universale dei gas ($R = 8,31 \text{ J}/(\text{mol K})$), T la temperatura assoluta, z numero di valenza, F la costante di Faraday ($F = 96485,3365 \text{ C}/\text{mol}$), mentre a_M e $a_{M^{z+}}$ rappresentano rispettivamente le attività degli atomi di M nell'elettrodo e degli ioni M^{z+} nella soluzione elettrolita.

In un processo corrosivo di tipo elettrochimico la reazione catodica che si genera (ad esempio riduzione di ossigeno o riduzione di idrogeno) dipende univocamente dalla natura della soluzione elettrolita. In particolare il potenziale $E_{eq,c}$ è fortemente legato all'indice pH che definisce il carattere acido o basico di una soluzione. I diagrammi di Pourbaix, detti anche diagrammi potenziale-pH, permettono di definire su un piano E-pH le aree di esistenza o predominanza di un elemento, permettendo, quindi, di ricondurre alle reazioni che avvengono durante la corrosione. In figura 1.2 si può osservare il diagramma di Pourbaix per il ferro immerso in acqua alla temperatura di 210°C. Nell'immagine si identificano le seguenti zone:

- Fe : area di immunità, il metallo si trova in equilibrio termodinamico con la soluzione per cui il fenomeno corrosivo risulta nullo;

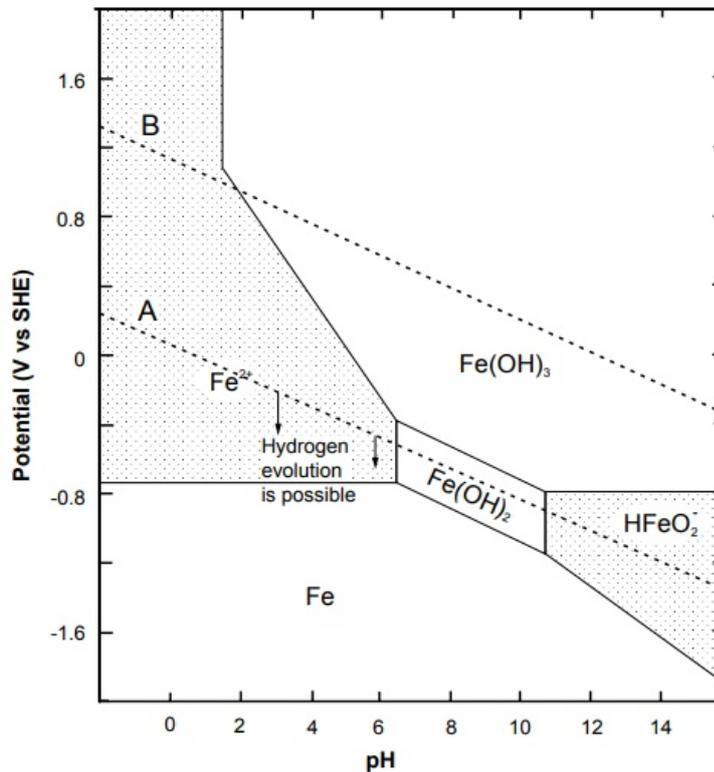


Figura 1.2: Diagramma E-pH del ferro in acqua a 210°C[2]

- Fe^{2+} : il metallo Fe si corrode e la reazione catodica è la riduzione dell'idrogeno;
- $Fe(OH)_2$: il metallo Fe si corrode e la reazione catodica è la riduzione dell'ossigeno;
- $Fe(OH)_3$: il metallo si corrode, ma si innesca un fenomeno di auto-protezione del metallo chiamato passivazione.

Le rette A e B delineano le condizioni di equilibrio relative rispettivamente allo sviluppo di idrogeno e alla riduzione di ossigeno.

In Tabella 1.1 vengono riportati i valori del potenziale standard per alcuni cationi metallici.

Aspetti stechiometrici

Come già descritto, la reazione catodica si instaura per compensare gli elettroni liberi prodotti dalla anodica. Infatti, il processo di corrosione complessivo non altera lo stato elettrico dell'insieme; perciò, dal punto di vista del bilancio delle cariche elettriche, le reazioni (anodica, catodica) devono essere complementari, ovvero devono prodursi simultaneamente e con la stessa velocità:

$$i_a = i_c = i_{corr} \quad (1.9)$$

Tabella 1.1: Valore del potenziale standard di alcuni cationi metallici[4]

Catione metallico	Potenziale standard (V)	Catione metallico	Potenziale standard (V)
Li ⁺	-3.02	Al ³⁺	-1.71
K ⁺	-2.92	Zn ²⁺	-0.76
Na ⁺	-2.71	Fe ²⁺	-0.44
Ce ³⁺	-2.48	Cd ²⁺	-0.40
Pr ³⁺	-2.46	Ni ²⁺	-0.24
Nd ²⁺	-2.43	Sn ²⁺	-0.14
Y ²⁺	-2.37	Cu ²⁺	0.34
Mg ²⁺	-2.37	Ag ⁺	0.8

dove i_a, i_c definiscono le densità di corrente rispettivamente di anodo e catodo.

Attraverso la legge di Faraday è possibile definire una relazione di proporzionalità tra le masse delle specie convertite e la carica scambiata in una reazione:

$$\Delta m_Y = e_{Yech} q = \frac{e_{Ych}}{F} q \quad (1.10)$$

dove Δm_Y (g) indica la massa formata/convertita della specie Y e q (C) la carica scambiata. e_{Ych} (g/equiv) e e_{Yech} (g/C) sono le masse equivalenti chimiche e elettrochimiche, definite dal rapporto tra massa molare M_Y (g/mol) e il numero di valenza z_Y :

$$e_{Ych} = \frac{M_Y}{|z_Y|} = \frac{N_A m_Y}{|z_Y|} \quad (1.11)$$

$$e_{Yech} = \frac{M_Y}{F|z_Y|} = \frac{N_A m_Y}{F|z_Y|} \quad (1.12)$$

con N_A numero di Avogadro ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$).

In questo modo è possibile mettere in relazione la velocità di corrosione di un metallo con la densità di corrente scambiata tra la zona anodica e catodica i_{cor} :

$$\nu_m = \frac{\Delta m}{At} = \frac{1}{At} \frac{M}{zF} q = \frac{M}{zF} i_{cor} \quad (1.13)$$

A indica l'area della superficie esposta e t il tempo preso in considerazione; ν_m è espressa come velocità di perdita di massa per unità di superficie. Si può definire anche una velocità di penetrazione della corrosione (ν_p) dividendo ν_m per la densità del materiale in esame. Queste velocità sono solitamente espresse in $g/(m^2 \text{giorno})$ (ν_m) oppure $mm/anno$ (ν_p).

I valori della densità di corrente scambiata i_{cor} sono funzione di diverse variabili, le principali riguardano:

- composizione dell'elettrodo (materiale) e della soluzione in cui è immerso;
- rugosità superficiale;
- concentrazione delle specie solubili;
- impurità superficiali.

Aspetti cinetici

Alla compresenza di due processi complementari, come le reazioni anodiche e catodiche, il potenziale del materiale non si troverà al valore di equilibrio. La differenza tra la tensione di processo e quella di equilibrio viene definita come polarizzazione. Tale caratteristica viene detta anodica quando i processi anodici sull'elettrodo vengono accelerati modificando il potenziale del campione nella direzione positiva, oppure catodica quando invece i processi catodici sono accelerati dalla modifica del potenziale in direzione negativa. In un processo elettrochimico si distinguono tre diverse tipologie di polarizzazione, la cui somma definisce il valore totale:

$$\eta_{tot} = \eta_{act} + \eta_{conc} + iR \quad (1.14)$$

il termine η_{act} indica la sovratensione di attivazione, η_{conc} la sovratensione di concentrazione, mentre iR definisce la caduta ohmica.

La sovratensione di attivazione è definita da una funzione che descrive la cinetica di trasferimento di carica dei processi elettrochimici. Può essere messa in relazione alla densità di corrente secondo la legge logaritmica di Tafel[2]:

$$\eta_{act} = b \log_{10} \left(\frac{i_{corr}}{i_0} \right) \quad (1.15)$$

$$b = \pm 2.303 \frac{RT}{\beta z F} \quad (1.16)$$

dove b è un coefficiente detto "pendenza di Tafel" ed è positivo considerando la polarizzazione anodica, mentre negativo per polarizzazione catodica; i_0 è definita come densità di corrente di scambio all'equilibrio. Sia b che i_0 sono ottenibili riportando in un grafico l'andamento del rapporto η_{act} e $\log(i_{corr})$. β corrisponde ad un coefficiente di simmetria.

Attraverso i diagrammi di Evans E-log(i), o diagrammi di polarizzazione, è possibile riportare le curve caratteristiche anodica e catodica appena descritta. In figura 1.3 viene riportato un esempio di grafico di Evans; le curve tratteggiate rappresentano le reazioni anodica e catodica, mentre le linee continue definiscono le curve di polarizzazione. Come si osserva dal grafico, la velocità di corrosione è più elevata all'aumentare dell'acidità della soluzione, ovvero quanto

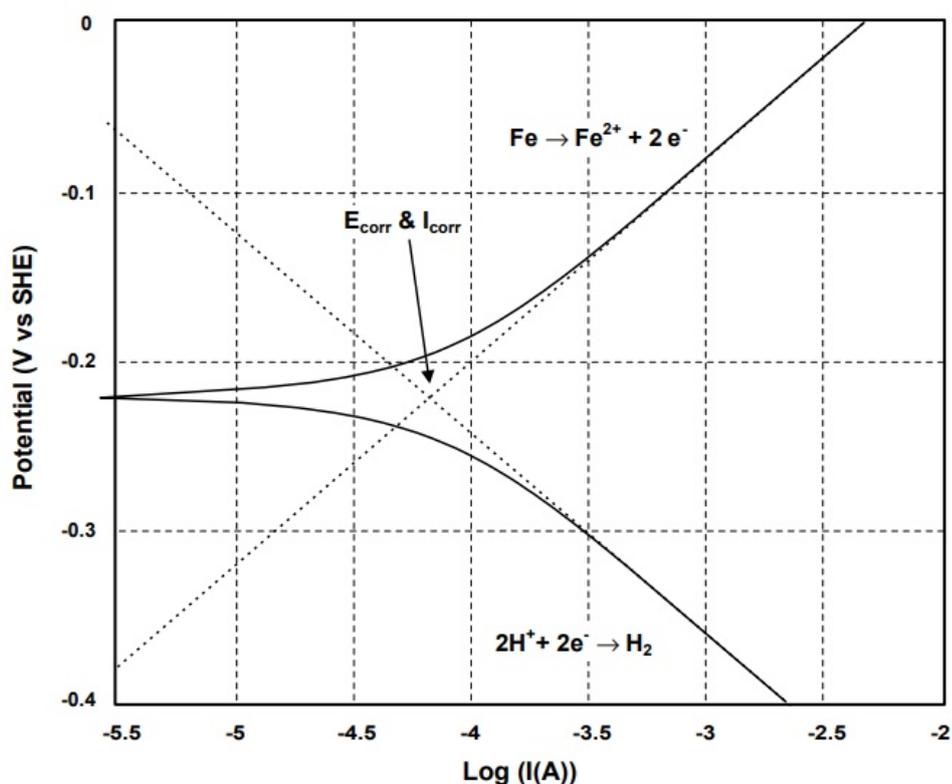


Figura 1.3: Curva di polarizzazione del ferro in una soluzione a pH 0 a 25°C[2]

maggiore è $E_{eq,c}$, rappresentato nell'asse delle ordinate come potenziale standard riferito al SHE (Standard Hydrogen Electrode); allo stesso tempo minore è la nobiltà del metallo, espressa da $E_{eq,a}$, maggiore sarà la velocità di corrosione.

La sovratensione di concentrazione (anodica + catodica) indicano la variazione di potenziale per effetto della modifica della configurazione chimica nell'elettrolita dovuta ai processi di trasporto di massa. Questi fenomeni possono avvenire: per diffusione, per mitigazione ionica e per convezione, come descritto in Figura 1.1.

Le sovratensioni di concentrazione anodica e catodica sono funzioni crescenti, in valore assoluto, della densità di corrente, ma dipendono anche da fattori da cui dipendono i processi diffusivi e convettivi come temperatura, agitazione termica delle particelle, geometria, ect.

Dal lato catodico, la velocità della reazione è proporzionale alla concentrazione del reagente sulla superficie del metallo. Nel caso in cui il trasferimento di carica sia sufficientemente veloce, la concentrazione superficiale scenderà a zero e il processo di corrosione sarà totalmente controllato dal trasporto di massa.

Si considera un processo di trasporto di massa controllato interamente dalla diffusione. Questa ipotesi risulta plausibile, in quanto in assenza di un campo elettrico, il termine di migrazione ionico diventa trascurabile e la forza di convezione scompare in condizioni stagnanti. In queste

condizioni è possibile definire il flusso delle specie Y in $\text{mol}/(\text{sm}^2)$ sfruttando la prima legge di Fick:

$$J_Y = -D_Y \left(\frac{\delta C_Y}{\delta x} \right) \quad (1.17)$$

dove D_Y è il coefficiente di diffusività della specie Y (m^2/s), $\frac{\delta C_Y}{\delta x}$ è il gradiente della concentrazione di Y all'interfaccia (mol/m^4).

Il coefficiente di diffusività può essere espresso secondo l'equazione di Nernst-Einstein:

$$D_Y = \frac{RT\lambda_Y}{|z_Y|^2 F^2} \quad (1.18)$$

dove λ_Y è la conduttività della specie Y . All'annullarsi della concentrazione C_Y , in base alle leggi di Faraday e Fick si determina una corrente limite:

$$i_L = zF \frac{D_Y C_Y}{d} \quad (1.19)$$

essendo d lo spessore dello strato di diffusione. Si può quindi definire la sovratensione di diffusione (o di concentrazione) secondo la legge:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i_{corr}}{i_L} \right) \quad (1.20)$$

Riportando l'ultima equazione definita su un diagramma di Evans si ottiene un grafico simile a quello visibile in Figura 1.4, dove si osserva un fenomeno di corrosione la cui reazione catodica viene direttamente comandata dalla concentrazione.

I diagrammi di polarizzazione diventano importanti nel caso in cui sia necessario ricavare la tensione di corrosione E_{corr} e la densità di corrente i_{corr} . Nelle sperimentazioni sulla corrosione, questi diagrammi vengono ottenuti rilevando la corrente circolante nel sistema al variare del potenziale.

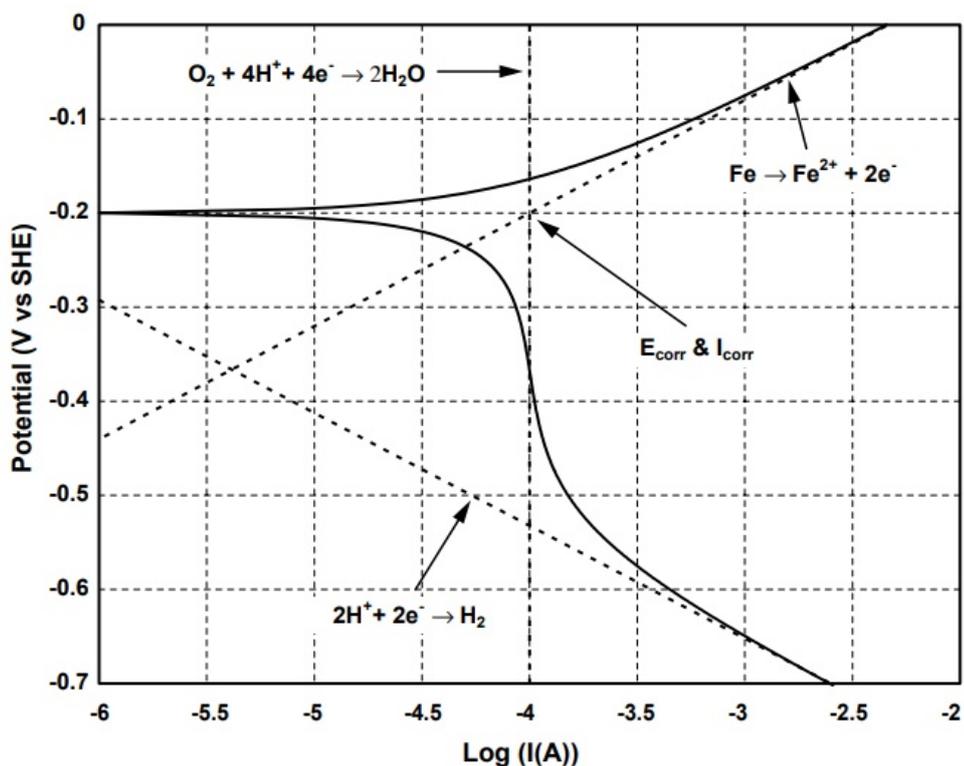


Figura 1.4: Curva di polarizzazione del ferro in una soluzione a pH 5 a 25°C in soluzione aerata con corrente limite di 10^{-4} A causata dalla riduzione dell'ossigeno[2]

1.2 Il magnesio

Nei settori industriali e tecnologici, il magnesio mantiene una buona posizione di interesse tra i materiali metallici. Questo elemento, simbolo chimico Mg, presenta numerose caratteristiche ottimali che lo rendono appetibile per differenti campi di applicazione che variano da quello aerospaziale, aeronautico, automotive, fino al settore biomedicale.

Il magnesio si pone all'ottavo posto tra gli elementi più abbondanti sul pianeta Terra: costituisce il 2% della crosta terrestre ed ottiene il terzo posto tra gli elementi più presenti disciolti nell'acqua di mari e oceani (circa $0,13 \text{ kg/m}^3$).

In natura, a causa della sua elevata reattività, è possibile trovarlo sotto forma di ossidi, carbonati o silicati che implicano l'utilizzo di processi di estrazione minerale per l'ottenimento del magnesio metallico. Allo stato dell'arte i metodi più utilizzati per la produzione di magnesio sono:

- riduzione dell'ossido di magnesio (MgO);
- elettrolisi del cloruro di magnesio ($MgCl_2$);
- riciclo del Mg (circa 3% della produzione annua totale).

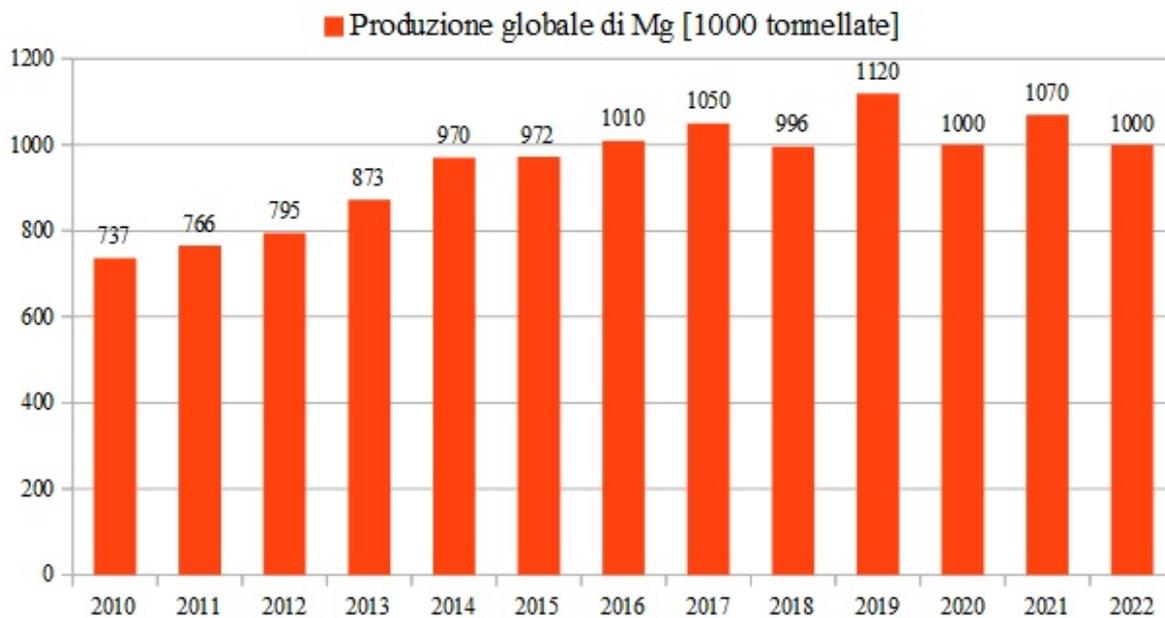


Figura 1.5: Produzione globale di magnesio nel periodo 2010-2022[6]

Il primo metodo permette l'estrazione di Mg dal minerale dolomitico; il processo consiste in un primo step noto come calcinazione, che permette di ottenere una miscela di magnesio e ossidi di calcio attraverso la frantumazione e il riscaldamento del minerale in forno; un secondo step, detto riduzione dell'ossido di magnesio: sfruttando il ferrosilicio (una lega FeSi con una percentuale di silicio attorno al 80%) come agente riducente e una reazione in reattore alla temperatura di 1500-1800 K viene estratto il magnesio in forma gassosa, il quale viene successivamente condensato per raffreddamento ed infine colato per ottenere i lingotti solidi. Questo procedimento permette di produrre magnesio con una purezza fino al 99,95%.

L'elettrolisi è invece un metodo che permette la produzione di Mg ricavato direttamente dall'acqua del mare. L'idrossido di magnesio ($Mg(OH)_2$) presente nell'acqua viene prima convertito in ossido e successivamente in cloruro attraverso dei processi di riscaldamento e un'ultima fase di disidratazione. Il cloruro di magnesio viene quindi alimentato nelle celle elettrolitiche, dalle quali si producono cloro in forma gassosa e magnesio come metallo fuso[5].

Allo stato dell'arte, tali processi sono ben consolidati e permettono quindi un'abbondante produzione di questo materiale, come osservabile in Figura 1.5. In particolare, i risultati di studi e ricerche hanno permesso di incrementare sempre di più le applicazioni legate al magnesio, tanto da generare un costante aumento nella domanda di questo metallo negli ultimi decenni. Come conseguenza anche i rifiuti di prodotti in magnesio sono in continuo aumento; importanti diventano quindi i metodi di riciclaggio del magnesio che includono processi come la distillazione, la rifusione senza sale o a base di sale, il riciclaggio allo stato solido e la conversione diretta.

Tabella 1.2: Proprietà fisiche e termiche del magnesio[7]

Proprietà fisiche	Valore
Densità (20°C)	1738 kg/m ³
Temperatura di fusione	650 ±1 °C
Temperatura di ebollizione	1090 °C
Conduttività termica (27°C)	156 W/(mK)
Capacità termica specifica (20°C)	1025 kJ/(kgK)
Calore latente di fusione	360-377 kJ/kg
Calore latente di ebollizione	5150-5400 kJ/kg
Calore latente di sublimazione (25°C)	6113-6238 kJ/kg
Calore di combustione	24,9-25,2 MJ/kg
Coefficiente lineare di espansione termica	29,9x10 ⁻⁶ 1/°C

1.2.1 Proprietà chimiche, fisiche e meccaniche

Il magnesio (Mg) è un metallo alcalino terroso di colore bianco-argento. Possiede un numero atomico pari a 12 e un peso atomico di 24,312 g/mol. A temperatura ambiente possiede una struttura cristallina esagonale compatta HCP e presenta solo due piani di scorrimento. Questa caratteristica penalizza la deformabilità del materiale a temperatura ambiente; ad alte temperature invece la deformabilità plastica migliora, permettendone quindi una buona lavorabilità per l'ottenimento di manufatti. In Tabella 1.2 sono riportate le principali proprietà fisiche e termiche del magnesio[7].

La caratteristica principale di questo metallo è la sua densità; infatti, con un valore di 1738 kg/m³, è il materiale metallico ad uso ingegneristico più leggero. Ad esempio, in comparazione con l'alluminio, il magnesio permette di ottenere prodotti di una massa minore del quasi 30% e con migliori proprietà meccaniche specifiche. Proprio questa caratteristica lo rende uno degli elementi più interessanti a livello industriale, soprattutto per campi di applicazione come automotive, aeronautico e aerospaziale. Oltre alla leggerezza altre proprietà che lo contraddistinguono sono la buona conduttività termica, le ottime capacità di smorzamento delle vibrazioni e di schermatura delle onde elettromagnetiche. Il magnesio è inoltre completamente riciclabile e si presta facilmente a metodi di produzione industriali per lavorazione in macchine utensili e per colata.

Ad oggi, nonostante le buone proprietà fisico-meccaniche, nelle applicazioni strutturali vengono ancora preferiti materiali come acciaio e alluminio. Questo a causa soprattutto dell'elevata reattività del magnesio che ne determina una forte tendenza a subire processi di ossidazione quando in contatto con altri metalli o posto in ambienti acquosi. L'alta velocità di degradazione per corrosione e l'ottima biocompatibilità del magnesio, ovvero la capacità di una sostanza di essere metabolizzata dagli organismi viventi senza nessun effetto dannoso sulle funzioni vitali,

Tabella 1.3: Proprietà meccaniche di alcuni materiali metallici[8]

Materiale	Densità (g/cm³)	Resistenza a trazione (MPa)	Modulo elastico (GPa)
Mg puro	1.74	90-190	45
AZ31 (lega di Mg)	1.78	241-260	45
Leghe di Al	2.7	170-560	70
Leghe di Ti	4.4-4.5	550-985	100-125

ha aperto però alla possibilità di utilizzo del magnesio nel settore biomedicale come materiale per impianti riassorbibili dal corpo umano. Generalmente, anche per questa tipologia di applicazioni, il magnesio viene utilizzato alligato con altri elementi; in questo modo è possibile sia ridurre l'effetto corrosivo, quanto migliorarne le caratteristiche meccaniche. In Tabella 1.3 vengono riportate le proprietà meccaniche del magnesio puro e di alcune leghe metalliche.

La tesi prenderà in esame proprio il fenomeno corrosivo del magnesio e delle sue leghe. Nei seguenti paragrafi verranno quindi analizzati e approfonditi questi due aspetti.

1.2.2 La corrosione del magnesio

Una delle criticità del magnesio, come descritto in precedenza, è l'alta reattività degli ioni di questo materiale. In soluzione salina allo 0,9% di NaCl la velocità di corrosione del magnesio raggiunge un valore di 2,89 mm/anno[9]. La corrosione si verifica quando il metallo reagisce involontariamente con gli elementi presenti nell'ambiente in cui è immerso. Il magnesio è un elemento del gruppo II, quindi presenta due elettroni nel guscio di valenza; sono proprio questi elettroni che determinano la forte reattività del metallo. Questa tendenza si deduce anche osservando i potenziali di corrosione, che per il catione metallico Mg^{2+} assume il valore di -2,37 V, valore altamente negativo rispetto altri metalli, come osservabile in Tabella 1.1. Maggiore è la differenza di potenziale tra due elementi, maggiore sarà la facilità di legame chimico tra i loro atomi.

In particolare, il magnesio e le sue leghe soffrono lo sviluppo di idrogeno quando esposti ad un ambiente umido (ad esempio in soluzione acquosa o in atmosfera). Come già visto in precedenza per un caso generico, la reazione di degradazione del magnesio in ambiente acquoso è rappresentata dalle seguenti formule:

Reazione anodica:



Reazione catodica:



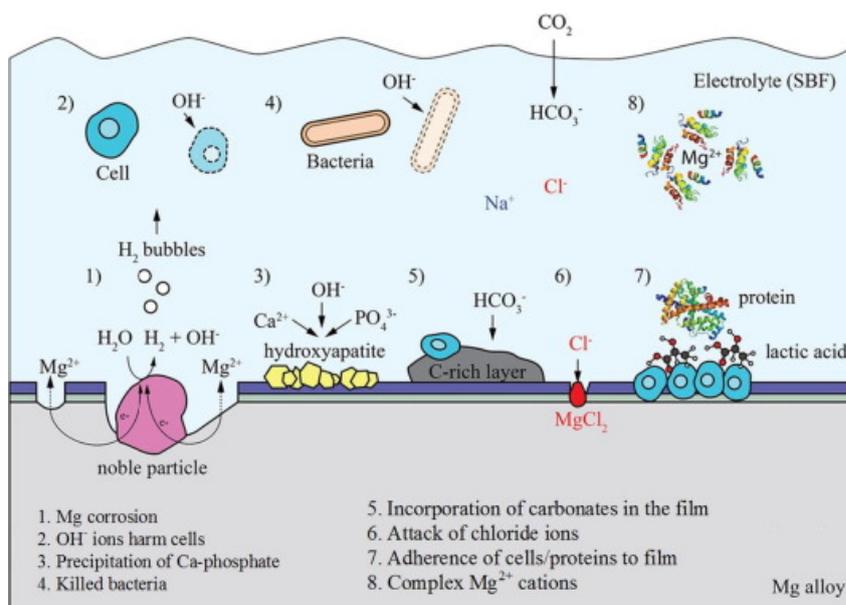
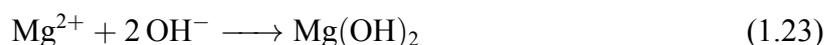
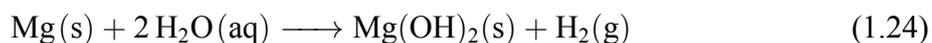


Figura 1.6: Rappresentazione schematica di alcune possibili interazioni tra la superficie corrosa di una lega di Mg e un ambiente biologico[10]

Prodotto:



L'intero processo è descrivibile invece dalla formula:



Si osserva che durante il processo avviene la formazione dell'idrossido di magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Questo elemento forma un film protettivo sulla superficie del metallo che dovrebbe fungere da ossido passivo e portare quindi il metallo a passivazione. Il layer di idrossido formato presenta una struttura esagonale; gli ioni magnesio e gli ioni idrossido si dispongono alternativamente nella struttura cristallina, ma la connessione tra loro non è sufficientemente compatta. Pertanto, la pellicola si rompe facilmente e ha una capacità protettiva limitata che non permette quindi di ridurre l'effetto corrosivo.

Le principali tipologie di corrosione che affliggono il magnesio e le sue leghe sono la corrosione uniforme, galvanica e per vaiolatura[10]. L'effetto che si ottiene da questi processi dipende da diversi fattori: composizione chimica di metallo (o della lega) e ambiente, difetti e struttura cristallina, dimensioni e forma dei grani, trattamenti di produzione (es. trattamenti termici sulla superficie del pezzo). In Figura 1.6 viene riportata una rappresentazione dei vari meccanismi di corrosione del magnesio in soluzione acquosa.

1.3 Leghe di Magnesio

Le caratteristiche del magnesio puro non ne consentono, come analizzato, un utilizzo importante come materiale strutturale. Ad oggi il magnesio puro trova impiego solamente in applicazioni chimiche e metallurgiche. Per tutti gli altri settori invece si predilige la formazione di leghe. Si definisce lega metallica una combinazione in soluzione o in miscela di due o più elementi; il materiale risultante ha proprietà metalliche differenti da quelle dei relativi componenti. In questo modo l'alligazione di altri metalli al magnesio permette a quest'ultimo di migliorare le proprie proprietà a seconda dell'elemento scelto; in particolare le leghe di magnesio vengono realizzate per incrementare le caratteristiche meccaniche dei prodotti e la resistenza alla corrosione. Allo stesso tempo, a seconda dell'elemento aggiunto alla lega è possibile migliorare la duttilità, la processabilità e la resistenza a creep. Le proprietà chimiche del magnesio e la sua struttura fisica lo rendono un efficace elemento per la produzione di leghe di tipologia binaria, ternaria e quaternaria; inoltre, la sua valenza e valore di elettronegatività gli permettono di legarsi con un numero considerevole di metalli. I più importanti e gli effetti che producono sono sintetizzati di seguito[11]:

- Alluminio: incrementa colabilità, durezza, resistenza meccanica;
- Argento: migliora resistenza a creep;
- Berillio: riduce ossidazione superficiale allo stato fuso;
- Calcio: migliora resistenza a creep e a corrosione;
- Ferro: diminuisce la resistenza a corrosione;
- Litio: migliora duttilità, ma diminuisce la resistenza meccanica;
- Manganese: migliora la resistenza a corrosione in soluzioni salate;
- Molibdeno: incrementa durezza, modulo di Young e duttilità;
- Nichel: migliora carico di snervamento e di rottura, ma riduce la resistenza a corrosione
- Rame: migliora la resistenza meccanica, ma riduce la duttilità;
- Silicio: migliora la fluidità della lega allo stato fuso;
- Stagno: migliora la resistenza a corrosione e incrementa la duttilità;
- Titanio: incrementa duttilità e resistenza meccanica;
- Zinco: migliora resistenza meccanica e a corrosione;

Tabella 1.4: Velocità di corrosione attraverso la prova di immersione in soluzione di Hanks di leghe Mg-xZn-1Ca[12]

Legha	Velocità di corrosione $v_{corr}(mm/anno)$
Mg	2.08 ± 0.2
Mg-0Zn-1.0Ca	3.16 ± 0.5
Mg-1.0Zn-1.0Ca	2.13 ± 0.2
Mg-2.0Zn-1.0Ca	2.38 ± 0.3
Mg-3.0Zn-1.0Ca	2.92 ± 0.5
Mg-4.0Zn-1.0Ca	4.42 ± 1.0
Mg-5.0Zn-1.0Ca	6.15 ± 1.5
Mg-6.0Zn-1.0Ca	9.21 ± 1.5

Tuttavia, a seconda della lega di magnesio presa in considerazione, delle frazioni volumetriche dei vari metalli e delle combinazioni tra i diversi elementi, le proprietà riportate potrebbero non essere rispettate. Ad esempio, uno studio effettuato sulla lega ternaria Mg-xZn-1Ca, ha mostrato un aumento della velocità di corrosione quando il materiale è immerso in una soluzione di Hank all'aumentare della percentuale di zinco[12]; in Tabella 1.4 sono riportati i valori ottenuti dalle sperimentazioni.

In generale, queste leghe mantengono una bassa densità, compresa tra 1750-1850 kg/m³; in alcuni casi speciali, come per le leghe MgLi (magnesio-litio), note come leghe ultra leggere, si raggiungono densità ancora inferiori, attorno ai 1300 kg/m³.

Le leghe di magnesio possono essere classificate a seconda del processo di produzione; si distinguono in questo caso le leghe da fonderia, da lavorazione plastica e leghe ottenute per processi di metallurgia delle polveri, molto in auge negli ultimi anni.

Per il primo caso vengono sfruttate le proprietà termiche del magnesio per l'utilizzo di processi quali colata in sabbia, in stampo permanente, a cera persa e in alcuni casi pressofusione.

Le lavorazioni plastiche come estrusione, laminazione, forgiatura e trafilatura vengono utilizzate, invece, per mantenere una buona omogeneità della microstruttura interna e grani più fini, ottenendo quindi semilavorati con migliori proprietà meccaniche.

Negli ultimi anni sono al vaglio molteplici studi e sperimentazioni che implementano l'impiego delle polveri di leghe di magnesio per la produzione di micro- e nano- compositi, d'interesse soprattutto per il settore biomedicale[13].

L'identificazione delle leghe di magnesio avviene tramite la codifica standard definita dall'ASTM (American Society for Testing Materials) [14]. Il nome è composto da due lettere iniziali che identificano i due elementi in maggiore quantità, due numeri che definiscono la quantità degli elementi principali, un blocco finale che definisce l'ordine di standardizzazione

e i trattamenti secondari. Come esempio si riporta la lega AZ31B-O per cui A=Alluminio , Z=Zinco, composizione percentuale Al=2,5-3,5% e Zn=0,6-1,4%, B indica che si tratta della seconda lega standardizzata di tipologia AZ31, O=trattamento di ricottura.

1.3.1 Applicazioni industriali

Il magnesio è un metallo molto utilizzato in diversi settori industriali. Come già osservato, le sue proprietà e la possibilità di migliorarne le caratteristiche incorporando degli elementi in lega, permettono di associarlo a diverse tipologie applicative.

A livello globale, l'utilizzo del magnesio puro ricade soprattutto nei settori metallurgici e chimici. In particolare il Mg viene utilizzato come additivo per la produzione di leghe di alluminio o nelle lavorazioni di diversi metalli, come acciaio, ghisa e titanio. Per le leghe di magnesio invece i campi di applicazione si ampliano a seconda delle caratteristiche del materiale.

Settore aerospaziale-aeronautico

Già durante i primi anni del '900, il magnesio veniva impiegato per la produzione di bombe incendiarie, flash fotografici e articoli pirotecnici che sfruttavano l'elevata reattività del metallo. Successivamente durante la Seconda Guerra Mondiale questo materiale venne utilizzato per la costruzione di aerei militari e componenti di strutture aeronautiche. Il magnesio infatti grazie alla sua bassa densità permette di alleggerire i velivoli e quindi di aumentare notevolmente l'efficienza di carburante ed emissioni. Inoltre le sue ottime caratteristiche di colabilità, lavorabilità e duttilità rendono il magnesio più vantaggioso rispetto ad altri metalli. Nel corso del '900 presero via un grande numero di progetti per la costruzione di velivoli costruiti interamente o con una buona percentuale di magnesio; un esempio sono i prototipi di aerei militari dal nome Northrop XP-56 e Lockheed F-80[15]. Proprio questi esperimenti portarono però alla luce le criticità dell'utilizzo di questo metallo, come già riportate nella trattazione. Nonostante i progressi scientifici stiano progredendo nel giusto verso per la realizzazione di leghe di magnesio con buone caratteristiche meccaniche e bassa reattività in condizioni standard, ad oggi il Mg viene utilizzato prevalentemente per la realizzazione dei motori e delle trasmissioni di aerei e elicotteri; gli standard di sicurezza internazionali, tranne per poche eccezioni, non permettono ad oggi un utilizzo delle leghe di Mg per applicazioni strutturali. Nonostante ciò, gli studi che si stanno compiendo, porteranno ad un sempre maggiore utilizzo di questi materiali. Come titolo di esempio nel 2015 la Society of Automotive Engineers ha aperto all'utilizzo di leghe di magnesio non infiammabili per la realizzazione di sedili conformi all'Aircraft Seat Design Standard AS8049C[15], [16]. A livello meccanico invece si citano le nuove scoperte sulle

leghe di magnesio ad alte prestazioni Elektron 21, la quale ha già ottenuto l'approvazione dall'Aerospace Materials Specification (AMS4429), e Elektron 675 che nei primi test ha mostrato una resistenza agli sforzi meccanici doppia rispetto l'alluminio, con una densità dimezzata rispetto al titanio[17]. Per il settore spaziale, il magnesio trova applicazione nella produzione di componenti per razzi, missili e satelliti.

Settore automotive

L'impiego del magnesio nel settore automobilistico vede la sua comparsa nella prima metà del '900 come metallo principale del blocco motore della Volkswagen Beetle (1936)[18]. Il suo utilizzo è rimasto per tempo comunque limitato a poche tipologie di componenti automotive a causa delle criticità del materiale stesso, come già osservato. Tuttavia, l'insistente richiesta mondiale di riduzione di emissioni e di implementazione di modelli di crescita sostenibili hanno portato al vaglio lo studio e la realizzazione di sempre nuove ed efficienti leghe di magnesio anche per questo settore. Ad oggi il magnesio risulta mediamente il terzo metallo più presente nei componenti di un'automobile, preceduto solamente da acciaio e alluminio. Le principali parti di un veicolo prodotte in magnesio o in una sua lega sono: corpo motore, telaio del tetto, ma anche negli interni come strutture di cruscotto, volante e sedili. Oltre alla massa dei componenti, l'utilizzo del magnesio migliora anche la capacità di smorzamento delle vibrazioni e in generale la manovrabilità dell'abitacolo.

Tutti questi componenti sono nella maggioranza dei casi realizzati tramite processi di fonderia, mentre vengono ancora preferiti altri metalli per applicazioni dove sono necessari il magnesio estruso o laminato. Le leghe di magnesio più utilizzate sono le AZ (alluminio, zinco) e le AM (alluminio, manganese); sono in uso anche leghe magnesio-terre rare come le WE (ittrio, terre rare) e le leghe ZK (zinco, zirconio)[19].

Settore Biomedicale

Oltre alle applicazioni ingegneristiche descritte in precedenza, il magnesio e le sue leghe trovano un valido impiego anche in settori dell'industria sanitaria e biomedica. Questo materiale possiede tutte le caratteristiche per essere utilizzato come biomateriale. Il magnesio è un minerale essenziale che supporta le funzioni fisiologiche del corpo umano, si trova all'interno di cellule ed ossa ed è atossico e non irritante. Inoltre eccelle in biodegradabilità ed è biorisorbibile dal corpo umano. Tutte queste proprietà permettono l'utilizzo del magnesio per impianti ortopedici temporanei che hanno lo scopo di degradarsi all'interno dell'apparato una volta che il tessuto è stato completamente recuperato. In Figura 1.7 viene mostrata la relazione inversa rigidità-tempo che lega la degradabilità dell'impianto e la formazione del nuovo tessuto. Tuttavia, come biomateriale il magnesio presenta diverse limitazioni meccaniche rispetto ai suoi omologhi bioinerti

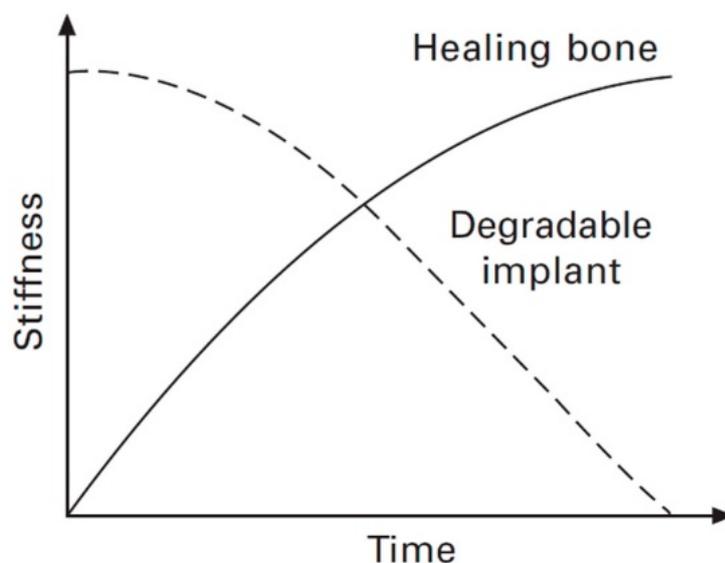


Figura 1.7: Relazione inversa rigidità-tempo tra impianti degradabili e osso in guarigione[21]

come l'acciaio inossidabile, le leghe di cobalto-cromo e le leghe di titanio. Anche in questo però gli studi sulle leghe di magnesio hanno permesso di ottenere ottimi risultati per la produzione di materiali biomedici con buone caratteristiche. Ad esempio, come riportato in [20], un perno per il fissaggio del femore in lega Mg-1Ca è stato testato in vivo e confrontato con gli omologhi esperimenti in lega di titanio Ti-6Al-4V; i risultati hanno mostrato come il componente in lega di magnesio abbia assolto con successo il compito strutturale portando anche alla stimolazione della generazione del nuovo tessuto osseo.

Ad oggi il magnesio trova molto spazio nel settore ortopedico come materiale per viti, perni, aghi, cavi e piastre. Alcune leghe di Mg testate come materiale per viti di fissaggio che hanno dimostrato ottime potenzialità sono la ZEK 100[22], la LAE442[23], la Mg-0.8Ca[24] e MgYREZr[25]. Proprio quest'ultima è stata utilizzata come materiale della vite "Magnezix", il primo dispositivo medico biodegradabile in magnesio approvato dalla commissione europea per il fissaggio osseo[25].

1.4 Metodi per l'incremento della resistenza alla corrosione

Il problema della corrosione affigge tutti i materiali a seconda, come visto, dell'interazione tra i diversi elementi e l'ambiente che li circonda. Ad oggi esistono numerose possibilità per permettere di attenuare o addirittura eliminare la progressione di questo fenomeno naturale. Si dividono principalmente in metodi attivi, detti anche di protezione elettrica e metodi che operano mediante il controllo delle caratteristiche chimico-fisiche.

Successivamente si farà riferimento al caso specifico del magnesio, materiale al centro della

trattazione. Per il magnesio le soluzioni più adoperate sono l'utilizzo di trattamenti superficiali e di elementi in lega per appunto aumentare la resistenza corrosiva del metallo[4]. Per il primo caso si analizzeranno i processi industrialmente più utilizzati; mentre per il secondo ci si soffermerà sul ruolo delle terre rare quando inserite nelle leghe di magnesio.

1.4.1 Trattamenti superficiali delle leghe di magnesio

High-Current Pulsed Electron Beam (HCPEB)

L'acronimo HCPEB indica un trattamento superficiale che sfrutta un fascio elettronico pulsato ad alta corrente. Si tratta di un processo dalle importanti caratteristiche come l'ampia profondità d'azione, i semplici parametri di controllo e l'eccellente stabilità che lo rendono utilizzabile per campi come la fusione, il rivestimento e la modifica superficiale dei metalli. Viene eseguito sottovuoto ed inoltre il calore trasmesso nella zona di lavoro è limitato, proprietà che aiuta a prevenire l'ossidazione del pezzo. Per questi motivi risulta adatta per la modifica superficiale delle leghe di magnesio.

Studi e sperimentazioni hanno mostrato l'efficienza del processo. Ad esempio, il trattamento HCPEB sulla lega di magnesio AZ91 ha portato allo sviluppo di uno strato modificato in superficie con una profondità uniforme di $8\mu\text{m}$. Questo layer ha affinato in modo significativo il grano del materiale aumentando la durezza superficiale da 62,7 HK a 144 HK[26]. Inoltre, dopo un'applicazione di 15 impulsi di HCPEB la velocità di corrosione è diminuita ed è quindi stato ottenuto un notevole miglioramento della resistenza alla corrosione[26].

Rivestimento di conversione chimica

Il rivestimento di conversione chimica è un metodo di protezione superficiale che sfrutta una reazione chimica tra il pezzo da processare e una specifica soluzione. A causa della reazione, sulla superficie del materiale si forma una pellicola; in questo modo, ad esempio, la lega di magnesio sarà protetta dai fattori esterni e quindi anche la resistenza alla corrosione subirà un incremento. Questa tecnica è molto impiegata vista la facilità di utilizzo.

A seconda della soluzione in cui viene immerso il provino, esistono differenti tipologie di conversione chimica; le più utilizzate per le leghe di magnesio sono: conversione cromica, fosfatica, del molibdeno, dello stannato di sodio, dell'acido fitico e delle terre rare [4]. Per tutte queste tipologie sono state eseguite delle sperimentazioni che hanno portato un incremento della resistenza alla corrosione delle leghe di magnesio[4].

Placcatura chimica

La placcatura chimica è una tecnica che permette di formare un rivestimento protettivo sulla superficie del pezzo trattato tramite l'autonoma adesione di ioni metallici sulla zona di lavoro e quindi senza l'utilizzo di corrente elettrica esterna. Il provino viene immerso in una soluzione in cui sono presenti gli ioni metallici già ridotti. In [27] alla lega di magnesio AZ31 è stata applicata con successo una placcatura chimica Co-P (cobalto, fosforo). Nonostante si tratti di un metodo molto veloce per la formazione del rivestimento, la principale criticità di questo trattamento è dovuta ai rifiuti generati durante il processo; ad oggi gli studi si soffermano principalmente nell'ottenimento di processi di placcatura più ecologici.

Micro-Arc Oxidation (MAO)

La Micro-Arc Oxidation, ossidazione a microarco, è un processo elettrochimico di ossidazione controllata, conosciuta anche come ossidazione elettrolitica al plasma. Questa tecnologia permette la formazione di rivestimenti ceramici su superfici metalliche. Nel MAO viene applicata una corrente alternata ad alto voltaggio in grado di fondere il metallo in superficie producendo dei micro-archi o delle scariche che avvolgono il pezzo portando alla formazione dello strato ceramico. Nel caso del trattamento sulle leghe di magnesio, in condizione di alta temperatura e pressione il Mg nel substrato di lavoro si combina con l'ossigeno presente nel plasma, andando a formare l'ossido ceramico (MgO). Le caratteristiche del rivestimento generato dipendono dalla tensione applicate e dalla soluzione elettrolitica in cui è immerso il provino. Un esempio di sperimentazione ha riguardato la lega AZ31B; sono stati analizzati i comportamenti di diversi rivestimenti protettivi ottenuti con elettroliti differenti[28]: tutti i layer hanno incrementato la resistenza alla corrosione della lega di magnesio.

Ossidazione anodica

L'ossidazione anodica è un processo elettrochimico che forma una pellicola di ossido stabile sulla superficie del metallo. In particolare, in questo metodo le leghe di magnesio fungono da anodi mentre le pareti delle celle elettrochimiche fungono da catodi. In realtà la pellicola di ossido anodico che si forma sulle leghe di magnesio ha una struttura molto porosa, il che non rende la protezione sufficiente per ridurre la velocità di corrosione del pezzo. Attraverso alcuni studi[29] si è notato che, modificando adeguatamente l'elettrolita, è possibile modificare questa proprietà dell'ossido; l'aggiunta di grafene alla soluzione ha permesso di diminuire la densità dei pori dello strato di rivestimento; in questo modo è stato possibile incrementare la resistenza alla corrosione riducendo la densità di corrente di quasi tre ordini di grandezza nella lega di magnesio AZ31[30].

Rivestimento organico

Il rivestimento organico consiste nell'applicazione di un film protettivo organico sulla superficie del metallo attraverso dei metodi chimici. Una sperimentazione [31] ha portato alla formazione di un rivestimento composito, silano - ossido di grafene - silano, per la protezione della lega di magnesio AZ31B.

Rivestimento Sol-Gel

Il trattamento sol-gel è un metodo per la realizzazione di rivestimenti ceramici; il processo prevede la sintesi di soluzioni colloidali (sol) che attraverso reazioni di idrolisi e condensazione vengono trasformati in gel. Successivamente sono effettuati dei trattamenti termici di essiccaimento e solidificazione per eliminare la fase liquida del gel, portando quindi alla formazione del rivestimento sul materiale metallico. Lo svantaggio principale di questo metodo è il tempo di applicazione rispetto agli altri metodi, sono richiesti infatti diversi giorni per il completamento del ciclo sol-gel. Solitamente questo metodo per il rivestimento delle leghe di magnesio necessita di lavorazioni post-trattamento per rendere il film protettivo più adatto ad incrementare la resistenza alla corrosione[32].

Magnetron Sputtering

Il Magnetron Sputtering è un processo di polverizzazione catodica nel quale il materiale bersaglio viene bombardato con un fascio di particelle energetiche, provocando il deposito delle particelle gassose sul pezzo; il tutto avviene sotto l'influenza di un campo magnetico. Uno studio sulla lega di magnesio AZ31 ha mostrato che la resistenza a corrosione aumenta all'aumentare della potenza di "sputtering" adoperata. Una pellicola di nano-Al ha permesso di ridurre la densità di corrente di corrosione di quasi due ordini di grandezza[33].

1.4.2 Le terre rare come elementi alliganti delle leghe di Mg

Le terre rare, grazie alla loro struttura elettronica unica, se messe in lega con altri metalli riescono a modificarne e migliorarne alcune caratteristiche. Questo gruppo è composto da 17 elementi chimici, tra cui figurano lo scandio (Sc) e l'ittrio (Y).

Anche per le leghe di magnesio si fa utilizzo di questi elementi. In particolare le migliorie che possono portare sono riassunte di seguito:

- rimozione delle impurità: nelle leghe di magnesio Mg-3Al è stato sperimentato che l'aggiunta anche solo dello 0,05% di ittrio (Y) comporta un'importante riduzione delle impurità dovute alla presenza del ferro; la quantità di Fe è stata ridotta da 291 ppm a 61 ppm grazie all'introduzione nella lega dell'ittrio[34];

- protezione dalla fusione: il processo di fusione delle leghe di magnesio è soggetto a rapida ossidazione e combustione; la presenza delle terre rare invece porta alla formazione di una pellicola di ossido composito che isola completamente la fusione dall'ambiente circostante, aumentando la temperatura di fusione delle leghe di Mg[35];
- rafforzamento della soluzione solida: l'incorporazione di elementi delle terre rare nelle leghe di magnesio provoca una riduzione della diffusione atomica e una limitazione del movimento delle dislocazioni, la matrice della lega viene quindi rinforzata, migliorando la robustezza complessiva del materiale;
- rafforzamento della grana: le terre rare durante la fase di solidificazione di una fusione tendono ad arricchirsi nell'interfaccia solido-liquido; in questo modo promuovono lo sviluppo di grani fini ed equiassici;
- miglioramento della resistenza a corrosione: è stato sperimentato in [36] che la presenza delle terre rare può migliorare significativamente la resistenza al fenomeno corrosivo delle leghe di magnesio, questo grazie soprattutto all'azione di raffinazione del grano promossa dalle terre rare.

Capitolo 2

Teoria Peridynamics e modello corrosivo

2.1 Teoria Peridynamics

La teoria Peridynamics, o teoria Peridinamica (PD), è una formulazione della meccanica del continuo sviluppata a partire dagli anni 2000 dal Dr. Stewart Silling[37]. Questa formulazione si contrappone alla Classical Continuum Mechanics (CCM) ed è stata introdotta proprio per compensare le limitazioni di cui soffre quest'ultima. In particolare, le equazioni che governano la Peridinamica sono equazioni integro-differenziali che non implicano l'utilizzo di derivate spaziali. A differenza della CCM, che a causa della sua formulazione sfrutta equazioni di tipologia derivativa ed incontra difficoltà nel momento in cui il corpo preso in esame presenta delle discontinuità al suo interno (ad esempio cricche). La teoria classica si basa su quattro assunzioni fondamentali[38]:

- la continuità del mezzo;
- le forze interne agiscono come forze di contatto e quindi tra punti a distanza nulla;
- la deformazione è differenziabile due volte in modo continuo;
- validità delle leggi di conservazione della meccanica.

La teoria Peridynamics permette di tralasciare le prime tre assunzioni; le leggi di conservazione classiche devono rimanere valide anche per questo metodo matematico. Attraverso la PD è possibile analizzare materiali che presentano caratteristiche più vicine a quelle reali: discontinuità, eterogeneità, con forze interne che agiscono su distanze non nulle. Proprio per questo motivo, la Peridinamica viene considerata come la versione continua della dinamica molecolare e si candida come un'importante formulazione per analisi multi-scala dei materiali[38].

La nascita di questa formulazione è dovuta principalmente alla risoluzione di problemi meccanici di discontinuità; nel corso degli anni la teoria si è sviluppata e numerosi studi hanno

dimostrato la possibilità di estensione della Peridinamica per diversi campi di applicazione come quello termico o, come si osserverà in dettaglio in questa trattazione, quello corrosivo; questi vengono definiti più semplicemente problemi di diffusione che la Peridinamica riesce a risolvere agevolmente.

Il termine Peridynamics deriva dalla combinazione delle parole greche "peri" (=orizzonte) e "dynamics" (=forza)[39]. Come si vedrà in dettaglio nei prossimi paragrafi, l'orizzonte, o *horizon*, risulta essere un parametro fondamentale della teoria PD; questo fattore definisce la zona di competenza, ovvero il dominio di influenza entro il quale un punto materiale è in grado di scambiare forze, determinando quindi i punti del corpo con i quali esso può interagire.

Si analizzeranno le equazioni del moto e le principali caratteristiche della teoria riferite al problema meccanico; il proseguo della trattazione verterà invece sull'analisi del modello corrosivo che starà alla base del metodo numerico sfruttato per la simulazione del fenomeno chimico.

2.1.1 Equazioni del moto

Lo sviluppo della teoria Peridynamics unisce la meccanica del mezzo continuo con la presenza e l'evoluzione di discontinuità. L'utilizzo di equazioni integro-differenziali, come descritto in precedenza in sostituzione delle equazioni alle derivate parziali della meccanica classica, permette alla formulazione di rimanere valida anche in presenza delle discontinuità.

Per la descrizione del modello meccanico si prende in considerazione un corpo B in una configurazione di riferimento. Si definiscono quindi due punti distinti di B , \mathbf{x} e \mathbf{q} che sono contenuti nei rispettivi volumetti dV_x e dV_q . Il materiale di ciascun volumetto esercita una forza sull'altro; si introduce la funzione *pairwise bond force density*, $\mathbf{f}(\mathbf{q}, \mathbf{x})$ definita come una densità di forza in (forza/volume²); essa permette di descrivere la forza scambiata tramite la formula $\mathbf{f}(\mathbf{q}, \mathbf{x})dV_xdV_q$. In Figura 2.1 si osserva la relazione descritta che intercorre tra i due punti. Inoltre, per mantenere la validità della terza legge di Newton le forze che i due punti materiali si scambiano devono essere uguali e contrarie: $\mathbf{f}(\mathbf{q}, \mathbf{x}) = -\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{q})$.

In una configurazione di equilibrio e considerando il bilanciamento delle forze che agiscono sul volumetto dV_x , si ha che la forza totale deve annullarsi; si può quindi scrivere:

$$\int_B [\mathbf{f}(\mathbf{q}, \mathbf{x})dV_x]dV_q + \mathbf{b}(\mathbf{x})dV_x = 0 \quad (2.1)$$

dove $\mathbf{b}(\mathbf{x})$ è la *body force density*; l'equilibrio deve valere per ogni \mathbf{x} appartenente al corpo B . Da questa formula si passa facilmente all'equazione di equilibrio peridinamico:

$$\int_B [\mathbf{f}(\mathbf{q}, \mathbf{x})dV_q] + \mathbf{b}(\mathbf{x}) = 0 \quad (2.2)$$

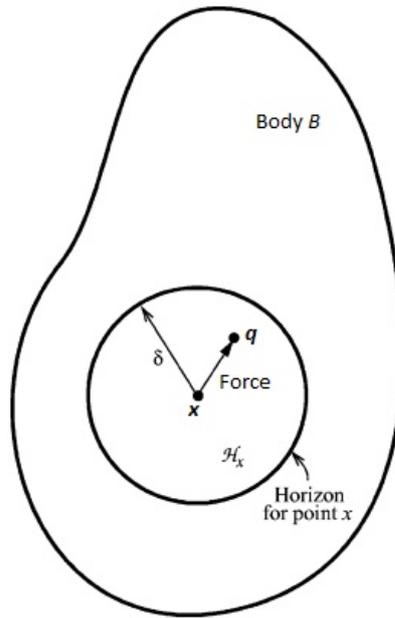


Figura 2.1: Configurazione del mezzo: il punto \mathbf{x} interagisce con il punto \mathbf{q} situato all'interno dell'orizzonte δ . [40]

Invece, sfruttando il principio di d'Alambert è possibile definire l'equazione peridinamica del moto:

$$\rho(\mathbf{x})\ddot{\mathbf{y}}(\mathbf{x}, t) = \int_B [\mathbf{f}(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t)dV_q] + \mathbf{b}(\mathbf{x}, t) \quad (2.3)$$

valida per ogni punto \mathbf{x} del corpo e ad ogni tempo t . Con ρ si indica la densità, mentre $\ddot{\mathbf{y}}$ il campo di accelerazione.

In peridinamica, il vettore che collega i punti \mathbf{x} e \mathbf{q} viene chiamato *bond* (legame) ed è descritto, nella configurazione appena vista, dalla *pairwise force density*. Ogni punto del corpo, inoltre, può interagire con un sottoinsieme di punti materiali; l'*horizon* (orizzonte δ) definisce l'intorno del punto materiale di riferimento, il quale può interagire con tutti i punti che si trovano all'interno di questa zona. L'orizzonte indica quindi la distanza massima che può esserci tra \mathbf{x} e \mathbf{q} in modo tale che possano scambiarsi forze, come osservabile in Figura 2.1. Si denota con H_x la famiglia di \mathbf{x} , ovvero l'insieme dei punti entro l'*horizon*. In questo modo l'equazione del moto 2.3 viene riscritta come:

$$\rho(\mathbf{x})\ddot{\mathbf{y}}(\mathbf{x}, t) = \int_{H_x} [\mathbf{f}(\mathbf{q}, \mathbf{x}, t)dV_q] + \mathbf{b}(\mathbf{x}, t) \quad (2.4)$$

Le equazioni analizzate possono essere utilizzate sia lavorando in configurazioni 3D come in

1D e 2D. La differenza sta nel valore dato al dV presente nell'integrale:

$$dV = h_D \begin{cases} \text{volume} & \text{per } D=3 \\ \text{area} & \text{per } D=2 \\ \text{lunghezza} & \text{per } D=1 \end{cases} \quad (2.5)$$

dove si considera h_D uguale a 1 nel caso 3D, allo spessore della piastra in 2D e all'area della sezione trasversale dell'asta in 1D.

Il valore assunto dalla *pairwise force density* dipende dal modello costitutivo sfruttato, in particolare è legato alle proprietà del materiale che si intende simulare; nella prima formulazione della teoria Peridynamica sviluppata nei primi anni del 2000, il modello del materiale era semplice e sfruttava il *bond* come parametro chiave. Negli anni l'apporto di numerosi studi e ricerche hanno permesso la formulazione di modelli costitutivi nuovi, efficienti e che riflettono meglio la natura dei materiali. Si differenziano quindi i modelli *bond-based* e *state-based*.

Formulazione bond-based

La formulazione *bond-based* rappresenta la prima versione della teoria Peridynamics; in essa i punti del mezzo \mathbf{x} e \mathbf{q} si scambiano forze attraverso un'interazione analoga a quella che si ha in "una molla", definibile come di seguito:

$$\mathbf{f}(\mathbf{q}, \mathbf{x}) = f(|\mathbf{y}(\mathbf{q}) - \mathbf{y}(\mathbf{x})|, \mathbf{q}, \mathbf{x})\mathbf{M} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{y}(\mathbf{q}) - \mathbf{y}(\mathbf{x})}{|\mathbf{y}(\mathbf{q}) - \mathbf{y}(\mathbf{x})|} \quad (2.7)$$

dove f è una funzione, $\mathbf{y}(\mathbf{x})$ è la posizione di \mathbf{x} dopo la deformazione e \mathbf{M} è un vettore unità che definisce la direzione del *bond* deformato.

La formula (2.6) è generale. La peculiarità del modello *bond-based* riguarda l'indipendenza di $\mathbf{f}(\mathbf{q}, \mathbf{x})$ rispetto a quello che accade a tutti gli altri *bond* del punto \mathbf{x} di riferimento; considerando, ad esempio, un modello del materiale che tratta i *bond* come una molla elastica lineare si può scrivere[38]:

$$\mathbf{f}(\mathbf{q}, \mathbf{x}) = \begin{cases} Ce\mathbf{M} & \text{se } |\mathbf{q} - \mathbf{x}| \leq \delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (2.8)$$

C è una costante chiamata micro-modulo e può dipendere da entrambi i punti che definiscono il *bond*, in questo caso viene indicato con $C(\mathbf{x}, \mathbf{q})$; e è invece l'allungamento del *bond*.

Come già evidenziato, questo modello rappresenta il comportamento elastico del materiale. È

possibile quindi calibrare il micro-modulo attraverso l'utilizzo di proprietà elastiche di massa:

$$w = \frac{Ce^2}{2} \quad (2.9)$$

$$\mathbf{f} = \frac{\partial w}{\partial \mathbf{Y}} \quad (2.10)$$

dove w indica il micro-potenziale ed è correlato alla *bond force density* tramite la relazione (2.10), dove $\mathbf{Y} = \mathbf{y}(\mathbf{q}) - \mathbf{y}(\mathbf{x})$.

Si considera ora C costante e verranno descritti i passaggi fondamentali per la calibrazione dei parametri del modello.

Dato un punto \mathbf{x} interno al corpo B , si descrive la deformazione nella forma $\mathbf{y}(\mathbf{x}) = (1 + \varepsilon)\mathbf{x}$, con ε una costante con valore piccolo. A questo punto è possibile scrivere la densità di energia di deformazione come:

$$W = \frac{1}{2} \int_{H_x} w dV_q \quad (2.11)$$

Combinando le relazioni (2.9) e (2.11) si ottiene:

$$W = \frac{1}{2} \int_{H_x} \frac{Ce^2}{2} dV_\xi = \begin{cases} \pi C \varepsilon^2 \delta^5 / 5 & \text{se } D = 3, \\ \pi h_2 C \varepsilon^2 \delta^4 / 8 & \text{se } D = 2, \\ h_1 C \varepsilon^2 \delta^3 / 6 & \text{se } D = 1, \end{cases} \quad (2.12)$$

dove sono stati assunti $e = \varepsilon \xi$ e $\xi = |\mathbf{q} - \mathbf{x}|$. Successivamente, per ottenere i corretti valori di W , è necessario confrontare la formulazione ottenuta con il valore di W ottenuto con la teoria standard dell'elasticità:

$$W = \begin{cases} 9k\varepsilon^2/2 & \text{se } D = 3, \\ 9k'\varepsilon^2 & \text{se } D = 2, \\ E\varepsilon^2/2 & \text{se } D = 1 \end{cases} \quad (2.13)$$

dove k è il modulo di massa (o modulo di comprimibilità), k' il modulo di massa per il caso 2D, E il modulo di Young. Quindi eguagliando la (2.12) con la (2.13) si ottiene la calibrazione per il parametro C :

$$C = \begin{cases} 45k/(2\pi\delta^2) & \text{se } D = 3, \\ 16k'7(\pi h_2\delta^4) & \text{se } D = 2, \\ 3E/(h_1\delta^3) & \text{se } D = 1 \end{cases} \quad (2.14)$$

Formulazione state-based

La formulazione *state-based* è stata sviluppata in contrapposizione a quella *bond-based*. Difatti, la formulazione già analizzata, è limitata dall'ipotesi che ogni *bond* connesso al punto \mathbf{x} risponde in modo indipendente rispetto le altre connessioni del nodo. Così le risposte del ma-

teriale riprodotte da questo modello sono limitate, in particolare la risposta elastica alle piccole deformazioni di un materiale simulato tramite la *bond-based* presenta un rapporto di Poisson di 1/4 nel caso 3D o 2D *plane strain* ed 1/3 nel caso 2D *plane stress*. Per ottenere una risposta più generale è necessario introdurre una dipendenza tra i *bond* connessi al punto di riferimento e agli altri punti che compongono la sua famiglia.

Si definiscono gli stati peridinamici, da cui deriva il nome *state-based materials*. Si tratta di funzioni definite ai *bond* che connettono punti appartenenti alla generica famiglia H_x di un punto materiale \mathbf{x} appartenente al corpo in esame. La densità di forza $\mathbf{f}(\mathbf{q}, \mathbf{x})$ può essere riscritta come:

$$\mathbf{f}(\mathbf{q}, \mathbf{x}) = \mathbf{t}(\mathbf{q}, \mathbf{x}) - \mathbf{t}(\mathbf{x}, \mathbf{q}) \quad (2.15)$$

con \mathbf{t} che rappresenta il vettore di densità della *bond force*, descritto come:

$$\mathbf{t}(\mathbf{q}, \mathbf{x}) = \underline{\mathbf{T}}[\mathbf{x}] \langle \mathbf{q} - \mathbf{x} \rangle, \quad \mathbf{t}(\mathbf{x}, \mathbf{q}) = \underline{\mathbf{T}}[\mathbf{q}] \langle \mathbf{x} - \mathbf{q} \rangle \quad (2.16)$$

$\underline{\mathbf{T}}[\mathbf{q}]$ e $\underline{\mathbf{T}}[\mathbf{x}]$ sono gli stati di forza di \mathbf{q} e \mathbf{x} . Mentre $\langle \mathbf{q} - \mathbf{x} \rangle$ indica il *bond* sul quale agisce lo stato. Il modello *state-base* associa la deformazione complessiva della famiglia di \mathbf{x} , $\underline{\mathbf{Y}}[\mathbf{x}]$, con il suo stato di forza $\underline{\mathbf{T}}[\mathbf{x}]$. $\underline{\mathbf{Y}}[\mathbf{x}]$ è definito anche stato di deformazione:

$$\underline{\mathbf{Y}}[\mathbf{x}] \langle \mathbf{q} - \mathbf{x} \rangle = \mathbf{y}(\mathbf{q}) - \mathbf{y}(\mathbf{x}) \quad (2.17)$$

Introducendo la notazione degli stati si può scrivere:

$$\underline{\mathbf{T}} = \widehat{\underline{\mathbf{T}}}(\underline{\mathbf{Y}}) \quad (2.18)$$

Quindi, nel modello *state-base*, la *bond force density* dipende dallo stato di deformazione di H_x , che è anch'esso una funzione, piuttosto che solamente dalla deformazione del particolare *bond*, come raffigurato in Figura (2.2).

Come visto nel paragrafo precedente, anche per la *state-based* si può scrivere la densità di energia di deformazione; in questo caso però dipende dalla deformazione della famiglia di \mathbf{x} :

$$W(\mathbf{x}) = \widehat{W}(\underline{\mathbf{Y}}[\mathbf{x}]) \quad (2.19)$$

con \widehat{W} una funzione a valori scalari dello stato. Si considera una deformazione infinitesima $d\underline{\mathbf{Y}}$; il cambiamento della densità di energia di deformazione $d\widehat{W}$ viene definita dalla seguente formula[41]:

$$d\widehat{W} = \underline{\mathbf{T}} \bullet d\underline{\mathbf{Y}} \quad (2.20)$$

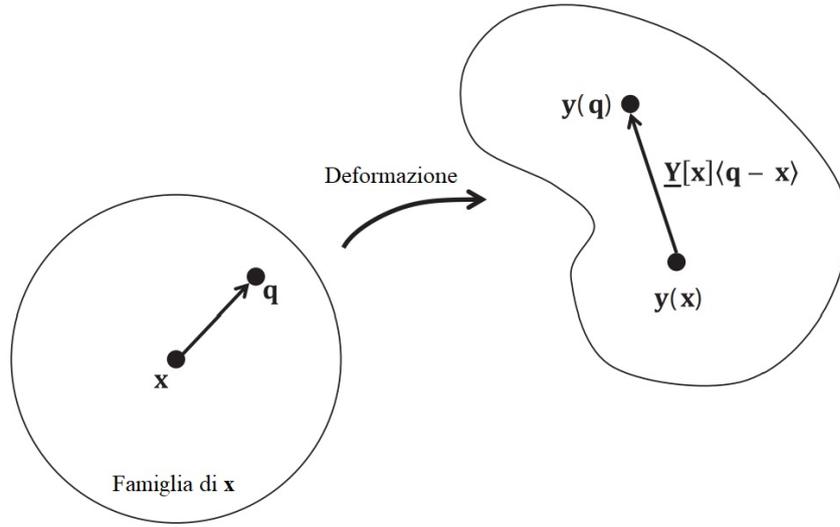


Figura 2.2: Lo stato di deformazione $\underline{\mathbf{Y}}$ mappa ogni *bond* rispetto alla sua immagine deformata.[38]

ovvero $d\widehat{W}$ equivale al lavoro netto delle forze di legame ed ha dimensione di energia/volume. L'energia totale di deformazione su un corpo B è data, invece, dalla relazione:

$$E = \int_B W(\mathbf{x})dV_x = \int_B \widehat{W}(\underline{\mathbf{Y}}[\mathbf{x}])dV_x \quad (2.21)$$

La formulazione deve rispettare per ogni forza di stato il requisito di non polarità, il quale indica che il momento totale in \mathbf{x} causato dalle forze di legame deve essere pari a zero:

$$\int_H \underline{\mathbf{T}}\langle\xi\rangle \times \underline{\mathbf{Y}}\langle\xi\rangle dV_\xi = 0 \quad (2.22)$$

I materiali descritti attraverso la formulazione *state-based* vengono classificati in due categorie: *ordinary* e *non-ordinary*. Nel primo caso il vettore della *bond force density* $\underline{\mathbf{T}}\langle\xi\rangle$ è sempre parallelo al *bond* deformato $\underline{\mathbf{Y}}\langle\xi\rangle$, dove ξ indica qualsiasi *bond* nella famiglia di \mathbf{x} ; per i materiali *ordinary* il requisito di non polarità è soddisfatto in automatico. Per i materiali *non-ordinary* invece il vettore forza può non essere parallelo al *bond*; in questo caso il criterio di non polarità deve essere comunque rispettato e quindi è necessario che il modello del materiale venga formulato tenendo conto di questo requisito. Un esempio della tipologia *non-ordinary* sono i *correspondance materials*. Non essendo di grande interesse per il proseguo della trattazione per maggiori approfondimenti sui modelli *state-based* si lascia spazio ai riferimenti [38],[41].

2.2 Modello corrosivo

Gli studi e le ricerche sulla teoria Peridynamics hanno portato negli ultimi anni alla formulazione di modelli in grado di risolvere correttamente problemi di natura non solo meccanica, ma anche termica [42] e di problemi legati alla corrosione come di interesse per la trattazione[38]. Come analizzato nei primo capitolo, il termine corrosione definisce una serie di processi che portano al danneggiamento di un materiale. L'esistenza di differenti tipologie di degrado ha portato allo sviluppo di diversi modelli peridinamici; i principali includono: corrosione uniforme[43], pitting corrosion (per vaiolatura)[44] [45], corrosione interstiziale[46], corrosione galvanica[47], corrosione intergranulare[48] e corrosione stress-dependent[43]. Nei prossimi paragrafi verranno analizzati i modelli della corrosione uniforme e per vaiolatura che saranno poi implementati ed utilizzati per la simulazione del processo corrosivo delle leghe di magnesio.

In particolare queste formulazioni si basano sulla risoluzione della reazione anodica che avviene durante i processi corrosivi. La reazione chimica viene modellata come un processo di dissoluzione e di diffusione rispettivamente nell'interfaccia solida e in quella liquida (ambiente elettrolita). Per definire meglio le formule adottate dai modelli si farà un breve riferimento al Capitolo 1 e alla cinetica della corrosione elettrochimica.

2.2.1 Cinetica elettrochimica

I modelli corrosivi che si utilizzeranno si basano sulla teoria cinetica della corrosione elettrochimica. Come già accennato, la reazione presa in considerazione è quella anodica, come visto nel Capitolo 1:



Passando dall'equazione di Butler-Volmer, esprimibile tramite l'equazione (1.15), e considerando un sovrapotenziale positivo ($\eta = E - E_{eq}$), la velocità di reazione può essere espressa a seconda della densità di corrente elettrica come:

$$i_{corr} = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad (2.24)$$

con R la costante universale dei gas ($R = 8,31 J/(moleK)$), T la temperatura assoluta, F la costante di Faraday ($F = 96485,3365 C/mol$), z il numero di carica del metallo M , i_0 la corrente scambiata, mentre α il coefficiente di trasferimento (tra 0 e 1).

La reazione di corrosione non avviene solamente nell'interfaccia tra zona solida e l'ambiente liquido elettrolitico, ma anche in un piccolo substrato solido nell'intorno dell'interfaccia. Le equazioni che governano la corrosione vengono ridotte ad un classico problema di diffusione, nel quale il flusso è rappresentato dal trasporto di ioni metallici e nel quale la forza motrice è

rappresentata dal gradiente di concentrazione. Si tratta di un modello bi-materiale e si distinguono due fenomeni: dissoluzione degli ioni metallici nella soluzione (interfaccia solido/liquido) e diffusione degli stessi nell'ambiente elettrolita. Si utilizza quindi una "diffusività effettiva" che permette di assegnare al sistema due diversi valori di diffusività a seconda che la zona considerata faccia parte dell'ambiente liquido o di quello solido. Inoltre, la concentrazione degli ioni metallici non rappresenta solo la forza motrice del fenomeno corrosivo, ma definisce anche la zona di cambiamento di fase, ovvero attraverso una concentrazione di saturazione si differenziano le zone metalliche e liquide del sistema, come si vedrà meglio successivamente. Per compensare gli effetti elettrochimici il coefficiente di diffusione del metallo verrà messo in correlazione al sovrapotenziale.

L'impiego nella formulazione di un meccanismo di cambio fase, di due coefficienti di diffusione propri dello stato del sistema e sfruttando le corrette condizioni al contorno è possibile ottenere una soluzione del processo corrosivo che si avvicina in maniera considerevole ai risultati classici dei problemi di Stefan (o *moving boundary problems*).

Il flusso di ioni è considerato proporzionale alla densità di corrente, in accordo con la seconda legge di Faraday, la quale mette in relazione le cariche elettriche che si muovono verso il catodo e gli ioni metallici stessi. Si definisce il flusso totale per area J_i nella soluzione come (caso 1D):

$$J_i = -K\nabla C - \frac{zF}{RT}KC\nabla\Phi + \mu C \quad (2.25)$$

che è suddivisibile in tre diversi contributi: flusso di diffusione, migrazione elettrica e flusso convettivo; K rappresenta la diffusività nella soluzione, C la concentrazione metallica, Φ il potenziale elettrico e μ la velocità convettiva.

Considerando invece la diffusione che avviene nello strato solido di interfaccia, è possibile sfruttare comunque l'equazione (2.25), tenendo in considerazione che in questa zona il lavoro convettivo è trascurabile ($\mu=0$). Inoltre, semplificando nuovamente l'equazione (2.25), è possibile includere il contributo del potenziale elettrico direttamente all'interno della definizione di "diffusività effettiva" visto in precedenza [38].

La cinetica della corrosione può quindi essere descritta dal modello di flusso seguente:

$$J_i = \begin{cases} -K(\eta)\nabla C & \text{zona solida} \\ -K_L\nabla C & \text{zona liquida} \end{cases} \quad (2.26)$$

dove $K(\eta)$ rappresenta la diffusività effettiva che è funzione del sovrapotenziale ed è descrivibile come di seguito:

$$K(\eta) = K_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad (2.27)$$

dove K_0 è la diffusività effettiva nel metallo ad un sovrapotenziale pari a zero.

In generale, quindi, questo modello risolve il processo di corrosione considerandolo come un problema di diffusione, in cui avviene un cambiamento di fase, la cui forza motrice è il gradiente di concentrazione degli ioni metallici nell'ambiente.

2.2.2 Esempio: corrosione uniforme in 1D

Dal modello appena analizzato si osserva che la reazione anodica di corrosione viene considerata come un processo diffusivo in un bi-materiale. Gli ioni metallici della superficie di interfaccia (zona solida) si dissolvono nell'elettrolita e successivamente si diffondono all'interno della stessa soluzione (zona liquida). Vengono definiti due coefficienti di diffusività che denoteremo con K_1 e K_2 per differenziare rispettivamente i processi che avvengono nel metallo e nel fluido. Allo stesso modo si identificano con J_1 e J_2 i flussi che controllano l'evoluzione dell'interfaccia solido/liquido, rappresentata da $h(t)$, e dipendono, come visto nella formula (2.26) dal gradiente della concentrazione.

In Figura (2.3) vengono descritti tre possibili metodi per la simulazione del fenomeno corrosivo come un puro processo di diffusione:

- Modello A: rappresenta il modello classico, nel quale la diffusione avviene solo nel fluido ed è imposta una condizione di Stefan all'interfaccia $h(t)$; in questo caso il metallo rimane intatto in tutto il dominio solido, quindi non è possibile, ad esempio, integrare nel metodo il calcolo del danno lasciato dalla dissoluzione del metallo;
- Modello B: vengono considerate sia la diffusione quanto la dissoluzione nella zona solida; in questo caso è necessario imporre all'interfaccia la condizione di continuità del flusso tra la zona liquida e quella solida;
- Modello C: modello perid dinamico; i flussi J_1 e J_2 rappresentano la forza motrice di $h(t)$;

Allo stato iniziale ($t=0$) $h(t)$ definisce l'interfaccia tra la zona del fluido elettrolita, la quale dispone di una concentrazione iniziale nulla ($C_L = 0$) e la zona metallica, nella quale la concentrazione iniziale è pari a quella solida ($C_S = C_{solid}$). In primo luogo avviene un primo fenomeno corrosivo: l'*activation-controlled corrosion*. In questo stage il moto di $h(t)$ è controllato direttamente dalla dissoluzione del metallo (flusso J_1) e la sua velocità risulta costante e proporzionale al sovrapotenziale; si ricorda l'equazione (2.27). Nel frattempo la concentrazione del fluido vicino all'interfaccia ($C(h^-)$) cresce, fino a quando non raggiunge il valore della concentrazione di saturazione (C_{sat}). A questo punto la dissoluzione del metallo si blocca, finché la diffusione nell'elettrolita (flusso J_2) permette la riduzione di $C(h^-)$ al di sotto di C_{sat} . Questo stage è denominato *diffusion-controlled corrosion* e il moto dell'interfaccia $h(t)$ è controllato

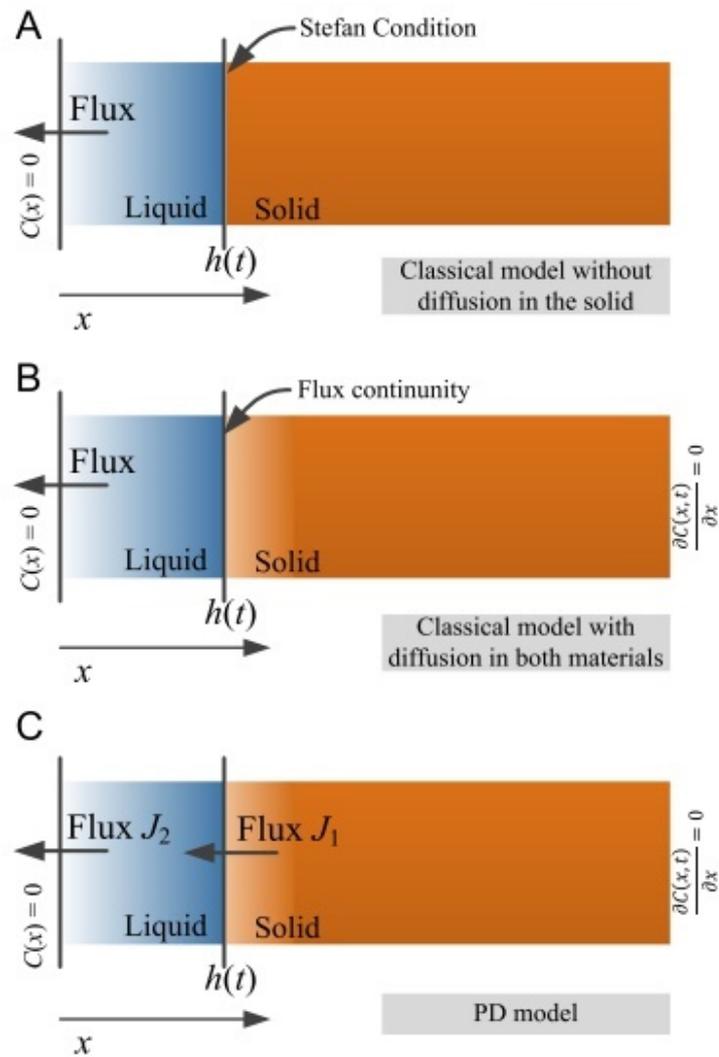


Figura 2.3: Modelli corrosivi di diffusione con interfaccia $h(t)$ mobile. (A) modello classico con diffusione solo nella zona liquida, (B) modello classico con condizione di continuità del flusso in $h(t)$, (C) modello peridinamico (PD) [44].

dalla diffusività nel liquido. Da questo punto C_{sat} gioca un ruolo fondamentale, in quanto rappresenta la concentrazione dell'interfaccia metallo/elettrolita.

Si possono scrivere le equazioni che governano la diffusione bi-materiale come segue:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = K(x) \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.28)$$

$$K(x) = \begin{cases} K_1, & \text{se } C(x) > C_{sat} \\ K_2, & \text{se } C(x) \leq C_{sat} \end{cases} \quad (2.29)$$

che sono accompagnate dalle condizioni al contorno:

$$C(0, t) = 0 \quad (2.30)$$

$$\left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (2.31)$$

dove L indica la lunghezza totale del sistema 1D ($x = [0, L]$).

Come definito in precedenza all'interfaccia è necessario rispettare la continuità del flusso e della concentrazione:

$$\left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=h^-} = \left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=h^+} \quad (2.32)$$

$$0 < C(x, t) \leq C_{sat} \quad \text{con} \quad 0 < x < h(t) \quad (2.33)$$

$$C_{sat} < C(x, t) \leq C_{solid} \quad \text{con} \quad h(t) < x < L \quad (2.34)$$

ricordando che h^- indica il lato fluido dell'interfaccia e h^+ quello solido. Inoltre, lo stage *diffusion-controlled corrosion* è richiesta anche la continuità della concentrazione:

$$C(h^-, t) = C(h^+, t) = C_{sat} \quad (2.35)$$

Nel modello peridinamico (PD), come osservabile in Figura (2.3), non è necessario implementare le condizioni all'interfaccia poiché sono implicitamente determinate dalla scelta della diffusività effettiva di cui si è discusso nei precedenti paragrafi.

Il modello PD verrà analizzato in dettaglio nei prossimi paragrafi, considerando in primo luogo un caso mono-dimensionale ed espandendo poi la trattazione ai casi bi- e tri-dimensionali.

Formulazione peridinamica della corrosione uniforme

Si considera un corpo mono-dimensionale Ω , discretizzato con un numero finito di nodi N che interagiscono tra loro tramite i *bond* peridinamici. La schematizzazione è rappresentata in Figura (2.4). Ad ogni nodo è associato un valore di concentrazione $C(x,t)$ dipendente dalla posizione

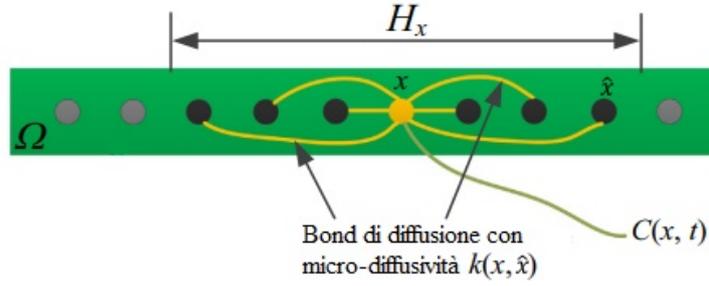


Figura 2.4: Schematizzazione del modello peridinamico 1D. Il corpo Ω è discretizzato in nodi, si definisce con H_x la famiglia dei nodi di x che sono collegati attraverso i *bond* di diffusione[44].

e dal tempo, mentre i bond di diffusione trasportano una proprietà definita micro-diffusività $k(\hat{x}, x)$. Il processo corrosivo avviene proprio attraverso questi legami diffusivi: gli ioni metallici si spostano dai nodi con più alto valore di concentrazione verso quelli con una $C(x,t)$ minore. Si definisce la famiglia H_x dei nodi attorno ad x che si trovano al massimo entro una distanza pari all'orizzonte peridinamico δ ; si utilizza \hat{x} per indicare i nodi che appartengono ad H_x . L'evoluzione della concentrazione metallica viene espressa dalla seguente equazione in funzione del micro-flusso J [38]:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \int_H J(\hat{x}, x, t) dV_{\hat{x}} \quad (2.36)$$

dove J è funzione della micro-diffusività k :

$$J(\hat{x}, x, t) = \begin{cases} k(x, \hat{x}) \frac{C(\hat{x}, t) - C(x, t)}{|\hat{x} - x|} & |\hat{x} - x| \leq \delta \\ 0 & |\hat{x} - x| > \delta \end{cases} \quad (2.37)$$

La micro-diffusività k può essere espressa in diverse forme; a seconda del modello che si sta considerando la funzione che la descrive può essere scelta, ad esempio, come costante all'interno di H_x , in questo caso vale la relazione seguente (caso 1D):

$$k(x, \hat{x}) = \frac{2K}{\delta^2} \quad (2.38)$$

oppure nel caso di funzione che varia linearmente nell'orizzonte di x [38]:

$$k(x, \hat{x}) = \frac{6K}{\delta^2} \left(1 - \frac{|\hat{x} - x|}{\delta}\right) \quad (2.39)$$

In ogni caso la micro-diffusività risulta funzione della diffusività K . Per il modello peridinamico corrosivo in esame anche essa dipenderà dallo stato del sistema (solido o liquido) e sarà funzione dalla diffusività del punto in esame (K_1 o K_2). Nell'interesse della trattazione si prenderà in considerazione soltanto la funzione costante espressa in (2.38). Le espressioni (2.38) e (2.39) sono determinate eguagliando il flusso peridinamico con il flusso classico che attraversa un

punto.

Tornando al sistema (2.37), anche per questa formulazione sono presenti in letteratura diverse versioni che si differenziano dal termine a denominatore $|\hat{x} - x|$. Infatti, sono stati sviluppati modelli che non fanno uso di questo termine[49] o che sfruttano una forma quadratica del tipo $(\hat{x} - x)^2$ [50]; quest'ultima verrà descritta nel prossimo paragrafo dedicato alle formulazioni per i casi 2D e 3D.

L'implementazione della teoria Peridynamics avviene discretizzando il dominio spaziale con una griglia uniforme; questo non rappresenta un vincolo in quanto è stata dimostrata la possibilità di utilizzare anche griglie non uniformi [51].

Si definisce la spaziatura di griglia Δx (grid spacing) che definisce la distanza tra due nodi consecutivi. Inoltre, si introduce il fattore di orizzonte m , ottenibile dal rapporto tra δ e Δx :

$$m = \frac{\delta}{\Delta x} \quad \text{con} \quad \Delta x = L/N \quad (2.40)$$

con L la lunghezza del sistema 1D e N il numero di nodi; il fattore m , come si vedrà nei capitoli successivi, sarà di fondamentale importanza per la verifica della convergenza dei risultati ottenuti con la teoria PD rispetto alle soluzioni classiche.

Le equazioni peridinamiche vengono riscritte nella forma discretizzata come di seguito[38]:

$$J(x_p, x_i, t) = k(x_p, x_i) \frac{C(x_p, t) - C(x_i, t)}{|x_p - x_i|} \quad (2.41)$$

$$\frac{\partial C(x_i, t)}{\partial t} = \sum_p k(x_p, x_i) \frac{C(x_p, t) - C(x_i, t)}{|x_p - x_i|} V_p \quad (2.42)$$

dove x_p individua tutti i nodi all'interno della famiglia di x_i , mentre V_p definisce la porzione di volume (o lunghezza nel caso 1D) del nodo x_p che è effettivamente coperto dall'orizzonte di x_i .

Il modello peridinamico generale che risolve la corrosione come un problema di diffusione in un bi-materiale con un'interfaccia di movimento è sintetizzabile dalle seguenti formulazioni:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \int_H k(x, \hat{x}) \frac{C(\hat{x}, t) - C(x, t)}{|\hat{x} - x|} dV_{\hat{x}} \quad \text{con} \quad x \in [0, L] \quad \text{e} \quad |\hat{x} - x| \leq \delta \quad (2.43)$$

$$k(x, \hat{x}) = \begin{cases} k_1 & \text{per } C(x) > C_{sat} \quad \text{e} \quad C(\hat{x}) > C_{sat} \\ k_2 & \text{per } C(x) < C_{sat} \quad \text{e} \quad C(\hat{x}) < C_{sat} \\ k_M & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (2.44)$$

A cui si aggiungono le condizioni al contorno:

$$C(x,0) = C_{solid} \quad \text{e} \quad \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \Big|_{x=L} = 0 \quad (2.45)$$

All'equazione (2.44) è stata aggiunta una terza condizione (k_M) che determina la funzione di micro-diffusività da associare ai *bond* che legano nodi solidi con quelli liquidi e viceversa; queste funzioni sono proprie del metodo adottato e si vedrà nel prossimo capitolo la funzione impiegata nella seguente trattazione per la simulazione del processo corrosivo.

Infine, è possibile descrivere un procedimento di risoluzione generale per l'ottenimento dell'evoluzione della concentrazione degli ioni metallici nel tempo; gli step necessari sono indicati di seguito:

1. definizione della griglia di nodi e delle condizioni iniziali ($x, \delta, C(x)$, condizioni al contorno);
2. calcolo e assegnazione ai vari *bond* dei coefficienti di diffusione (eq. (2.38) (2.44));
3. calcolo della distribuzione di concentrazione $C(x)$ al primo *time step* (eq. (2.42-2.43));
4. controllo della nuova $C(x)$ per verificare l'avanzamento dell'interfaccia solido/liquido.

Ripetendo gli step 2-4 per tutti i nodi ad ogni time step assegnato sarà possibile definire il processo corrosivo descritto dal modello.

2.2.3 Formulazione peridinamica per i casi 2D e 3D

In questo paragrafo il modello 1D visto in precedenza viene esteso ai casi bi- e tri-dimensionali. La formulazione non differisce molto da quella analizzata, ma sostanzialmente cambia il significato assunto da alcuni parametri. In particolare, la famiglia H_x e l'orizzonte δ vengono definiti come:

- 2D: H_x definisce una superficie nell'intorno di x , il cui perimetro è delimitato da una circonferenza; δ rappresenta il raggio di questa figura;
- 3D: H_x definisce un volume nell'intorno di x , rappresentato da una sfera; δ indica il raggio di questo solido;

Quanto scritto è riscontrabile anche in Figura (2.5) per il caso 2D.

Si considera quindi un ambiente bi-materiale Ω , un punto materiale x con un orizzonte δ che

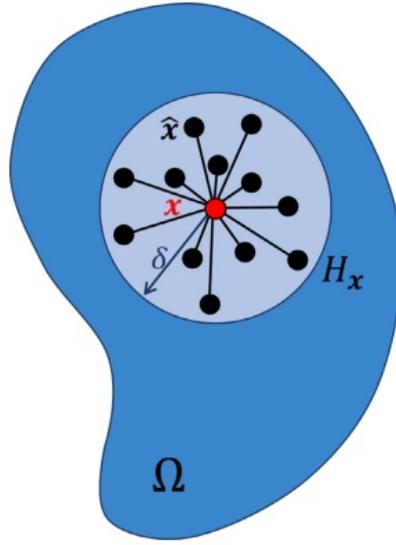


Figura 2.5: Schematizzazione del modello peridynamico 2D.[47].

definisce la famiglia dei nodi di x . Come per il caso 1D l'evoluzione della concentrazione metallica è esprimibile dall'equazione:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \int_H J(\hat{x}, x, t) dV_{\hat{x}} \quad (2.46)$$

dove, in questo caso il flusso J risulta quanto segue:

$$J(\hat{x}, x, t) = \begin{cases} k(x, \hat{x}) \frac{C(\hat{x}, t) - C(x, t)}{\|\hat{x} - x\|^2} & \|\hat{x} - x\| \leq \delta \\ 0 & \|\hat{x} - x\| > \delta \end{cases} \quad (2.47)$$

In questo caso viene utilizzato il quadrato della lunghezza del *bond* ($\|\hat{x} - x\|^2$) al denominatore. Optando per questa opzione, l'unità di misura della micro-diffusività k cambia a seconda della dimensione del dominio[38]:

- 1D, $k[\text{m/s}]$:

$$k(x, \hat{x}) = \frac{K}{\delta} \quad (2.48)$$

- 2D, $k[1/\text{s}]$:

$$k(x, \hat{x}) = \frac{4K}{\pi\delta^2} \quad (2.49)$$

- 3D, $k[1/(\text{ms})]$:

$$k(x, \hat{x}) = \frac{9K}{2\pi\delta^2} \quad (2.50)$$

Come per il paragrafo precedente, è stata assunta la funzione della micro-diffusività come costante all'interno della famiglia di x .

Inoltre, anche in queste formulazioni si considera il cambiamento di fase del materiale da solido a liquido; per questo motivo la micro-diffusibilità all'interno del modello viene definita come nell'equazione (2.44):

$$k(x, \hat{x}) = \begin{cases} k_1 & \text{per } C(x) > C_{sat} \text{ e } C(\hat{x}) > C_{sat} \\ k_2 & \text{per } C(x) < C_{sat} \text{ e } C(\hat{x}) < C_{sat} \\ k_M & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (2.51)$$

Anche in questo caso si è scelto di discretizzare il dominio in modo uniforme, ottenendo la seguente discretizzazione spaziale per i modelli PD in 2D e 3D[38]:

$$J(x_p, x_i, t) = k(x_p, x_i) \frac{C(x_p, t) - C(x_i, t)}{(x_p - x_i)^2} \quad (2.52)$$

$$\frac{\partial C(x_i, t)}{\partial t} = \sum_p k(x_p, x_i) \frac{C(x_p, t) - C(x_i, t)}{(x_p - x_i)^2} V_p \quad (2.53)$$

dove x_p indica i nodi interni all'orizzonte di x_i , mentre V_p è la porzione di volume di x_p interna al dominio di x_i . Si possono notare le somiglianze con le equazioni (2.41) e (2.42) per il caso 1D.

Infine, il procedimento a step analizzato nel precedente paragrafo risulta anche per queste formulazioni valido per risolvere e verificare l'evoluzione della concentrazione nel tempo e quindi l'avanzamento dell'effetto corrosivo.

2.2.4 Danneggiamento e corrosione: Concentration-Dependent Damage

Il processo di corrosione elettrochimica non comporta solamente la perdita di materiale del solido e l'avanzamento della zona di interfaccia tra metallo e elettrolita come descritto nel modello peridinamico fin d'ora osservato. Nella realtà, la dissoluzione degli ioni metallici comporta l'insorgere di un danno meccanico del materiale, nell'intorno della zona di corrosione. Questo fenomeno causa generalmente la riduzione delle proprietà meccaniche dei materiali. Attraverso il modello Concentration-Dependent Damage è possibile includere all'interno della risoluzione peridinamica analizzata l'effetto meccanico dovuto alla dissoluzione del metallo. In particolare, il modello che verrà illustrato permetterà di definire le zone danneggiate di un componente corrosivo e trasferire le informazioni sui *bond* danneggiati ad un modello peridinamico per la risoluzione di analisi meccaniche.

Si fa riferimento ad un modello 1D, come quello visto in Figura (2.4). Ogni nodo, ora, è caratterizzato dalla variabile della concentrazione degli ioni del metallo $C(x, t)$ e, in aggiunta, dal suo *damage index* $d(x, t)$ da cui dipenderà la rottura dei *bond* meccanici.

Il damage index è calcolato tramite il seguente rapporto:

$$d(x, t) = \frac{B_f}{B} \quad (2.54)$$

dove B definisce il numero di *bond* meccanici totali associati al nodo x , mentre B_f indica i legami rotti. Si può già osservare quindi che $d(x, t)$ assume un valore tra 0 e 1; ovvero all'assenza di danneggiamenti varrà $d(x, t) = 0$, mentre ad una completa rottura dei legami $d(x, t) = 1$. Nel modello peridinamico diffusivo, poiché l'unica attività che genera un danno tra i legami è data dal trasporto degli ioni metallici da una zona ad alta concentrazione ad una più bassa, è intuitivo definire una formulazione che legghi la variabile di danno $d(x, t)$ con la variabile $C(x, t)$. Come descritto in [38], si presuppone di legare linearmente il damage index con la concentrazione metallica:

$$d(x, t) = \frac{C_{solid} - C(x, t)}{C_{solid} - C_{sat}} \quad (2.55)$$

In questo modo, un nodo x_1 che risulta intatto al tempo t_1 e non ancora affetto da corrosione ($C(x_1, t_1) = C_{solid}$), sarà caratterizzato da un *damage index* $d(x_1, t_1) = 0$. Invece, ad un nodo x_2 che raggiunge al tempo t_2 la concentrazione di saturazione $C(x_2, t_2) = C_{sat}$ verrà assegnato un $d(x_2, t_2) = 1$; si ricorda che al raggiungimento della concentrazione di saturazione avviene il cambio fase solido/liquido che quindi corrisponde anche al completo danneggiamento dei *bond* meccanici.

A livello meccanico la rottura completa dei legami può avvenire anche senza il raggiungimento di un *damage index* unitario. Per questo motivo, viene introdotto il parametro P che definisce la probabilità di un nodo di rompersi ad un certo istante t . Viene definito sfruttando la seguente relazione:

$$d_i = d_{i-1} + (1 - d_{i-1})P \quad (2.56)$$

che mette in correlazione il *damage index* di un nodo in un istante di tempo i -esimo con la medesima variabile al time step precedente. Unendo le equazioni (2.55) e (2.56) si ottiene la formula per P [38]:

$$P = \frac{1}{1 - d_{i-1}} \left(\frac{\Delta C_i}{C_{solid} - C_{sat}} \right) \quad (2.57)$$

dove ΔC_i rappresenta la variazione di concentrazione degli ioni metallici tra l'istante $(i - 1)$ -esimo e i -esimo. Il parametro di probabilità è quindi correlato alla velocità di riduzione di $C(x, t)$. Esiste inoltre un metodo alternativo per l'ottenimento della relazione in (2.57) attraverso una visione puramente meccanica, ma si lascia la spiegazione direttamente al riferimento[38]. L'utilizzo dei *damage index* e del parametro probabilistico, porta alla risoluzione del modello Concentration-Dependent Damage attraverso l'algoritmo di seguito riassunto:

1. ad ogni *time step* e per ogni nodo solido vengono calcolati i rispettivi $d(x, t)$ e P ;

2. per ogni nodo solido, viene inoltre generato un numero random r ; $r \in [0,1]$;
3. si confrontano i valori di r e P : se risulta $r \leq P$ allora il *bond* meccanico viene considerato rotto, se $r > P$ invece il legame rimane intatto;
4. quando un nodo solido si ritrova ad avere i *bond* del tutto spezzati, viene considerato il cambiamento di fase solido/liquido ($K_1 \rightarrow K_2$);
5. si esegue il procedimento per ogni *bond* e ogni *time step*;

Come si può osservare, a differenza del modello puramente diffusivo, in questo caso il cambiamento di fase dei punti materiali solidi può avvenire anche prima che il nodo raggiunga la concentrazione di saturazione.

Il metodo Concentration-Dependent Damage permette quindi di risolvere il processo di corrosione e analizzare l'evoluzione sia della concentrazione quanto del danno che avviene sul corpo in esame. La formulazione qui presentata è applicabile anche ai casi 2D e 3D.

Dopo aver compreso il funzionamento della teoria Peridynamics applicata ad un problema di corrosione, nel prossimo capitolo verrà analizzato il metodo numerico sfruttato dal programma di simulazione e verranno definiti i passaggi eseguiti per la scelta delle variabili in gioco.

Capitolo 3

Metodo numerico per la simulazione della corrosione

La simulazione del fenomeno corrosivo, focus principale della trattazione, è stata realizzata sfruttando il software numerico sviluppato dal gruppo di ricerca del Prof. F. Bobaru (University of Nebraska–Lincoln (USA)), i cui studi e ricerche, in particolare negli ultimi anni, hanno permesso l'ottenimento di numerosi risultati di spicco nel campo della peridinamica. Alcuni dei suoi lavori sono stati già citati nelle sezioni precedenti della tesi, come ad esempio [38],[43],[44]. Il programma di simulazione è un codice Matlab che implementa le equazioni descritte nel capitolo 3 per la simulazione della corrosione come problema puramente diffusivo, attraverso la teoria Peridynamics. In questo capitolo verrà in primo luogo analizzato il codice numerico ed in particolare le tecniche adottate per l'implementazione delle equazioni peridinamiche e l'ottimizzazione del processo risolutivo del calcolatore. Successivamente verranno invece definiti i modelli utilizzati e la modalità di scelta dei parametri per l'ottenimento di simulazioni accurate. Per maggiori informazioni riguardanti il software, oltre quelle che verranno descritte in questa sezione, ci si riferisca all'articolo di F. Bobaru dal titolo 'PeriFast/Corrosion: A 3D Pseudospectral Peridynamic MATLAB Code for Corrosion' riportato in [52].

3.1 Generalità del metodo numerico impiegato

Il modello peridinamico che viene implementato dal codice numerico per la simulazione della corrosione segue l'approccio analizzato nel capitolo 3. Il problema viene trattato come una combinazione di un problema di dissoluzione e diffusione che avviene all'interfaccia solida/elettrolitica. Questo approccio permette di ottenere una propagazione autonoma del layer corrosivo e non risulta quindi necessario adottare una soluzione di tracciamento della sua posizione.

Si prende come riferimento la Figura (3.1) che descrive il modello da analizzare. Si specifica che

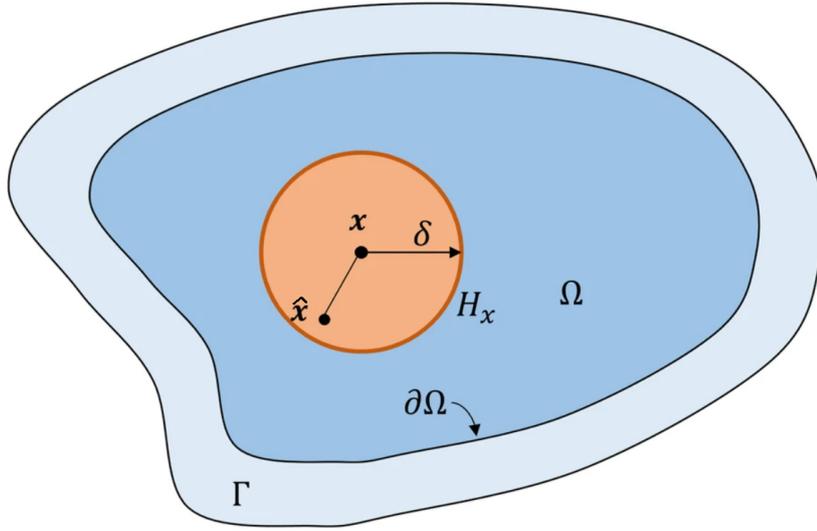


Figura 3.1: Modello 2D corrosivo: \mathbf{x} è il punto di riferimento nel sistema (corpo+ambiente) Ω , $\hat{\mathbf{x}}$ rappresenta un punto interno alla famiglia H_x di \mathbf{x} , definita dall'orizzonte peridinamico δ ; $\delta\Omega$ definisce la frontiera di Ω , mentre Γ indica la regione fittizia [52].

a differenza della condizione rappresentata nell'immagine di riferimento, le considerazioni adottate saranno estese al caso 3D; per questo motivo l'orizzonte δ definirà il raggio di una sfera, il sistema Ω un solido tri-dimensionale e la regione fittizia Γ un volumetto anziché una superficie. Come già descritto, le equazioni che governano la corrosione dipendono dalla concentrazione, come di seguito[52]:

$$\begin{cases} \frac{\partial C(\mathbf{x},t)}{\partial t} = L(\mathbf{x},t) & \text{per } \mathbf{x} \in \Omega, \quad t > 0 \\ C(\mathbf{x},0) = C_0(\mathbf{x}) & \text{per } \mathbf{x} \in \Omega \\ C(\mathbf{x},t) = g(\mathbf{x},t) & \text{per } \mathbf{x} \in \Gamma, \quad t \geq 0 \end{cases} \quad (3.1)$$

dove $C_0(\mathbf{x})$ rappresenta la concentrazione iniziale di ioni metallici, $C(\mathbf{x},t)$ è la concentrazione del punto \mathbf{x} all'istante di tempo t , $g(\mathbf{x},t)$ è una funzione che descrive i vincoli alla concentrazione (condizioni al contorno) applicati nella regione fittizia Γ . L'applicazione delle condizioni al contorno al corpo necessita della definizione di questa zona fittizia; è stato utilizzato il metodo 'mirror-based fictitious node'[53] che permette di assegnare ai nodi interni a Γ il corretto valore di vincolo, in modo tale da soddisfare la condizione al contorno locale desiderata; successivamente si dedicherà un paragrafo specifico a questo argomento.

La funzione $L(\mathbf{x},t)$ rappresenta invece la somma delle densità di flusso corrispondenti ai bond che connettono \mathbf{x} e tutti i $\hat{\mathbf{x}}$, esprimibile attraverso l'integrale[52]:

$$L(\mathbf{x},t) = \int_{H_x} J(\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}},t)dV_{\hat{\mathbf{x}}} \quad (3.2)$$

dove $J(\mathbf{x}, \widehat{\mathbf{x}}, t)$ rappresenta le densità di flusso, definite secondo:

$$J(\mathbf{x}, \widehat{\mathbf{x}}, t) = \begin{cases} k(\mathbf{x}, \widehat{\mathbf{x}}, t) \frac{C(\widehat{\mathbf{x}}, t) - C(\mathbf{x}, t)}{\|\widehat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}\|^2} & \text{con } \mathbf{x}, \widehat{\mathbf{x}} \in \Omega_L \\ q(\mathbf{x}, \widehat{\mathbf{x}}, t) \frac{\text{sign}[C(\widehat{\mathbf{x}}, t) - C(\mathbf{x}, t)]}{\|\widehat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}\|} & \text{con } \mathbf{x} \in \Omega_S \quad \& \quad \widehat{\mathbf{x}} \in \Omega_L / \Omega_{salt} \quad (\text{o viceversa}) \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (3.3)$$

Il flusso di densità di un bond dipende quindi dalle concentrazioni dei due nodi collegati e da due parametri: la micro-diffusività $k(\mathbf{x}, \widehat{\mathbf{x}}, t)$ e la micro-dissolubilità $q(\mathbf{x}, \widehat{\mathbf{x}}, t)$. I quali dipendono dalle caratteristiche chimico-fisiche del sistema (per il caso 3D):

$$k(\mathbf{x}, \widehat{\mathbf{x}}, t) = \frac{9K_L}{2\pi\delta^3} \quad (3.4)$$

$$q(\mathbf{x}, \widehat{\mathbf{x}}, t) = \frac{3i}{\pi z F \delta^3} \quad (3.5)$$

dove è possibile osservare che la micro-diffusività dipende dalla diffusività K_L (o coefficiente di diffusione) degli ioni metallici nella soluzione elettrolita, mentre la micro-dissolubilità è proporzionale alla densità di corrente di corrosione i e dipende inoltre dal numero di carica z e dalla costante di Faraday F ; entrambe le variabili dipendono dall'orizzonte perid dinamico δ . Per i casi 1D e 2D, non essendo di interesse pratico per il continuo della trattazione, si lascia spazio al riferimento [54].

L'assegnazione della corretta funzione del flusso ai bond, come descritto nell'equazione (3.3) dipende dalla posizione dei punti di interesse. Ad ogni tempo t , il sistema corpo-ambiente è suddiviso in tre diverse regioni:

- regione della fase liquida

$$\Omega_L = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3 | \exists t' \in [0, t] : C(\mathbf{x}, t') < C_{sat}\} \quad (3.6)$$

- regione della fase solida

$$\Omega_S = \{\mathbf{x} \in \Omega \setminus \Omega_L\} \quad (3.7)$$

- regione di transizione (o *salt layer*)

$$\Omega_{salt} = \{\mathbf{x} \in \Omega_L | C(\mathbf{x}, t) = C_{sat}\} \quad (3.8)$$

Nel modello corrosivo la regione liquida comprende tutti i nodi che definiscono la soluzione elettrolita, mentre quella solida comprende tutti i nodi del sistema che vengono considerati parte del corpo metallico. Al tempo $t = 0s$, Ω_S definisce la geometria iniziale del corpo in esame, mentre Ω_L l'ambiente fluido attorno ad esso. Inoltre è presente una terza area, denominata *salt*

layer; questa è predisposta per poter simulare il *salt layer effect*, ovvero un effetto particolare del processo di simulazione della corrosione che si verifica nel momento in cui un nodo inizialmente liquido x_l ad un certo istante temporale raggiunge una concentrazione pari alla concentrazione di saturazione C_{sat} . In questo frangente i nodi del metallo (solidi), interni all'orizzonte di x_l , non sono in grado di interagire temporaneamente con tale punto; il processo di dissoluzione si ferma (terza riga dell'equazione (3.3)), fino a quando la diffusione degli ioni liquidi non permette di abbassare nuovamente la concentrazione di x_l . Nella corrosione uniforme il *salt layer* definisce anche la zona d'interfaccia tra ambiente elettrolita e metallo. Si specifica che all'interno del codice numerico è possibile scegliere di non tenere conto di questo effetto; la scelta di simularlo o meno dipende sostanzialmente dalla densità di corrente i e dalla diffusività K_L : se la corrente è molto piccola e il coefficiente di diffusione abbastanza importante da non permettere il raggiungimento della C_{sat} nei nodi inizialmente liquidi, il *salt layer effect* può essere trascurato. Nelle simulazioni che si vedranno, per mantenere un'uniformità nelle prove numeriche effettuate è stato sempre considerato. Per maggiori informazioni riguardanti questo effetto si veda il riferimento [54] dove è stato analizzato, attraverso anche un esempio di simulazione, l'influenza del *salt layer*.

Il modello descritto dalle equazioni (3.1) e (3.3) deve essere discretizzato per permetterne l'implementazione numerica. Il metodo più immediato e maggiormente utilizzato per discretizzare le equazioni peridamiche è chiamato *mesh-free method* [40][55] che approssima l'integrale della PD sfruttando un'integrazione numerica di tipologia *mid-point* in una griglia uniforme. In questo modo per ogni nodo \mathbf{x} del sistema viene eseguito un ciclo su tutti i punti $\hat{\mathbf{x}}$ appartenenti alla rispettiva famiglia H_x per calcolare la quadratura attraverso un'operazione di somma diretta dei diversi termini. A livello computazionale il costo richiesto all'elaboratore è dell'ordine di $O(NM)$, dove N rappresenta i nodi totali del sistema, mentre M il numero di punti che costituiscono H_x , ovvero i bond propri di \mathbf{x} che devono essere a loro volta immagazzinati. Per questo motivo sia il costo computazionale, quanto quello di memorizzazione dei dati sono molto elevati, soprattutto per la risoluzione del modello PD nel caso 3D.

La ricerca di un modello che permetta di ridurre il costo computazionale ha portato alla formulazione di un metodo pseudo-spettrale, denominato Fast Convolution-Based Method (FCBM) [56][57]. Nel codice numerico sviluppato dal gruppo di ricerca del Prof. F. Bobaru si è scelto di implementare proprio questa formulazione. Nei seguenti paragrafi verrà analizzato il FCBM per comprendere le migliorie introdotte e il funzionamento del codice per la simulazione della corrosione.

3.1.1 Fast Convolution-Based Method

Il metodo numerico Fast Convolution-Based viene utilizzato per la risoluzione del problema corrosivo descritto dall'equazione (3.1). L'implementazione numerica di questa formulazione richiede l'utilizzo di equazioni in forma convoluzionale. La convoluzione è un'operazione matematica definita come l'integrale del prodotto di due funzioni dopo che una di queste è stata traslata sull'asse delle ordinate del piano cartesiano. Nello specifico, date due funzioni f e g , si esprime la loro convoluzione ($f * g$) come:

$$(f * g)(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau)g(t - \tau)d\tau \quad (3.9)$$

L'utilizzo del FCBM richiede quindi la riscrittura delle equazioni PD. Generalmente i modelli peridinamici lineari sono facilmente riscrivibili nella loro struttura convoluzionale; anche per i problemi non-lineari PD di diffusione è stata dimostrata l'esistenza di questa particolare forma[58][59]. In linea generale, dati $f(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}, t)$ come integrando peridinamico non-lineare descrivibile come:

$$f(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}, t) = \sum_{n=1}^p a_n(\mathbf{x}, t)b_n(\hat{\mathbf{x}}, t)c_n(\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}, t) \quad (3.10)$$

dove a_n, b_n e c_n rappresentano delle funzioni generiche e p è un numero intero positivo. Il modello PD può essere scritto nella sua forma convoluzionale come di seguito:

$$\begin{aligned} \int_{H_x} f(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}, t)dV_{\hat{\mathbf{x}}} &= \int_{H_x} \left[\sum_{n=1}^p a_n(\mathbf{x}, t)b_n(\hat{\mathbf{x}}, t)c_n(\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}, t) \right] dV_{\hat{\mathbf{x}}} \\ &= \sum_{n=1}^p a_n(\mathbf{x}, t) \int_{H_x} c_n(\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}, t)b_n(\hat{\mathbf{x}}, t)dV_{\hat{\mathbf{x}}} = \sum_{n=1}^p a_n(\mathbf{x}, t)[b_n * c_n](\mathbf{x}, t) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Tornando a considerare le equazioni PD del modello corrosivo, è necessario adoperare alcuni accorgimenti riguardanti in particolare il dominio e la periodicità delle equazioni stesse, in modo tale da poter applicare correttamente il metodo basato sulla convoluzione.

Infatti, il metodo FCBM assume che il dominio del sistema peridinamico $\Omega \cup \Gamma$ di Figura (3.1) venga incorporato all'interno di un box \mathbb{T} e che venga successivamente esteso periodicamente lungo tutte le direzioni cartesiane. Il risultato che si ottiene da questa operazione è quello visibile in Figura (3.2).

Una volta esteso il dominio del problema, risulta necessario riscrivere le equazioni in (3.1) in forma periodica, come segue[52]:

$$\begin{cases} \frac{\partial C(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \chi_{\Omega}(\mathbf{x})[L(\mathbf{x}, t)] + \chi_{\Gamma \cup \Lambda}(\mathbf{x}) \frac{\partial C_w(\mathbf{x}, t)}{\partial t} & \text{per } \mathbf{x} \in \mathbb{T}, t > 0 \\ C(\mathbf{x}, 0) = C_0 & \text{per } \mathbf{x} \in \mathbb{T} \end{cases} \quad (3.12)$$

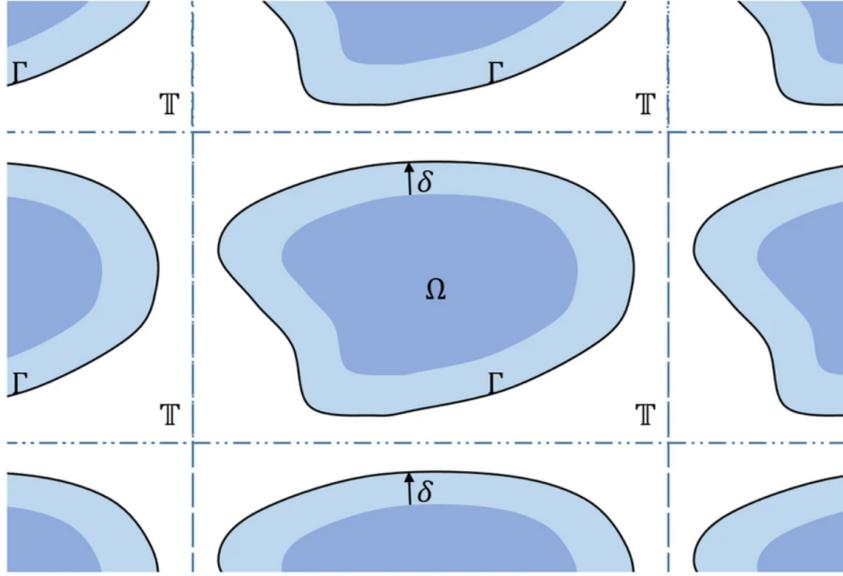


Figura 3.2: Estensione del sistema peridinamico $\Omega \cup \Gamma$ nel box periodico \mathbb{T} [52].

dove $\Lambda = \mathbb{T} \setminus (\Omega \cup \Gamma)$ definisce la regione 'vuota'; χ_Ω e $\chi_{\Gamma \cup \Lambda}$ sono due funzioni caratteristiche che definiscono i diversi sotto-domini presenti nel sistema, mentre C_w definisce i vincoli di volume. Queste funzioni sono scrivibili come di seguito:

$$\begin{aligned}
 \chi_\Omega(\mathbf{x}) &= \begin{cases} 1 & \text{se } \mathbf{x} \in \Omega \\ 0 & \text{se } \mathbf{x} \in (T) \setminus \Omega = \Gamma \cup \Lambda \end{cases} \\
 \chi_{\Gamma \cup \Lambda}(\mathbf{x}) = 1 - \chi_\Omega(\mathbf{x}) &= \begin{cases} 0 & \text{se } \mathbf{x} \in \Omega \\ 1 & \text{se } \mathbf{x} \in (T) \setminus \Omega = \Gamma \cup \Lambda \end{cases} \\
 C_w(\mathbf{x}, t) &= \begin{cases} 0 & \text{se } \mathbf{x} \in \Omega \cup \Lambda \\ C_\Gamma(\mathbf{x}, t) & \text{se } \mathbf{x} \in \Gamma \end{cases}
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

dove $C_\Gamma(\mathbf{x}, t)$ è la condizione al contorno calcolata, come si vedrà successivamente, attraverso il metodo *mirror-based fictitious node* e a seconda del vincolo da voler applicare.

Nel caso del modello PD corrosivo analizzato nella trattazione, le funzioni caratteristiche sono impiegate per assegnare ai nodi le diverse fasi del sistema Ω :

$$\begin{aligned}
 \chi_L(\mathbf{x}, t) &= \begin{cases} 1 & \text{se } \mathbf{x} \in \Omega_L \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \\
 \chi_{salt}(\mathbf{x}, t) &= \begin{cases} 1 & \text{se } \mathbf{x} \in \Omega_{salt} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \\
 \chi_S(\mathbf{x}, t) &= 1 - \chi_L(\mathbf{x}, t)
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

dove si ricorda che χ_L determina il dominio liquido, χ_S quello solido, mentre χ_{salt} il *salt layer*. Ora è possibile riscrivere l'equazione (3.2) della somma della densità dei flussi $L(\mathbf{x}, \widehat{\mathbf{x}}, t)$, unendo le formule in (3.12) e (3.14)[52]:

$$\begin{aligned} \int_{H_x} J(\mathbf{x}, \widehat{\mathbf{x}}, t) d\widehat{\mathbf{x}} &= [\chi_L(\mathbf{x}, t) + \chi_S(\mathbf{x}, t)] \int_{H_x} [\chi_L(\widehat{\mathbf{x}}, t) + \chi_S(\widehat{\mathbf{x}}, t)] J(\mathbf{x}, \widehat{\mathbf{x}}, t) d\widehat{\mathbf{x}} = \\ &= \chi_L \int_{H_x} \widehat{\chi}_L J d\widehat{\mathbf{x}} + (\chi_L - \chi_{salt}) \int_{H_x} \widehat{\chi}_S J d\widehat{\mathbf{x}} + \chi_S \int_{H_x} (\widehat{\chi}_L - \widehat{\chi}_{salt}) J d\widehat{\mathbf{x}} \end{aligned} \quad (3.15)$$

dove, per limitare i termini e semplificare la formulazione, sono stati posti $\chi = \chi(\mathbf{x}, t)$ e $\widehat{\chi} = \chi(\widehat{\mathbf{x}}, t)$, valido per χ_L, χ_S e χ_{salt} . L'aggiunta delle funzioni caratteristiche permette quindi di suddividere la formula in tre differenti integrali, ognuno dei quali indica un bond che connette diverse fasi del sistema: liquido(\mathbf{x})-liquido($\widehat{\mathbf{x}}$), liquido(\mathbf{x})-solido($\widehat{\mathbf{x}}$) e solido(\mathbf{x})-liquido($\widehat{\mathbf{x}}$). In realtà, sarebbe opportuno aggiungere un integrale per la definizione della diffusione tra nodi nella fase solida; come osservabile però dall'equazione (3.3), si è considerato una densità di flusso nulla per questa situazione; difatti è possibile trascurare questi bond, in quanto il valore di diffusività nel solido risulta fisicamente molto minore di quella nella zona liquida e, allo stesso modo, risulta minore del flusso di corrente della dissoluzione.

Per ottenere la forma convolutiva adatta al metodo FCBM, occorre inserire nella (3.15) la definizione di $J(\mathbf{x}, \widehat{\mathbf{x}}, t)$ vista nell'equazione (3.3). Per farlo si introducono le funzioni di Kernel: $\omega_{diff}(\|\widehat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}\|) = \frac{k}{\|\widehat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}\|^2}$ e $\omega_{corr}(\|\widehat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}\|) = \frac{q}{\|\widehat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}\|}$. Si ottiene così:

$$\begin{aligned} \int_{H_x} J d\widehat{\mathbf{x}} &= \chi_L \int_{H_x} \widehat{\chi}_L \omega_{diff}(\|\widehat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}\|) C d\widehat{\mathbf{x}} - \chi_L C \int_{H_x} \widehat{\chi}_L \omega_{diff}(\|\widehat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}\|) d\widehat{\mathbf{x}} + \\ &+ (\chi_L - \chi_{salt}) \int_{H_x} \widehat{\chi}_S \omega_{corr}(\|\widehat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}\|) d\widehat{\mathbf{x}} - \chi_S \int_{H_x} (\widehat{\chi}_L - \widehat{\chi}_{salt}) \omega_{corr}(\|\widehat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}\|) d\widehat{\mathbf{x}} \end{aligned} \quad (3.16)$$

ed è possibile ora introdurre la definizione di convoluzione vista in precedenza[52]:

$$\begin{aligned} \int_{H_x} J d\widehat{\mathbf{x}} &= \chi_L [\omega_{diff} * (\chi_L C)] - (\chi_L C) [\omega_{diff} * \chi_L] + \\ &+ (\chi_L - \chi_{salt}) [\omega_{corr} * \chi_S] - \chi_S [\omega_{corr} * (\chi_L - \chi_{salt})] \end{aligned} \quad (3.17)$$

La (3.17) rappresenta la forma convolutiva dell'equazione peridamica della corrosione, impiegata per implementare il metodo FCBM al modello PD.

3.1.2 Fast Fourier Transform

L'introduzione del metodo FCBM, come descritto in questi paragrafi, permette di utilizzare la trasformata di Fourier per il calcolo numerico dell'equazione. In particolare, è possibile eseguire questa operazione, impiegando il 'Teorema di Convolluzione'[60]:

Teorema 1 *Siano f e g due funzioni, la cui loro convoluzione viene definita da $(f * g)$. Denotando con \mathcal{F} la trasformata di Fourier, vale la seguente uguaglianza:*

$$\mathcal{F}\{f * g\} = \mathcal{F}\{f\} \cdot \mathcal{F}\{g\}$$

ovvero, la trasformata di Fourier della convoluzione di due funzioni è uguale al prodotto tra le trasformate di Fourier delle due funzioni distinte. In egual modo, applicando la trasformata inversa di Fourier resta valida l'uguaglianza:

$$(f * g) = \mathcal{F}^{-1}\{\mathcal{F}\{f\} \cdot \mathcal{F}\{g\}\}$$

Per comprendere in maniera efficiente il motivo dell'introduzione della trasformata di Fourier per la risoluzione del metodo FCBM e quindi la simulazione del fenomeno corrosivo, si richiama alla definizione di 'Trasformata Discreta di Fourier (DFT)'[61]:

Definizione 1 *Sia data la successione di N numeri complessi x_0, x_1, \dots, x_{N-1} . Si definisce la Trasformata discreta di Fourier come la successione di N numeri complessi X_0, X_1, \dots, X_{N-1} ottenuti secondo la formula:*

$$X_k = \sum_{n=0}^{N-1} x_n e^{-\frac{2\pi i k n}{N}} \quad \text{con } k = 0, \dots, N - 1$$

ed in egual misura vale la trasformata inversa:

$$x_n = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} X_k e^{\frac{2\pi i k n}{N}} \quad \text{con } n = 0, \dots, N - 1$$

Numericamente, il calcolo diretto della DFT richiede un numero di operazioni nell'ordine di $O(N^2)$: N output X_k , ognuno dei quali è costituito dalla sommatoria di N termini.

A livello computazionale però è possibile migliorare la complessità di questa operazione, attraverso l'utilizzo di opportuni algoritmi. Uno fra questi è detto *Fast Fourier Transform* (FFT), impiegato dal codice numerico di riferimento per questa trattazione[52]. La FFT permette quindi il calcolo delle trasformate di Fourier (dirette e inverse) con una complessità dell'ordine di $O(N \log N)$, riducendo di molto il costo computazionale dell'operazione.

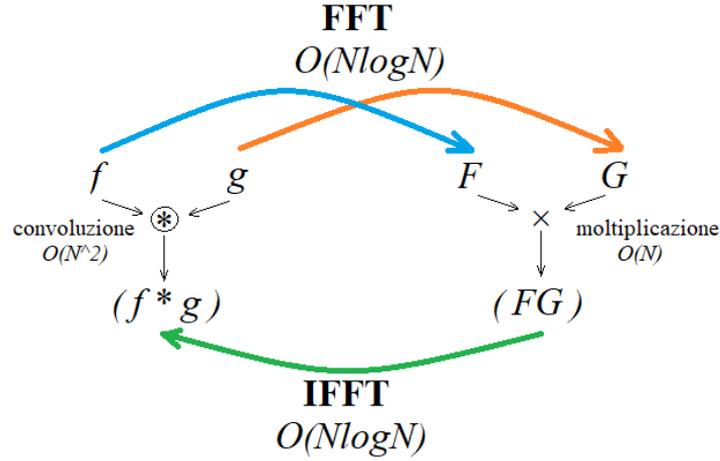


Figura 3.3: Schema della procedura matematica per il calcolo delle convoluzioni. FFT indica la *Fast Fourier Transform*, mentre IFFT l'*Inverse Fast Fourier Transform*.

In generale, il procedimento matematico appena descritto è rappresentato in Figura (3.3); la forma convolutiva delle equazioni PD viene quindi risolta impiegando le trasformate di Fourier.

Tornando alle equazioni peridamiche, è possibile ora risolvere il problema descritto dal sistema in (3.1) inserendo l'equazione convolutiva (3.17). La concentrazione dei nodi del sistema viene calcolata ad ogni time step secondo la formulazione:

$$\begin{aligned}
C^{nmp,t+\Delta t} = & \chi_{\Omega}^{nmp} \left(\chi_L^{nmp,t} \mathcal{F}^{-1} [\mathcal{F}(\omega_{diff}^s) \mathcal{F}(\chi_L C)] \right)^{nmp,t} \Delta V - \\
& - (\chi_L^{nmp,t} C^{nmp,t}) \mathcal{F}^{-1} [\mathcal{F}(\omega_{diff}^s) \mathcal{F}(\chi_L)] \right)^{nmp,t} \Delta V + \\
& + (\chi_L^{nmp,t} - \chi_{salt}^{nmp,t}) \mathcal{F}^{-1} [\mathcal{F}(\omega_{corr}^s) \mathcal{F}(\chi_S)] \right)^{nmp,t} \Delta V - \\
& - \chi_S^{nmp,t} \mathcal{F}^{-1} [\mathcal{F}(\omega_{corr}^s) \mathcal{F}(\chi_L - \chi_{salt})] \right)^{nmp,t} \Delta V \Big) + \\
& + (1 - \chi_{\Omega}^{nmp}) C_w^{nmp,t}
\end{aligned} \tag{3.18}$$

Per comprendere tutti i termini descritti è necessario introdurre la discretizzazione spaziale adottata nel codice numerico. Si usa una griglia uniforme lungo i tre assi cartesiani:

$$\mathbf{x}_{nmp} = (n\Delta x_1, m\Delta x_2, p\Delta x_3) \tag{3.19}$$

$$\Delta x_1 = \frac{L_1}{N_1}; \quad \Delta x_2 = \frac{L_2}{N_2}; \quad \Delta x_3 = \frac{L_3}{N_3}$$

dove L_1, L_2, L_3 indicano le dimensioni del box \mathbb{T} ; N_1, N_2, N_3 sono il numero di nodi lungo le tre direzioni; mentre $n = \{0, \dots, N_1 - 1\}, m = \{0, \dots, N_2 - 1\}, p = \{0, \dots, N_3 - 1\}$. Si definisce inoltre il volume come $\Delta V = \Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3$. Inoltre, per ridurre la complessità notazionale dell'equazione, è stata imposta la scrittura $A^{nmp,t}$ in sostituzione a $A(\mathbf{x}_{nmp}, t)$, dove A indica

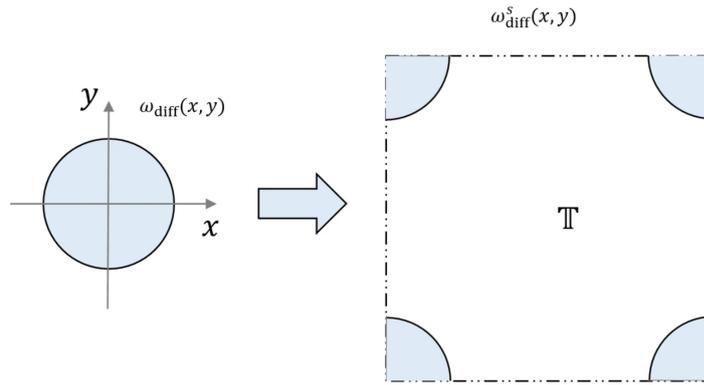


Figura 3.4: Rappresentazione grafica della funzione di Kernel originale (ω_{diff}) e nella sua forma spostata (ω_{diff}^s).[52]

una variabile generica.

Le funzioni di Kernel ω_{diff} e ω_{corr} vengono 'spostate' rispetto alle coordinate del box \mathbb{T} per permettere di applicare le operazioni di FFT e IFFT, ottenendo rispettivamente ω_{diff}^s e ω_{corr}^s ; si tratta di un passaggio puramente matematico, eseguito nel codice Matlab attraverso una semplice funzione numerica, per questo non verrà indagato al più; come esempio pratico si osservi la Figura (3.4).

3.1.3 Convergenza delle soluzioni

La discretizzazione della griglia peridinamica, descritta nelle equazioni (3.19), gioca un ruolo fondamentale nella soluzione del problema peridinamico. La scelta dei parametri di griglia, in cui sono inclusi l'orizzonte perdinamico δ , il *grid spacing* Δx e il fattore $m = \frac{\delta}{\Delta x}$ risultano di fondamentale importanza nella capacità della soluzione di convergere ai risultati della meccanica classica. Come descritto in [62] e [63], sono possibili tre tipologie di convergenza, descritte qui di seguito:

- (i) δ -convergenza: viene posto $\delta \rightarrow 0$, mentre il fattore peridinamico m è fissato ad un valore costante, oppure aumenta ma in maniera minore rispetto la riduzione di δ . La soluzione numerica della teoria Peridynamics converge sulla soluzione della meccanica classica;
- (ii) m -convergenza: δ è fissato, mentre $m \rightarrow \infty$. In questo caso la soluzione numerica converge ad un'esatta soluzione peridinamica non-locale per il dato δ ;
- (iii) δm -convergenza: $\delta \rightarrow 0$, m aumenta più velocemente di quanto diminuisca δ . La soluzione numerica, in questo modo, converge sia sulla soluzione della meccanica classica, quanto su quella data dalla teoria Peridynamics.

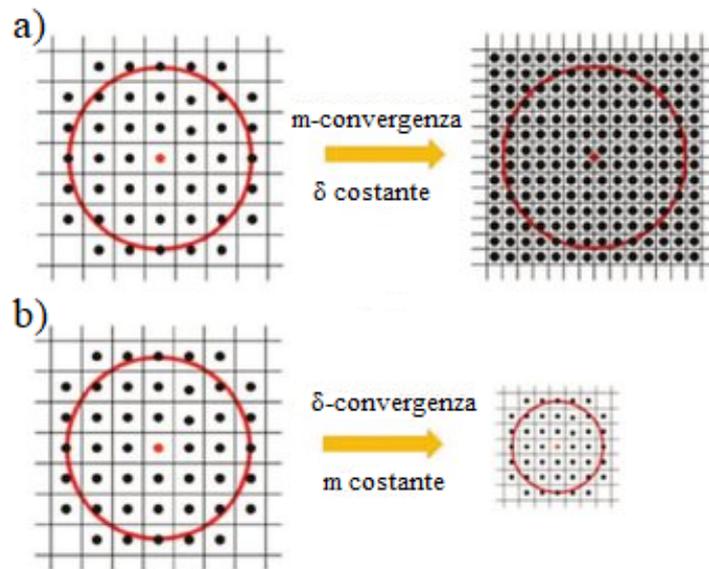


Figura 3.5: Descrizione grafica dei modelli di convergenza: a) δ -convergenza, b) m -convergenza.[62]

In figura (3.5) sono schematizzate le prime due tipologie di convergenza descritte. Come osservabile dalle equazioni (3.19) l'implementazione numerica del modello peridinamico corrosivo ha richiesto, per il caso 3D, l'impiego di tre diversi *grid spacing* $\Delta x_{1,2,3}$, uno per ogni asse cartesiano; questo comporta la possibile presenza di tre differenti fattori m , considerando che l'orizzonte δ debba essere mantenuto costante per tutte le direzioni. Nella seconda parte del capitolo, si analizzerà come è stato trattato questo problema, soprattutto in relazione alla definizione del modello di convergenza.

3.1.4 Calcolo massa e volume del sistema

La soluzione del problema corrosivo descritto dal modello Peridynamics porta alla determinazione della concentrazione di tutti i nodi del sistema in funzione del tempo. In questo modo è possibile esaminare l'avanzamento dell'interfaccia liquido/solido $h(t)$ descritta nel capitolo 3 che corrisponde all'effetto chimico-fisico del processo di corrosione.

Dato un oggetto solido immerso in una sostanza elettrolita che permetta l'inizio della dissoluzione, risulta interessante poter analizzare anche come la massa e il volume del materiale si modificano nel tempo. Per questo motivo il codice sviluppato dal gruppo di ricerca del Prof. F. Bobaru è stato implementato con una serie di semplici funzioni che permettono di salvare in output queste caratteristiche fisiche del materiale. L'approccio che verrà spiegato nelle prossime righe mette in relazione la massa (e allo stesso modo il volume) con la concentrazione dei nodi.

Innanzitutto si definisce il numero di nodi del sistema che all'istante temporale iniziale risultano solidi come:

$$n_{solid,i} = \sum_{n=0}^{N_1-1} \sum_{m=0}^{N_2-1} \sum_{p=0}^{N_3-1} \chi_S(\mathbf{x}_{nmp}, t_0) \quad (3.20)$$

dove $t_0 = 0s$ definisce il tempo più prossimo all'inizio della corrosione; a questo punto si associa ad ogni nodo solido una porzione di massa:

$$m_n = \frac{M_i}{n_{solid,i}} \quad (3.21)$$

con M_i la massa iniziale del materiale.

Una volta che il fenomeno corrosivo inizia a compiersi la concentrazione dei nodi solidi si riduce, fino al raggiungimento della C_{sat} che, come visto in precedenza, comporta il passaggio di stato solido-liquido. Per controllare le variazioni delle concentrazioni si definisce la seguente funzione caratteristica:

$$\beta_C(\mathbf{x}_{nmp}, t) = \begin{cases} \frac{C(\mathbf{x}_{nmp}, t) - C_{sat}}{C_{solid} - C_{sat}} & \text{se } C(\mathbf{x}_{nmp}, t) > C_{sat} \\ 0 & \text{se } C(\mathbf{x}_{nmp}, t) \leq C_{sat} \end{cases} \quad (3.22)$$

Questa funzione associa ad ogni nodo del sistema un valore tra 0 e 1 in proporzione alla loro concentrazione. In particolare, per i punti liquidi ($C(\mathbf{x}_{nmp}, t) \leq C_{sat}$) risulta $\beta_C(\mathbf{x}_{nmp}, t) = 0$, mentre per i nodi completamente solidi ($C(\mathbf{x}_{nmp}, t) = C_{solid}$) vale $\beta_C(\mathbf{x}_{nmp}, t) = 1$. A tutti quei punti solidi che invece hanno iniziato il processo dissolutivo, che, in termini legati alla teoria Peridynamics, presentano all'interno della loro famiglia H_x dei nodi liquidi, viene assegnato $\beta_C =]0; 1[$.

Essendo la concentrazione direttamente collegata agli ioni del metallo presenti in un nodo, è intuibile l'esistenza di una relazione di proporzionalità tra la concentrazione stessa $C(\mathbf{x}_{nmp}, t)$ e la porzione di massa m_n . Ad ogni istante temporale, si calcola la massa residua del materiale solido come segue:

$$n_{solid}(t) = \sum_{n=0}^{N_1-1} \sum_{m=0}^{N_2-1} \sum_{p=0}^{N_3-1} \beta_C(\mathbf{x}_{nmp}, t) \quad (3.23)$$

$$M(t) = n_{solid}(t)m_n \quad (3.24)$$

dove $M(t)$ indica la massa residua nel tempo.

Adottando lo stesso procedimento e impiegando in egual misura la funzione caratteristica β_C è possibile ricavare anche direttamente il volume del solido ad ogni istante temporale:

$$v_n = \frac{V_i}{n_{solid,i}} \quad (3.25)$$

$$V(t) = n_{solid}(t)v_n \quad (3.26)$$

dove v_n definisce la porzione di volume associata al singolo nodo solido, V_i il volume iniziale del materiale e $V(t)$ la caratteristica nel tempo.

I risultati di massa e volume appaiono ancora più di interesse se associati alla velocità di corrosione; si introducono quindi:

- *Corrosion Rate* (CR): velocità di corrosione in [mm/year]
- *Mass Rate* (MR): velocità di perdita di massa in [g/(cm²·day)]

Queste sono le nomenclature più impiegate per la definizione delle velocità di corrosione e sono ottenibili sfruttando rispettivamente il volume e la massa ricavati in precedenza:

$$CR = \frac{V_i - V(t)}{A_c t} \quad (3.27)$$

dove A_c definisce la superficie iniziale di corrosione in [mm²], i volumi in [mm³] e il tempo t in [year].

$$MR = \frac{M_i - M(t)}{A_c t} \quad (3.28)$$

dove A_c è espressa in [cm²], le masse in [g] e il tempo t in [day].

La formulazione descritta in questi paragrafi ha analizzato la struttura matematica del codice Matlab sviluppato dal gruppo di lavoro del Prof. F. Bobaru e che verrà utilizzato per la simulazione del fenomeno corrosivo. Per maggiori informazioni, riguardanti soprattutto l'aspetto informatico relativo al software, si veda l'articolo di riferimento [52].

Nella seconda parte di questo capitolo, verranno messi sotto la lente d'ingrandimento i diversi parametri di simulazione che compongono le equazioni viste e che dovranno essere successivamente impostati per l'ottenimento di una corretta analisi. Si spiegheranno i procedimenti adottati per la loro opportuna scelta e si osserverà l'importanza delle diverse variabili impiegate nella definizione del modello.

3.1.5 Condizioni al contorno

Nei problemi descritti attraverso teorie classiche locali, i vincoli vengono descritti sotto forma di condizioni al contorno (*boundary conditions*) imposte direttamente sulle superfici del dominio per i modelli 3D. Nella teoria Peridynamics, essendo di tipo non-locale, i vincoli dovrebbero essere rappresentati sotto forma di valori specifici imposti in regioni esterne al dominio dove avranno interazioni non-locali con le parti del sistema. Pertanto, nei problemi non-locali le condizioni al contorno vengono solitamente sostituite dai vincoli di volume (*volume constraints*). Tuttavia, in molte applicazioni pratiche, come per il modello analizzato in questa trattazione, risulta preferibile l'impostazione di condizioni al contorno di tipologia locale.[56]

Esistono diversi metodi e stratagemmi per imporre le *boundary conditions* su un corpo peridinamico, come descritto in [42], [53]. Nel modello studiato, riprendendo la Figura (3.1), il dominio Ω è stato esteso di un valore pari all'orizzonte peridinamico δ , definendo quindi la regione fittizia Γ . In questo volumetto (per il caso 3D) vengono scelti e assegnati i valori di *volume constraints* che permettono di riprodurre correttamente le condizioni al contorno volute su $\partial\Omega$.

Il codice numerico utilizza il *mirror-based fictitious node method* (mirror FNM) per applicare i corrispondenti valori dei vincoli di volume da assegnare ai nodi del sistema che fanno parte della regione fittizia Γ .

Mirror-based Fictitious Node Method

Il metodo Mirror FNM assegna il valore di vincolo ad ogni nodo fittizio che si trova nella regione Γ in base alla soluzione corrente del suo punto *specchiato* nel dominio Ω . Due punti si definiscono specchiati se sono simmetrici rispetto al contorno $\partial\Omega$. In Figura (3.6) è rappresentato quanto spiegato, dove \mathbf{x}_Γ è il nodo fittizio, $\mathbf{x}_\Omega^{m(\mathbf{x}_\Gamma)}$ l'equivalente punto specchiato, mentre $\mathbf{x}_{\partial\Omega}^{b(\mathbf{x}_\Gamma)}$ il punto che giace su $\partial\Omega$.

Questo metodo è in grado di imporre le condizioni al contorno locali di Dirichlet e di Neumann: la prima permette di assegnare un certo valore $u(\mathbf{x}, t) = u_D(\mathbf{x})$ per $\mathbf{x} \in \partial\Omega_D$, mentre la seconda applica $\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial \mathbf{x}} = q_N(\mathbf{x})$ per $\mathbf{x} \in \partial\Omega_N$. Nei termini riguardanti il problema della corrosione $u(\mathbf{x}, t)$ corrisponde alla concentrazione $C(\mathbf{x}, t)$ e il vincolo, ovvero C_Γ dell'equazione (3.13), da applicare ad un generico nodo fittizio \mathbf{x}_Γ viene scritto a seconda della condizione al contorno scelta come:

- Dirichlet:

$$C_\Gamma(\mathbf{x}_\Gamma, t) = 2C(\mathbf{x}_{\partial\Omega}^{b(\mathbf{x}_\Gamma)}, t) - C(\mathbf{x}_\Omega^{m(\mathbf{x}_\Gamma)}, t) \quad (3.29)$$

- Neumann:

$$C_\Gamma(\mathbf{x}_\Gamma, t) = -2 \left\| \overrightarrow{\mathbf{x}_{\partial\Omega}^{b(\mathbf{x}_\Gamma)} \mathbf{x}_\Omega^{m(\mathbf{x}_\Gamma)}} \right\| q_N(\mathbf{x}_{\partial\Omega}^{b(\mathbf{x}_\Gamma)}) + C(\mathbf{x}_\Omega^{m(\mathbf{x}_\Gamma)}, t) \quad (3.30)$$

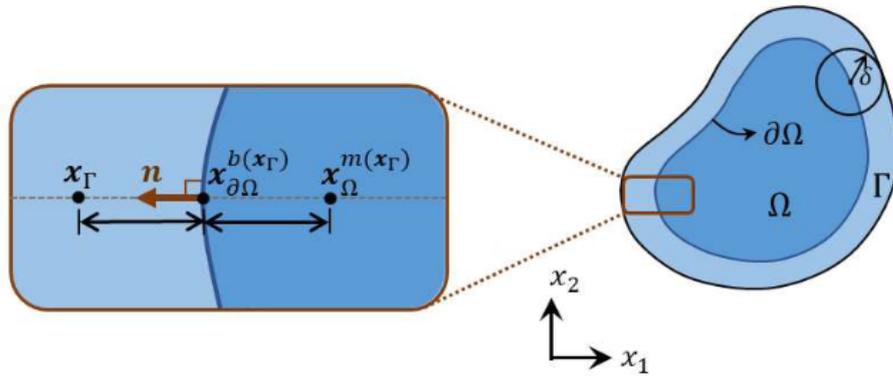


Figura 3.6: Mirror-based FNM usata per imporre le condizioni al contorno locali assegnando determinati vincoli ai punti fittizi in base ai rispettivi valori nei relativi punti specchiati all'interno di Ω e al valore della condizione al contorno da imporre.[53]

dove $2\|\overrightarrow{\mathbf{x}_{\partial\Omega}^{b(x_\Gamma)} \mathbf{x}_\Omega^{m(x_\Gamma)}}\|$ è la distanza tra i due punti specchiati \mathbf{x}_Γ e $\mathbf{x}_\Omega^{m(x_\Gamma)}$.

Per i modelli peridinamici che si simuleranno nella trattazione che, come si vedrà nei prossimi paragrafi, analizzerà il fenomeno corrosivo di un corpo immerso in una soluzione elettrolitica, verrà sempre ipotizzata una condizione al contorno locale di Dirichlet, impostata con lo scopo di assegnare alle superfici esterne del modello una concentrazione $C = 0$.

3.2 Parametri di simulazione

Una volta descritto il modello corrosivo perid dinamico e analizzato il metodo numerico implementato nel software Matlab per la simulazione del fenomeno chimico-fisico, ci si occupa della definizione dei parametri e delle variabili in gioco.

Le simulazioni hanno lo scopo di analizzare il comportamento corrosivo di componenti in magnesio Mg e nelle sue leghe; in particolare si osserveranno le leghe Mg-1X, recentemente molto studiate per il loro possibile impiego nel campo biomedicale per la realizzazione di impianti ortopedici. Anche la definizione dei parametri da definire nella simulazione è stata realizzata assumendo questa tipologia di materiali e tenendo in considerazione il modello geometrico descritto nel prossimo paragrafo. Per questo motivo le scelte effettuate sono proprie della trattazione in esame e come si vedrà nel Capitolo 4 hanno permesso l'acquisizione di risultati consistenti rispetto alcuni esperimenti scientifici eseguiti su questi materiali.

I parametri principali da impostare nel codice per simulare correttamente il fenomeno corrosivo possono essere suddivisi come segue:

- parametri dipendenti dal materiale/soluzione elettrolita: diffusività K_L , densità di corrente iniziale i , concentrazione dei nodi solidi C_{solid} , concentrazione di saturazione C_{sat} , numero di carica medio del materiale z ;
- parametri di discretizzazione: numero di nodi (N_1, N_2, N_3) , orizzonte perid dinamico δ , fattore m , periodo di corrosione T e time step δt , dimensioni dell'ambiente.

I primi dipendono principalmente dalle caratteristiche del materiale scelto; in questa sezione si indagherà il modo in cui alcuni di questi parametri modificano la simulazione; nel capitolo successivo invece si mostreranno i valori impostati a seconda della lega di magnesio e della soluzione elettrolita esaminata.

I secondi, invece, giocano un ruolo fondamentale nella risoluzione delle equazioni perid dinamiche; dalla loro scelta dipende la buona riuscita delle simulazioni. In questa sezione verranno approfonditi e si fisseranno i valori da sfruttare successivamente per le simulazioni delle diverse leghe di Mg.

3.2.1 Geometria e modello

Il modello geometrico da simulare è stato scelto in base agli studi e alle sperimentazioni eseguite nel corso degli ultimi anni e riguardanti la corrosione del magnesio e delle sue leghe. L'interesse della ricerca si è quindi soffermata sulle diverse analisi corrosive su un particolare *pin* ortopedico per un impiego come impianto biomedicale biodegradabile [64][65][20][66]. Si è scelto quindi di simulare questo interessante oggetto, in modo da poter confrontare i risultati ottenuti tramite le simulazioni virtuali con quelli derivanti da diversi esperimenti di laboratorio; questo permetterà di validare o meno il modello perid dinamico.

La forma del *pin* biomedicale è stata approssimata a quella di un provino cilindrico le cui caratteristiche sono:

- raggio: $r = 1.25$ mm;
- altezza: $h = 10$ mm.

Il componente metallico è inserito in un volume \mathbb{T} abbastanza grande da contenere il provino e le cui dimensioni specifiche ($l_1 \times l_1 \times l_2$) verranno discusse in un prossimo paragrafo dedicato. In Figura (3.7) è osservabile la geometria del modello. Si osserva che il parallelepipedo che racchiude il provino è a sezione quadrata: le dimensioni in x e y vengono infatti poste uguali in accordo con la forma del solido; la direzione z definisce invece l'asse longitudinale. Lo spazio tra le superfici laterali del box e il materiale metallico è occupato dall'ambiente e quindi da tutti i nodi "liquidi" che rappresentano la soluzione elettrolita iniziale.

Per le simulazioni di test che sono state effettuate per la definizione dei parametri di discretizzazione, si è scelto di mantenere le caratteristiche del materiale/elettrolita fissate, così da ottenere dei risultati indipendenti da queste variabili. Per questo motivo si è scelto di impostare il programma su un cilindro di magnesio puro Mg immerso in una soluzione SBF (si daranno maggiori informazioni nel capitolo 4); le caratteristiche fissate sono riportate in Tabella (3.1). Queste saranno modificate in base a quanto si descriverà nei prossimi paragrafi per osservare la valenza dei parametri e delle simulazioni.

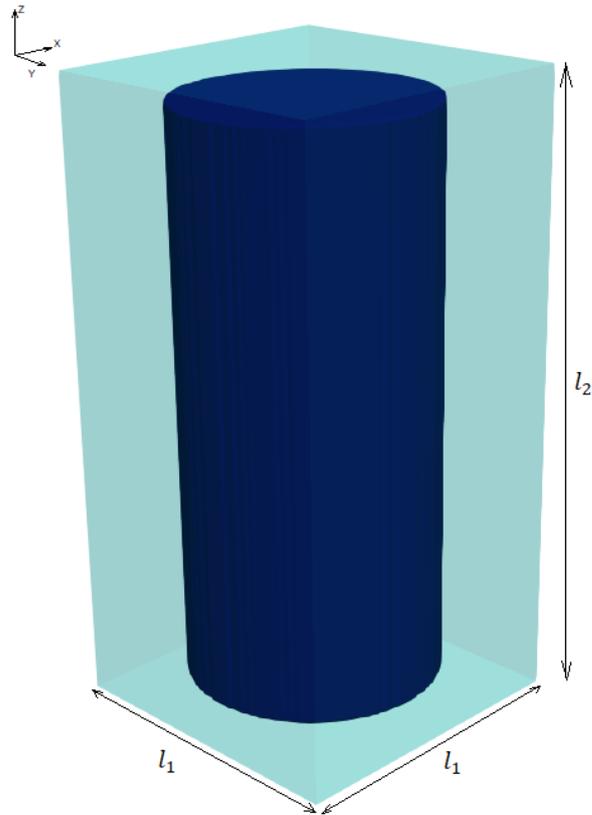


Figura 3.7: Modello geometrico di riferimento

Tabella 3.1: Parametri base impostati per le simulazioni di test

M_i	$8.531 \times 10^{-5} \text{ kg}$
V_i	49.087 mm^3
ρM_g	1738 kg/m^3
K_L	$1.81 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$
i	0.8606 A/m^2
C_{sat}	36620.69 mol/m^3
C_{solid}	72291.67 mol/m^3
z	2
l_1, l_2	4.3 mm, 16.8 mm
$[N_x, N_y, N_z]$	[86, 86, 336]
δ	$200 \mu \text{ m}$
$[m_x, m_y, m_z]$	[4, 4, 4]
T	864000 s
Δt	400 s

3.2.2 Periodo di simulazione T

Il primo parametro preso in considerazione è il periodo di simulazione T . Esso definisce il tempo durante il quale si manifesta la corrosione da voler osservare (ad esempio 1 giorno, 1 mese o 1 anno). La selezione di questo parametro risulta importante soprattutto a livello informatico e in particolare influenza il tempo di risoluzione del codice numerico da parte del calcolatore. Fissate le altre variabili necessarie per la simulazione, all'incremento del periodo T consegue un incremento del tempo di esecuzione del programma. L'adeguata selezione di un opportuno T permetterà quindi di risparmiare tempo.

Si sono volute eseguire diverse prove per osservare il comportamento del codice perid dinamico al variare del periodo di simulazione T ; i tempi, in giorni, impostati in cinque test distinti sono stati: 10 gg, 30 gg, 90 gg, 180 gg, 360 gg. Successivamente sono stati esaminati e confrontati i risultati prodotti dalla simulazione osservando la variazione della massa del elemento solido, calcolata per ogni *time step* secondo l'equazione (3.28). Il grafico ottenuto è riportato in Figura (3.8). Dall'immagine (3.8a) si osserva come l'effetto corrosivo vari mantenendo il medesimo andamento all'aumentare del periodo di analisi; per il caso in esame è quindi sufficiente simulare un periodo temporale ridotto per predire la tendenza nel tempo del fenomeno. Prediligere un T minore è utile soprattutto per limitare il tempo di esecuzione del programma. Si riportano in Tabella (3.2) le tempistiche riscontrate nei diversi casi che verificano quanto descritto.

Tabella 3.2: Tempi di esecuzione per i diversi casi di test

T di simulazione [gg]	10	30	90	180	360
tempo di esecuzione [min]	45.6	136.8	410.4	820.8	1641.6

Le simulazioni che verranno analizzate nel capitolo 4 hanno richiesto l'impiego di diversi periodi di simulazione a seconda del caso in esame, atto al confronto dei risultati con quelli sperimentali; come appena analizzato non sono presenti riscontri negativi nell'utilizzo di diversi T , quindi la scelta di questo parametro può dirsi arbitraria.

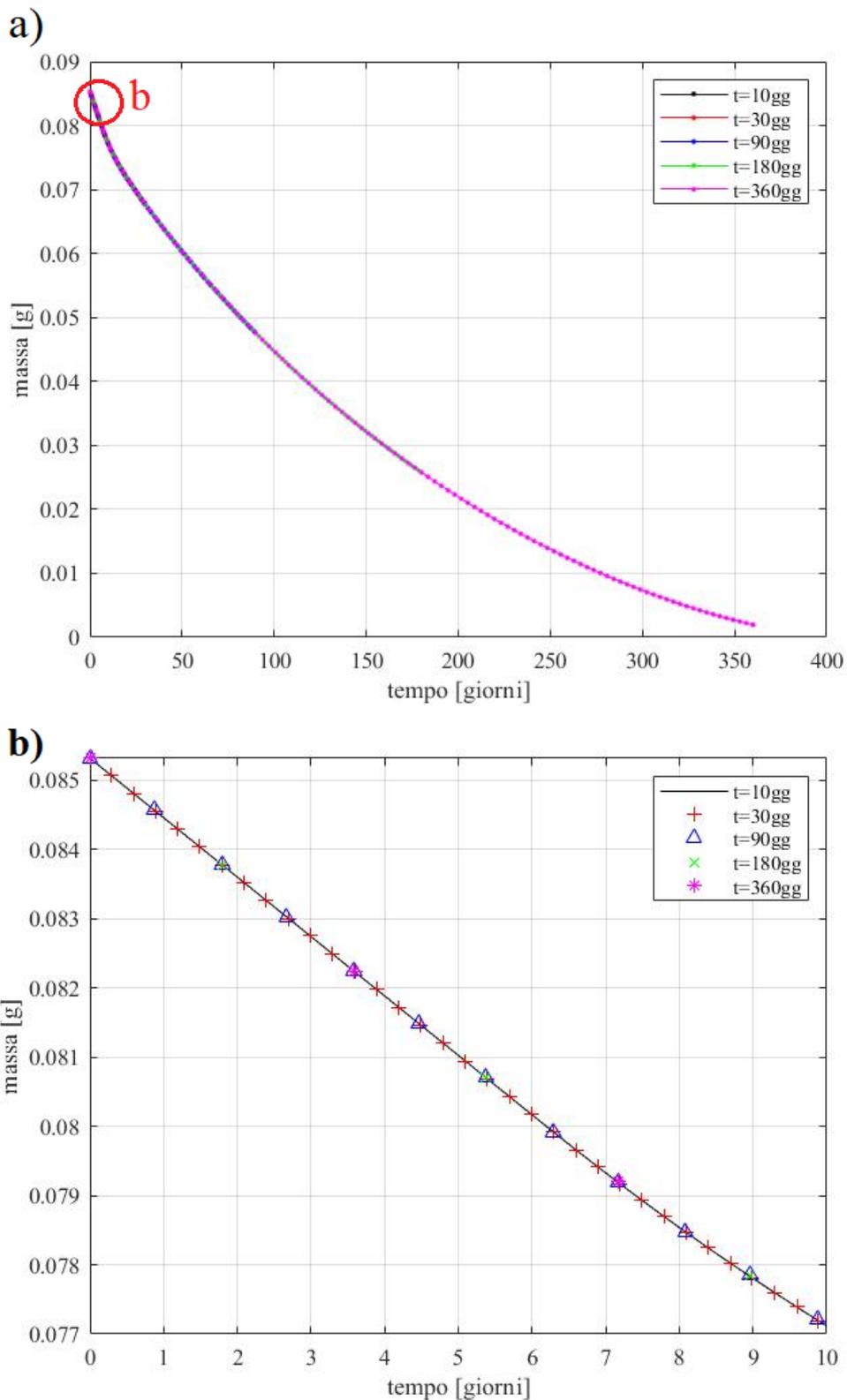


Figura 3.8: Grafici della massa residua in funzione del tempo. Test effettuati applicando diversi periodi di simulazione T , sono riportati due grafici: a) $t = [0; 360]$ gg, b) zoom del primo periodo $t = [0; 10]$ gg.

3.2.3 Time step di simulazione Δt

Un altro parametro che riguarda la discretizzazione temporale è il *time step* Δt . A differenza del periodo di simulazione T che, come visto, può essere scelto senza alcun tipo di limitazione, il *time step* necessita di soddisfare una *stability check*. Si tratta di una condizione di stabilità implementata nel codice numerico che permette di verificare la validità di questo parametro. In particolare, questo controllo preliminare non consente all'utente di inserire un Δt troppo grande in relazione alla grandezza dell'orizzonte perid dinamico δ e dei parametri di diffusione utilizzati; da questa condizione viene fornito infatti un valore di *time step* massimo da dover rispettare. Queste osservazioni sono state studiate e analizzate in dettaglio in [58][56]. A causa di ciò, si specifica che i valori di Δt su cui si è indagato sono stati scelti rispettando questa condizione e sono validi per il caso in esame (Tabella 3.1); analizzando modelli diversi è stato necessario verificare lo *stability check* prima di selezionare il *time step* più adatto.

Proprio come per T , sono state eseguite diverse analisi di test per verificare il comportamento del software impostando differenti Δt . I *time step*, in secondi, simulati sono: 50 s, 100 s, 200 s, 400 s, 800 s, 1600 s, 3200 s. Per completezza si aggiunge che la condizione di stabilità ha richiesto un Δt minore di 3660 s. In Figura (3.9) è riportato il grafico dell'andamento della massa nel tempo. Come si può notare, l'alterazione del *time step* non modifica di molto la simulazione; in realtà, come mostrato in (3.9b) l'aumento del Δt comporta una piccola riduzione della massa persa. In Tabella (3.3) sono riportati i valori finali della massa del materiale metallico per i diversi casi. Per appurare che le ambiguità non fossero ingenti, sono stati calcolati gli errori percentuali in riferimento all'analisi con $\Delta t = 50$ s; si osserva che un importante incremento del *time step* fino a 3200 s comporta un'alterazione di 0.0145% che si ritiene trascurabile.

In base a quanto detto si ritiene possibile la scelta arbitraria del *time step*, ricordando comunque di rispettare la condizione di stabilità. Nelle simulazioni che si esamineranno nel capitolo 4 si è scelto di fissare $\Delta t = 400$ s per mantenere uniformità tra le varie prove.

Tabella 3.3: Massa finale e errore percentuale ricavati modificando Δt nelle simulazioni di test.

Δt [s]	M_{finale} [g]	errore [%]
50	0.0771153	soluz. di riferimento
100	0.0771155	0.0003
200	0.0771158	0.0006
400	0.0771165	0.0016
800	0.0771177	0.0031
1600	0.0771207	0.0070
3200	0.0771265	0.0145

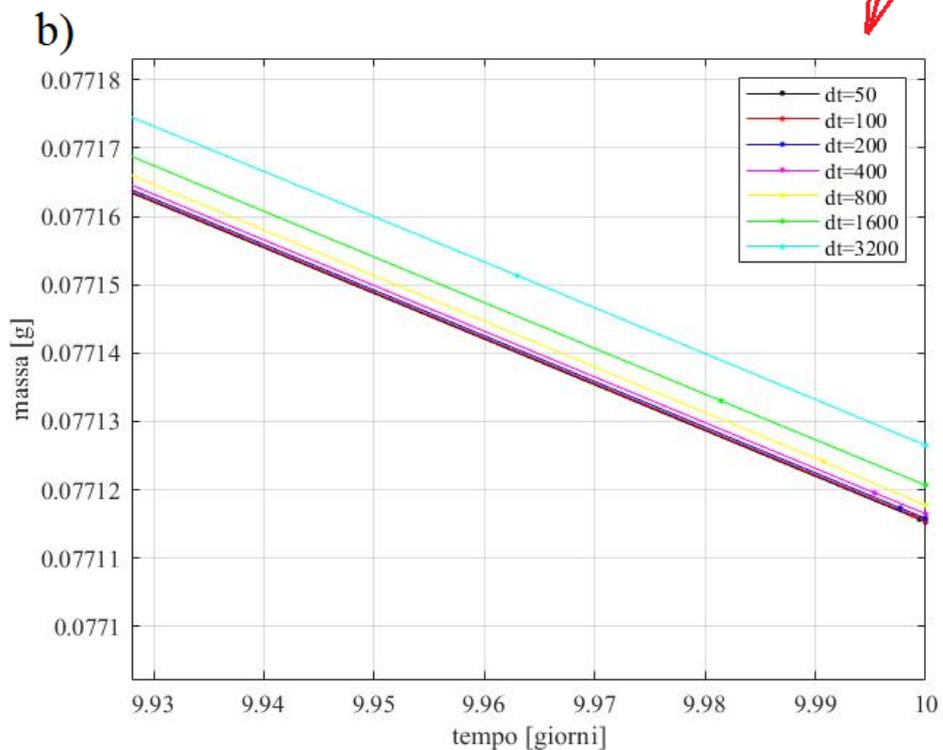
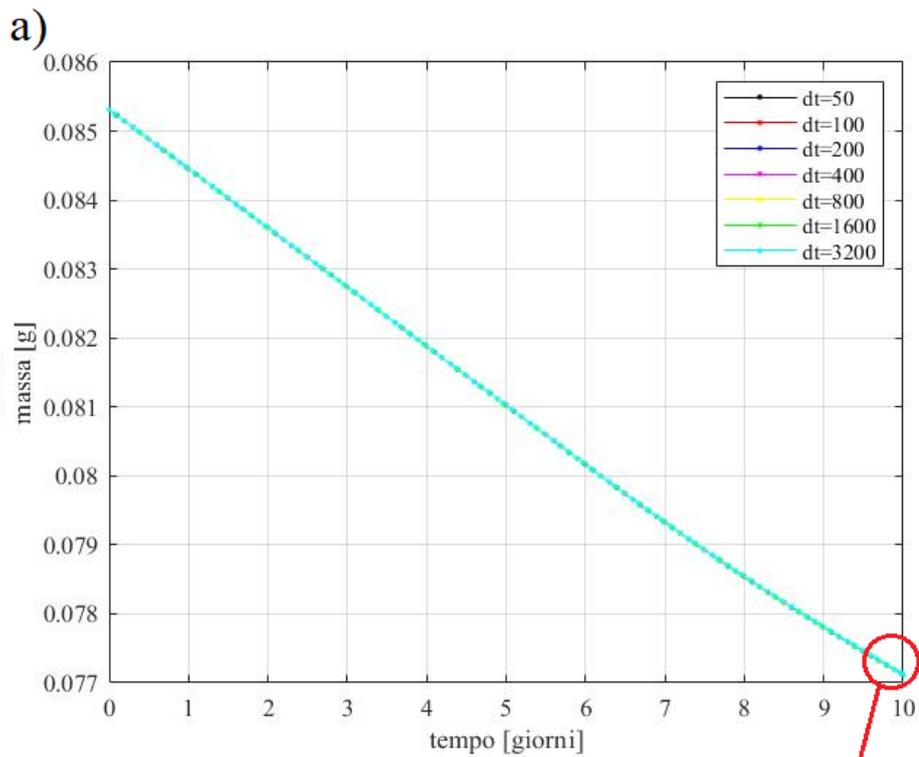


Figura 3.9: Grafici della massa residua in funzione del tempo. I test sono stati effettuati applicando diversi Δt , si riportano due grafici: a) $t = [0; 10]$ gg, b) zoom del periodo finale per osservare le piccole ambiguità tra i vari casi.

3.2.4 Ambiente

Definita la geometria dell'elemento solido di cui si vuole simulare il processo corrosivo, è necessario individuare anche l'ambiente in cui viene immerso il metallo. Come visto in una sezione precedente, si devono definire le dimensioni del volume \mathbb{T} . Ovviamente esiste una limitazione importante sia a livello fisico quanto per il metodo numerico associato al modello Peridynamics descritto; essa impone che tra le superfici esterne del box e l'oggetto solido vi sia una distanza almeno pari all'orizzonte peridinamico δ . In sostanza, l'ambiente liquido attorno al provino, deve essere di una dimensione adeguata.

Si vuole analizzare il ruolo delle dimensioni l_1 e l_2 del parallelepipedo \mathbb{T} (vedi Figura (3.7)). Per farlo si considerano diversi casi nei quali sono state modificate le dimensioni dell'ambiente attorno al cilindretto solido; vengono qui di seguito descritti:

Tabella 3.4: Dimensioni di \mathbb{T} per i casi di studio.

casi	A	B	C	D	E	F
l_1 [mm]	4.3	4.8	5.3	5.8	6.3	8
l_2 [mm]	16.8	17.8	18.8	19.8	20.8	21.8

In sostanza, la dimensione dell'ambiente dell'elettrolita è stata progressivamente aumentata. Come è intuibile, ricordando le equazioni (3.19), la manipolazione delle lunghezze caratteristiche di \mathbb{T} comporta l'alterazione dello *space grid* Δx e quindi una modifica diretta dei fattori $m = \frac{\delta}{\Delta x}$ tra i diversi casi in esame. Volendo mantenere un'uniformità nelle simulazioni di test per osservare adeguatamente l'esclusiva influenza dell'ambiente, è stato scelto di fissare il fattore m costante e pari a 4 per tutti i casi in esame. Per fare questo è stato necessario intervenire sul numero di nodi $N_{x,y,z}$ associati al modello peridinamico nei diversi casi, come riportato di seguito:

Tabella 3.5: Numero dei nodi per i casi di studio.

casi	A	B	C	D	E	F
N_x	86	96	106	116	126	160
N_y	86	96	106	116	126	160
N_z	336	356	376	396	416	436

che sono stati ricavati direttamente dalle equazioni in (3.19):

$$N_x = \frac{ml_1}{\delta}; \quad N_y = \frac{ml_1}{\delta}; \quad N_z = \frac{ml_2}{\delta} \quad (3.31)$$

dove anche δ è stato mantenuto costante e pari a 200 μm .

I risultati delle simulazioni hanno mostrato che l'espansione dell'ambiente non influisce diret-

tamente sul processo corrosivo. Difatti l'andamento della massa nel tempo non ha subito variazioni e il materiale solido si è disciolto in egual misura nella sostanza elettrolita. Per questo motivo e per non appesantire la trattazione non si ritiene necessario riportare i grafici massa-tempo ottenuti confrontando i diversi casi. D'interesse pratico risulta invece l'osservazione di quello che accade nell'ambiente liquido. Perciò sono stati ricavati e analizzati gli andamenti delle concentrazioni lungo uno degli assi cartesiani; i risultati sono osservabili in Figura (3.10). Per ogni caso in esame sono stati ricavati gli andamenti di $C(x, t)$ in tre tempi distinti: fase iniziale di corrosione (linea blu), a metà del periodo T (linea verde) e alla fine dell'analisi corrosiva (linea rossa). Nei grafici sono inoltre evidenziate le linee di interfaccia $h(t)$ tra zona metallica e l'elettrolita che permettono di osservare l'avanzamento del processo corrosivo. Prendendo in considerazione soprattutto le linee rosse si osserva un brusco cambiamento dell'andamento della concentrazione al raggiungimento di $C(x, t) \simeq 36000 \text{ mol/m}^3$ che corrisponde al valore della concentrazione di saturazione impostata ($C_{sat} = 36620.69 \text{ mol/m}^3$); questo punto definisce proprio il passaggio tra lo strato solido (osservabile nell'intervallo $[0; h(x)]$) e quello liquido ($[h(x); +\infty]$). La differenza dell'andamento di $C(x, t)$ nelle due fasi fisiche del sistema è dovuta ai parametri che controllano la variazione di concentrazione: la diffusività K_L nell'elettrolita e la densità di corrente i nel metallo, come riscontrato a livello teorico nelle equazioni (3.3).

Volendo confrontare gli ambienti di diversa dimensione impostati nel modello peridinamico, sono stati riportati gli andamenti delle concentrazioni per i casi A e F in Figura (3.11). In questi grafici si analizza che nella fase solida l'incremento della zona ambientale non intacca il processo corrosivo. A differenza della fase liquida, dove si osserva in particolare nella (3.8c), una piccola discrepanza tra i due casi di studio. Questa è dovuta alla presenza delle condizioni al contorno che impostano una concentrazione nulla sulle pareti del box \mathbb{T} . Per il caso A esse vengono applicate in $x = 2.15 \text{ mm}$, mentre per F ad una distanza pari a $x = 4 \text{ mm}$ dal centro del provino ($x = 0 \text{ mm}$). Per questo motivo la diffusione descritta dalla curva rossa (caso A) necessita di raggiungere più velocemente la condizione di $C(x, t) = 0$, a differenza del processo della linea verde (caso F).

Un'ulteriore osservazione va effettuata sul costo computazionale derivato dalla scelta della dimensione di \mathbb{T} . L'aumento di l_1 e l_2 per il modello geometrico in esame, ha comportato un incremento importante del numero di nodi totali del sistema: caso A $N_{tot} = 2\ 485\ 056$, caso F $N_{tot} = 11\ 161\ 600$. Come si osserverà nel prossimo paragrafo, questa modifica comporta un crescita importante del tempo di esecuzione del software. Essendo inoltre interessato in primis all'osservazione del processo corrosivo e per ottimizzare le tempistiche di simulazione, nel capitolo 4 verrà utilizzato l'ambiente descritto nel caso A.

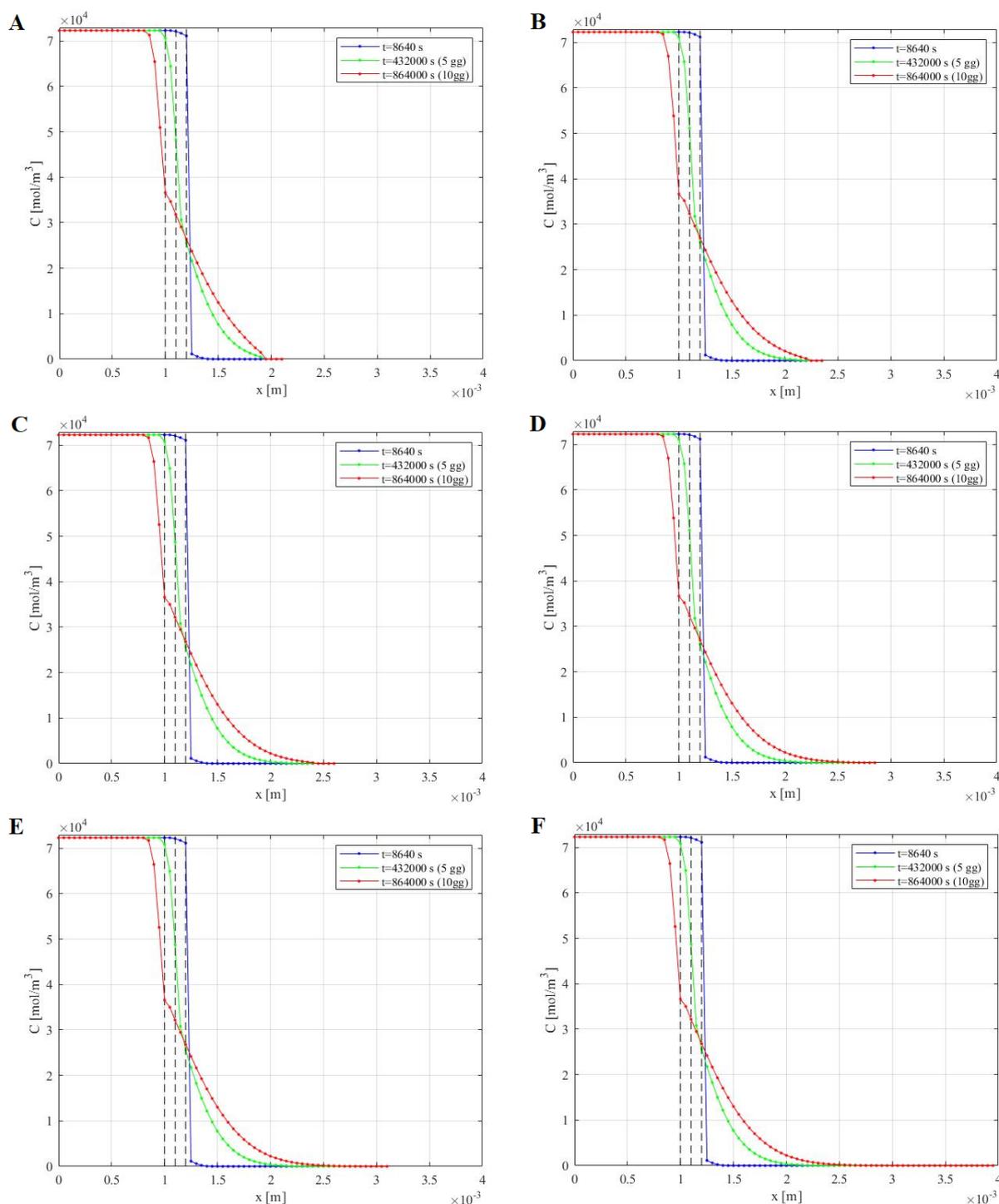


Figura 3.10: Andamento delle concentrazioni dei nodi lungo l'asse x per i diversi casi esaminati. $x=0$ corrisponde al centro del cilindro solido, mentre le linee nere tratteggiate definiscono la linea di interfaccia $h(x)$ tra metallo ($[0; h(x))$) e la soluzione elettrolita ($[h(x); +\infty[$) rispettivamente da sx a dx per i casi 10gg, 5gg e ~ 0 gg. Per ogni caso sono stati rappresentati tre istanti temporali: ~ 0 gg (linea blu), 5gg (linea verde) e 10gg (linea rossa).

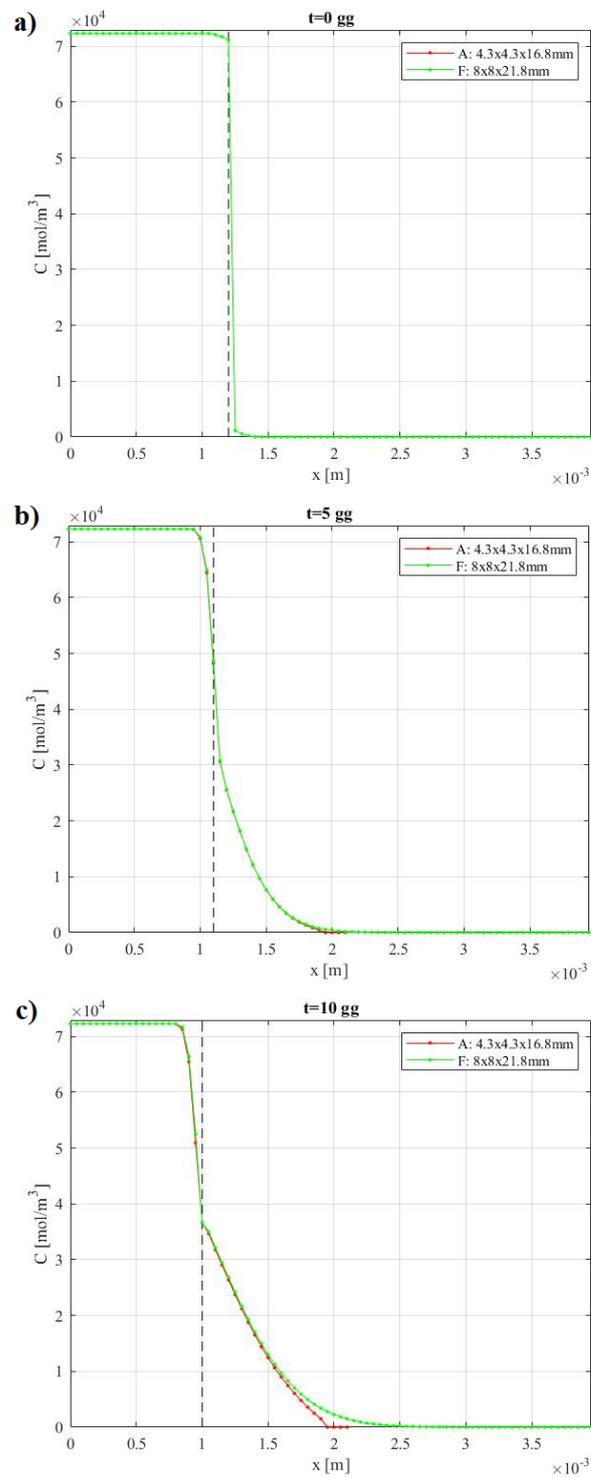


Figura 3.11: Confronto degli andamenti della concentrazione nei casi di studio A e F in tre istanti di tempo: a) ~ 0 gg, b) 5 gg e c) 10 gg.

3.2.5 Fattore m , numero dei nodi N e orizzonte δ

In questa sezione verranno analizzati i principali parametri della discretizzazione peridinamica. Tra questi si fa riferimento in particolare al fattore m , e, ricordando che $m = \frac{\delta}{\Delta x}$, ai corrispondenti valori di *space grid* Δx e orizzonte δ . Come studiato nel paragrafo 3.1.3 esistono diverse tipologie di convergenza: m -convergenza, δ -convergenza e δm -convergenza. Le prime due verranno approfondite qui di seguito.

m -convergenza

Per analizzare la m -convergenza sono stati eseguiti diversi test, nei quali è stato assunto un orizzonte peridinamico δ fisso e pari a $200 \mu\text{m}$. Il fattore m è stato invece incrementato progressivamente; per farlo è stato necessario modificare lo *space grid* del modello; in particolare si è scelto di definire le dimensioni del box \mathbb{T} costanti e pari a quelle del caso **A** della sezione precedente ($l_1 = 4.3 \text{ mm}$, $l_2 = 16.8 \text{ mm}$), mentre è stato necessario agire sul numero di nodi nelle tre direzioni cartesiane. I casi di studio vengono quindi sintetizzati di seguito:

- **a**: $N_x = 32, N_y = 32, N_z = 64$;
- **b**: $N_x = 64, N_y = 64, N_z = 128$;
- **c**: $N_x = 100, N_y = 100, N_z = 150$;
- **d**: $N_x = 128, N_y = 128, N_z = 256$;
- **e**: $N_x = 180, N_y = 180, N_z = 256$;
- **f**: $N_x = 200, N_y = 200, N_z = 256$.

Tabella 3.6: Risultati e parametri per i diversi casi di studio della m -convergenza

casi	a	b	c	d	e	f
N_{tot}	65536	524288	1500000	4194304	7452000	10240000
Δx [mm]	0.1344	0.0672	0.0430	0.0336	0.0239	0.0215
Δy [mm]	0.1344	0.0672	0.0430	0.0336	0.0239	0.0215
Δz [mm]	0.2625	0.1313	0.1120	0.0656	0.0730	0.0656
m_x	1.4884	2.9767	4.6512	5.9535	8.3721	9.3023
m_y	1.4884	2.9767	4.6512	5.9535	8.3721	9.3023
m_z	0.7619	1.5238	1.7857	3.0476	2.7381	3.0476
m	1.2462	2.4924	3.696	4.9848	6.4994	7.2174
V_{finale} [mm ³]	20.3645	23.887	25.8611	25.8045	25.9608	26.0004
variazione % rispetto al caso d	26.71	8.02	0.22	soluz. di rif.	0.60	0.75

Sono quindi state eseguite le simulazioni e i risultati sono stati analizzati. In Figura (3.12) è riportato il grafico dell'andamento del volume del pezzo metallico nel tempo. Si osserva che i casi d'esame **a** e **b** differiscono molto dalle altre analisi (**c,d,e,f**), le quali invece seguono un comportamento corrosivo pressoché simile. Questa ambiguità è causata dal fattore m di riferimento per i primi casi. In Tabella (3.6) vengono riportati i dati ottenuti dalle analisi e i valori calcolati dei rispettivi m e *space grid* per ogni caso studiato. Si specifica che per questo modello perid dinamico non è necessario che m sia un numero intero, questa possibilità è stata studiata e verificata in [67]. Si osserva che per **a** e **b** il fattore m medio risulta minore di 3. Nella discretizzazione dei problemi Peridynamics infatti viene solitamente considerato $m = 3$ come limite minimo che permette di ottenere dei risultati soddisfacenti delle simulazioni; questo aspetto viene infatti confermato dalla Figura (3.12). L'aumento invece di m oltre questa soglia permette di conseguire delle soluzioni più accurate.

Come già discusso, l'incremento del numero di nodi, e quindi un aumento proporzionale di m , grava sul costo computazionale del sistema. Nelle simulazioni indagate nel capitolo 4 si è deciso di fissare un fattore $m = 4$ costante e di usufruire di un numero di nodi intermedio tra quelli analizzati in questa sezione della trattazione.

δ -convergenza

Successivamente è stato studiato il comportamento del software per analizzare la δ -convergenza. È stato mantenuto un fattore m costante e pari a 4 modificando rispettivamente Δx , Δy , Δz al variare dell'orizzonte δ . I risultati sono visibili in Figura (3.13). In questo caso la differenza tra le varie prove risulta abbastanza importante, difatti l'orizzonte è una variabile fondamentale nella teoria perid dinamica poiché definisce quali nodi nelle vicinanze del punto centrale interagiscono con quest'ultimo. Inoltre, è interessante notare come non sia possibile definire un comportamento univoco dell'andamento del volume in funzione dell'orizzonte perid dinamico adottato, come si osserva dagli errori percentuali di Tabella (3.7). Risultati simili sono stati riscontrati anche dalle sperimentazioni in [38]. Per le simulazioni del capitolo 4 si è scelto di lavorare con $\delta = 200 \mu\text{m}$; nei problemi perid dinamici viene solitamente utilizzato un orizzonte di almeno 1/10 della grandezza minima del modello che, per il caso in esame, risulta essere il diametro del provino di 2.5 mm a cui corrisponde quindi un orizzonte della dimensione di almeno 0.25 mm (250 μm).

Tabella 3.7: Risultati delle simulazioni di δ -convergenza

δ [μm]	125	150	175	200	225	250
M_{finale} [g]	0.04509	0.04642	0.04696	0.04626	0.04434	0.04468
variaz. % rispetto caso d	2.60	0.34	1.48	soluz. di rif.	4.35	3.55

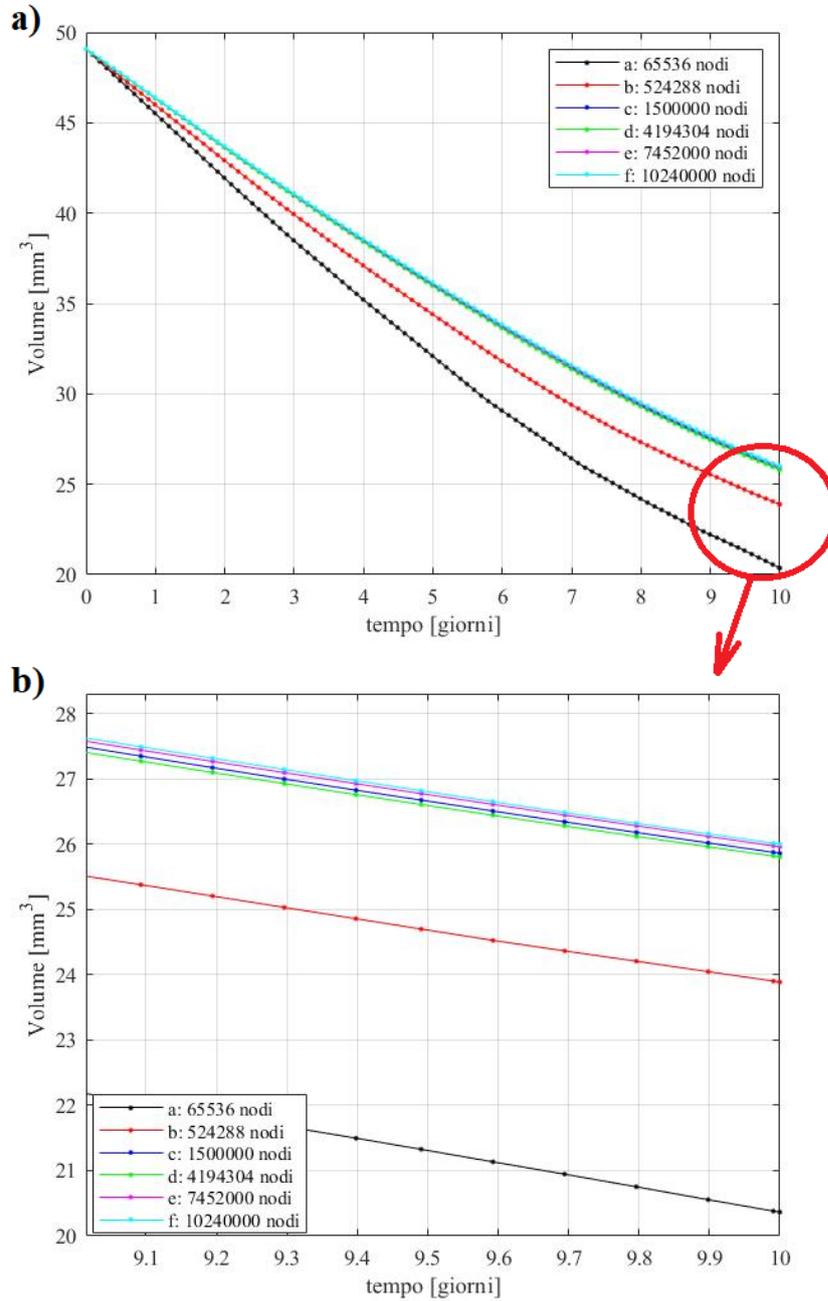


Figura 3.12: m -convergenza. Grafico dell'andamento della massa $M(t)$ in funzione del tempo per i diversi casi d'esame: a) $t = [0; 10]$ gg, b) zoom in $t = [9; 10]$ gg. Il numero di nodi descritto in legenda indica i nodi totali del sistema $N_{tot} = N_x \times N_y \times N_z$.

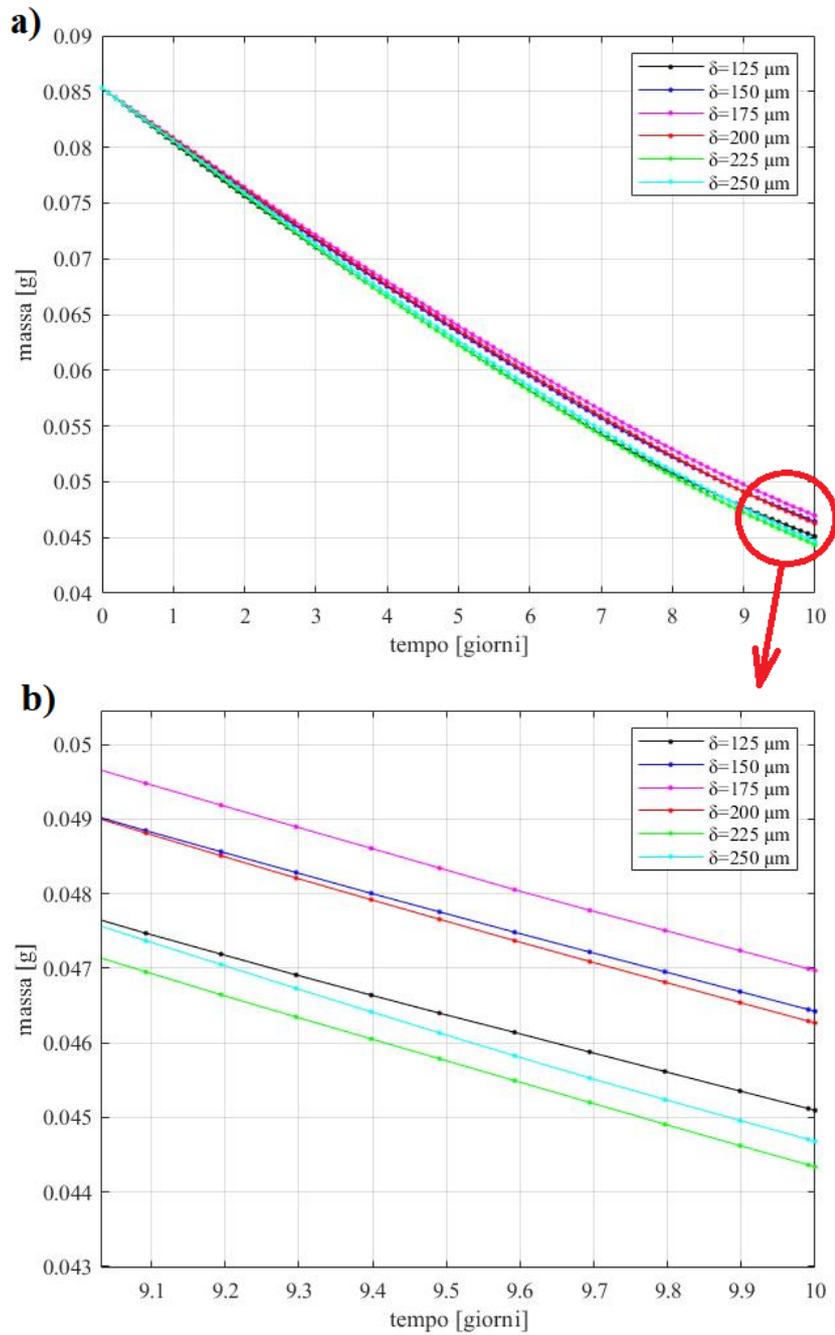


Figura 3.13: δ -convergenza. Grafico dell'andamento del volume $V(t)$ in funzione del tempo per diversi valori di δ : a) $t = [0; 10]$ gg, b) zoom in $t = [9; 10]$ gg.

3.2.6 Diffusività e densità di corrente

In questa sezione viene indagato il comportamento corrosivo del provino cilindrico in funzione di due parametri fisici. La diffusività K_L che controlla la diffusione nella fase liquida del sistema e la densità di corrente i verranno poste in funzione del tempo e si osserveranno gli andamenti del volume perso dal metallo corrosivo. Si specifica che le analisi effettuate non hanno un vero e proprio riscontro fisico, tranne per alcune eccezioni, ma risulta interessante osservare come il codice numerico interpreti una condizione in cui K_L e i siano ritenuti variabili durante la simulazione.

In generale, come si vedrà nel capitolo 4, per le simulazioni della trattazione, la diffusività K_L viene ritenuta sempre costante. Il codice numerico è stato sviluppato con l'intento di simulare un effetto corrosivo in una condizione dove la diffusione nella fase liquida rimane imperturbata nel tempo. A livello fisico-sperimentale, questa limitazione sta ad indicare che la soluzione elettrolita viene 'riciclata' costantemente nel tempo, ovvero il liquido è considerato in movimento. Infatti, se il fluido fosse fermo, si genererebbero zone attorno al provino cariche di ioni del metallo disciolto che ridurrebbero la forza corrosiva in quelle aree. Risulta quindi interessante osservare il modo in cui il processo corrosivo si modifica con questo parametro.

Si è scelto di scrivere tre tipologie di funzioni differenti in funzione del tempo:

- lineare: $K_L(t) = K_0 \pm m_1 t$
- quadrata: $K_L(t) = K_0 \pm m_2 t^2$
- cubica: $K_L(t) = K_0 \pm m_2 t^3$

dove $K_0 = 1.81 \times 10^{-13}$ [m²/s] che rappresenta la diffusività degli ioni di magnesio nella soluzione elettrolita SBF; t il tempo; $m_{1,2,3}$ i coefficienti delle curve. Si sono voluti esaminare due casi differenti: le equazioni con il segno + indicano un andamento crescente di K_L , mentre il segno - denota l'andamento decrescente. I coefficienti $m_{1,2,3}$ sono stati scelti in modo tale che alla fine della simulazione il coefficiente di diffusione si sia completamente annullato (caso -) oppure abbia raddoppiato il suo valore (caso +). In Figura (3.14) si riportano i grafici ottenuti. Vengono mostrati sia gli andamenti di K_L nel tempo sia il rispettivo comportamento corrosivo del sistema. È immediato osservare che l'aumento della diffusività non comporta una modifica del processo di corrosione. Questo dimostra che il valore iniziale $K_0 = 1.81 \times 10^{-13}$ [m²/s] è già abbastanza "grande", perciò una sua variazione non modifica il comportamento dell'effetto dissolutivo. Invece, la riduzione del parametro, fino ad un suo annullamento, comporta una diminuzione della velocità di corrosione, dovuta proprio al fenomeno fisico descritto in precedenza. Risulta interessante notare questo aspetto in quanto dimostra che anche la diffusività

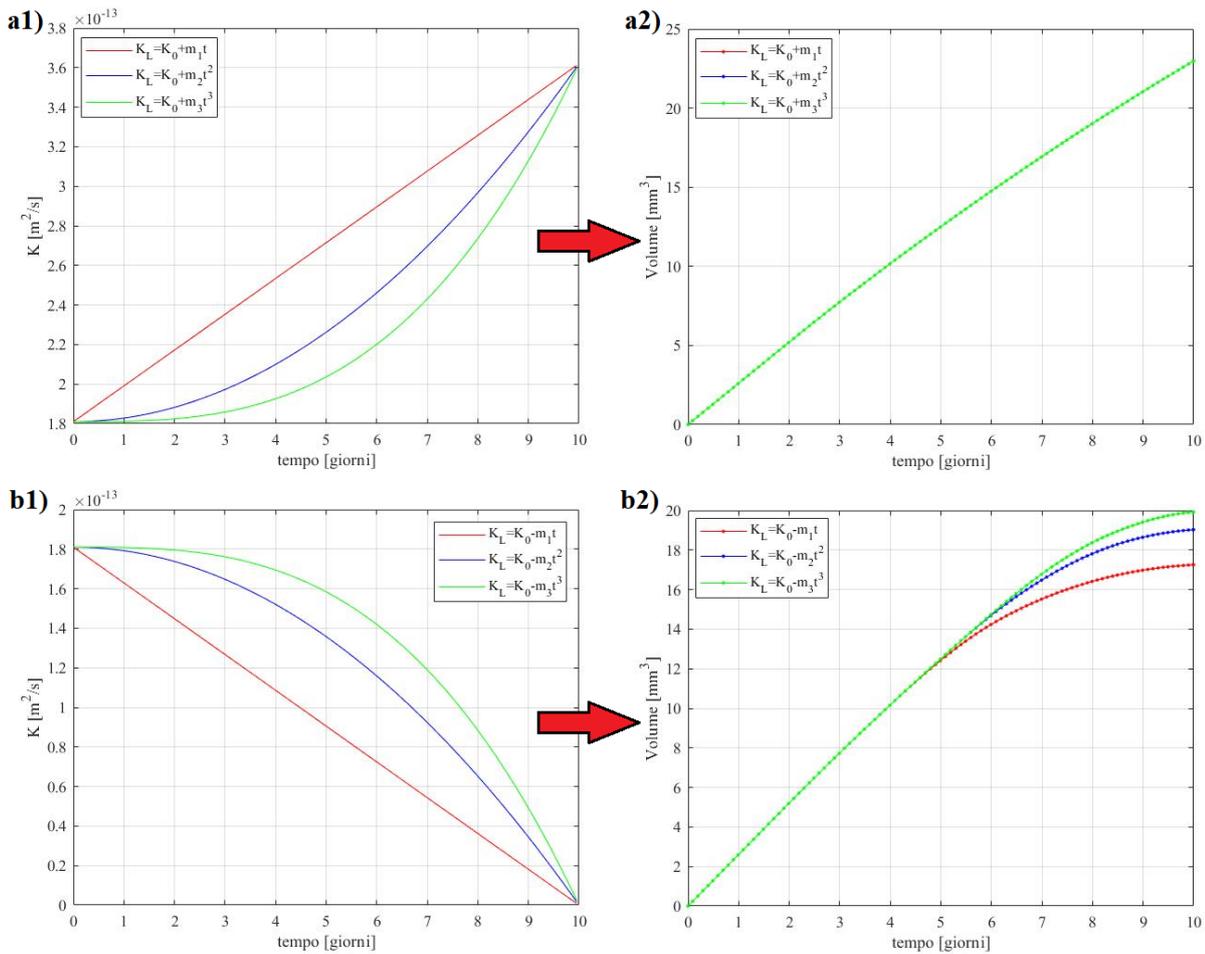


Figura 3.14: Grafici dell'analisi sul coefficiente di diffusione K_L : a1) andamento di K_L nel tempo (crescente) con andamenti di tipologia lineare (linea rossa), quadratica (linea blu), cubica (linea verde); a2) andamento del volume perso dal materiale solido $V(t)$ in funzione di t ; b1) funzioni decrescenti di K_L ; b2) volume perso $V(t)$ in funzione di t .

gioca un ruolo chiave nel processo dissolutivo, anche se questo è controllato direttamente dalla densità di corrente i secondo l'equazione (3.3).

Lo stesso approccio visto per la diffusività K_L è stato applicato alla densità di corrente i . Più in particolare, per ridurre la complessità del codice numerico, si è scelto di descrivere attraverso delle equazioni in funzione nel tempo il flusso di dissoluzione q che rimane comunque direttamente proporzionale ad i come descritto di seguito:

$$q = \frac{i}{zF} \quad (3.32)$$

dove F rappresenta la costante di Faraday e z il numero di carica del metallo in esame. Sono quindi state impostate le seguenti funzioni:

- lineare: $q(t) = q_0 \pm m_4 t$

- quadrata: $q(t) = q_0 \pm m_5 t^2$
- cubica: $q(t) = q_0 \pm m_6 t^3$

dove $q_0 = \frac{i_0}{zF}$ e $i_0 = 0.8606 \text{ [A/m}^2\text{]}$, la quale indica la densità di corrente dovuta alla corrosione del magnesio immerso nella soluzione SBF. Per i coefficienti $m_{4,5,6}$ è stato applicato il medesimo approccio adottato per la diffusività. In Figura (3.15) sono riportati i risultati ottenuti. In questo caso, si nota che l'aumento del flusso di diffusione induce un incremento della velocità di corrosione; questo è ragionevole in quanto la dissoluzione del materiale metallico è controllata proprio da questo parametro. Si nota anche che la funzione lineare permette un incremento maggiore rispetto gli altri due casi. Una situazione equivalente avviene con le funzioni decrescenti di q : una riduzione del flusso dissolutivo, come ci si può aspettare, rallenta in maniera proporzionale la velocità di corrosione portando all'annullamento del processo nelle fasi finali del periodo considerato ($\frac{\partial V(t)}{\partial t} \rightarrow 0$ per $t \rightarrow 10\text{gg}$).

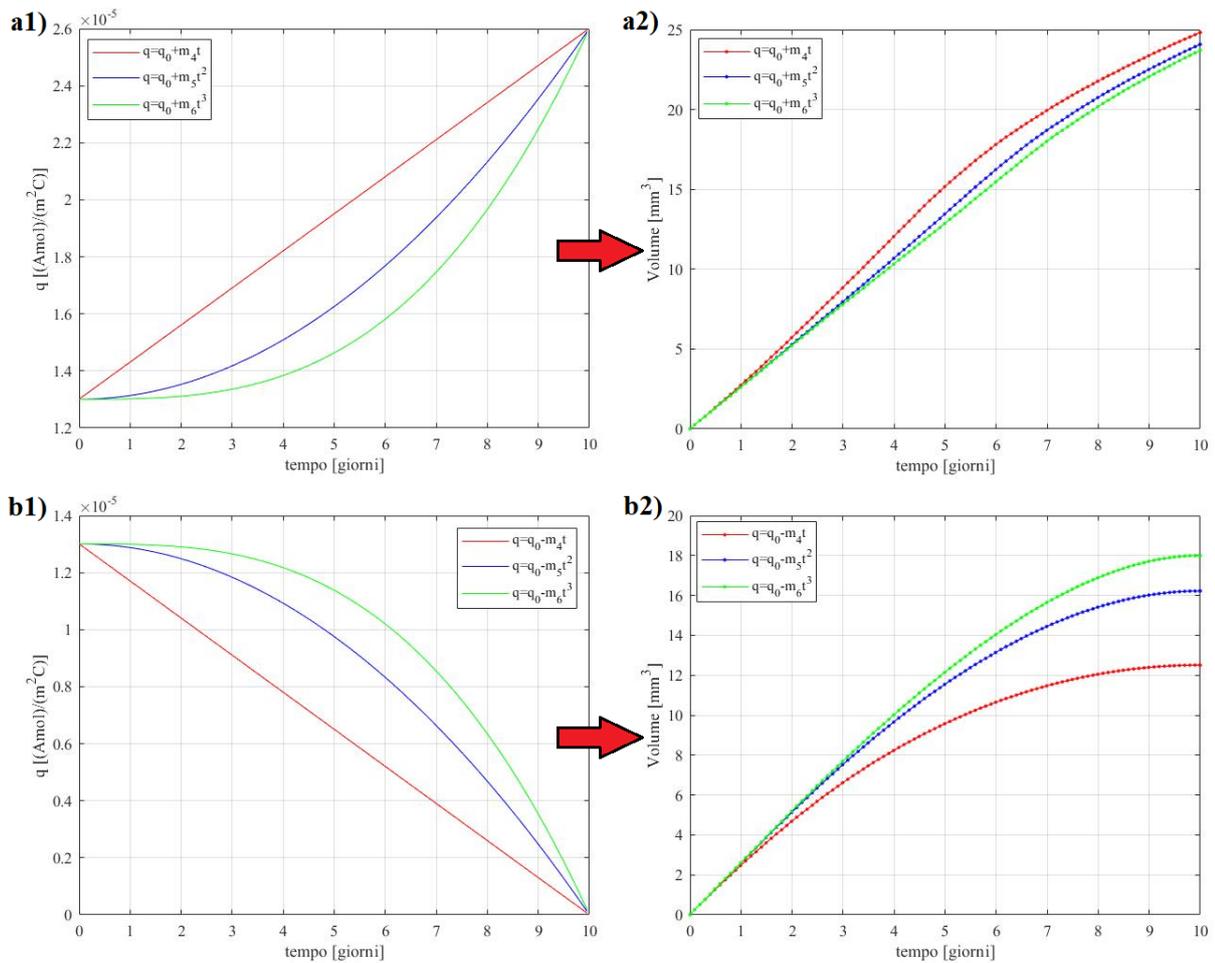


Figura 3.15: Grafici dell'analisi sul flusso di dissoluzione q : a1) andamento di q nel tempo (crescente) con andamenti di tipologia lineare (linea rossa), quadratica (linea blu), cubica (linea verde); a2) andamento del volume perso dal materiale solido $V(t)$ in funzione di t ; b1) funzioni decrescenti di q ; b2) volume perso $V(t)$ in funzione di t .

3.2.7 Concentrazione solida e di saturazione

Come osservato nel modello peridinamico, la concentrazione è un parametro importante per la risoluzione del problema corrosivo e definisce la quantità di ioni metallici in una data porzione di volume, per questo la sua unità di misura è espressa in $[\text{mol}/\text{m}^3]$. Essa viene assegnata a tutti i nodi del dominio e controlla direttamente la densità di flusso che si genera ad ogni istante temporale tra due punti \mathbf{x} e $\hat{\mathbf{x}}$ come visto nell'equazione (3.3). Inoltre, il valore di concentrazione permette di appurare lo stato di aggregazione del sistema. Per fare ciò si ricordano due parametri chiave, già introdotti nella trattazione: la concentrazione solida C_{solid} e la concentrazione di saturazione C_{sat} .

Facendo riferimento alle leghe di magnesio, la concentrazione solida dipende dalla composizione della lega metallica ed è esprimibile secondo la seguente formula:

$$C_{solid} = \frac{\rho_{Mg}(1 - \nu)}{M_{Mg}} \quad (3.33)$$

dove ρ_{Mg} indica la densità di Mg, ν la frazione di massa dell'elemento/i alliganti e M_{Mg} la massa molare di Mg con un valore $M_{Mg} = 24.312 \text{ g/mol}$.

La concentrazione di saturazione definisce invece il valore limite minimo che un nodo in fase solida può assumere prima di essere considerato liquido; il valore della concentrazione dei nodi e in particolare dei nodi aventi $C = C_{sat}$ permette di definire la zona di interfaccia del modello ($h(x)$) che divide il metallo solido dalla soluzione fluida elettrolita; in questo modo, analizzando $h(x)$ ad ogni istante temporale, si è in grado di osservare l'andamento della corrosione nel tempo. La concentrazione di saturazione viene espressa dalla formula seguente:

$$C_{sat} = \frac{\rho_{Mg(OH)_2}(1 - \epsilon)}{M_{Mg(OH)_2}} \quad (3.34)$$

dove $\rho_{Mg(OH)_2}$ indica la densità dell'idrossido di magnesio, $M_{Mg(OH)_2} = 58.320 \text{ g/mol}$ la sua massa molare. ϵ invece rappresenta un coefficiente di correzione avente valore compreso tra 0 e 1.

Come si vedrà più nello specifico nelle simulazioni del capitolo 4, la concentrazione di saturazione verrà utilizzata come parametro fenomenologico del problema peridinamico corrosivo; la sua determinazione dipenderà dal materiale in esame ed in particolare il fattore ϵ sarà ottenuto attraverso un approccio *trial-and-error* per calibrare i parametri del modello affinché le simulazioni producano risultati compatibili con le osservazioni sperimentali.

Risulta interessante osservare la variazione della concentrazione a seconda della posizione dei nodi nell'ambiente peridinamico. Si riporta in Figura (3.16) il grafico dell'andamento di $C(\mathbf{x}, t)$ a seconda della zona di riferimento, relativo ad una simulazione eseguita con i parametri stan-

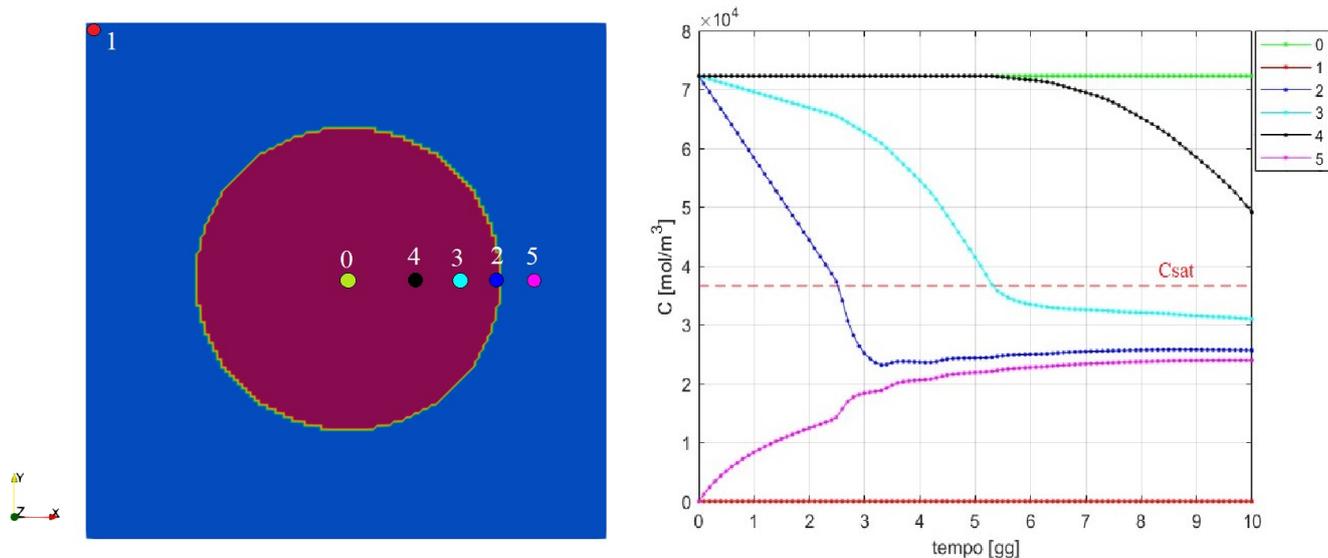


Figura 3.16: Concentrazione nel modello: a sinistra la rappresentazione di una sezione trasversale del cilindro e dell'ambiente peridinamico \mathbb{T} (piano x-y) con l'indicazione dei diversi casi (1-5); a destra l'andamento della concentrazione nel tempo per i casi (1-5).

dard descritti nelle sezioni precedenti; in particolare, sono stati impostati $C_{solid} = 72291.67$ mol/m³ e $C_{sat} = 36620.69$ mol/m³ calcolati attraverso le equazioni (3.33) e (3.34) tenendo conto di simulare un provino in Mg puro ($\nu = 0$) e fattore di correzione $\epsilon = 0$. Per la riproduzione del grafico sono stati selezionati alcuni nodi specifici in modo da riuscire ad analizzare tutti i possibili comportamenti delle concentrazioni. Il punto 0 definisce un nodo solido che nel tempo di simulazione di 10 giorni non subisce alcun effetto corrosivo, per cui la sua concentrazione rimane immutata al valore di C_{solid} . Il punto 1 rappresenta una zona dell'ambiente liquido che non interviene a livello corrosivo, quindi $C(\mathbf{x}_1, t) = 0$ per ogni t . I casi 2, 3 e 4 definiscono inizialmente dei punti solidi del cilindro metallico; a fine simulazione si osserva però che le concentrazioni di 2 e 3 si sono ridotte ad un valore inferiore a quello di saturazione (linea rossa tratteggiata), questi casi hanno riscontrato un cambiamento di fase solido-liquido. Il nodo 4 invece rimane solido dopo 10 giorni di corrosione, ma subisce comunque una riduzione del valore di C nel tempo. Infine il nodo 5 rappresenta un punto liquido che prende parte direttamente al processo dissolutivo di scambio di ioni di magnesio e vede aumentare il proprio valore di concentrazione. Si specifica che l'andamento e quindi la velocità di riduzione/incremento di $C(\mathbf{x}, t)$, dipende principalmente dai valori di dissolubilità K_L e densità di corrente i impostati.

Come è facile ipotizzare, più è grande la concentrazione di saturazione, più alta sarà la velocità di corrosione del metallo (a parità di K_L e i). Per osservare invece come varia l'andamento di $C(\mathbf{x}, t)$ nel nodo 5, rappresentativo della fase liquida nell'introno dell'interfaccia, sono stati simulati e analizzati diversi modelli a cui sono state impostate diverse concentrazioni di satura-

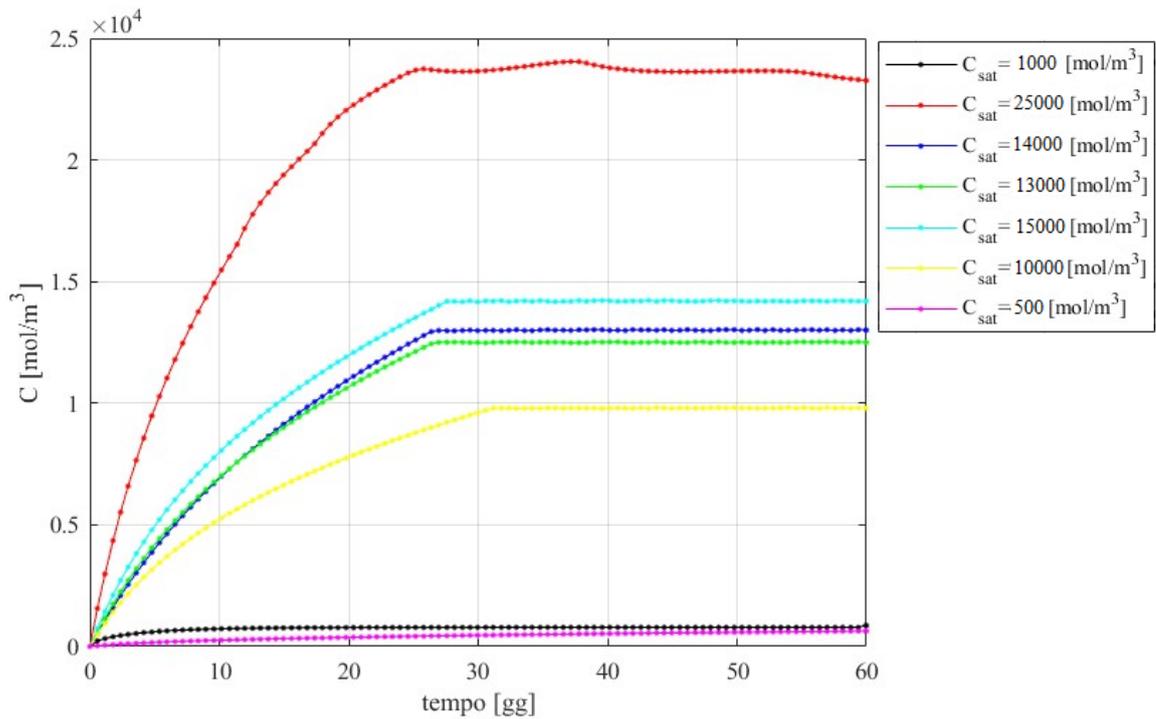


Figura 3.17: Andamenti di $C(\mathbf{x}, t)$ di un nodo inizialmente fluido (nodo 5 Figura (3.16)) ottenuti applicando diversi valori di concentrazione di saturazione C_{sat} .

zione. I risultati sono riportati in Figura (3.17) e rappresentano gli andamenti di $C(\mathbf{x}_5, t)$, ovvero nel punto 5 di Figura (3.16), per i casi riportati. È interessante riscontrare che questi punti non raggiungono mai la concentrazione di saturazione C_{sat} . Questo fatto suggerisce l'impossibilità di ottenere un cambiamento di fase liquido→solido durante l'analisi corrosiva; si specifica che questa inattuabilità è dovuta al valore di K_L che permette di bilanciare adeguatamente la concentrazione degli ioni di magnesio dei nodi fluidi nell'intorno del provino metallico. Nel caso in cui si verificasse questa transizione dello stato di aggregazione, si ricorda che il codice numerico prevede l'introduzione del *salt layer effect* come descritto nella prima parte del capitolo 3.

Capitolo 4

Simulazione del processo di corrosione e discussione dei risultati

In questa ultima parte della trattazione ci si concentrerà sull'analizzare e verificare le simulazioni eseguite utilizzando il modello Peridynamics e il codice numerico descritto fino a questo punto.

Nella prima sezione del capitolo verranno presentate le analisi effettuate su molteplici provini in diverse leghe di magnesio. L'obiettivo sarà quello di riprodurre i risultati sperimentali illustrati in alcuni studi presi come riferimento. In particolare, si utilizzeranno come parametri di confronto le velocità di corrosione espresse in *Corrosion Rate* e *Mass Rate*. Si farà inoltre un'osservazione riguardante i materiali, analizzando come cambia il comportamento corrosivo del provino metallico al variare dei vari elementi alliganti e quale si dimostra essere il ruolo della soluzione elettrolita.

Nella seconda parte del capitolo verrà invece modificato il codice numerico per permettere di eseguire delle simulazioni per la risoluzione di ulteriori problemi corrosivi: in primo luogo si osserverà la possibilità di simulare il fenomeno di corrosione uniforme di un provino rivestito con un layer protettivo (come analizzato nel capitolo 1); successivamente si ipotizzerà la presenza di una corrosione localizzata in un punto specifico dell'oggetto. Inoltre, verrà mostrata una soluzione adottata per espandere l'utilizzo del codice alla simulazione di oggetti di qualsiasi geometria, importati da file CAD.

Infine, nell'ultima parte, verranno mostrate delle analisi che sfruttano il concetto di *damage* legato alla corrosione, come visto nella sezione 2.2.4. Si passerà quindi da una simulazione della corrosione, ad un'analisi meccanica (una prova di trazione). Si indagherà l'effetto della dissoluzione sulle caratteristiche meccaniche del pezzo.

4.1 Simulazioni della corrosione di leghe Mg-1X

Le leghe di magnesio hanno dimostrato negli ultimi decenni un grande potenziale per il loro utilizzo in molti ambiti ingegneristici come quelli aeronautici, aerospaziali e automotive; tutto ciò grazie soprattutto alle buone caratteristiche meccaniche offerte da questi materiali in relazione alla loro densità, come già osservato nel capitolo 1. Allo stesso tempo il magnesio soffre di un'alta reattività che comporta un'elevata predisposizione al fenomeno corrosivo in presenza di ossigeno. Proprio per questo motivo, negli ultimi anni, sono al vaglio numerose ricerche per l'implementazione delle leghe di magnesio nel capo dei dispositivi medici biodegradabili, il cui scopo risulta essere la completa dissoluzione del componente all'interno del corpo umano alla conclusione del suo operato.

Risulta perciò d'interesse riuscire a simulare attraverso il codice numerico introdotto questa tipologia di materiali, in modo da poter predire anche a livello computazionale il possibile andamento della corrosione che avviene su un determinato oggetto.

Per verificare i risultati ottenuti si è scelto di confrontarli con degli studi che hanno sperimentato sia in laboratorio (*in vitro*) quanto *in vivo* la corrosione di diverse leghe binarie Mg-1X, nelle quali "X" indica l'elemento alligante e "1" la sua percentuale nel materiale. Gli articoli a cui si farà riferimento sono [64], [66], [20], [65] e [12].

4.1.1 Parametri di simulazione

Anche in questo caso la scelta dei parametri di simulazione può essere suddivisa in due categorie. La prima definisce tutte quelle caratteristiche geometriche e prettamente proprie della teoria Peridynamics descritte nel capitolo 3: geometria del modello, ambiente \mathbb{T} , tempo di simulazione T , *time step* Δt , fattore m , numero di nodi N , orizzonte δ e condizioni al contorno. Di queste si è già osservato il loro contributo nell'analisi peridinamica.

Tabella 4.1: Parametri peridinamici di simulazione per le leghe Mg-1X

Geometria	cilindro: $r = 1.25$ mm, $h = 10$ mm
Ambiente \mathbb{T}	$4.3 \times 4.3 \times 16.8$ mm
Tempo T	60 – 90 gg
Time step Δt	400 s
Orizzonte PD δ	200 μ m
Nodi $N_x \times N_y \times N_z$	$86 \times 86 \times 336$
Fattore m [m_x, m_y, m_z]	[4,4,4]
Condizioni al contorno	Dirichlet: $C(\mathbf{x},t)=0 \forall t$ sui nodi delle superfici esterne di \mathbb{T}

In Tabella (4.1) sono riportati i valori utilizzati per le varie prove. Si osserva che nel caso del tempo di simulazione T il valore è stato scelto a seconda del caso di riferimento per permettere di confrontare efficacemente i risultati ottenuti con le sperimentazioni di riferimento.

La seconda categoria riguarda invece tutti quei parametri che si differenziano a seconda del materiale in esame. Le leghe di magnesio che verranno simulate sono elencate in Tabella (4.2).

Tabella 4.2: Composizione chimica delle leghe binarie Mg-1X

	Mg	Mg-1Ag	Mg-1Al	Mg-1Ca	Mg-3Ge	Mg-1In	Mg-1Mn	Mg-1Sn
Mg [%]	99.95	99.02	98.84	99.03	97	98.99	99.21	99.14
X [%]		0.98	1.16	1.06	3	1.01	0.79	0.86

Tra queste, le leghe Mg-1Ca e Mg-3Ge verranno utilizzate per le simulazioni di calibrazione, le quali permetteranno di osservare l'accuratezza delle analisi computazionali rispetto le sperimentazioni *in vivo*. Inoltre, tenendo conto dei riferimenti [20] e [65], le analisi corrosive dei materiali verranno compiute adoperando due diversi ambienti corrosivi. I fluidi elettrolitici considerati sono stati le soluzioni *Simulated Body Fluid* (SBF) e di Hanks, due composti utilizzati in genere per la rappresentazione dei fluidi corporei. La scelta di questi particolari ambienti corrosivi andrà a modificare i valori di dissolubilità e di concentrazione di saturazione a seconda della lega utilizzata. In Tabella (4.3) è possibile visualizzare la composizione chimica delle due soluzioni riprodotte.

Tabella 4.3: Composizione chimica delle soluzioni elettrolitiche: SBF[68], Hanks[69]

SBF		Hanks	
Reagenti	Concentrazione [mg/l]	Reagenti	Concentrazione [mg/l]
NaCl	8035	NaCl	8000
NaHCO ₃	355	KCl	400
KCl	225	Na ₂ HPO ₄	60
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	231	KH ₂ PO ₄	600
MgCl ₂ ·6H ₂ O	311	MgSO ₄ ·7H ₂ O	60
1.0 M HCl	39.0 ml	CaCl ₂	140
CaCl ₂	292	NaHCO ₃	350
Na ₂ SO ₄	72	MgCl ₂ ·6H ₂ O	60
(HOCH ₂) ₃ CNH ₂	6118	glucosio·2H ₂ O	1000
pH	7.4	pH	6.8

A seconda quindi del materiale e della soluzione in esame si sono dovuti impiegare differenti valori dei parametri facenti parte di questo gruppo, tra cui: la dissolubilità K_L , la densità di corrente iniziale i , la concentrazione solida C_{solid} , la concentrazione di saturazione C_{sat} .

Tabella 4.4: Parametri delle leghe Mg-1X immersi nella soluzione SBF

SBF	K_L [m ² /s]	i [A/m ²]	ν [%]	C_{solid} [mol/m ³]	ϵ	C_{sat} [mol/m ³]
Mg	1.81×10^{-13}	0.8606	0	72291.67	0.5699	17500
Mg-1Ag	1.33×10^{-12}	3.6020	0.982	71581.76	0.1153	36000
Mg-1Al	8.33×10^{-12}	0.9181	1.162	71451.64	0.6314	15000
Mg-1In	3.33×10^{-12}	1.0300	1.01	71561.52	0.5699	17500
Mg-1Mn	1.89×10^{-13}	1.0910	0.788	71722.01	0.4593	22000
Mg-1Sn	1.25×10^{-12}	1.0880	0.858	71671.4	0.5331	19000
Mg-1Ca	3.61×10^{-12}	1.5800	1.06	71568.75	0.1153	36000

Tabella 4.5: Parametri delle leghe Mg-1X immersi nella soluzione Hanks

Hanks	K_L [m ² /s]	i [A/m ²]	ν [%]	C_{solid} [mol/m ³]	ϵ	C_{sat} [mol/m ³]
Mg	6.94×10^{-13}	0.1598	0	72291.67	0.8894	4500
Mg-1Ag	2.50×10^{-14}	0.5139	0.982	71581.76	0.2627	30000
Mg-1Al	1.11×10^{-14}	0.1758	1.162	71451.64	0.6805	13000
Mg-1In	1.53×10^{-14}	0.1948	1.01	71561.52	0.6928	12500
Mg-1Mn	1.94×10^{-14}	0.2427	0.788	71722.01	0.6510	14200
Mg-1Sn	2.08×10^{-14}	0.1630	0.858	71671.4	0.7592	9800
Mg-3Ge	2.77×10^{-14}	0.0090	3	70122.92	0.9386	2500

Nelle Tabelle (4.4) (4.5) vengono riportati i parametri utilizzati rispettivamente per le analisi nelle soluzioni SBF e di Hanks. I coefficienti di dissolubilità K_L sono stati ottenuti direttamente dalle simulazioni FEM presentate in [64]; la densità di corrente i è stata ottenuta dai diagrammi di Tafel (potenziale-corrente) ricavati dalle sperimentazioni *in vitro* in [66]; i coefficienti ϵ sono invece stati ricavati tramite metodo iterativo sulle prove di calibrazione del codice numerico e, insieme alle frazioni di massa ν , sono stati utilizzati per l'ottenimento delle concentrazioni C_{sat} e C_{solid} come descritto nella sezione apposita del capitolo 3.

4.1.2 Simulazioni di calibrazione

Le prime simulazioni effettuate hanno avuto lo scopo di testare e calibrare il codice perid dinamico. Si è scelto di analizzare due leghe di magnesio per le quali fossero disponibili delle sperimentazioni *in vivo*, con lo scopo di osservare e confrontare soprattutto le velocità di corrosione in relazione al volume e alla massa persa nel tempo. Inoltre, questi studi hanno permesso di definire anche i coefficienti ϵ adoperati per il calcolo delle concentrazioni di saturazione da utilizzare per i diversi materiali e i differenti ambienti corrosivi.

Lega Mg-1Ca

Per questa prova si è fatto riferimento allo studio in [20] dove sono stati analizzate leghe di magnesio con differenti frazioni di massa dell'elemento alligante calcio. In particolare ci si è focalizzati sulla sperimentazione effettuata *in vivo* su degli animali: sono stati inseriti nei femori di alcuni conigli adulti dei *pin* cilindrici in Mg-1Ca delle dimensioni equivalenti a quelle del modello geometrico già definito e sono stati estratti ad intervalli di tempo regolari (1, 2, 3 mesi) per analizzarne la morfologia e la massa persa.

I parametri utilizzati per la simulazione del provino in Mg-1Ca immerso nella soluzione SBF sono riportati di seguito: $\nu = 1\%$, $C_{solid} = 71568.75 \text{ mol/m}^3$, $\epsilon = 0.7592$, $C_{sat} = 9800 \text{ mol/m}^3$, $K_L = 3.61 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, $i = 0.5743 \text{ A/m}^2$. Il valore di ϵ è stato ottenuto attraverso un approccio *trial-and-error* eseguito mediante l'esecuzione di molteplici simulazioni, atte all'ottenimento di un risultato il quanto più fedele a quello delle sperimentazioni in [20]. Inoltre, per permettere un confronto diretto con i dati dell'articolo di riferimento, è stata simulata la corrosione in un tempo $T = 100$ giorni, mentre gli altri parametri del modello sono analoghi a quelli già citati nelle sezioni precedenti.

A questo punto si possono osservare i risultati ottenuti. In Figura (4.1) si riportano i modelli geometrici che rappresentano la configurazione 3D del solido ad inizio del processo corrosivo e al tempo $t = 90$ giorni (3 mesi) di simulazione. L'immagine è stata ottenuta importando i dati numerici acquisiti con il codice Matlab nel software di *data-analysis* Paraview ed estrapolando poi i nodi aventi una concentrazione rispettivamente pari a $C(\mathbf{x},0) = C_{solid} = 71568.75 \text{ mol/m}^3$ per il primo modello e $C(\mathbf{x},90) = C_{sat} = 9800 \text{ mol/m}^3$ per il secondo. Si nota come le dimensioni della sezione trasversale del provino (x,y) siano stati ridotti in maniera uniforme dal processo corrosivo, mentre si osserva che le estremità del cilindro risultano essersi gradualmente arrotondate.

In Figura (4.2) vengono invece confrontati graficamente i dati sperimentali con quelli di simulazione, attraverso il calcolo della massa persa nel tempo dal provino in Mg-1Ca. Si nota come la simulazione riesca a rappresentare in modo molto accurato l'andamento corrosivo per i primi

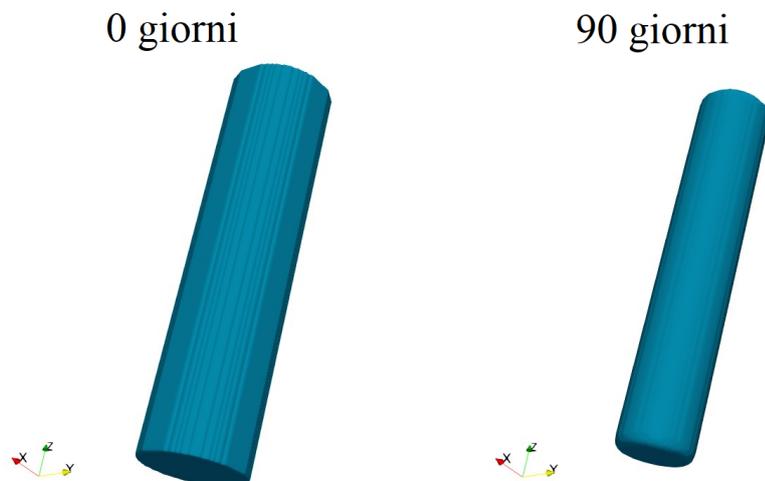


Figura 4.1: Modelli tridimensionali della configurazione geometrica del provino Mg-1Ca ad inizio corrosione (0 giorni) e verso fine simulazione (90 giorni).

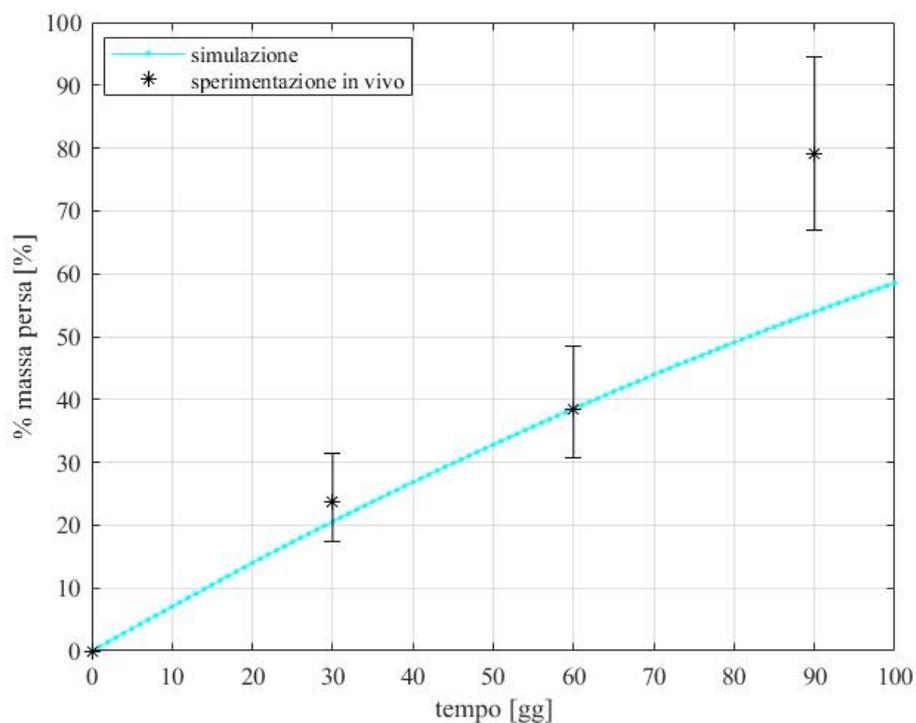


Figura 4.2: Grafico della massa persa nel tempo riguardante la simulazione numerica del processo corrosivo del provino in Mg-1Ca e confronto con i dati sperimentali in [20].

60 giorni. Successivamente invece la sperimentazione *in vivo* mostra un aumento importante della perdita di massa che invece non viene appurato dal codice numerico. Sono però possibili alcune considerazioni:

- le sperimentazioni in un organismo vivente variano molto a seconda del corpo in cui è inserito il provino, quindi l'ambiente corrosivo sarà differente per ogni caso esaminato (si osservano le barre di incertezza degli esperimenti in Figura (4.2)), mentre nelle simulazioni è stata considerata una configurazione standard;
- la dissoluzione che avviene all'interno di un organismo non può definirsi prettamente uniforme; infatti sono presenti numerosi effetti secondari che possono modificare ed incrementare l'effetto della corrosione elettrolitica sul *pin* cilindrico; tra questi abbiamo: il contatto con altre zone solide dell'ambiente che possono instaurare una corrosione galvanica sul pezzo; la presenza di forze esterne agenti sul cilindro; il liquido corporeo in costante movimento che può essere causa di un'azione erosiva sulla lega stessa.

Tenendo conto di queste osservazioni, si ritiene quindi il codice numerico in grado di simulare con adeguata accuratezza la corrosione elettrolitica della lega di Mg-1Ca. Questa affermazione è appurata anche dal confronto delle velocità di corrosione rilevate:

- sperimentazione [20]: $BR_{exp} = 2.28 \text{ mg/mm}^2/\text{anno}$ (unità di misura adottata dalla sperimentazione);
- simulazione: $CR_{simu} = 1.3015 \text{ mm/anno} \rightarrow BR_{simu} = 2.2594 \text{ mg/mm}^2/\text{anno}$.

Il valore CR_{simu} è stato ottenuto direttamente dal calcolo del valore medio della velocità di corrosione dei dati sul volume perso in 90 giorni; BR_{simu} è stato invece stimato attraverso la seguente equazione:

$$BR[\text{mg/mm}^2/\text{anno}] = CR[\text{mm/anno}] \frac{M_i[\text{mg}]}{V_i[\text{mm}^3]} \quad (4.1)$$

L'utilizzo del codice numerico perid dinamico ha permesso di ottenere una simulazione molto vicina alla sperimentazione di riferimento, con un errore sul *Corrosion Rate* pari al 0.90% che risulta soddisfacente.

Lega Mg-3Ge

In questa seconda simulazione di calibrazione è stato preso come riferimento l'articolo di studio [65] nel quale viene analizzato il comportamento corrosivo di diverse leghe magnesio-germanio. L'utilizzo di questo elemento alligante è preferibile rispetto ad altri per la realizzazione di impianti biomedicali, in quanto è presente naturalmente nel corpo umano. Questo ha portato i ricercatori a testare questi materiali attraverso esperimenti *in vitro* e, come d'interesse per questa sezione, *in vivo* per la lega Mg-3Ge. Anche in questo caso sono stati eseguiti dei test su dei conigli e sono stati raccolti i dati riguardanti il volume residuo/perso dal *pin* cilindrico.

I parametri utilizzati per la simulazione del provino in Mg-3Ge immerso nella soluzione di Hanks sono riportati di seguito: $\nu = 3\%$, $C_{solid} = 70122.92 \text{ mol/m}^3$, $\epsilon = 0.5773$, $C_{sat} = 17200 \text{ mol/m}^3$, $K_L = 2.77 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, $i = 0.2580 \text{ A/m}^2$. Anche in questo caso il valore di ϵ e quindi di C_{sat} è stato ottenuto con un approccio *trial-and-error*. Gli altri parametri del modello peridinamico sono stati mantenuti invariati rispetto quelli della simulazione della lega Mg-1Ca.

Si possono ora analizzare i risultati ottenuti. In questo caso i dati esposti dall'articolo di riferimento hanno permesso anche un confronto visivo dei provini dopo 1, 2 e 3 mesi dall'inizio della corrosione. In Figura (4.3) si osservano rispettivamente i modelli 3D estrapolati dai risultati del codice numerico peridinamico (4.3a) e la ricostruzione degli impianti delle sperimentazioni *in vivo* (4.3b). Per le considerazioni già analizzate nel paragrafo precedente è evidente che la corrosione *in vivo* non può essere del tutto semplificata come un semplice processo elettrolita, soprattutto per l'aspetto morfologico del pezzo; difatti la dissoluzione del provino risulta essere molto casuale (Figura (4.3b)), difatti si evidenziano zone del metallo molto più danneggiate rispetto ad altre; inoltre le superfici del pezzo appaiono molto ruvide. Nel caso dei modelli di simulazione, si osserva che la riduzione delle dimensioni della sezione trasversale (x,y) avviene in maniera uniforme lungo tutte le direzioni (Figura (4.3a)); questo comportamento sembra descrivere anche l'andamento corrosivo delle immagini sperimentali. Inoltre, come riportato in Figura (4.4), si rileva che la superficie del pezzo appare avere una finitura ruvida soprattutto alle estremità del cilindro, caratteristica che accomuna i risultati peridinamici con quelli sperimentali *in vivo*. Si ritiene corretto specificare comunque che i dati esaminati subiscono anche una sorta di modifica/approssimazione dovuta al metodo di visualizzazione adottato dal software di *data-analysis* Paraview.

Le considerazioni più interessanti possono essere fatte analizzando la Figura (4.5) nella quale sono riportati il grafico della perdita di volume percentuale della simulazione e i dati raccolti dalle prove sperimentali. Si rileva che, in questo caso, l'andamento corrosivo viene replicato più fedelmente; a differenza dei risultati ottenuti nel paragrafo precedente, verso la fine del periodo di simulazione, l'analisi peridinamica tende a sovrastimare l'effetto dissolutivo. Come

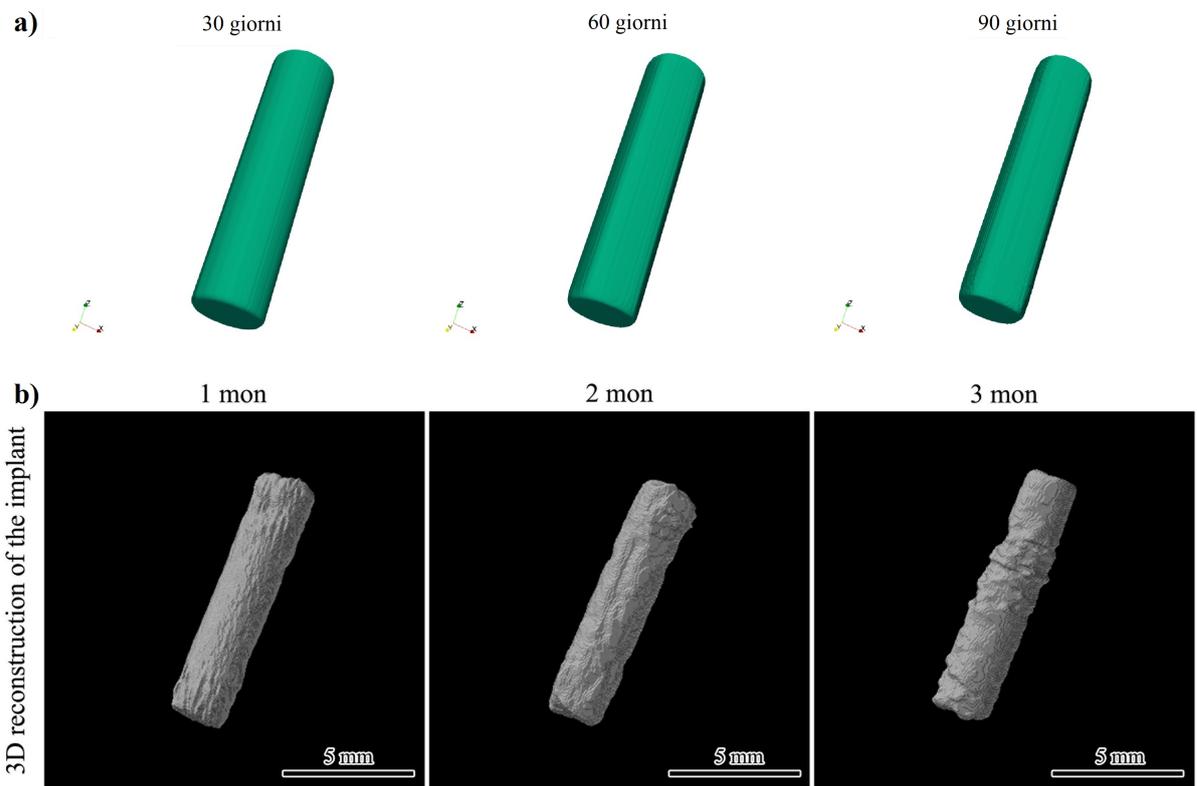


Figura 4.3: Modelli tridimensionali della forma del volume dei provini di Mg-3Ge nel tempo: a) simulazione peridinamica; b) ricostruzione 3D degli impianti sperimentali [65].



Figura 4.4: Zoom del modello simulativo del provino Mg-3Ge al tempo $t = 90$ giorni.

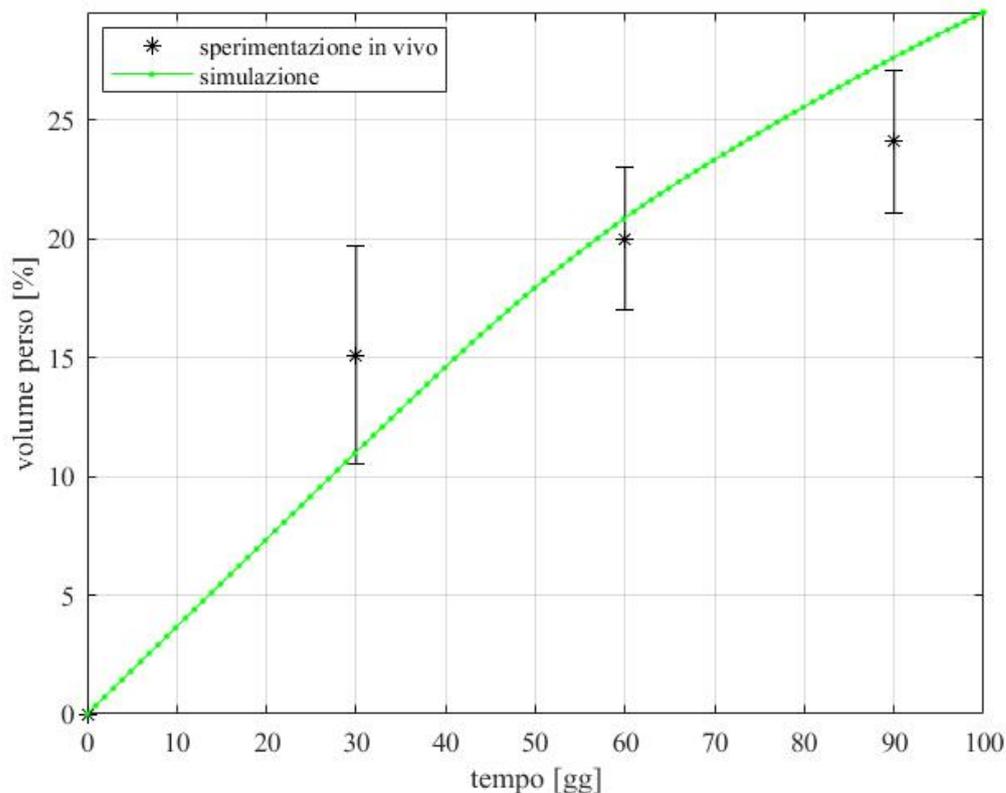


Figura 4.5: Grafico dell'andamento della massa persa percentuale nel tempo: a) simulazione peridinamica; b) prova sperimentale [65].

per il provino Mg-1Ca sono comunque da considerare gli effetti secondari dovuti agli ambienti di sperimentazione (organismi viventi) che non possono essere riprodotti con il modello peridinamico utilizzato.

Per confrontare adeguatamente le prove sperimentali e numeriche, secondo i parametri che più interessano la trattazione, ci si affida come nel caso precedente alla valutazione della *Corrosion Rate*:

- sperimentazione [65]: $CR = 0.6 \text{ mm/anno} \rightarrow BR_{exp} = 1.11 \text{ mg/mm}^2/\text{anno}$
- simulazione: $CR_{simu} = 0.5991 \text{ mm/anno} \rightarrow BR_{simu} = 1.1056 \text{ mg/mm}^2/\text{anno}$

Anche in questo caso l'errore medio tra le due prove risulta ampiamente soddisfacente con una differenza dello 0.40%. Si è ritenuta quindi l'analisi peridinamica come corretta secondo le valutazioni fatte in questi paragrafi.

Le simulazioni di calibrazione hanno permesso di dimostrare la validità del codice numerico e dei parametri peridinamici scelti. Inoltre sono servite per la scelta dei coefficienti ϵ di Tabella (4.4) e (4.5).

4.1.3 Risultati e confronto con dati sperimentali

Definiti tutti i parametri peridinamici e una volta appurato che le analisi effettuate dal codice numerico generassero delle simulazioni fisicamente coerenti, è stato possibile passare alle prove riguardanti le leghe di magnesio come definite nelle Tabelle (4.4) e (4.5), rispettivamente per le corrosioni nella soluzione elettrochimica SBF e di Hanks.

Per completezza si aggiunge che i provini simulati presentano tutti le medesime dimensioni iniziali (viste nel modello geometrico) e quindi stesso volume iniziale $V_i = 49.087 \text{ mm}^3$, ma a seconda del materiale sono dotati di una massa che varia in base all'elemento alligante, secondo la formula:

$$M_{i_{Mg-1X}} = \rho_{Mg}(1 - \nu)V_i + \rho_X\nu V_i \quad (4.2)$$

dove ρ_X rappresenta la densità e ν la frazione di massa dell'elemento X. Si riportano nella prossima tabella i valori di massa e densità ottenuti per le leghe analizzate.

Tabella 4.6: Valori di densità e massa iniziale delle leghe Mg-1X

lega Mg	ρ_X [kg/m ³]	M_i [kg]
Mg	//	8.531×10^{-5}
Mg-1Ag	10490	8.953×10^{-5}
Mg-1Al	2696	8.586×10^{-5}
Mg-1In	7310	8.808×10^{-5}
Mg-1Mn	7470	8.753×10^{-5}
Mg-1Sn	7280	8.765×10^{-5}
Mg-1Ca	1540	8.522×10^{-5}
Mg-3Ge	5323	9.059×10^{-5}

I risultati computazionali verranno qui di seguito analizzati e confrontati con i dati raccolti dalle sperimentazioni di riferimento [20],[65],[66].

Simulazioni in soluzione SBF

In Figura (4.6) sono riportati i grafici degli andamenti del volume e della massa dei provini metallici immersi nella soluzione SBF. Si osserva immediatamente che le leghe Mg-1Ag e Mg-1Ca presentano la minore resistenza alla corrosione; infatti rispettivamente attorno ai 26 giorni e 59 giorni, i provini risultano completamente disciolti nel fluido elettrolitico. Al contrario, invece, si nota che il magnesio puro in questa particolare soluzione mantiene la minore velocità di corrosione. Interessanti risultano anche le simulazioni riguardanti Mg-1Sn e Mg-1Mn che si differenziano qualitativamente e quantitativamente molto poco.

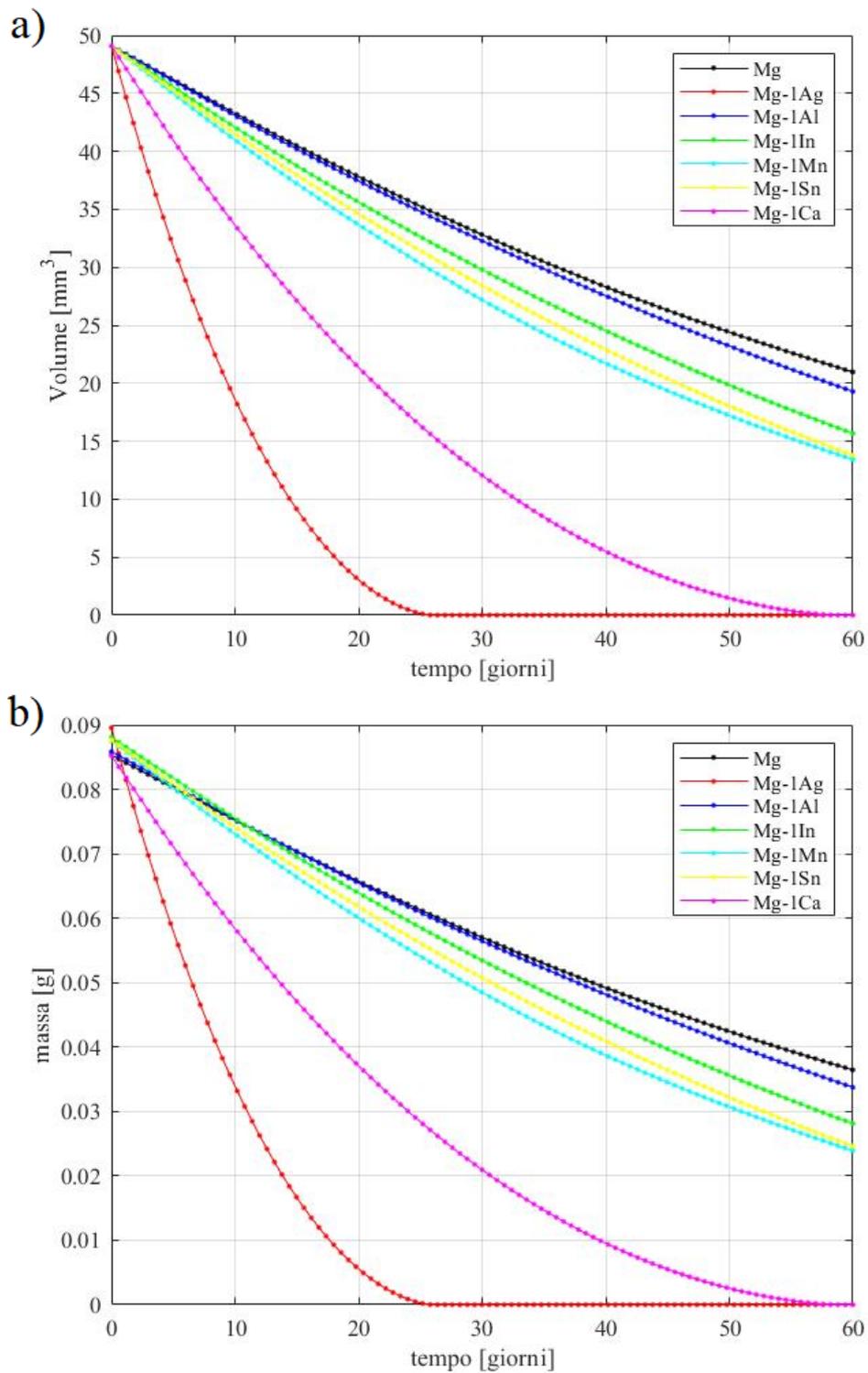


Figura 4.6: Grafici della corrosione dei provini in lega Mg-1X immersi in soluzione SBF: a) andamento del volume nel tempo; b) andamento della massa nel tempo.

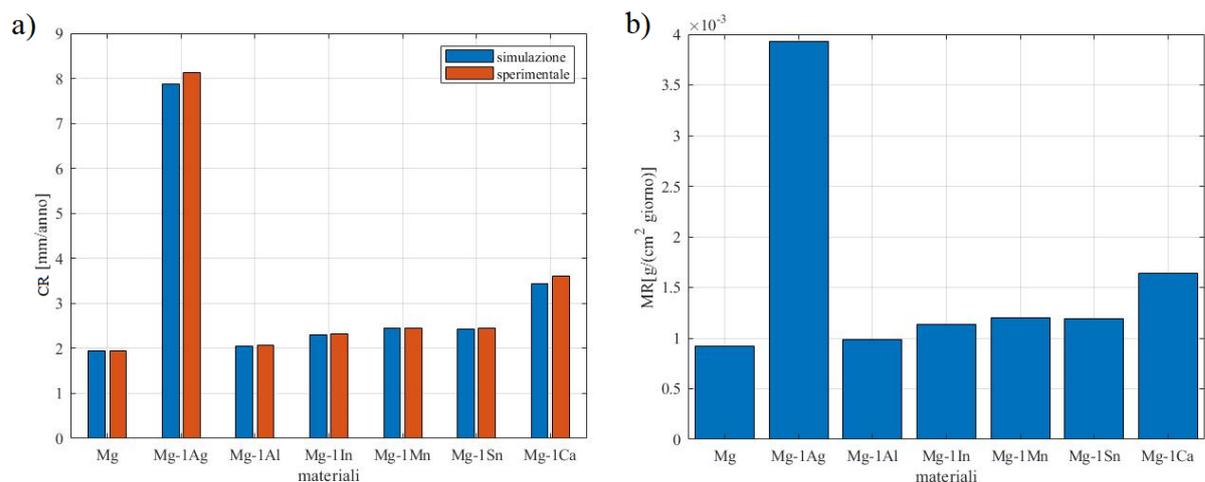


Figura 4.7: Velocità di corrosione delle simulazioni in soluzione SBF delle leghe Mg-1X: a) velocità di corrosione CR [mm/anno] con confronto dei valori sperimentali; b) *Mass Rate* MR [g/(cm² giorno)].

Le velocità di corrosione sono osservabili nei grafici rappresentati in Figura (4.7) dove sono riportati i valori di CR e di MR per le diverse leghe. Nel diagramma (4.7a) sono riprodotti anche i valori sperimentali derivanti dagli studi di riferimento. Da questa comparazione è facile intuire la buona riuscita delle simulazioni; le differenze più evidenti riguardano le leghe Mg-1Ag e Mg-1Ca: attraverso i dati sperimentali il provino di questi casi si sarebbe corroso completamente attorno ai giorni 24 e 56, dati che differiscono lievemente rispetto la curva rossa e quella magenta di Figura (4.6). Nella Tabella (4.7) vengono trascritti i valori precisi delle velocità di corrosione, nella quale si evidenziano gli errori massimi ottenuti di circa il 3% e il 4% per i casi appena descritti.

Tabella 4.7: Corrosion Rate delle leghe Mg-1X immerse nella soluzione SBF

SBF	CR _{exp} [mm/anno]	CR _{simu} [mm/anno]	errore [%]
Mg	1.94	1.9359	0.21
Mg-1Ag	8.12	7.8656	3.13
Mg-1Al	2.07	2.0515	0.89
Mg-1In	2.32	2.3006	0.83
Mg-1Mn	2.46	2.4561	0.16
Mg-1Sn	2.45	2.4303	0.80
Mg-1Ca	3.60	3.4427	4.37

Simulazioni in soluzione di Hanks

Allo stesso modo sono state analizzate le leghe Mg-1X immerse nella soluzione di Hanks. Si riportano in Figura (4.8) gli andamenti di volume e massa nel tempo. È immediato verificare che con questo specifico fluido i processi corrosivi non portano alla completa dissoluzione dei provini nel arco dei 60 giorni simulati. In particolare si osserva che la lega Mg-3Ge presenta una velocità di corrosione molto bassa rispetto gli altri metalli considerati; inoltre la lega Mg-1Ag dimostra la più bassa resistenza alla corrosione anche quando immersa in questa specifica soluzione. Per gli altri metalli invece i risultati delle simulazioni e le rispettive velocità corrosive non differiscono di molto tra loro.

Nei grafici rappresentati in Figura (4.9) sono osservabili i valori delle velocità di corrosione espresse in funzione della perdita di volume (CR [mm/anno]) e della perdita di massa (MR [g/(cm² giorno)]) e vengono anche riportati in Tabella (4.). In questo caso l'errore massimo raggiunto è del 1.55% per la lega Mg-3Ge, calcolato come rapporto tra valore sperimentale (CR_{exp}) e di simulazione (CR_{simu}). In linea generale le simulazioni nel fluido di Hanks sono risultate mediamente più esatte rispetto quelle nella soluzione SBF.

Tabella 4.8: Corrosion Rate delle leghe Mg-1X immerse nella soluzione di Hanks

Hanks	CR_{exp} [mm/anno]	CR_{simu} [mm/anno]	errore [%]
Mg	0.36	0.3603	0.08
Mg-1Ag	1.34	1.3363	0.28
Mg-1Al	0.40	0.3981	0.48
Mg-1In	0.44	0.4374	0.59
Mg-1Mn	0.55	0.5499	0.01
Mg-1Sn	0.37	0.3691	0.24
Mg-3Ge	0.02	0.0203	1.55

Concentrandosi sui grafici rappresentativi delle diverse simulazioni effettuate sfruttando il codice numerico perid dinamico è possibile individuare diverse considerazioni che vanno oltre i dati quantitativi ottenuti/calcolati dalle analisi dei risultati. Innanzitutto, tra i grafici di Figura (4.6) e (4.8) si presentano numerose differenze, nonostante le leghe Mg-1X siano le medesime (tranne per i casi specifici Mg-1Ca e Mg-3Ge). Questo fatto dimostra l'importanza dell'ambiente di simulazione, ovvero della sostanza elettrolita, nel processo corrosivo dei metalli. Prendendo in considerazione il materiale Mg-1Ag, nonostante mantenga tra i due ambienti la più bassa resistenza alla corrosione, il valore di *Corrosion Rate* per questa lega passa da $CR=8.12$ mm/anno a $CR=1.34$ mm/anno, solamente impiegando un fluido con un pH minore, quindi una soluzione più acida (si veda Tabella (4.3)).

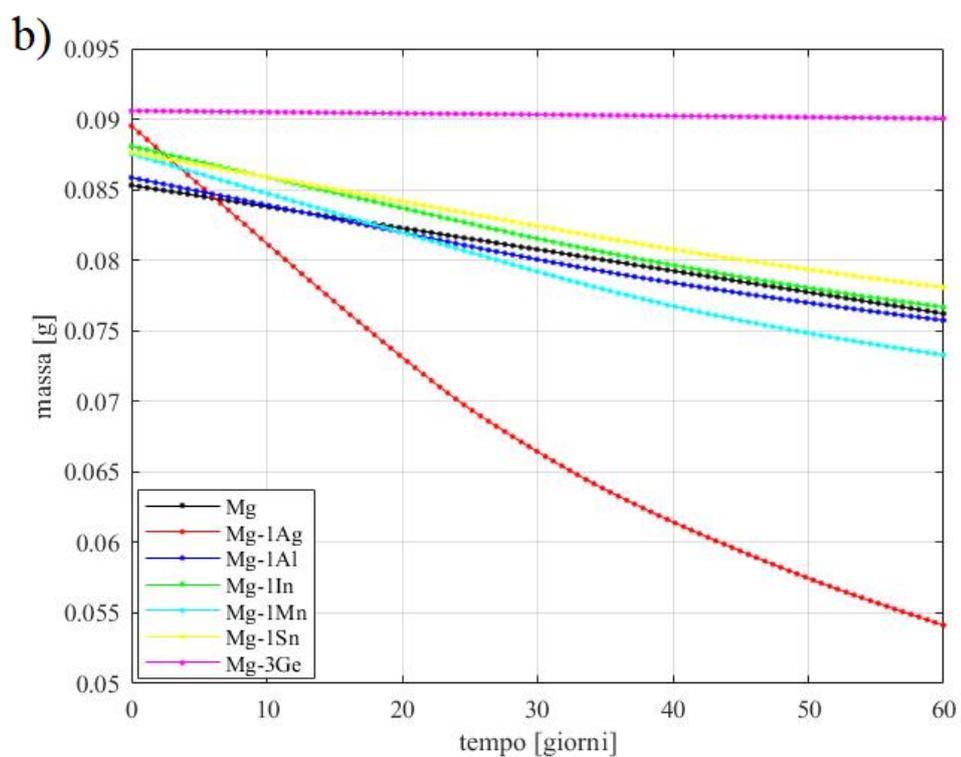
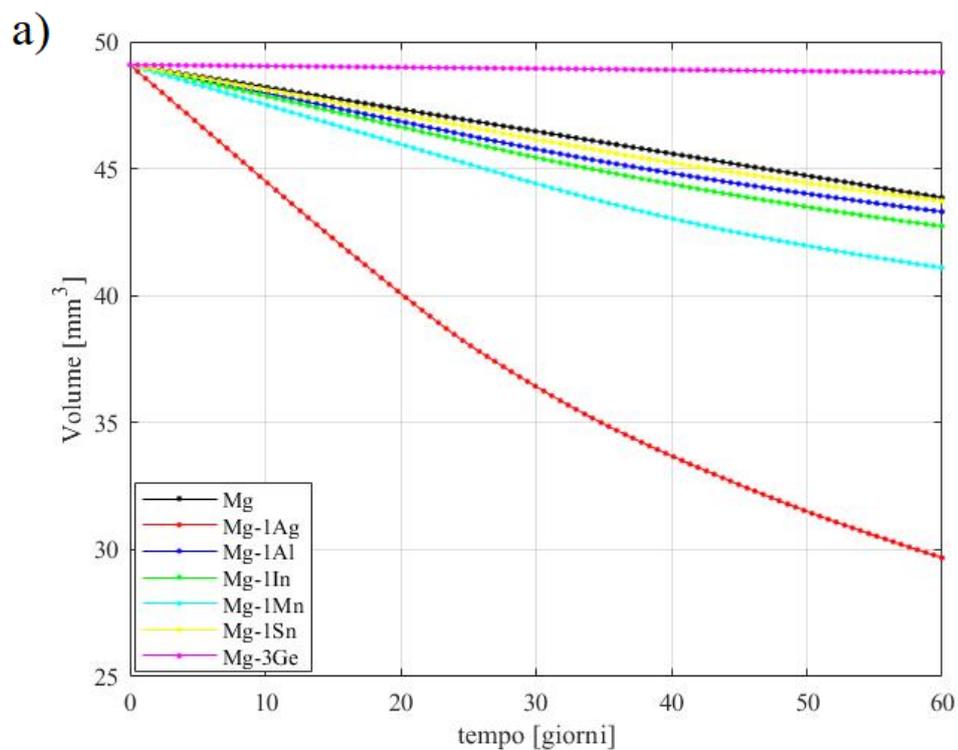


Figura 4.8: Grafici della corrosione dei provini in lega Mg-1X immersi in soluzione di Hanks: a) andamento del volume nel tempo; b) andamento della massa nel tempo.

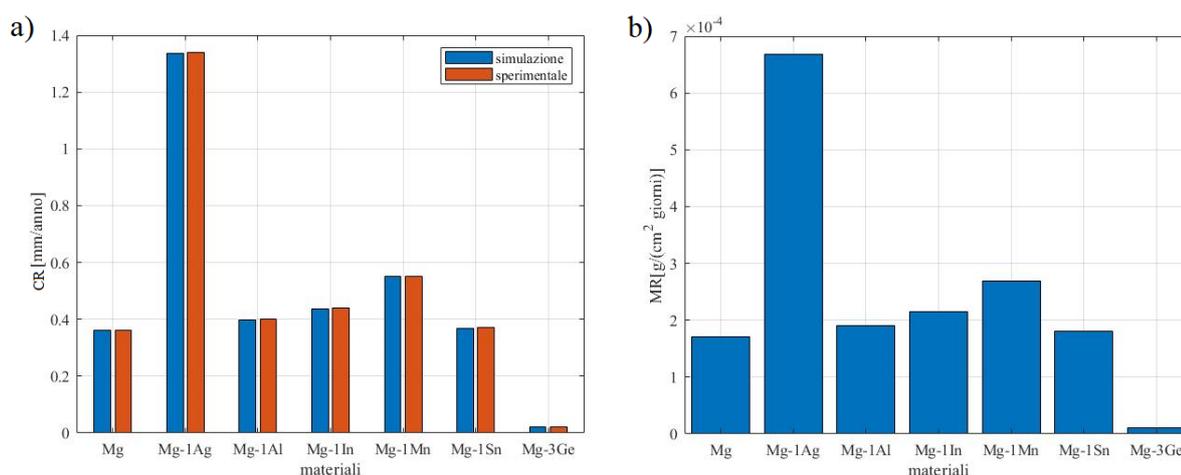


Figura 4.9: Velocità di corrosione delle simulazioni in soluzione di Hanks delle leghe Mg-1X: a) velocità di corrosione CR [mm/anno] con confronto dei valori sperimentali; b) *Mass Rate* MR [g/(cm² giorno)].

Si osserva inoltre che una scelta adeguata dell'elemento alligante della lega di magnesio permette di incrementarne in maniera importante la sua resistenza alla corrosione che ricordiamo essere il punto debole del metallo. Ricordando le numerose possibilità di utilizzo del magnesio, dal settore aerospaziale fino a quello medicale, è quindi intuibile constatare il motivo per cui negli ultimi decenni le ricerche e gli studi su questo materiale si siano intensificati molto. Nelle leghe binarie studiate infatti si è visto che l'aggiunta in lega di un 3% di germanio Ge permette di ridurre la *Corrosion Rate* da CR=0.36 mm/anno (Mg puro) fino a CR=0.02 mm/anno (lega Mg-3Ge). Si precisa che le leghe binarie analizzate sono state studiate negli articoli di riferimento ([20],[65],[66]) per un utilizzo nel campo medicale per la produzione di impianti bio-riassorbibili e richiedono quindi velocità di corrosione opportune; esistono diverse altre tipologie di leghe di magnesio (ternarie, quaternarie) che vengono studiate per un impiego in altri ambiti tecnologici industriali come visto nel capitolo 1. L'importanza dei metalli alliganti utilizzati nelle leghe di magnesio è legata, non solo all'aumento della resistenza alla corrosione, ma anche all'incremento delle proprietà meccaniche del materiale. Il materiale più idoneo per una determinata funzione è da selezionare sulla base di numerose valutazioni che devono permettere di ottimizzare nella maniera più efficiente l'operatività del pezzo nel sistema. Infine, visti i risultati ottenuti in questa trattazione, si ritiene che le simulazioni eseguite possono ritenersi utili per predire a livello soprattutto qualitativo il comportamento corrosivo delle leghe di magnesio.

4.2 Analisi addizionali

In quest'ultima sezione vengono descritte altre tipologie di analisi simulate della corrosione atte ad osservare ulteriori aspetti legati a questo fenomeno chimico. In questi frangenti il codice numerico del Prof. F. Bobaru è stato adeguatamente modificato in base alla tipologia di analisi da voler svolgere e ai modelli utilizzati, come si vedrà in dettaglio nei prossimi paragrafi. Inoltre, in 4.2.3 verrà utilizzato un secondo codice perid dinamico, sviluppato sempre dal Prof. F. Bobaru e concettualmente simile a quello corrosivo, ma in grado di eseguire analisi meccaniche.

4.2.1 Simulazione di un elemento in Mg con layer protettivo

Come descritto nel capitolo 1, l'aumento della resistenza alla corrosione dei materiali in magnesio può essere effettuata attraverso alcuni specifici trattamenti termici che permettono di generare uno strato protettivo sul pezzo di metallo. Si è voluto quindi simulare il processo corrosivo di un provino dotato di un layer protettivo.

In questo caso il codice numerico è stato modificato per permettere la risoluzione di questo problema. Le modifiche apportate riguardano principalmente la geometria del modello e i parametri di simulazione:

- al modello è stata implementata la presenza di un secondo materiale solido (layer di protezione); in questo modo si distinguono nel sistema tre differenti tipologie di nodi: liquidi (soluzione elettrolita), solidi del materiale principale e solidi dello strato protettivo;
- sono stati introdotti i parametri di simulazione inerenti al materiale di protezione ($C_{sat}, C_{solid}, K_L, i$).

In questo modo l'analisi corrosiva viene suddivisa in due frangenti distinti: nel primo verrà eseguita la simulazione della dissoluzione della zona di protezione; una volta che i nodi corrispondenti a questa area saranno corrosi completamente (ovvero la loro concentrazione raggiunge il valore di C_{sat}), e non sarà più in grado di proteggere il pezzo principale, inizierà la dissoluzione di quest'ultimo. Brevemente il programma è stato strutturato in modo tale che ad ogni *time step* avvenga un controllo sul numero di nodi dello strato protettivo che sono ancora nella fase solida e al raggiungimento del valore nullo (tutti i punti della protezione sono stati "consumati") inizia la corrosione del materiale non protetto. Si precisa che questa soluzione risulta corretta per la simulazione della dissoluzione uniforme; in un caso reale è da considerare che diverse zone del metallo possono subire effetti differenti a causa di molti fattori (es. presenza di impurità, attivazione di tipologie di corrosione aggiuntive, contatto con altri materiali,...); per questo motivo lo studio qui descritto ha puramente valore qualitativo.

In Figura (4.10) si riporta il modello geometrico implementato. Le dimensioni utilizzate per la

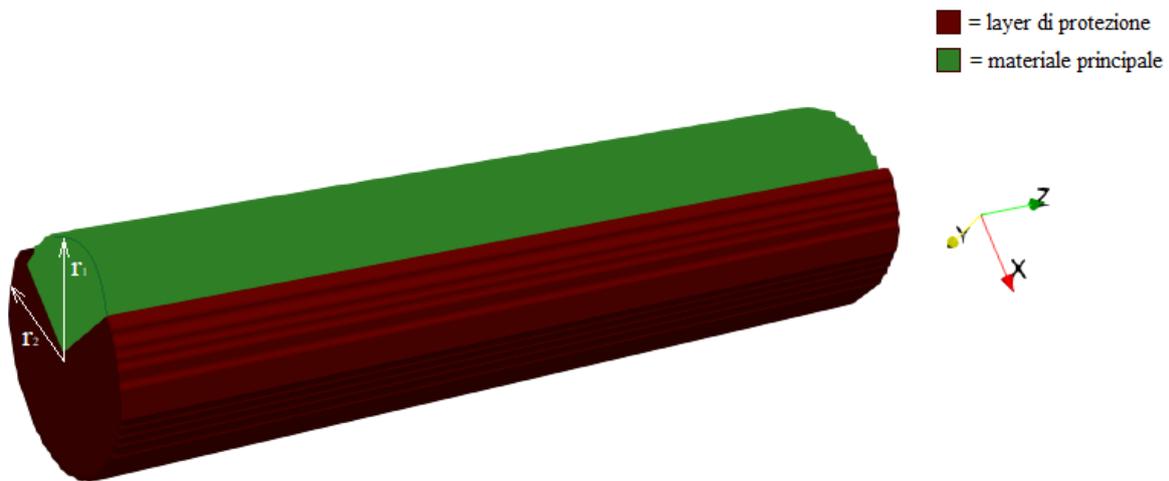


Figura 4.10: Modello geometrico rappresentativo del provino in lega Mg-1Ag (verde) ricoperto dal layer protettivo (viola). Per la visualizzazione lo strato esterno è stato sezionato. Si osservano i raggi r_1 e r_2 che definiscono lo spessore di protezione.

simulazione sono $r_1 = 1.10$ mm e $r_2 = 1.25$ mm che definiscono rispettivamente i raggi del cilindro del materiale base e di quello di protezione. In questo modo il layer protettivo assume uno spessore $s = 0.15$ mm costante lungo tutte le direzioni. L'altezza totale del provino è pari a $h = 10$ mm, considerando la presenza di s su entrambi gli estremi.

I parametri geometrici della simulazione come orizzonte δ , *space grid*, fattore m , numero di nodi sono stati lasciati invariati rispetto le analisi precedenti; questo permetterà poi di confrontare i risultati ottenuti nelle varie sezioni della tesi.

Tabella 4.9: Materiali e parametri della simulazione con layer protettivo.

	materiale principale	layer di protezione
metallo	Mg-1Ag	\\
K_L [m^2/s]	1.33×10^{-12}	1.81×10^{-13}
i [A/m^2]	3.6020	0.8606
C_{solid} [mol/m^3]	71581.76	72291.67
C_{sat} [mol/m^3]	10500	366

I parametri dipendenti dal materiale da associare ai nodi, come descritto in precedenza, cambiano invece a seconda della posizione dei punti stessi. In Tabella (4.9) vengono listati i valori delle variabili di simulazione per il materiale principale e lo strato di protezione. In particolare si è scelto di optare per la lega magnesio-argento Mg-1Ag come corpo principale; per il materiale di protezione non sono stati ricercati dei valori sperimentali ricollegabili ad alcuni trattamenti termici, ma si è scelto di inserire dei dati indicativi siccome l'obiettivo principe del paragrafo

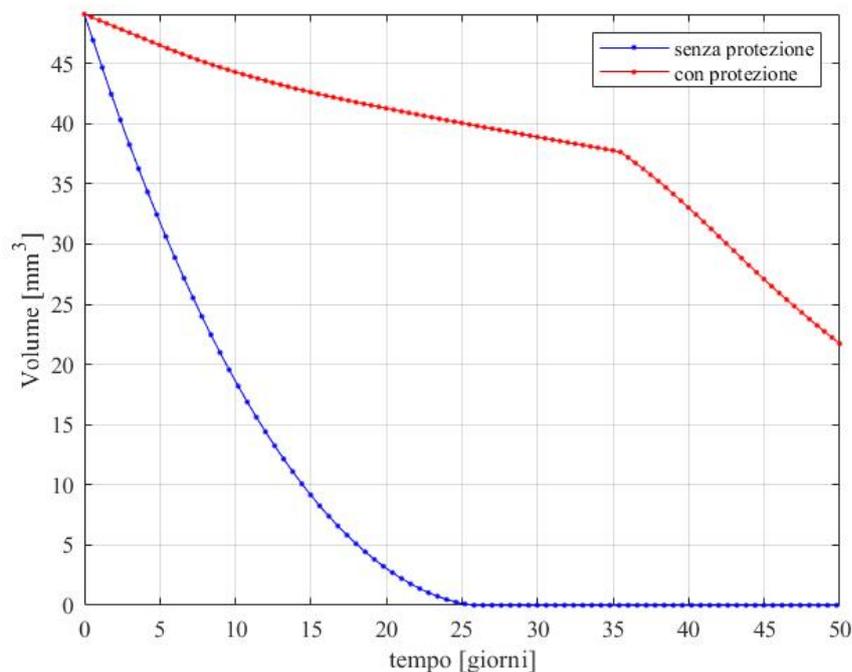


Figura 4.11: Grafico dell'andamento del volume nel tempo: provino Mg-1Ag con layer protettivo (curva rossa), provino Mg-1Ag senza protezione (curva blu).

resta quello di osservare la risposta del codice e del fenomeno corrosivo simulato alla presenza del layer protettivo. La soluzione elettrolita in cui viene immerso il pezzo è la SBF.

Come si osserva, i valori dei dati per il layer di protezione sono comunque stati scelti per rappresentare una possibile protezione, quindi con diffusività e densità di corrente basse rispetto quelle del Mg-1Ag, cosicché da incrementare la resistenza globale alla corrosione del metallo. Si è inoltre deciso di simulare 50 giorni di corrosione.

I risultati ottenuti dall'analisi sono riportati in Figura (4.11) e (4.12). Nel primo grafico è rappresentato l'andamento del volume del metallo con layer protettivo nel tempo (curva rossa). Si osserva che rispetto alle caratteristiche analizzate nelle sezioni precedenti della tesi, in questo caso è possibile delimitare due zone del piano cartesiano: $[0,36]$ giorni e $[36,50]$ giorni. Nel primo periodo la corrosione avviene con una velocità ridotta dovuta alla presenza della protezione; a ~ 36 giorni lo strato del trattamento termico si dissolve completamente e lascia la lega Mg-1Ag direttamente a contatto con la soluzione elettrolita; da questo istante il fenomeno corrosivo prosegue ad una velocità più importante. Volendo dimostrare il vantaggio dello strato protettivo si riporta anche l'andamento del volume nel tempo nel caso della lega Mg-1Ag immersa in SBF già analizzata nei paragrafi precedenti.

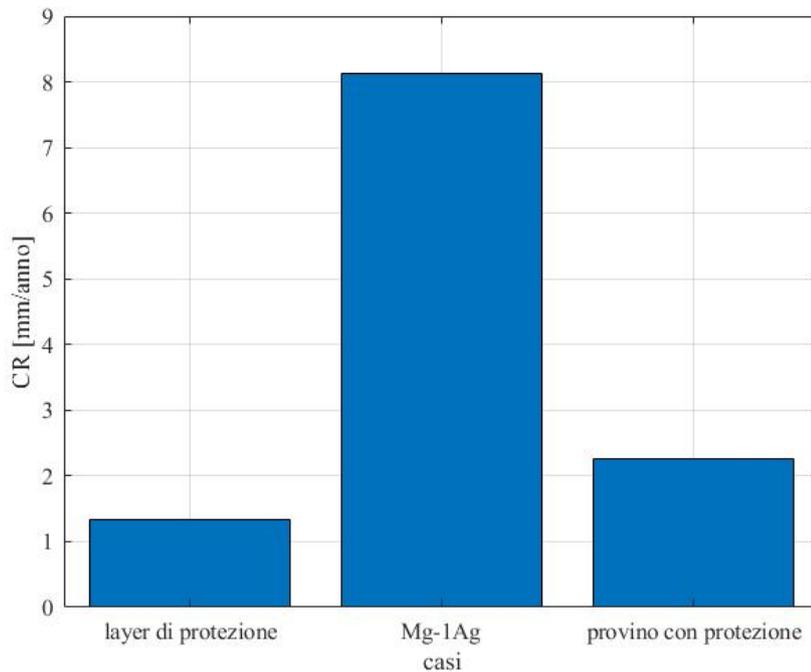


Figura 4.12: *Corrosion Rate* ottenuti dalla simulazione: materiale di protezione, Mg-1Ag senza protezione, Mg-1Ag con protezione.

Inoltre in Figura (4.12) si riportano le velocità di corrosione. Nei 50 giorni di simulazione, l'aggiunta del layer permette di diminuire il *Corrosion Rate* da un valore di 8.12 mm/anno fino a 2.26 mm/anno. Si specifica che i parametri relativi al layer protettivo sono stati selezionati in modo da permetterne la completa dissoluzione nel periodo scelto e a livello pratico/quantitativo i dati raccolti non hanno validità, ma risulta comunque interessante osservare che il codice numerico può essere utilizzato, sotto opportune approssimazioni, per la simulazione del fenomeno corrosivo di oggetti ricoperti con uno strato protettivo.

Rottura del layer protettivo: simulazione di un fenomeno di corrosione localizzata

Si ipotizza ora che il layer di protezione applicato al metallo in esame sia stato correttamente progettato in modo da impedire l'instaurarsi dell'effetto corrosivo nei primi 50 giorni di immersione nella soluzione elettrolita. A questo punto si cerca di osservare come la presenza di una possibile incisione sullo strato protettivo, che mette in diretto contatto la soluzione elettrolita e il metallo principale, possa instaurare un fenomeno di corrosione localizzata.

Per simulare questo fenomeno è stato necessario limitare il processo dissolutivo ai nodi nell'intorno della rottura del layer. La soluzione adottata prende spunto dalla formulazione introdotta sempre in [52] per la simulazione del fenomeno di *pitting corrosion*, si lascia quindi al riferimento per una spiegazione esaustiva del modello numerico. Si precisa che il nuovo codice

utilizzato si basa comunque sul modello peridynamico studiato per la corrosione uniforme nei capitoli 2 e 3 della seguente trattazione.

Per uniformare le analisi, si è scelto di definire l'incisione attraverso un prisma con un'altezza di 0.2 mm e a sezione triangolare con le caratteristiche del triangolo: altezza u , base p , semi-angolo di apertura α (vedere Figura (4.13)). Si definiscono diversi casi d'esame per osservare la dipendenza da queste caratteristiche della forma della rottura. In Tabella (4.10) vengono riportati i casi in esame.

Tabella 4.10: Casi in esame e parametri dell'incisione.

caso	altezza u [mm]	base p [mm]	semi-angolo α
A	0.25	1	63.43°
B	0.25	0.75	56.31°
C	0.25	1.5	71.56°
D	0.25	2.5	78.69°
E	1	5	68.20°
F	0.75	3.75	68.20°
G	0.5	2.5	68.20°
H	0.1	0.5	68.20°

In particolare i modelli dell'incisione possono essere suddivisi in due gruppi distinti: nel primo A-D l'altezza del triangolo, che rappresenta anche la profondità di incisione (vedere Figura (4.13)), è stata mantenuta costante per analizzare gli effetti del cambiamento di p e α ; nel secondo gruppo invece D-H si è scelto di mantenere costante il semi-angolo di apertura α per osservare gli effetti dovuti alla variazione della profondità di incisione u .

In Figura (4.13) e (4.14) vengono riportate le rappresentazioni grafiche delle incisioni nel pezzo cilindrico per comprendere le disposizioni adottate; le zone di colore grigio definiscono anche le aree in cui avverrà il fenomeno di corrosione localizzata. Si nota che per ogni caso lo strato protettivo viene rotto nel punto di incisione e questo permette il contatto tra il materiale principale (Mg-1Ag) e la soluzione SBF.

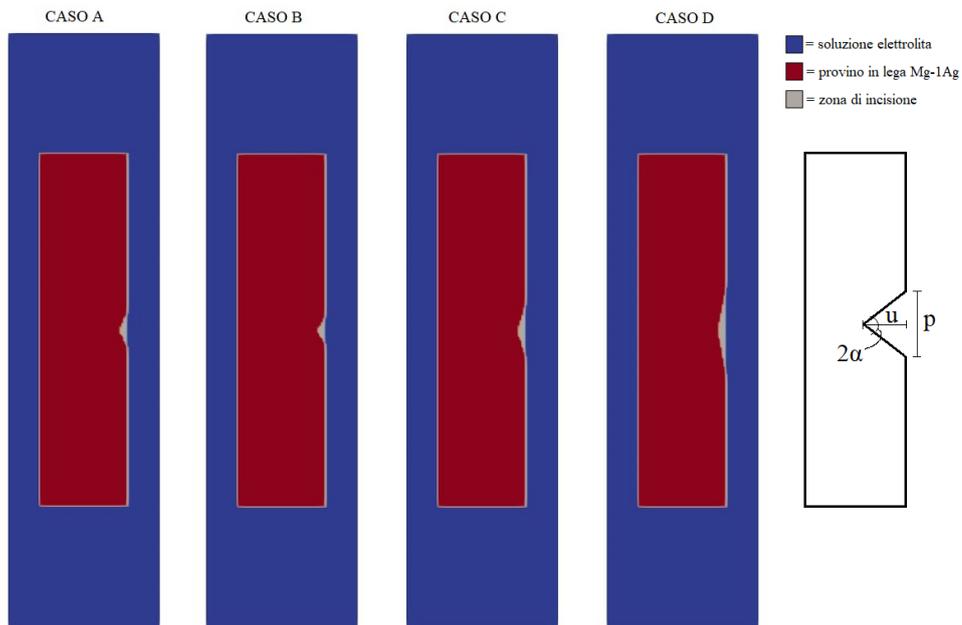


Figura 4.13: Casi A-D. Rappresentazione delle incisioni nel cilindro in Mg-1Ag ricoperto dallo strato protettivo. Vengono anche specificate le caratteristiche u , p , α della rottura attraverso un'opportuna figura.

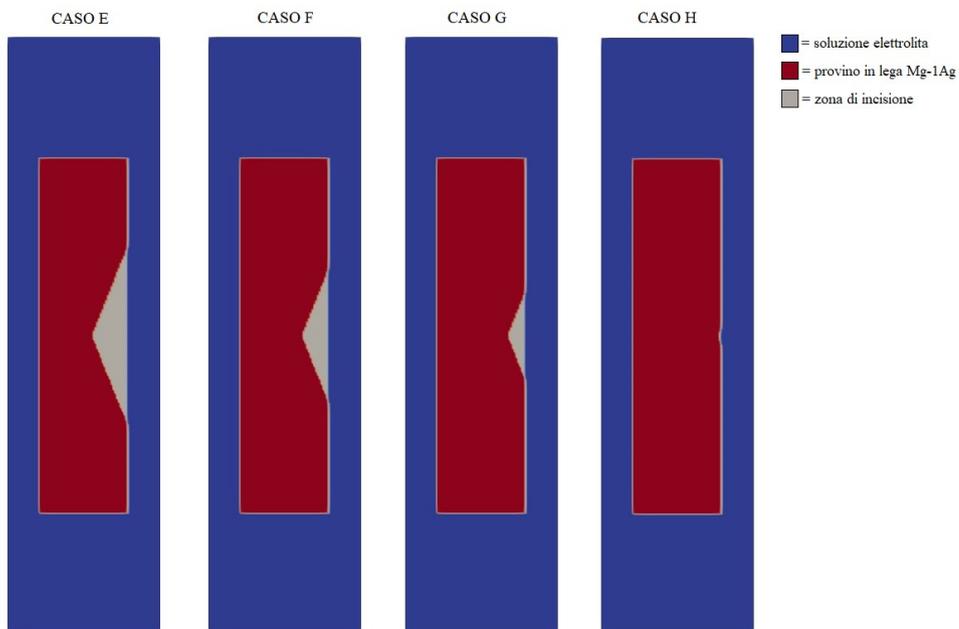


Figura 4.14: Casi E-H. Rappresentazione delle incisioni nel cilindro in Mg-1Ag ricoperto dallo strato protettivo.

Le simulazioni della corrosione hanno prodotto i risultati mostrati in Figura (4.15) e (4.16), rispettivamente per i gruppi A-D e E-H. In entrambe le immagini sono riportati i grafici dell'andamento del volume disciolto nel tempo e le ricostruzioni 3D dei provini a $t = 50$ giorni di corrosione.

Per il primo gruppo si osserva che l'aumento della base di incisione p e del semi-angolo α , che comportano un aumento dell'area localizzata di corrosione, provoca un incremento dell'attività dissolutiva; in particolare si osserva che maggiore è la zona di incisione, più elevata sarà la variazione della velocità di corrosione nel tempo, ovvero il coefficiente angolare delle curve aumenta con un *rate* più importante.

Nel caso del secondo gruppo, si può constatare che la profondità di incisione incide in maniera considerevole sulla dissoluzione del pezzo. Infatti, l'aumento di u non comporta solamente un incremento dell'area di incisione come visto per il gruppo precedente, ma anche sulla profondità raggiunta dal fenomeno corrosivo all'interno del pezzo, come osservabile dalle rappresentazioni 3D in Figura (4.16b); si osserva che quanto detto comporta anche un aumento notevole del danneggiamento del pezzo metallico.

Inoltre, dalle rappresentazioni tridimensionali è possibile osservare che il layer protettivo è stato intaccato dalla dissoluzione solo nella zona danneggiata, mentre ha protetto adeguatamente il provino nel resto del sistema; è stata quindi riprodotta correttamente l'ipotesi di inizio paragrafo.

Queste analisi hanno dimostrato con successo la possibilità di utilizzo del codice numerico e del modello peridinamico associato ad esso per la simulazione di fenomeni di corrosione localizzata.

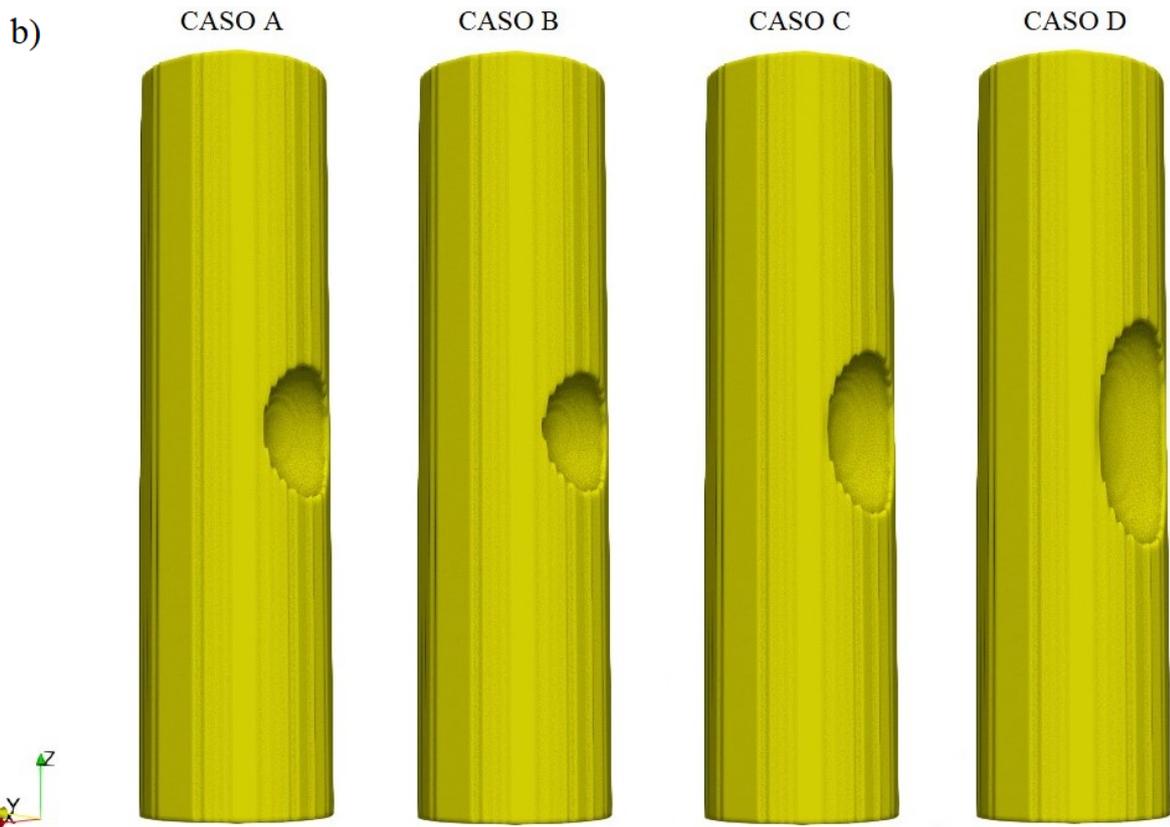
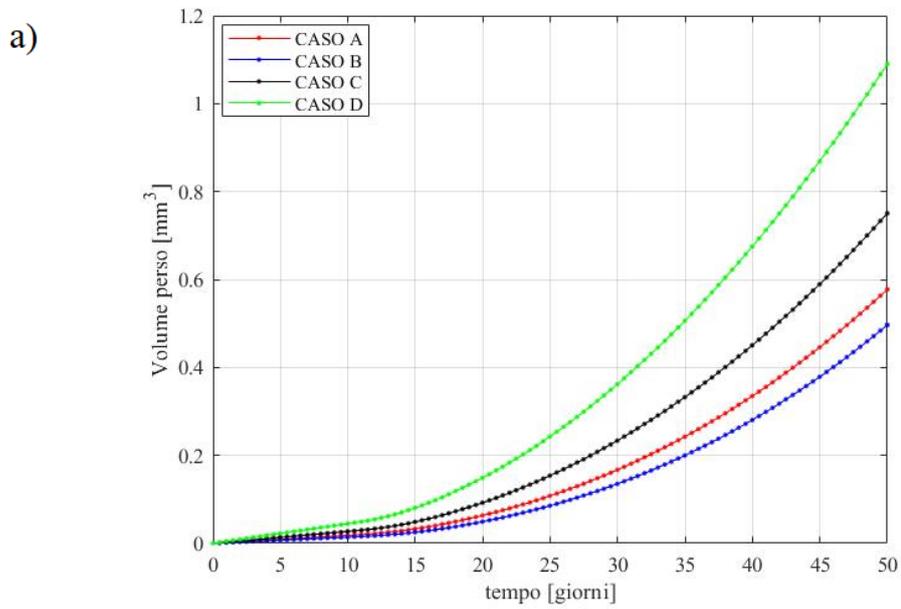


Figura 4.15: Casi A-D. Risultati delle simulazioni corrosive: a) grafico andamento volume perso nel tempo; b) ricostruzione 3D dei provini a $t = 50$ giorni.

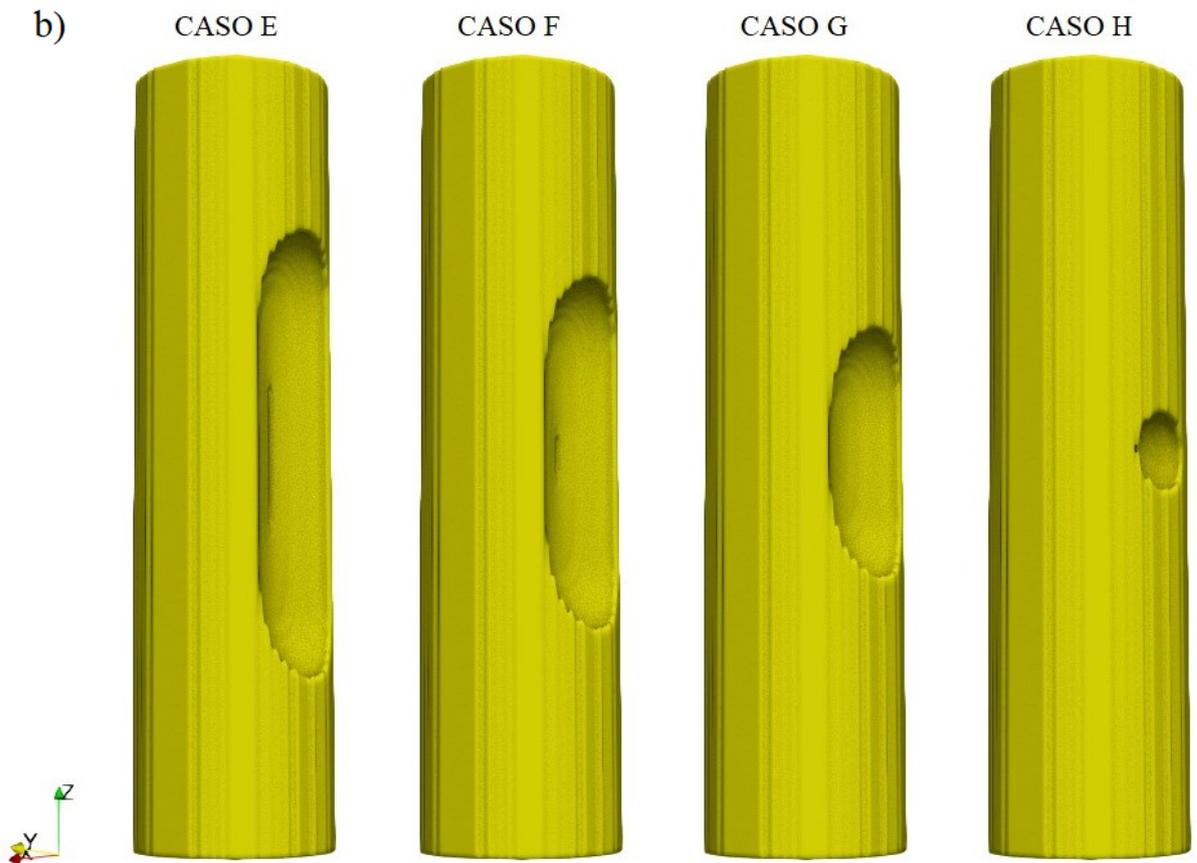
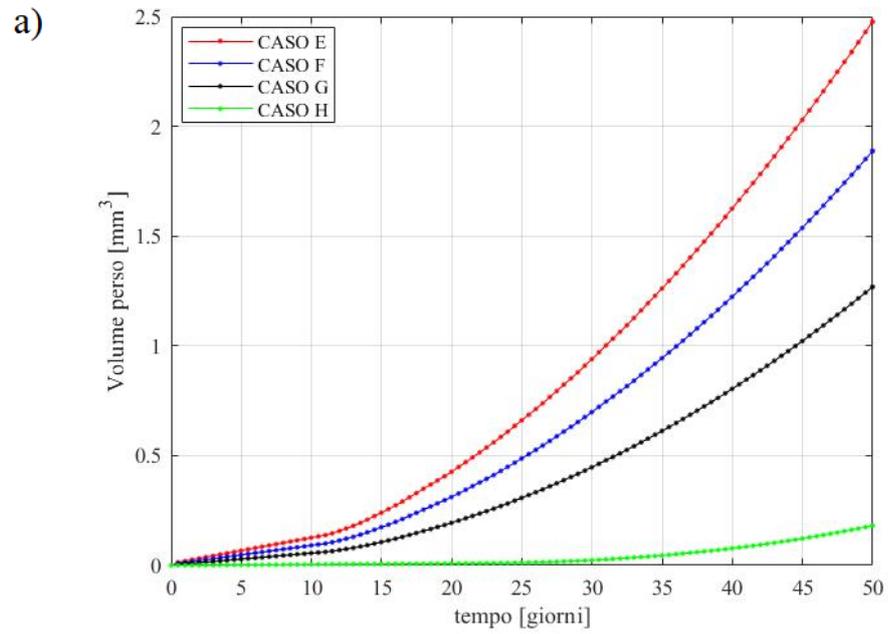


Figura 4.16: Casi E-H. Risultati delle simulazioni corrosive: a) grafici andamenti volume perso nel tempo; b) ricostruzione 3D dei provini a $t = 50$ giorni.

4.2.2 Geometrie complesse e analisi corrosive

Durante il corso della trattazione le analisi di simulazione della corrosione sono state effettuate adottando sempre un provino cilindrico come geometria del pezzo; solamente nell'ultima sezione la figura solida è stata modificata con l'aggiunta delle zone di rottura che hanno permesso l'analisi di forme meno conformi per il caso di corrosione localizzata. Lo studio fino ad ora si è soffermato sull'approfondimento di un semplice provino cilindrico per poter confrontare considerevolmente i risultati delle simulazioni con quelli ottenuti delle sperimentazioni presenti in letteratura allo stato dell'arte. Per garantire l'efficienza e la funzionalità del codice numerico si è voluto indagare sulla possibilità di simulare l'effetto corrosivo applicato a forme e geometrie più complesse.

Si è scelto di implementare nel software Matlab un veloce metodo per l'importazione della forma del modello direttamente da file CAD. Nel codice numerico, come spiegato in modo approfondito in [52] e nel capitolo 3 della tesi, le geometrie vengono rappresentate da una *mesh grid* $X \times Y \times Z$ di nodi $N_x \times N_y \times N_z$ distanziati a seconda dello *space grid* $\Delta x, y, z$ impostato. A seconda della geometria che si vuole riprodurre è necessario assegnare ai punti della mesh un valore pari a 1 o 0 a seconda della loro posizione nel sistema, come descritto delle funzioni caratteristiche viste nell'equazione (3.14). Questo passaggio risulta non banale se è la richiesta geometria non è composta da figure semplici. Il file CAD importato dovrà quindi essere gestito in modo tale da permettere di definire la necessaria funzione caratteristica χ_S . È stato quindi implementato nel programma un semplice metodo che permette di ottenere quanto descritto e che viene riassunto dai seguenti passaggi:

1. definizione della *mesh grid* $X \times Y \times Z$;
2. importazione del file CAD .stl (binario o ASCII) attraverso la funzione "*stlread*" [70]; questa permette di generare una mesh 3D che ritrae il modello attraverso la combinazione di tetraedri che vengono salvate assieme alla posizione di tutti i vertici;
3. la mesh appena generata viene inserita nello spazio $X \times Y \times Z$ e attraverso la funzione "*inpolyhedron*" [71] si verifica quali nodi del sistema si trovano all'interno dei volumi tetraedrici generati in precedenza;
4. definizione della funzione caratteristica χ_S assegnando a tutti i punti che verificano la condizione precedente un valore pari a 1, mentre 0 per tutti gli altri.

Il metodo è raffigurato anche in Figura (4.17) in cui è stato implementato il modello di una vite a testa bombata con passo del filetto 1/4-20. Si precisa che nell'immagine (4.17b) e (4.17c) sono stati utilizzati un numero di nodi adeguato alla comprensione del metodo; come è facile immaginare maggiore sarà il numero di nodi e migliore sarà la risoluzione della geometria finale

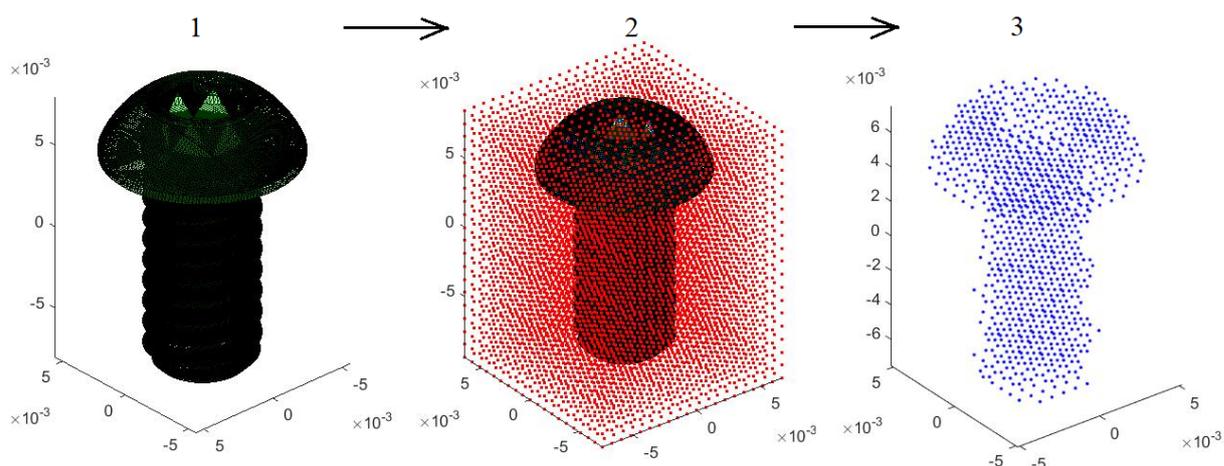


Figura 4.17: Metodo per l'acquisizione della geometria importata da un file CAD: 1) generazione della mesh triangolare 3D; 2) si applica lo *space grid* alla mesh; 3) si definisce la funzione caratteristica χ_S (in blu i nodi a cui è stato assegnato il valore 1).

definita da χ_S .

Sfruttando il solido appena descritto sono state quindi eseguite due simulazioni atte alla risoluzione del fenomeno di corrosione uniforme e localizzata. Sono stati impiegati i parametri visti nel caso della lega Mg-1Ag immersa in soluzione SBF. Le uniche caratteristiche modificate sono state la dimensioni del box \mathbb{T} del sistema che è stata ingrandita per permettere l'inserimento della vita nell'ambiente, e il numero di nodi $N_x \times N_y \times N_z$ definiti per mantenere $m = [4,4,4]$; è stato impostato un ambiente di $14 \times 14 \times 18$ mm. Nel caso della corrosione localizzata è stata ipotizzata un'incisione sferica con un raggio iniziale di 1 mm.

I risultati sono osservabili in Figura (4.18) e (4.19) rispettivamente per la dissoluzione uniforme e localizzata.

Attraverso queste analisi è stata dimostrata la capacità del codice numerico di gestire efficientemente anche forme e geometrie complesse. È stato inoltre mostrato il metodo impiegato per l'implementazione di un solido direttamente da file CAD.

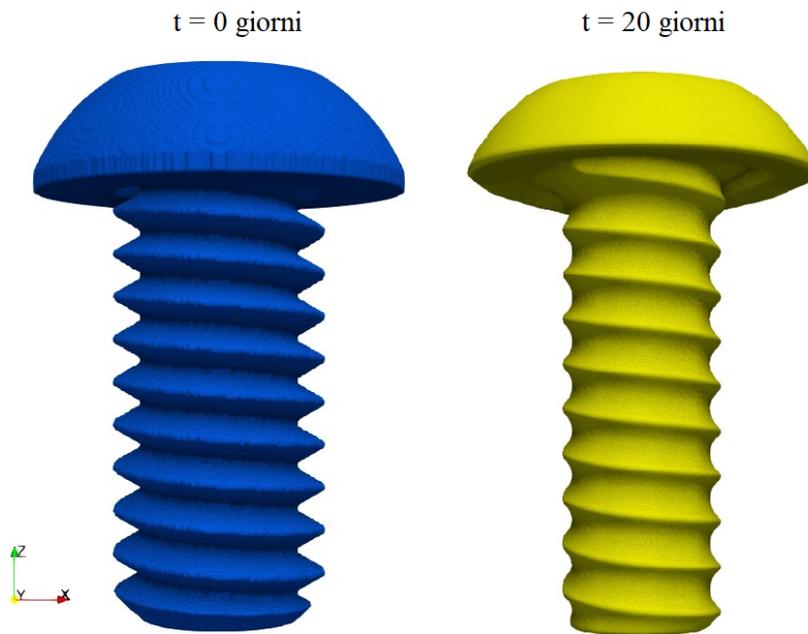


Figura 4.18: Corrosione uniforme. Rappresentazione 3D della vite: a sinistra $t=0$ giorni, istante iniziale di corrosione; a destra $t=20$ giorni, post corrosione.

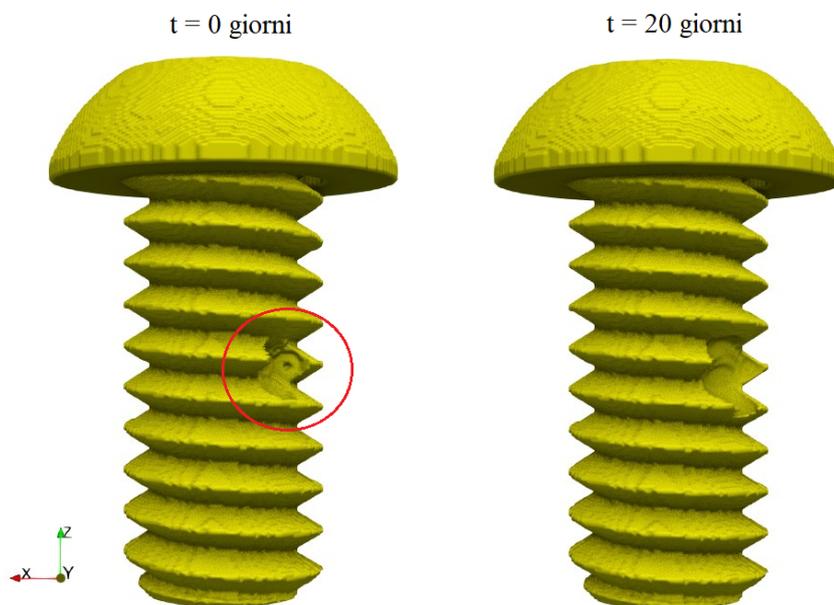


Figura 4.19: Corrosione localizzata. Rappresentazione 3D della vite: a sinistra $t=0$ giorni, istante iniziale di corrosione; a destra $t=20$ giorni, post corrosione. In rosso viene segnato il punto di incisione iniziale che ha portato alla corrosione

4.2.3 Analisi meccaniche

Fino a questo punto della trattazione è stato studiato ed analizzato il processo fisico-chimico della corrosione delle leghe di magnesio, concentrandosi principalmente sugli effetti morfologici che questo fenomeno genera su un materiale. In particolare, infatti, ci si è soffermati sul calcolo di *Corrosion Rate* e *Mass Rate* e sull'ottenimento degli andamenti di volume e massa del materiale solido nel tempo di simulazione. Come descritto nel capitolo 1, però, il problema della dissoluzione non risulta importante solamente sotto questi aspetti, difatti la perdita di materiale e la modifica della configurazione geometrica del pezzo in esame ne comporta anche una riduzione generale delle proprietà meccaniche del materiale. Inoltre si ricorda dal capitolo 2 che la teoria Peridynamics è stata introdotta proprio per la risoluzione di fenomeni non-locali come fratture e deformazioni di tipologia prevalentemente meccanica.

Proprio con lo scopo di osservare gli effetti della corrosione sulla fisica del materiale stesso si è voluto dedicare una sezione della tesi a queste considerazioni, in modo da validare anche sotto questo punto di vista il codice numerico e il modello utilizzato nella simulazione della corrosione. L'idea sta nell'utilizzo delle formule in sezione 2.2.4 per il calcolo degli indici di danno dovuti alla corrosione e di simulare successivamente una prova meccanica di trazione per osservare il comportamento del pezzo corroso.

Per farlo ci si è affidati ancora una volta al Prof. F. Bobaru, il quale ha sviluppato un codice numerico per la simulazione di analisi di tipologia meccanica, in particolare di deformazioni e fratture, come descritto nel suo articolo di studio in [72]. Il modello utilizzato e la formulazione impiegata risultano molto simili a quelle studiate per il caso corrosivo ma permettono in questo caso di risolvere il *Peridynamic Initial-Value Volume-Constrained Problem* (PD IVVC); le equazioni rappresentative del problema sono espresse di seguito:

$$\begin{cases} \rho \frac{\partial^2 u_i(\mathbf{x}, t)}{\partial t^2} = L_i(\mathbf{x}, t) & x \in \Omega_i, \quad t > 0 \\ u_i(\mathbf{x}, 0) = u_i^0; \quad v_i(\mathbf{x}, 0) = v_i^0 \quad (\text{I.C.}) & x \in \Omega_i \\ u_i(\mathbf{x}, t) = g_i(\mathbf{x}, t) \quad (\text{V.C.}) & x \in \Gamma_i, \quad t \geq 0 \end{cases} \quad (4.3)$$

dove $i = 1, 2, 3$ indica la direzione considerata, ρ la densità del materiale, u_i gli spostamenti, v_i le velocità, g_i definisce il dato *volume constraints* (V.C.) applicato su Γ_i , u_i^0 e v_i^0 sono le condizioni iniziali (I.C.). Inoltre $b_i(\mathbf{x}, t)$ indica la densità di forza esterna (*body force*), mentre $L_i(\mathbf{x}, t)$ la densità di forza interna ed è definita dall'equazione:

$$L_i(\mathbf{x}, t) = \int_{H_x} \mu(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}, t) f_i(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}, t) d\hat{\mathbf{x}} \quad (4.4)$$

in cui H_x è la famiglia di \mathbf{x} ; $f_i(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}, t)$ la *pairwise force density* come è stata osservata e descritta nel capitolo 2 e dipende dal modello costitutivo adottato (*bond-based* o *state based*); $\mu(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}, t)$

invece è una funzione che contiene l'informazione sul danno a livello del *bond*:

$$\mu(\mathbf{x}, \widehat{\mathbf{x}}, t) = \begin{cases} 1 & \text{il bond } \widehat{\mathbf{x}} \text{ è intatto, trasporta le forze, al tempo } t \\ 0 & \text{il bond } \widehat{\mathbf{x}} \text{ è rotto, non trasporta le forze, al tempo } t \end{cases} \quad (4.5)$$

Il modello numerico sfrutta anche in questo caso il *Fast Convolution Based Method*, già analizzato nel capitolo 3, per l'ottimizzazione delle equazioni. Per approfondire la teoria e il metodo numerico implementato si rilascia al riferimento [72].

Corrosione e prove meccaniche

Si è voluto accoppiare il modello corrosivo con quello della frattura dinamica. Il procedimento adottato per la risoluzione di queste prove è definito di seguito:

1. risoluzione delle prove di corrosione come osservato fino a questo momento della tesi;
2. calcolo degli indici di danno $d(\mathbf{x}, t)$ attraverso le equazioni CDD in 2.2.4;
3. trasferimento delle informazioni di danno dal modello corrosivo a quello di frattura;
4. impostazione dei parametri e risoluzione delle prove meccaniche;
5. analisi dei risultati.

Successivamente si vedranno nello specifico le varie parti del procedimento descritto.

Come per le analisi svolte nei paragrafi precedenti riguardanti le incisioni, si è scelto di simulare un provino cilindrico in lega Mg-1Ag immersa nella soluzione SBF e di ricoprire il pezzo con uno strato protettivo in modo da rendere possibile la dissoluzione localizzata. L'incisione scelta è rappresentata da una forma conica con raggio $r = 0.25$ mm e altezza $h = 0.5$ mm che definisce anche la profondità della rottura iniziale. Una volta eseguite le analisi sono state estratte le configurazioni solide ottenute a tre istanti temporali: 0 giorni di corrosione (configurazione iniziale), 5 giorni, 50 giorni. Le rappresentazioni 3D dei tre casi sono raffigurate in Figura (4.20) dove è possibile osservare anche l'incisione conica al tempo $t=0$ giorni. Si è passati quindi al calcolo dei coefficienti di danno $d(\mathbf{x}, t)$ dovuti al processo corrosivo per i casi in esame a $t=5$ giorni e $t=50$ giorni, attraverso la formula (2.55) qui riportata per il modello tri-dimensionale:

$$d(\mathbf{x}, t) = \frac{C_{solid} - C(\mathbf{x}, t)}{C_{solid} - C_{sat}}$$

Si ricorda che questo indice può assumere per ogni nodo un valore che varia tra 0 e 1, dove 0 indica l'assenza di danno ($C(\mathbf{x}, t) = C_{solid}$), mentre 1 il danno completo ($C(\mathbf{x}, t) = C_{sat}$) che indica anche il cambiamento di fase e la dissoluzione completa del punto in esame. Si precisa

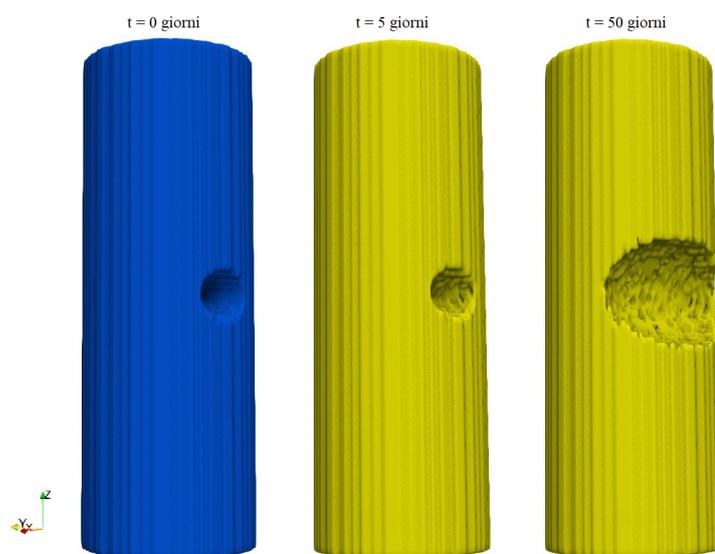


Figura 4.20: Modelli 3D ricavati dalla simulazione della corrosione localizzata per gli istanti temporali: t=0 giorni, t=5 giorni, t=50 giorni di corrosione. Il colore blu della prima ricostruzione indica la configurazione iniziale.

che nel caso della condizione iniziale gli indici di danno del provino sono tutti nulli, in quanto non sono ancora presenti variazioni della concentrazione nel materiale solido. Si riportano in Figura (4.21) i risultati ottenuti. Si osservi che l'immagine mostra solamente i coefficienti di *damage* della superficie più esterna del provino. I dati relativi al danno sono stati quindi trasferiti al programma peridinamico meccanico di simulazione della frattura.

Tabella 4.11: Dati di input per la simulazione della frattura

formulazione PD	bond-based
densità ρ	1738 kg/m ³
energia di rottura G_0	3.8 J/m ²
modulo di Young E	45 × 10 ⁹ Pa
rapporto di Poisson ν	0.35
tempo di simulazione t_{max}	10 × 10 ⁻⁶ s
time step Δt	1 × 10 ⁻⁸ s
condizioni iniziali (t=0 s)	$u_{x,y,z} = 0; v_{x,y,z} = 0$
condizioni al contorno	2 sollecitazioni di trazione in direzione z+ e z-

A questo punto è stato necessario impostare tutti i parametri necessari al codice numerico. Per semplicità vengono riportati in Tabella (4.11).

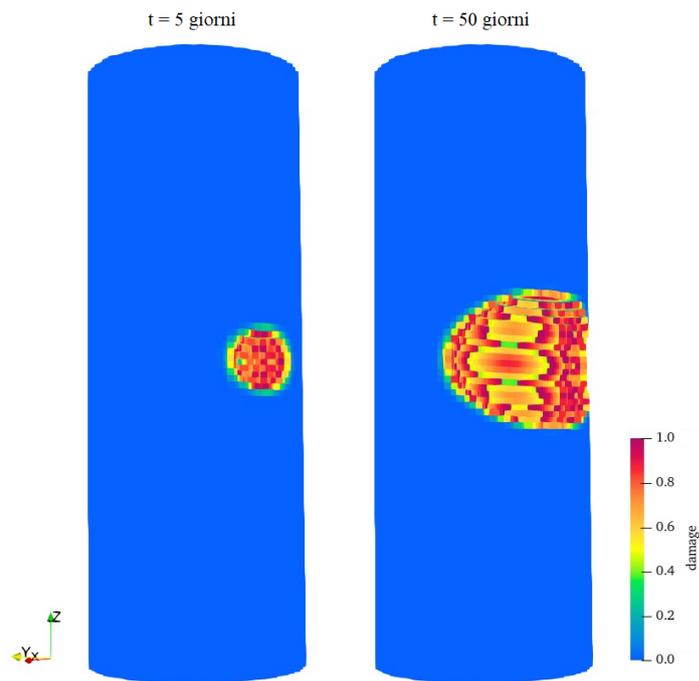


Figura 4.21: Raffigurazione degli indici di danno (*damage*) $d(\mathbf{x}, t)$ dovuti al fenomeno corrosivo per i casi $t=5$ giorni e $t=50$ giorni di dissoluzione.

Per le condizioni al contorno verranno osservati due casi distinti: una prova con l'applicazione di una sollecitazione costante e una con sollecitazione crescente linearmente nel tempo.

I parametri peridinamici (orizzonte δ , *space grid*, numero di nodi,...) sono invece rimasti invariati rispetto la simulazione corrosiva, questo per permettere di utilizzare correttamente i $d(\mathbf{x}, t)$ calcolati in precedenza.

Per maggiori informazioni riguardanti le variabili e la loro scelta si veda [72].

Successivamente verranno quindi osservate le prove eseguite a seconda delle sollecitazioni impostate.

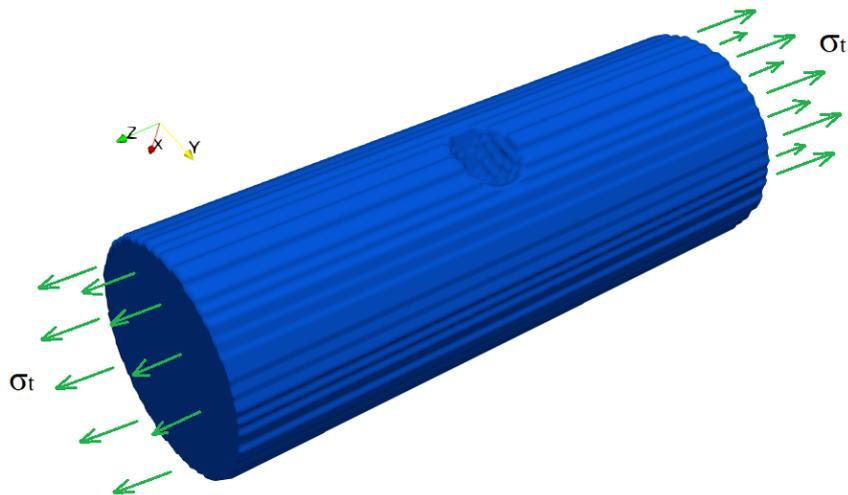


Figura 4.22: Configurazione della prova di trazione sul provino pre-corrosione. Si evidenziano le sollecitazioni σ_t .

Sollecitazione costante

La prima serie di simulazioni viene eseguita applicando sulle superfici superiori e inferiori del provino ($z+$, $z-$) due sollecitazioni σ_t di uguale intensità, ma segno opposto. Il modello assume quindi l'impostazione di una classica prova di trazione come osservabile in Figura (4.22).

Si decide di procedere tramite un approccio *trial-and-error* impostando per ogni caso in esame una serie di simulazioni applicando una pressione σ_t sempre maggiore, fino al raggiungimento della completa rottura del provino nel tempo di simulazione $t_{max} = 10 \times 10^{-6}$ s.

Si elencano quindi le tensioni minime che hanno permesso la rottura dei provini nei diversi istanti di corrosione:

- 0 giorni: $\sigma_t = 9.8$ MPa;
- 5 giorni: $\sigma_t = 9.4$ MPa;
- 50 giorni: $\sigma_t = 8$ MPa;

Si riportano inoltre in Figura (4.23), (4.24), (4.25) i risultati ottenuti in cui si evidenziano le fratture e la loro forma in diversi istanti del tempo di simulazione per i rispettivi periodi di corrosione. Si nota immediatamente come l'aumento dei giorni di corrosione e quindi la crescita della zona di danno, indeboliscano il provino. La tensione necessaria per spezzare completamente il metallo si riduce del 4.08% dopo 5 giorni di corrosione della lega Mg-1Ag in soluzione SBF e del 18.37% dopo 50 giorni di dissoluzione.

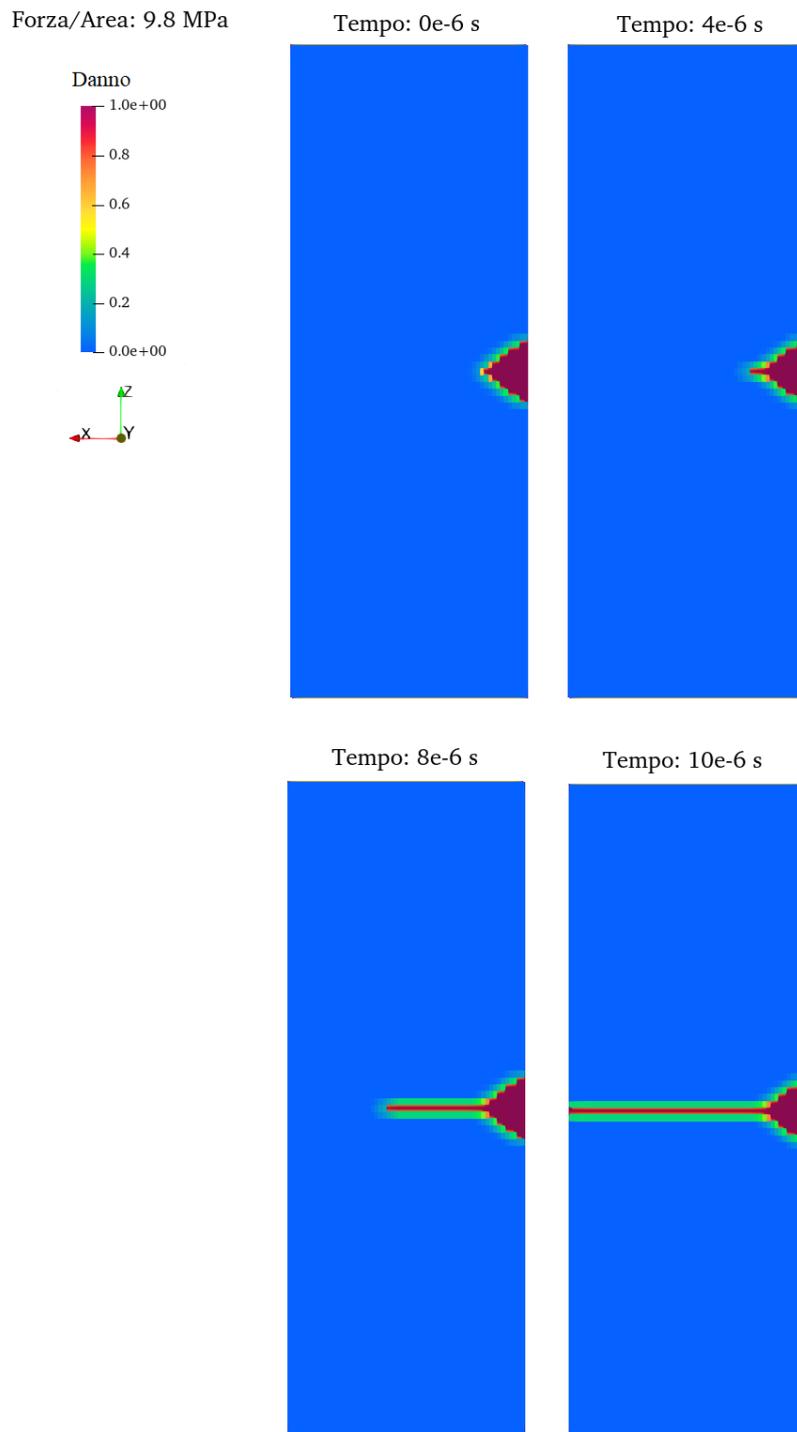


Figura 4.23: Caso $t=0$ giorni di corrosione. Rappresentazione 2D dell'andamento della frattura nel tempo.

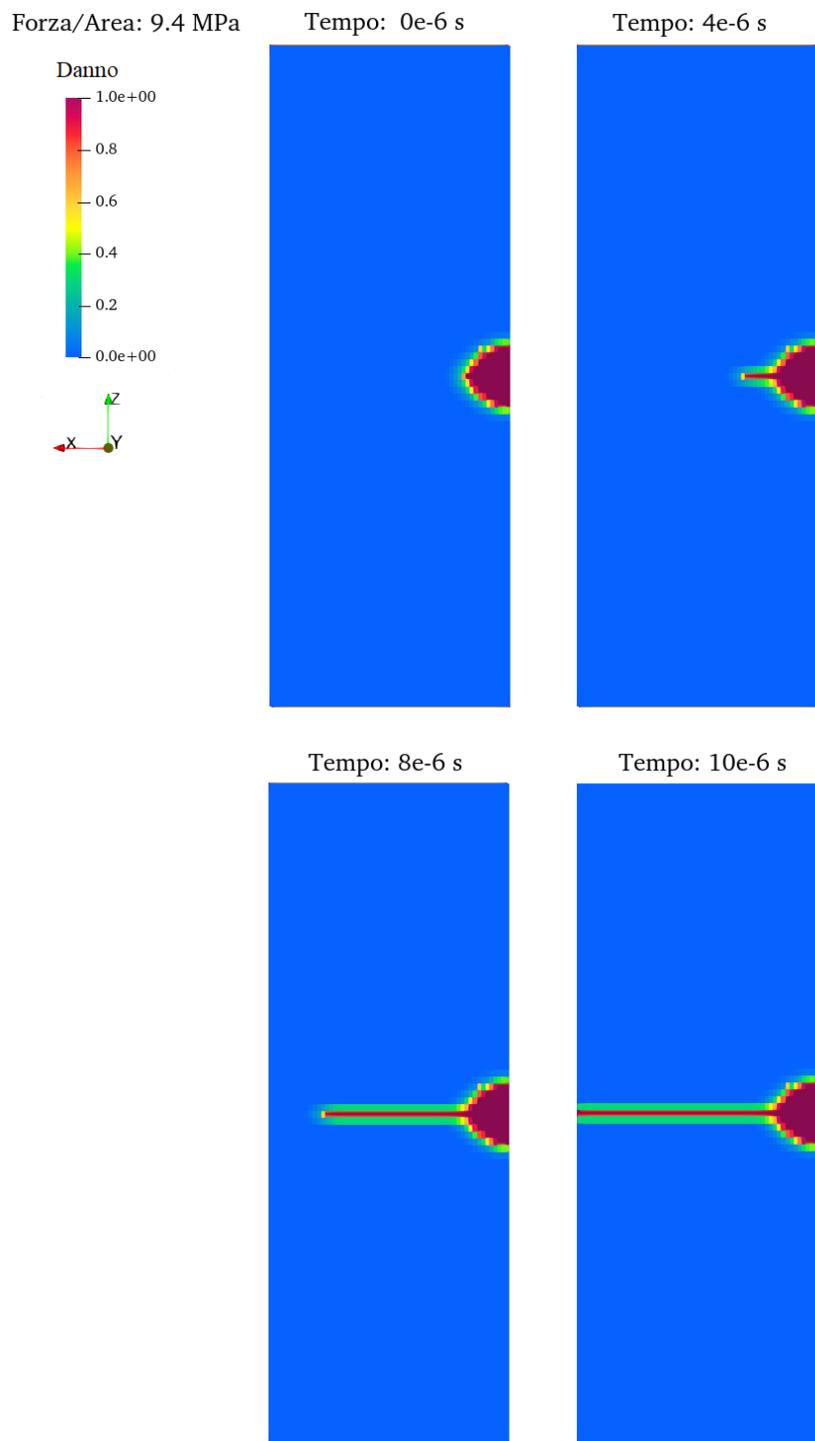


Figura 4.24: Caso $t=5$ giorni di corrosione. Rappresentazione 2D dell'andamento della frattura nel tempo.

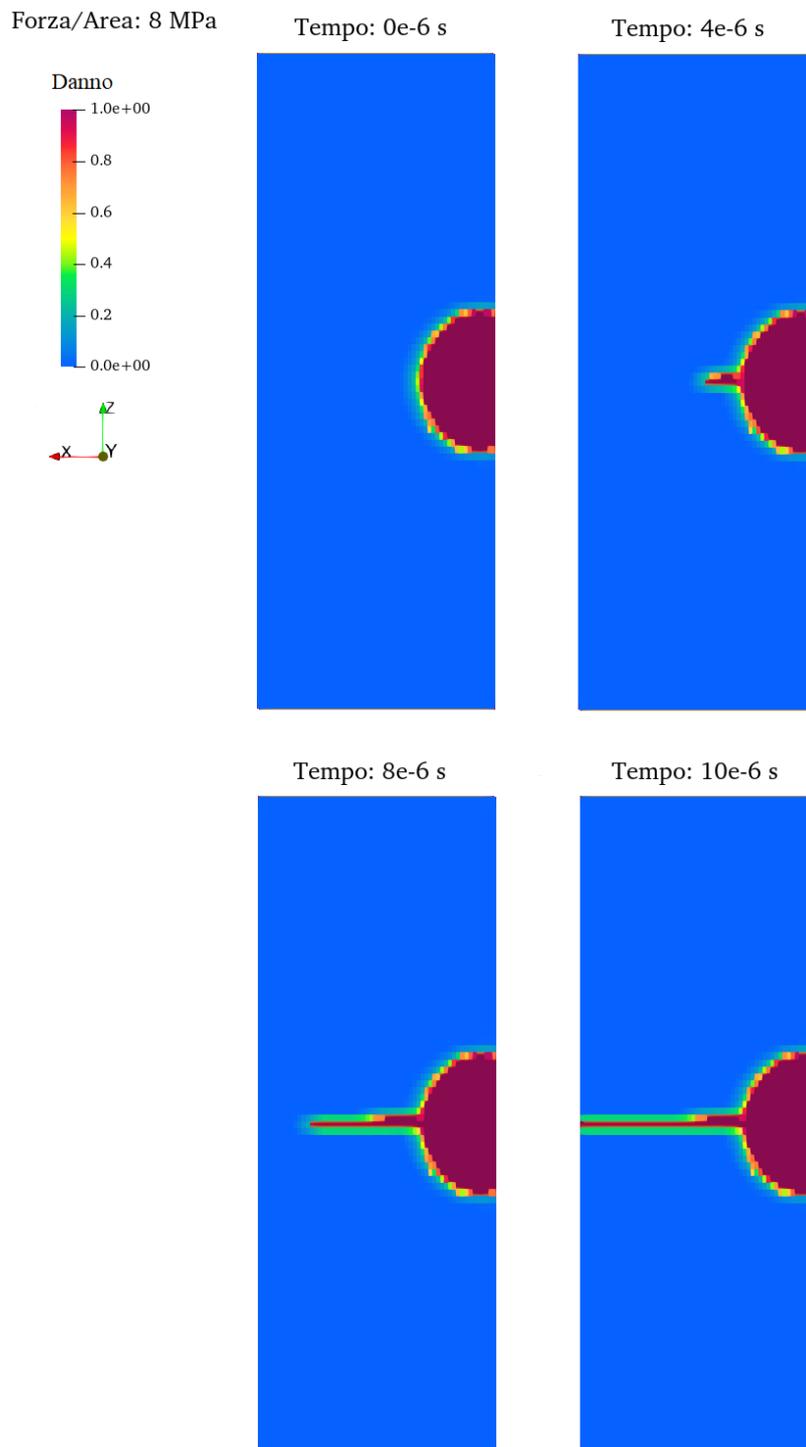


Figura 4.25: Caso $t=50$ giorni di corrosione. Rappresentazione 2D dell'andamento della frattura nel tempo.

Sollecitazione crescente linearmente nel tempo

Utilizzando la stessa configurazione riportata in Figura (4.22) si è deciso di applicare una tensione σ_t non più costante ma descritta dalla seguente equazione:

$$\sigma_t = 30 \times 10^{11}t, \quad (4.6)$$

cosicché risulta per $t = 0 \text{ s} \rightarrow \sigma_t = 0 \text{ MPa}$ e per $t = 10 \times 10^{-6} \text{ s} \rightarrow \sigma_t = 30 \text{ MPa}$.

In questo caso è possibile confrontare i risultati direttamente tra i tre casi d'esame, analizzando la forma della frattura in diversi *time step* della simulazione meccanica. Proprio i frame dei risultati vengono riportati in Figura (4.26) e (4.27).

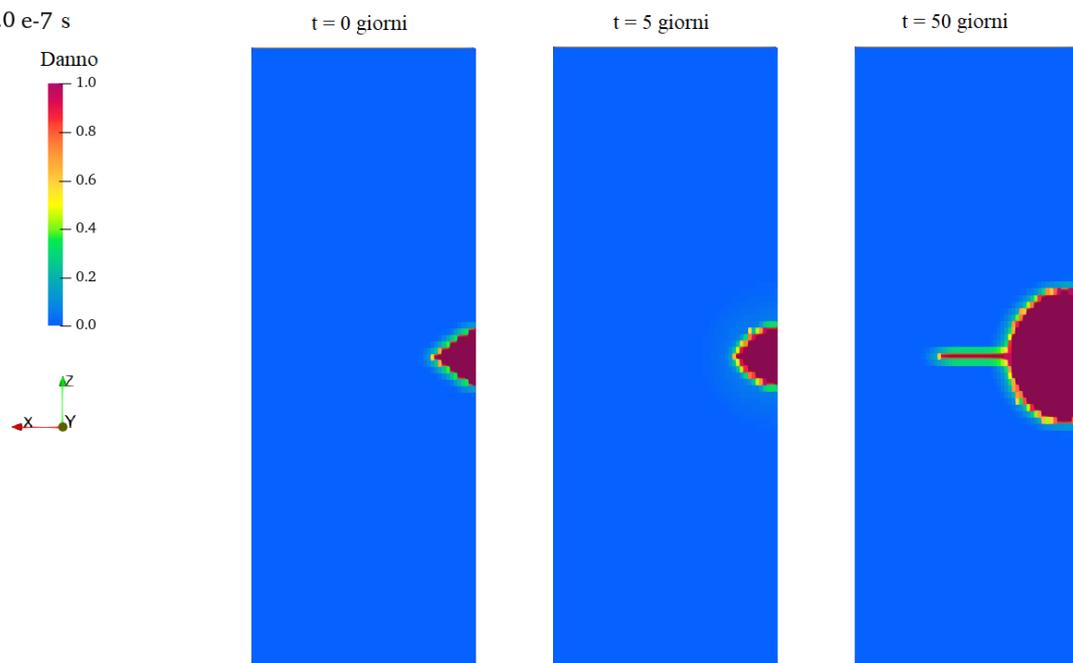
Si nota subito che il pezzo più corroso impiega un tempo minore per iniziare la propagazione della cricca (Time: $60 \times 10^{-7} \text{ s}$), nel frame successivo (Time: $70 \times 10^{-7} \text{ s}$) anche per il caso intermedio inizia a formarsi la frattura, mentre solo al Time: $80 \times 10^{-7} \text{ s}$ il provino in configurazione iniziale inizia a rompersi. Queste osservazioni vengono sostenute anche dalla Figura (4.28a) dove viene riportato l'andamento dell'area resistente percentuale nel tempo per i tre casi d'esame; il grafico in (4.28b) mostra invece la curva tensione-tempo in cui sono stati evidenziati i punti di rottura completa (annullamento dell'area resistente) dei provini e che si riportano di seguito:

- t=0 giorni: completa rottura a Time: $89.9 \times 10^{-7} \text{ s} \rightarrow \sigma_t \sim 26.9 \text{ MPa}$;
- t=5 giorni: completa rottura a Time: $86.8 \times 10^{-7} \text{ s} \rightarrow \sigma_t \sim 25.8 \text{ MPa}$;
- t=50 giorni: completa rottura a Time: $67.6 \times 10^{-7} \text{ s} \rightarrow \sigma_t \sim 20.3 \text{ MPa}$;

Questi risultati, uniti a quelli ottenuti con le simulazioni a forza costante, hanno dimostrato l'ipotesi iniziale. Il fenomeno corrosivo non interviene solo a livello morfologico e sulla quantità di massa/volume del pezzo, ma comporta una riduzione delle caratteristiche meccaniche del metallo.

Anche in questa sezione è stata dimostrata la validità del codice peridinamico corrosivo. Si ritengono le simulazioni effettuate e le analisi sui risultati soddisfacenti per comprendere a livello sia quantitativo, quanto qualitativo il fenomeno della corrosione delle leghe di magnesio.

Time: 60.0 e-7 s



Time: 70.0 e-7 s

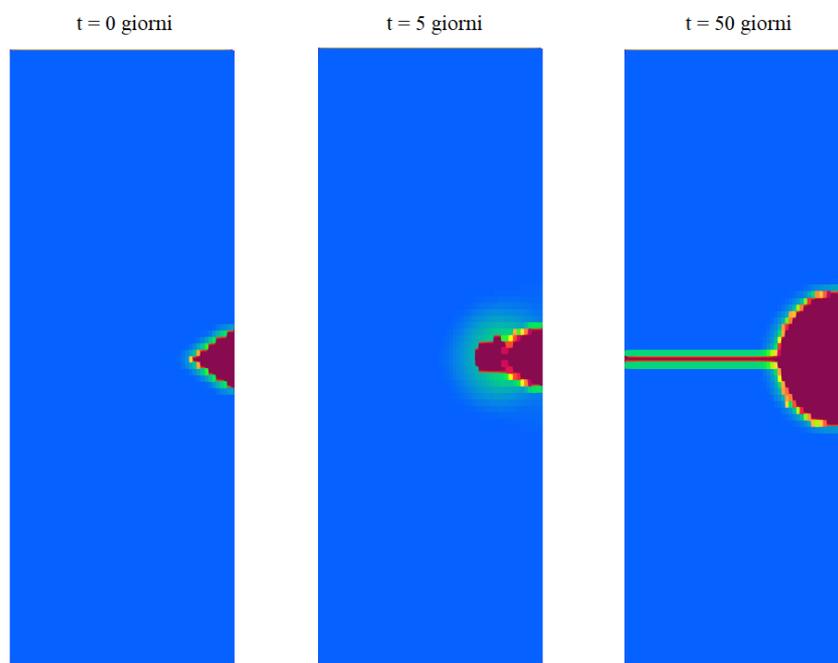
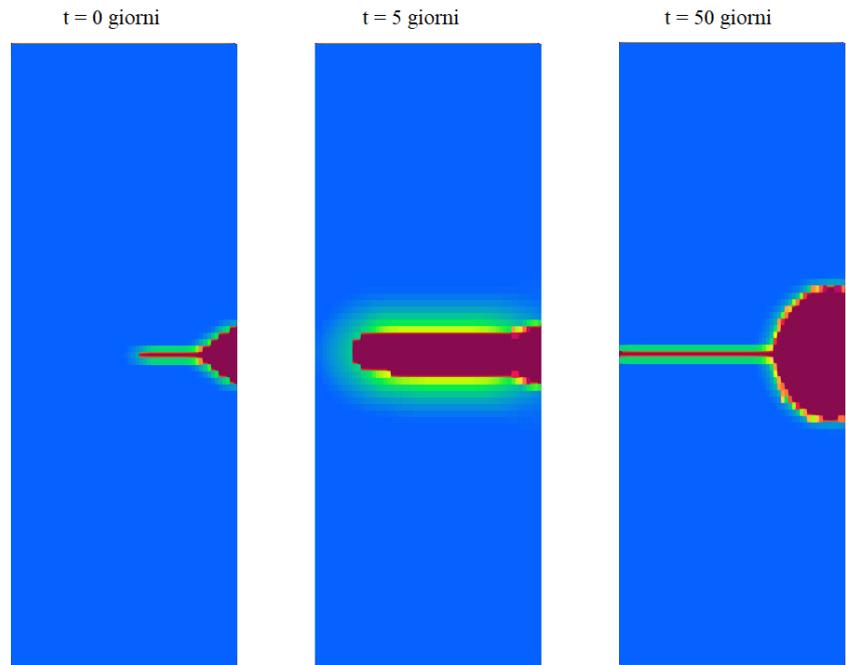
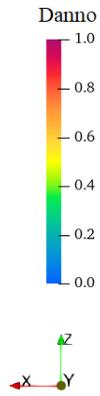


Figura 4.26: Caso t=50 giorni di corrosione. Rappresentazione 2D dell'andamento della frattura nel tempo.

Time: 80.0 e-7 s



Time: 90.0e-7 s

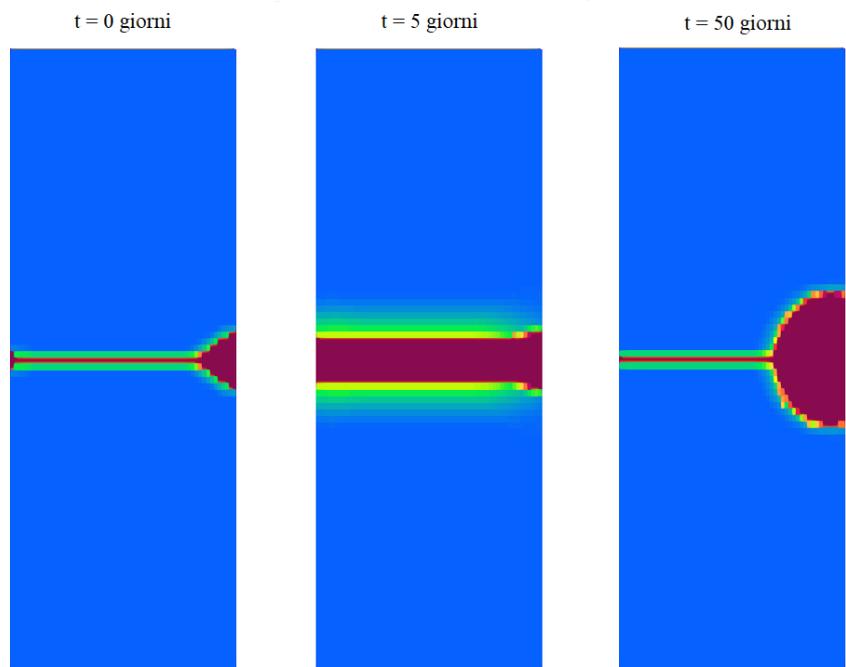


Figura 4.27: Caso t=50 giorni di corrosione. Rappresentazione 2D dell'andamento della frattura nel tempo.

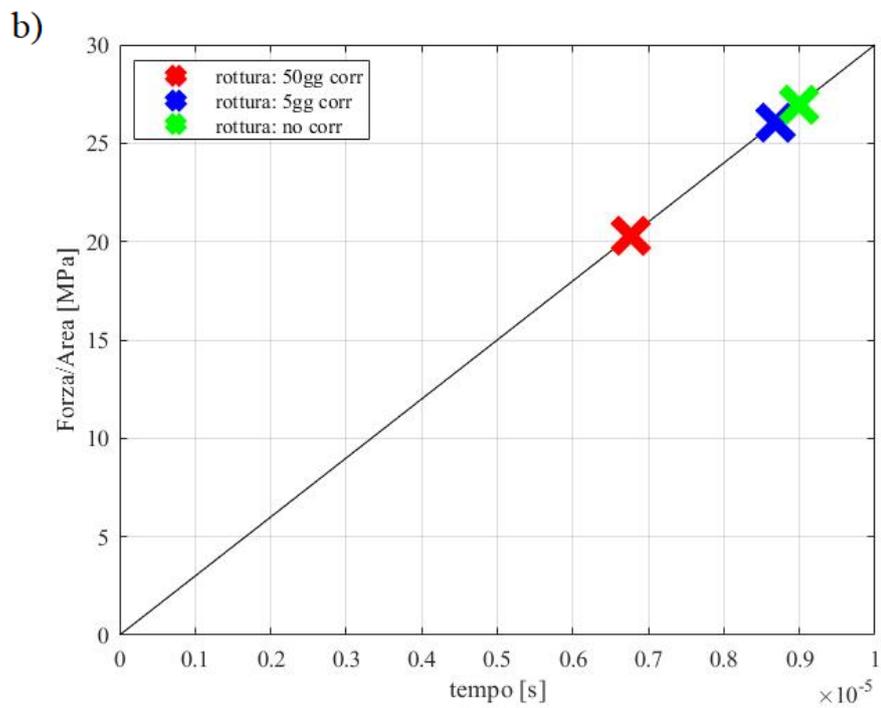
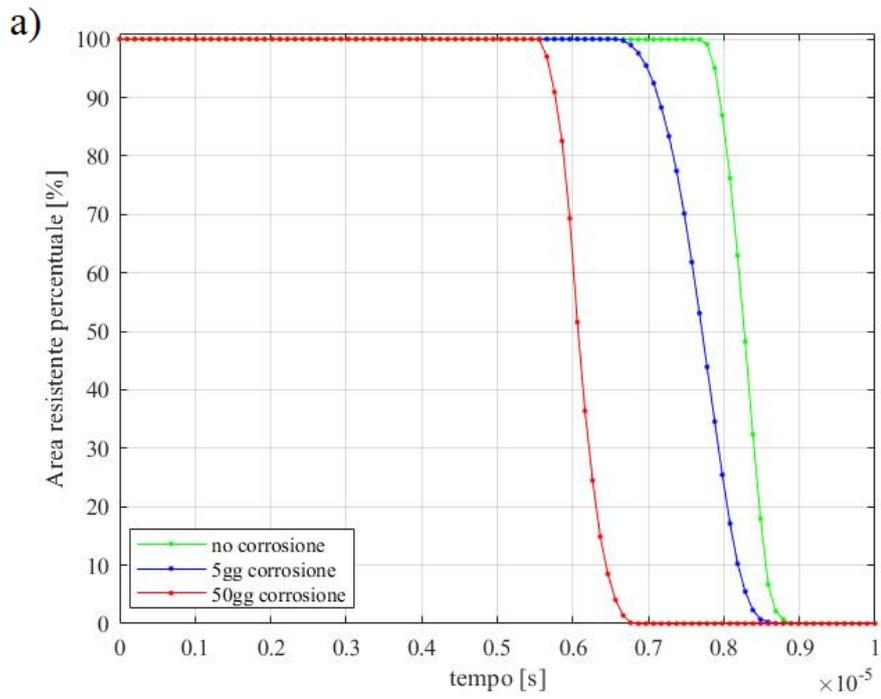


Figura 4.28: Grafici dei risultati: a) area resistente percentuale nel tempo; b) tensione (Forza/Area) nel tempo.

Conclusioni

La seguente tesi si è posta l'obiettivo di esaminare il processo di corrosione del magnesio e delle sue leghe e di simularne l'effetto sfruttando la teoria Peridynamics.

Nel primo capitolo è stato approfondito a lungo questo fenomeno elettrochimico attraverso un'accurata ricerca bibliografica che ha permesso di comprendere quali siano le reazioni ed i fattori che causano l'insorgenza e la propagazione di questo processo di danneggiamento. Si è passati poi allo studio del magnesio come materiale metallico utilizzato in diversi settori ingegneristici. Le preziose caratteristiche meccaniche e fisiche, come la sua leggerezza in relazione alle buone proprietà meccaniche, lo rendono uno degli elementi più interessanti per svariati campi di applicazione, da quello spaziale fino al bio-medicale. Allo stesso tempo, l'alta reattività del Mg, che comporta una forte predisposizione alla corrosione in ambienti contenenti ossigeno, ne hanno limitato l'utilizzo. La continua innovazione ha contribuito alla ricerca di soluzioni sempre più efficienti per ovviare e migliorare questo problema. Tra i quali sono stati approfonditi la formazione di leghe di questo metallo e una serie di trattamenti termici atti all'aumento in primo luogo della resistenza alla corrosione del magnesio.

Nel corso del secondo capitolo è stata introdotta la teoria Peridynamics che permette la risoluzione di sistemi con discontinuità; successivamente è stato presentato un modello diffusivo in grado di risolvere efficacemente il problema della corrosione. In questa sezione sono state studiate in dettaglio le equazioni peridinamiche e si ha avuto un primo approccio con i parametri che le controllano.

Nel terzo capitolo è stata descritta l'implementazione numerica proposta dal gruppo di ricerca del Prof. F. Bobaru per lo sviluppo del codice peridinamico utilizzato in seguito per la simulazione del fenomeno di corrosione. I metodi studiati con attenzione sono stati il FCBM e il FFT che permettono di ridurre la complessità numerica dei metodi classici, passando da un costo computazionale di $O(N^2)$ a $O(N \log N)$. Sono state inoltre descritte le implementazioni aggiunte al software per l'ottenimento di risultati d'interesse per la tesi, come le formulazioni per il calcolo della massa e del volume del materiale in esame.

Nella seconda parte del terzo capitolo sono stati analizzati con attenzione tutti i parametri peridinamici. Attraverso una serie di simulazioni di test sono stati studiati i comportamenti del codice

al variare delle seguenti grandezze: tempo di simulazione, *time step*, ambiente, fattore m , orizzonte δ , diffusività, densità di corrente, concentrazione solida e di saturazione. L'indagine sugli effetti di queste variabili ha permesso una loro opportuna scelta per una corretta impostazione delle simulazioni del fenomeno di corrosione delle leghe di magnesio.

Nel quarto capitolo si è quindi passati alla realizzazione delle analisi del fenomeno corrosivo delle leghe di Mg. I risultati ottenuti vengono elencati di seguito:

- sono state riprodotte in modo soddisfacente le sperimentazioni *in vivo* analizzate negli articoli di riferimento per i provini in lega Mg-1Ca e Mg-3Ge, confrontando i relativi valori di *Corrosion rate* e *Mass Rate*;
- per il materiale Mg-3Ge è stato possibile confrontare anche visivamente i risultati delle simulazioni rispetto le ricostruzioni 3D degli impianti utilizzati sugli esseri viventi;
- le simulazioni sulle leghe binarie Mg-1X immerse nelle soluzioni SBF e di Hanks sono state riprodotte con successo; le analisi computazionali hanno mostrato dei valori di CR molto prossimi a quelli delle sperimentazioni *in vitro*, con un errore massimo del 4.37%.

Infine nell'ultima parte della trattazione sono state condotte alcune analisi aggiuntive per le quali è stato necessario modificare in modo appropriato il codice peridinamico:

- simulazione di un provino dotato di un layer protettivo;
- simulazione di un fenomeno di corrosione localizzata;
- implementazione delle geometrie da modelli CAD;
- simulazioni corrosive accoppiate alle rispettive analisi meccaniche.

Tenendo conto delle opportune approssimazioni ipotizzate, tali simulazioni hanno raggiunto degli esiti qualitativamente ragionevoli e soddisfacenti.

Visto quanto approfondito e riscontrato dai risultati ottenuti si è dimostrata la possibilità di utilizzo della teoria Peridynamics per la risoluzione e la simulazione del fenomeno corrosivo dei metalli, ed in particolare per le leghe di magnesio.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare sentitamente il Prof. Mirco Zaccariotto per avermi accompagnato con professionalità e dedizione durante tutto il progetto di tesi e per avermi inoltre introdotto con entusiasmo e passione alla teoria Peridynamics, un argomento innovativo e con sempre più rilevanza nel mondo scientifico. Allo stesso modo ringrazio il Prof. Ugo Galvanetto per gli insegnamenti profusi durante questi cinque anni di università.

Un grande grazie lo devo ai miei genitori, Lucio e Caterina, per avermi sostenuto durante tutto il percorso di studi ed anche alle mie sorelle Arianna e Aurora per la pazienza avuta nei miei confronti.

Infine ringrazio gli amici, che non hanno mai dubitato delle mie potenzialità e tutti coloro che mi hanno accompagnato in questa parte della mia vita.

Bibliografia

- [1] *ISO 8044 Corrosion of metals and alloys - Vocabulary*, International Organization for Standardization, 5° edizione, 2020.
- [2] P. R. Roberge e P Eng, «Corrosion engineering,» *Principles and Practice*, vol. 1, 2005.
- [3] N. Kosinska. «World Corrosion Awareness Day 2023 - Understanding Corrosion and its Prevention.» (2023), indirizzo: <https://www.hexigone.com/>.
- [4] T. Wu e K. Zhang, «Corrosion and protection of magnesium alloys: recent advances and future perspectives,» *Coatings*, vol. 13, n. 9, p. 1533, 2023.
- [5] A. Cipollina, A. Misseri, G. D. Staiti, A. Galia, G. Micale e O. Scialdone, «Integrated production of fresh water, sea salt and magnesium from sea water,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 49, n. 1-3, pp. 390–403, 2012.
- [6] «Primary Magnesium Production Worldwide,» Statista Research Department. (2023), indirizzo: <https://www.statista.com/>.
- [7] A. S. Handbook, «Magnesium and magnesium alloys,» *ASM international*, pp. 106–118, 1999.
- [8] J. Tan e S. Ramakrishna, «Applications of magnesium and its alloys: A review,» *Applied Sciences*, vol. 11, n. 15, p. 6861, 2021.
- [9] Y. Chen, Z. Xu, C. Smith e J. Sankar, «Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants,» *Acta biomaterialia*, vol. 10, n. 11, pp. 4561–4573, 2014.
- [10] M Esmaily, J. Svensson, S Fajardo et al., «Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion,» *Progress in Materials Science*, vol. 89, pp. 92–193, 2017.
- [11] G. V. Raynor, «The physical metallurgy of magnesium and its alloys,» (*No Title*), 1959.
- [12] B. Zhang, Y. Hou, X. Wang, Y. Wang e L. Geng, «Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg–Zn–Ca biomedical alloys with different compositions,» *Materials Science and Engineering: C*, vol. 31, n. 8, pp. 1667–1673, 2011.

- [13] M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai e G. Dias, «Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review,» *Biomaterials*, vol. 27, n. 9, pp. 1728–1734, 2006.
- [14] C. Moosbrugger, *Engineering properties of magnesium alloys*. ASM International, 2017.
- [15] S. Gialanella e A. Malandrucolo, *Aerospace alloys*. Springer, 2020.
- [16] T Kurzynowski, A Pawlak e I Smolina, «The potential of SLM technology for processing magnesium alloys in aerospace industry,» *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, vol. 20, n. 1, p. 23, 2020.
- [17] N. Jeal, «High-performance magnesium,» *Advanced materials & processes*, vol. 163, n. 9, pp. 65–68, 2005.
- [18] F. Czerwinski, *Magnesium injection molding*. Springer, 2008.
- [19] B. Powell, P. Krajewski e A. Luo, «Magnesium alloys for lightweight powertrains and automotive structures,» in *Materials, design and manufacturing for lightweight vehicles*, Elsevier, 2021, pp. 125–186.
- [20] Z. Li, X. Gu, S. Lou e Y. Zheng, «The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone,» *Biomaterials*, vol. 29, n. 10, pp. 1329–1344, 2008.
- [21] F Witte, N Hort, F Feyerabend e C Vogt, «Magnesium (Mg) corrosion: a challenging concept for degradable implants,» in *Corrosion of magnesium alloys*, Elsevier, 2011, pp. 403–425.
- [22] J. Reifenrath, N. Angrisani, N. Erdmann et al., «Degrading magnesium screws ZEK100: biomechanical testing, degradation analysis and soft-tissue biocompatibility in a rabbit model,» *Biomedical Materials*, vol. 8, n. 4, p. 045 012, 2013.
- [23] L Wolters, N Angrisani, J Seitz, P Helmecke, A Weizbauer e J Reifenrath, «Applicability of degradable magnesium LAE442 alloy plate-screw-systems in a rabbit model,» *Biomedical Engineering/Biomedizinische Technik*, vol. 58, n. SI-1-Track-C, p. 000 010 151 520 134 059, 2013.
- [24] N. Erdmann, N. Angrisani, J. Reifenrath et al., «Biomechanical testing and degradation analysis of MgCa0. 8 alloy screws: a comparative in vivo study in rabbits,» *Acta Biomaterialia*, vol. 7, n. 3, pp. 1421–1428, 2011.
- [25] H. Windhagen, K. Radtke, A. Weizbauer et al., «Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study,» *Biomedical engineering online*, vol. 12, pp. 1–10, 2013.

- [26] S. Hao e M. Li, «Producing nano-grained and Al-enriched surface microstructure on AZ91 magnesium alloy by high current pulsed electron beam treatment,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 375, pp. 1–4, 2016.
- [27] D Seifzadeh e L Farhoudi, «Electroless Co–P plating on magnesium alloy and its anti-corrosion properties,» *Surface Engineering*, vol. 32, n. 5, pp. 348–355, 2016.
- [28] L. Xu, N. Liu, L. Cao e Y. Wan, «Influences of electrolytes on tribocorrosion performance of MAO coating on AZ31B magnesium alloy in simulated body fluid,» *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 18, n. 5, pp. 1657–1669, 2021.
- [29] P. Zhang e Y. Zuo, «Relationship between porosity, pore parameters and properties of microarc oxidation film on AZ91D magnesium alloy,» *Results in Physics*, vol. 12, pp. 2044–2054, 2019.
- [30] B. Han, Y. Yang, Z. Huang, L. You, H. Huang e K. Wang, «A composite anodic coating containing graphene on AZ31 magnesium alloy,» *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 12, n. 10, pp. 9829–9843, 2017.
- [31] Y. Wang, Z. Gu, J. Liu et al., «An organic/inorganic composite multi-layer coating to improve the corrosion resistance of AZ31B Mg alloy,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 360, pp. 276–284, 2019.
- [32] J. Li, H. Bai e Z. Feng, «Advances in the modification of Silane-Based Sol-Gel coating to improve the corrosion resistance of magnesium alloys,» *Molecules*, vol. 28, n. 6, p. 2563, 2023.
- [33] Z. Gao, D. Yang, C. Sun, L. Du, X. Zhang e Z. An, «The corrosion resistance of Al film on AZ31 magnesium alloys by magnetron sputtering,» *Metals*, vol. 11, n. 10, p. 1522, 2021.
- [34] J. I. Kim, H. N. Nguyen, B. S. You e Y. M. Kim, «Effect of Y addition on removal of Fe impurity from magnesium alloys,» *Scripta Materialia*, vol. 162, pp. 355–360, 2019.
- [35] G. Wang, Z. Zhao, S. Zhang e L. Zheng, «Effects of Al, Zn, and rare earth elements on flammability of magnesium alloys subjected to sonic burner-generated flame by Federal Aviation Administration standards,» *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, vol. 235, n. 14, pp. 1991–2002, 2021.
- [36] E. Willbold, X. Gu, D. Albert et al., «Effect of the addition of low rare earth elements (lanthanum, neodymium, cerium) on the biodegradation and biocompatibility of magnesium,» *Acta biomaterialia*, vol. 11, pp. 554–562, 2015.

- [37] S. A. Silling, «Reformulation of elasticity theory for discontinuities and long-range forces,» *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 48, n. 1, pp. 175–209, 2000.
- [38] F. Bobaru, J. T. Foster, P. H. Geubelle e S. A. Silling, *Handbook of peridynamic modeling*. CRC press, 2016.
- [39] S. Silling. «What is Peridynamics.» (2023), indirizzo: <https://www.peridynamics.org/>.
- [40] S. A. Silling e E. Askari, «A meshfree method based on the peridynamic model of solid mechanics,» *Computers & structures*, vol. 83, n. 17-18, pp. 1526–1535, 2005.
- [41] S. A. Silling, M Epton, O. Weckner, J. Xu e E. Askari, «Peridynamic states and constitutive modeling,» *Journal of elasticity*, vol. 88, pp. 151–184, 2007.
- [42] S. Oterkus, E. Madenci e A. Agwai, «Peridynamic thermal diffusion,» *Journal of Computational Physics*, vol. 265, pp. 71–96, 2014.
- [43] S. Jafarzadeh, Z. Chen, S. Li e F. Bobaru, «A peridynamic mechano-chemical damage model for stress-assisted corrosion,» *Electrochimica Acta*, vol. 323, p. 134 795, 2019.
- [44] Z. Chen e F. Bobaru, «Peridynamic modeling of pitting corrosion damage,» *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 78, pp. 352–381, 2015.
- [45] S. Jafarzadeh, Z. Chen, J. Zhao e F. Bobaru, «Pitting, lacy covers, and pit merger in stainless steel: 3D peridynamic models,» *Corrosion Science*, vol. 150, pp. 17–31, 2019.
- [46] S. Jafarzadeh, J. Zhao, M. Shakouri e F. Bobaru, «A peridynamic model for crevice corrosion damage,» *Electrochimica Acta*, vol. 401, p. 139 512, 2022.
- [47] J. Zhao, S. Jafarzadeh, M. Rahmani, Z. Chen, Y.-R. Kim e F. Bobaru, «A peridynamic model for galvanic corrosion and fracture,» *Electrochimica Acta*, vol. 391, p. 138 968, 2021.
- [48] S. Jafarzadeh, Z. Chen e F. Bobaru, «Peridynamic modeling of intergranular corrosion damage,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, n. 7, p. C362, 2018.
- [49] F. Bobaru e M. Duangpanya, «The peridynamic formulation for transient heat conduction,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 53, n. 19-20, pp. 4047–4059, 2010.
- [50] F. Bobaru e M. Duangpanya, «A peridynamic formulation for transient heat conduction in bodies with evolving discontinuities,» *Journal of Computational Physics*, vol. 231, n. 7, pp. 2764–2785, 2012.
- [51] S. F. Henke e S. Shanbhag, «Mesh sensitivity in peridynamic simulations,» *Computer Physics Communications*, vol. 185, n. 1, pp. 181–193, 2014.

- [52] L. Wang, S. Jafarzadeh, F. Mousavi e F. Bobaru, «Perifast/corrosion: a 3d pseudospectral peridynamic matlab code for corrosion,» *Journal of Peridynamics and Nonlocal Modeling*, pp. 1–25, 2023.
- [53] J. Zhao, S. Jafarzadeh, Z. Chen e F. Bobaru, «An algorithm for imposing local boundary conditions in peridynamic models on arbitrary domains,» 2020.
- [54] S. J. Longzhen Wang Florin Bobaru, «A Fast Convolution-Based Method for Peridynamic Modelling of Pitting Corrosion,» *ASME 2021 International Mechanical Engineering Congress and Exposition (IMECE2021)*, 2021.
- [55] P. Seleson e D. J. Littlewood, «Convergence studies in meshfree peridynamic simulations,» *Computers & Mathematics with Applications*, vol. 71, n. 11, pp. 2432–2448, 2016.
- [56] S. Jafarzadeh, A. Larios e F. Bobaru, «Efficient solutions for nonlocal diffusion problems via boundary-adapted spectral methods,» *Journal of Peridynamics and Nonlocal Modeling*, vol. 2, pp. 85–110, 2020.
- [57] S. Jafarzadeh, F. Mousavi, A. Larios e F. Bobaru, «A general and fast convolution-based method for peridynamics: applications to elasticity and brittle fracture,» *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 392, p. 114 666, 2022.
- [58] S. Jafarzadeh, L. Wang, A. Larios e F. Bobaru, «A fast convolution-based method for peridynamic transient diffusion in arbitrary domains,» *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 375, p. 113 633, 2021.
- [59] L. Lopez e S. F. Pellegrino, «A spectral method with volume penalization for a nonlinear peridynamic model,» *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 122, n. 3, pp. 707–725, 2021.
- [60] E. W. Weisstein. «Convolution Theorem. From MathWorld—A Wolfram Web Resource.» (2024), indirizzo: <https://mathworld.wolfram.com/ConvolutionTheorem.html>.
- [61] E. W. Weisstein. «"Discrete Fourier Transform." From MathWorld—A Wolfram Web Resource.» (2024), indirizzo: <https://mathworld.wolfram.com/DiscreteFourierTransform.html>.
- [62] Y. D. Ha e F. Bobaru, «Studies of dynamic crack propagation and crack branching with peridynamics,» *International Journal of Fracture*, vol. 162, pp. 229–244, 2010.
- [63] F. Bobaru, M. Yang, L. F. Alves, S. A. Silling, E. Askari e J. Xu, «Convergence, adaptive refinement, and scaling in 1D peridynamics,» *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 77, n. 6, pp. 852–877, 2009.

- [64] Z. Shen, M. Zhao, D. Bian et al., «Predicting the degradation behavior of magnesium alloys with a diffusion-based theoretical model and in vitro corrosion testing,» *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 35, n. 7, pp. 1393–1402, 2019.
- [65] D. Bian, W. Zhou, J. Deng et al., «Development of magnesium-based biodegradable metals with dietary trace element germanium as orthopaedic implant applications,» *Acta biomaterialia*, vol. 64, pp. 421–436, 2017.
- [66] X. Gu, Y. Zheng, Y. Cheng, S. Zhong e T. Xi, «In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys,» *Biomaterials*, vol. 30, n. 4, pp. 484–498, 2009.
- [67] Z. Chen e F. Bobaru, «Selecting the kernel in a peridynamic formulation: A study for transient heat diffusion,» *Computer Physics Communications*, vol. 197, pp. 51–60, 2015.
- [68] A. Srinivasan e N. Rajendran, «Surface characteristics, corrosion resistance and MG63 osteoblast-like cells attachment behaviour of nano SiO₂-ZrO₂ coated 316L stainless steel,» *RSC Advances*, vol. 5, n. 33, pp. 26 007–26 016, 2015.
- [69] M. Razak, A. Rani, N. Saad, G. Littlefair e A. Aliyu, «Controlling corrosion rate of Magnesium alloy using powder mixed electrical discharge machining,» in *IOP conference series: materials science and engineering*, IOP Publishing, vol. 344, 2018, p. 012 010.
- [70] E. Johnson. «STL File Reader (Version 1.2.0.0).» (2011), indirizzo: <https://it.mathworks.com/>.
- [71] S. U. of Michigan). «inpolyhedron - are points inside a triangulated volume? (Version 3.3.0.0).» (2015), indirizzo: <https://it.mathworks.com/>.
- [72] S. Jafarzadeh, F. Mousavi, L. Wang e F. Bobaru, «PeriFast/Dynamics: a MATLAB code for explicit fast convolution-based peridynamic analysis of deformation and fracture,» *Journal of Peridynamics and Nonlocal Modeling*, pp. 1–29, 2023.