

Studio coulombometrico degli ossidi nei tubi condensatori in ottone all'alluminio

A. Billi, S. Ron, N. Vatistas

I tubi in ottone all'alluminio (lega CuZn22Al2, C68700) sono ampiamente utilizzati per la costruzione di scambiatori di calore e condensatori. La speciazione qualitativa e quantitativa degli ossidi presenti sulle superfici dei tubi in leghe di rame per condensatori e scambiatori di calore è un utile parametro di valutazione qualitativa della resistenza alla corrosione dei tubi stessi.

Nel presente lavoro è stata inizialmente presa in esame e successivamente applicata la tecnica della riduzione coulombometrica a corrente costante, meglio nota come cronopotenziometria, per determinare la distribuzione degli ossidi di rame (I) e (II) e di zinco (II), presenti sulle superfici interne dei tubi in ottone all'alluminio e formati, durante il processo di produzione dei tubi stessi, in diverse condizioni ambientali. L'analisi dei dati ottenuti mette in evidenza quanto questa tecnica elettroanalitica possa essere utilizzata per il controllo della qualità dei tubi prodotti industrialmente, proprio per la sua grande semplicità, economicità e velocità operativa, accompagnata da un'alta sensibilità e selettività analitica. La determinazione quantitativa degli ossidi è un valido strumento di qualificazione dei tubi insieme alla determinazione, oggi in uso, della concentrazione superficiale del carbonio grafite o dei residui carboniosi, perché questi ultimi, a causa del loro forte potere antidepolarizzante sulla reazione di riduzione dell'ossigeno, sono capaci d'indurre in certe condizioni, pericolosi fenomeni di corrosione localizzata (pitting).

INTRODUZIONE

I tubi di ottone all'alluminio (lega CuZn22Al2, C68700), sono normalmente usati per la produzione di scambiatori di calore e condensatori nelle centrali termiche, nei dissalatori ed in particolari industrie alimentari come quella dello zucchero. La natura chimica e la quantità degli ossidi, così come la concentrazione superficiale del carbonio grafite, che si formano durante il processo di produzione industriale dei tubi, condizionano il loro successivo comportamento alla corrosione [1].

Quindi il tipo e la quantità degli ossidi superficiali possono essere considerati parametri utili per definire la qualità dei tubi stessi. Il primo studio organico per sviluppare un metodo elettrochimico di qualificazione delle superfici interne dei tubi scambiatori in leghe di rame è stato fatto negli anni 80 [2] separando il potenziale di riduzione catodica dell'ossigeno da quello degli ossidi prodotti in diverse condizioni ambientali, ma senza entrare nel merito della loro identificazione e separazione.

La determinazione qualitativa e quantitativa di questi ossidi, (nota come speciazione), è possibile utilizzando la coulombometria a corrente costante, meglio nota come cronopotenziometria, che, applicata alle specifiche reazioni di riduzione degli ossidi, una volta messa a punto, per uno specifico caso, è semplice, veloce ed economica. Proprio per le sue caratteristiche l'analisi coulombometrica è un idoneo metodo analitico in grado di fornire informazioni qualitative e quantitative sugli ossidi presenti per qualificare il manufatto

metallico appena prodotto. Questa tecnica è tutt'oggi ampiamente utilizzata per la determinazione degli ossidi che si formano sul rame [3-10]. Varie pubblicazioni su questo argomento hanno messo in evidenza che la riduzione dell'ossido di rame (I), Cu₂O, avviene con diverse sovratensioni a seconda delle condizioni della sua formazione [11-14]. A differenza del rame, le sue leghe ed in particolare gli ottoni, sono state molto meno studiate ed addirittura, in certi casi, questi studi hanno portato a conclusioni differenti. In un primo studio cronopotenziometrico degli ossidi presenti sulle leghe rame-zinco [15], simili per composizione all'ottone all'alluminio, non è stata presa in considerazione proprio la reazione di riduzione dell'ossido di zinco, ZnO, peraltro documentata solo più recentemente [16,17].

Nel presente lavoro è stata, per prima cosa, verificata l'applicabilità della riduzione cronopotenziometrica degli ossidi di metalli puri quali rame e zinco. Successivamente, questo metodo è stato applicato per studiare la natura e la distribuzione degli ossidi presenti sulle superfici dei tubi in ottone all'alluminio, fabbricati industrialmente con diversi cicli produttivi.

LA RIDUZIONE COULOMBOMETRICA PER LA DETERMINAZIONE DEGLI OSSIDI

La riduzione coulombometrica degli ossidi aderenti ad una superficie metallica, è condotta, operativamente, immergendo il campione (catodo) ed un altro conduttore, di norma platino o grafite (anodo), in un'idonea soluzione elettrolitica. Successivamente, dall'esterno, è applicata una predefinita densità di corrente in modo di rendere catodo il campione stesso e registrare, nel tempo, il suo potenziale, misurato rispetto a quello di un elettrodo di riferimento immerso anch'esso nella stessa soluzione. Da un punto di vista elettrochimico il processo è descrivibile come una normale titola-

Alberto Billi, Laboratori di Elettrochimica e Trattamenti Superficiali, Centro Ricerche Europa Metalli spa, Fornaci di Barga (LU)

Stefano Roni, Nicolaos Vatistas, Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali, Università di Pisa

zione dove gli elettroni giocano il ruolo di reagenti. In questo modo mentre al catodo avverranno le reazioni di riduzione delle varie specie chimiche compresa quella dell'idronio H_3O^+ , all'anodo avverranno le reazioni d'ossidazione, compresa quella del solvente.

Durante il passaggio della corrente, al procedere della riduzione di un determinato ossido, il potenziale del catodo rimane pressoché costante. All'approssimarsi della fine di ciascuna specie chimica riducibile, il potenziale diminuisce finché non inizia la riduzione di un altro ossido eventualmente presente finché avviene il processo di formazione dell'idrogeno gassoso, sul campione stesso. La condizione indispensabile per l'applicazione di questo metodo è che l'ossido, che si vuole determinare, si riduca prima dello sviluppo dell'idrogeno e che il processo sia quantitativo ovvero, che avvenga senza la presenza contemporanea di altri processi di riduzione, paralleli, e sia descrivibile, in termini quantitativi, dall'equazione di Faraday. Per esempio, l'ossido di alluminio, cresciuto su alluminio metallico, non è determinabile con questa tecnica, in ambiente acquoso perché, per ridurlo, è necessario operare con un potenziale catodico più negativo di quello di riduzione dello ione idronio H_3O^+ e, quindi si svilupperà prima l'idrogeno gassoso, H_2 .

La realizzazione di questa tecnica elettroanalitica risulta veloce, facile e non richiede una costosa strumentazione. Per queste sue caratteristiche la riduzione coulombometrica è spesso adottata come tecnica standard per il controllo di qualità dello stato superficiale di un manufatto sia da parte dei produttori che degli utilizzatori come nel caso della determinazione dello spessore di Cu_2O sulla superficie della vergella di rame destinata ad essere trasformata in fili conduttori capillari, ecc. La tecnica necessita di un'attenta valutazione iniziale, per scegliere le condizioni operative più idonee da adottare (soluzione elettrolitica e densità di corrente ecc.), oltre che per interpretare correttamente il cronopotenziogramma (grafico del potenziale catodico vs. tempo) di ciascun ossido che, si riduce ad un ben definito e caratteristico potenziale.

Le condizioni operative adottate per la conduzione dell'analisi elettrochimica possono alterare notevolmente i risultati e quindi devono essere attentamente ponderate e scelte caso per caso poiché esistono alcuni aspetti negativi che però, facilmente, possono essere evitati.

La presenza, per esempio, d'ossigeno disciolto nella soluzione porta a sovrastimare erroneamente la quantità d'ossido presente, perché, all'elettrodo, parallelamente alla sua riduzione, si ha anche quella dell'ossigeno e quindi, la presenza di questa reazione parassita aumenta la quantità di carica che è rilevata. Per evitare la presenza di questa reazione parassita è indispensabile eliminare dalla soluzione elettrolitica tutto l'ossigeno disciolto, facendovi gorgogliare ad esempio azoto gassoso d'altissima purezza sia prima, sia durante l'esecuzione dell'analisi chimica [3,18]. E' quindi indispensabile che l'analisi sia condotta separando, con idonei setti porosi, il compartimento catodico da quello anodico. Ciò è necessario per evitare che l'ossigeno, in ogni modo formatosi all'anodo in virtù della reazione d'ossidazione dell'acqua che procede parallela della riduzione catodica, venga in contatto, per diffusione, con la superficie dell'ossido riducibile. Un'ulteriore causa d'errore, in questo caso per difetto, è la scelta non idonea della soluzione elettrolitica ovvero dell'ambiente di lavoro. Ad esempio, soluzioni con bassi valori di pH oppure contenenti specie complessanti potrebbero favorire la dissoluzione spontanea degli ossidi presenti sulla superficie [19].

Per la riduzione coulombometrica degli ossidi di rame su rame metallico sono state utilizzate varie soluzioni elettrolitiche acquose come quelle 0.1 molari di carbonato di sodio Na_2CO_3 [4-7], di solfato di sodio Na_2SO_4 [20], e di cloruro di potassio KCl [8-10].

Nel caso in cui un metallo formi un solo ossido (situazione piuttosto rara), la curva di riduzione, potenziale - tempo, dovrebbe assumere un valore pressoché costante durante il procedere della riduzione stessa. Quando tutto l'ossido è stato ridotto, il potenziale diminuirà bruscamente per raggiungere quello caratteristico dello sviluppo d'idrogeno, la cui liberazione, sotto forma di bollicine, sarà ben visibile sulla superficie metallica. Durante la riduzione di esigui spessori d'ossido, alcune sue porzioni si consumano prima di altre. In questo modo si ha una diminuzione della superficie dell'ossido che si sta riducendo e quindi, si osserva non un valore di potenziale costante, ma un potenziale catodico che diminuisce durante la riduzione dell'ossido stesso. In conclusione, più piccolo è lo spessore d'ossido da determinare, più difficile sarà avere un tratto con potenziale costante [21].

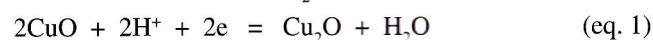
Il valore del potenziale di riduzione dovrebbe dipendere non solo dal tipo d'ossido che si sta riducendo, ma anche dal suo stato di stabilità. Infatti, un ossido appena formato si ridurrà più facilmente di uno o formato molto tempo prima, oppure trattato termicamente; questi ultimi tipi di ossidi, raggiungendo uno stato termodinamico più stabile, necessitano di una maggiore sovratensione per essere ridotti [11, 12, 21, 22].

L'analisi elettrochimica può presentare un'ulteriore difficoltà nell'interpretazione del cronopotenziogramma di riduzione (diagramma potenziale vs. tempo), per ottenere informazioni sia sul tipo, sia sulla quantità degli ossidi quando il metallo (o la lega) forma più di una specie d'ossido. Nel caso dell'ottone all'alluminio dovrebbero esistere quattro ossidi CuO , Cu_2O , ZnO ed Al_2O_3 , tre dei quali riducibili al catodo. In questo caso l'ordine della loro riduzione dipenderà non solo dalle condizioni termodinamiche ma anche da quelle cinetiche che sono esprimibili, in questo caso, in termini di sovratensioni catodiche. Precedentemente è stato rilevato che gli ossidi che hanno raggiunto una maggiore stabilità hanno bisogno, per ridursi, di una più elevata sovratensione.

Nel caso del rame, sulla sua superficie è molto più probabile che per primo si formi l'ossido rameoso e successivamente quello rameico; il Cu_2O sarà in contatto con il rame e sopra di lui si formerà il CuO . Questo modo di formazione dei due ossidi suggerisce che il Cu_2O , perché formato per primo, ha più tempo per raggiungere una stabilità maggiore rispetto al CuO formatosi successivamente. Risulterebbe quindi che durante la riduzione, per motivi sia termodinamici [23] sia cinetici, il primo a ridursi sarà l'ossido rameico CuO e successivamente quello rameoso Cu_2O : ciò è stato confermato da precedenti studi sperimentali [5-7, 11-14, 24-26].

Le semireazioni di riduzione degli ossidi di rame su rame sono descritte dalle equazioni chimiche (eq. 1 e 2) ed elettrochimiche (eq. 1' e 2') [5-7] sotto riportate:

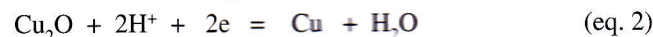
1 - riduzione del CuO a Cu_2O :



il cui potenziale di equilibrio è espresso dall'equazione:

$$E = 0.669 - 0.0591 \text{ pH} \quad (eq. 1');$$

2 - riduzione del Cu_2O a Cu :



con il potenziale di equilibrio espresso da:

$$E = 0.471 - 0.0591 \text{ pH} \quad (eq. 2');$$

3 - riduzione dello ione idronio a idrogeno gassoso:



il cui potenziale di equilibrio è espresso dall'equazione:

$$E = 0.000 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log p_{H_2} \quad (eq. 3')$$

dove con p_{H_2} è indicata la pressione parziale dell'idrogeno. Nel caso degli ottoni all'alluminio deve essere presa in esame anche la riduzione di ZnO a Zn:



il cui il potenziale di equilibrio è espresso dall'equazione:

$$E = 0.420 - 0.0591 \text{ pH} \quad (\text{eq. 4}')$$

Una volta stabilito l'ordine di riduzione dei diversi ossidi presenti sulla superficie si può determinare, per ogni ossido, l'intervallo di tempo per la sua completa riduzione, Δt_i . In generale, se un ossido si riduce in un solo stadio e la resa "faradica" è del 100% allora, il suo spessore, x_i , in nanometri, è calcolabile, nota la sua densità, dall'equazione di Faraday, rielaborata in tal senso:

$$x_i = 10^7 \times Z \times i \times \Delta t_i \quad [\text{nm}], \quad (\text{eq. 5})$$

in cui il parametro Z_i è espresso da:

$$Z_i = \frac{M}{z \times F \times \rho} \quad [\text{cm}^3/\text{C}] \quad (\text{eq. 6})$$

dove: i è la densità di corrente applicata [A/cm^2]; Δt_i è il tempo di riduzione dell'ossido [secondi]; M è il peso molecolare dell'ossido [g/mol], z è il numero di elettroni coinvolti per ogni molecola d'ossido ridotto, F è la costante di Faraday [$96484 \text{ C}/\text{mol}$] ed ρ è la densità dell'ossido [g/cm^3]. Il valore di Z_i è specifico per ciascun ossido ridotto e vale 1.29×10^{-4} per il CuO, 1.23×10^{-4} per il Cu_2O e 0.75×10^{-4} per ZnO. Questi valori di Z sono stati calcolati in base ai dati chimico fisici (peso molecolare M e densità degli ossidi ρ) riportati di letteratura [27].

Nel caso, però, che l'ossido si riduca in più stadi, come fa il CuO che passa prima a Cu_2O e poi a Cu, si avrà un Δt_1 per il primo stadio di riduzione ed un secondo intervallo, Δt_2 uguale al primo, per la riduzione finale a rame metallico ($\Delta t_2 = \Delta t_1$). Normalmente, sulla superficie coesistono sia CuO sia Cu_2O . In questo caso, si avrà un primo intervallo di riduzione Δt_1 per trasformare il CuO in Cu_2O , ed un secondo intervallo Δt_2 , per ridurre tutto il Cu_2O , una parte del quale è quella preesistente mentre un'altra parte è, invece, quella appena formata dalla riduzione del CuO. L'intervallo di tempo Δt per la riduzione del Cu_2O preesistente, se quello di riduzione del CuO è Δt_1 , sarà uguale a $(\Delta t_2 - \Delta t_1)$. Pertanto, per determinare gli spessori dei due ossidi di rame sarà sempre valida l'equazione (5), nella quale saranno inseriti, di volta in volta, i termini Δt_1 e $(\Delta t_2 - \Delta t_1)$ per calcolare, rispettivamente, quello di CuO e di Cu_2O .

Inoltre, noti gli intervalli di tempo necessari per ridurre gli ossidi, Δt_1 per CuO, Δt_2 per Cu_2O , e Δt_3 per ZnO, il rapporto molare Zn/Cu, nello strato di ossidi è facilmente calcolabile, utilizzando l'equazione:

$$\begin{aligned} \frac{Zn}{Cu} &= \frac{n_{ZnO}}{n_{CuO} + 2 \times n_{Cu_2O}} = \\ &= \frac{\frac{i \times \Delta t_3}{F}}{\frac{i \times \Delta t_1}{F} + \frac{2 \times F}{2 \times i \times (\Delta t_2 - \Delta t_1)}} = \quad (\text{eq. 7}) \\ &= \frac{\Delta t_3}{2 \times \Delta t_2} \end{aligned}$$

Il valore di questo rapporto può essere utilmente confrontato con quello dello stesso rapporto nell'ottone all'alluminio, che può variare tra 0.22 e 0.28, in quanto è legato all'intervallo di composizione della lega.

IL SISTEMA SPERIMENTALE

La produzione industriale dei tubi in ottone all'alluminio procede attraverso una serie di trasformazioni metallurgiche condotte prima a caldo, poi a freddo in modo da avere, alla fine tubi nello stato fisico richiesto dal cliente (ricotto, duro oppure duro disteso).

L'ottone all'alluminio è, *in primis*, colato in forma di barra, dalla quale sono ritagliati i lingotti che, dopo essere stati estrusi a caldo, sono laminati a freddo. Da questa fase in poi, utilizzando idonei cicli produttivi gli "sbozzati" subiscono una serie di deformazioni plastiche a freddo (trafilature), intervallate da ricotture intermedie. Cicli di sgrassaggio e decapaggio dei tubi sono normalmente eseguiti prima di ciascuna ricottura intermedia. Alla fine, i tubi sono raddrizzati, sgrassati, lavati e poi rinvenuti a 833 K, in un'atmosfera neutra o leggermente riducente per evitare la formazione di rilevanti strati di ossidi sulla loro superficie.

I campioni usati in questo studio, provengono da un lotto di tubi condensatori in ottone all'alluminio (diametro interno \varnothing_{int} 15.60 mm; spessore 1.20 mm), lunghi 10 metri, prodotti nello stato fisico cotto, da Europa Metalli S.p.A., nello stabilimento di Fornaci di Barga (Lucca).

La prima parte del tubo che entra nella camera del forno di rinvenimento/normalizzazione è soggetta ad una più brusca variazione della temperatura rispetto alla parte finale e questo potrebbe influenzare la distribuzione degli ossidi. Quindi, per verificare questo possibile effetto, un certo numero di campioni (almeno 5), sono stati prelevati, per essere analizzati, sia dal tratto iniziale (da 0 al 1° metro) sia da quello finale (dal 9° metro al 10° metro) di ciascun tubo.

Le dimensioni effettive dei campioni utilizzati per l'analisi cronopotenziometrica erano di 24.5 x 30 mm. I campioni sono stati ottenuti tagliando lentamente il tubo, con una fresa senza lubrificante, prima longitudinalmente, in modo da ottenere due semi - gusci e poi, trasversalmente, a misura, per ottenere il campione finale.

Per verificare la possibilità che anche l'ossido di zinco fosse rilevabile con questa tecnica, vari campioni di zinco puro ($Zn \geq 99.99\%$), delle stesse dimensioni di quelle dei tubi, sono stati ossidati termicamente, in aria, a 723 K, per formare l'ossido di zinco che, successivamente è stato ridotto per via coulombometrica.

Il processo produttivo dei tubi, prima del rinvenimento finale, prevede un ciclo di sgrassaggio con un detergente industriale per eliminare i residui del lubrificante di trafilatura ecc. dalle superfici oppure un ciclo di sgrassaggio più uno di decapaggio, che oltre ai residui oleosi elimini anche gli ossidi formati durante le precedenti fasi produttive. In questo studio sono stati considerati ambedue i casi. Per studiare l'effetto di un'atmosfera ossidante invece che neutra e/o leggermente riducente, sulla distribuzione degli ossidi formati internamente durante il rinvenimento finale, dieci tubi dello stesso lotto, dopo il decapaggio, sono stati riempiti d'ossigeno e sigillati meccanicamente all'estremità con spine di rame ricotto, prima d'introdurli nel forno di rinvenimento.

La riduzione cronopotenziometrica degli ossidi presenti sulle superfici interne dei tubi in ottone all'alluminio, è stata condotta in una cella in vetro borosilicato, a tre elettrodi, AMEL mod.596 (AMEL, Milano), da 1 litro, completa di capillare di Luggin, di rubinetto gorgogliatore a due vie e di due scompartimenti anodici cilindrici [28]. Per elettrolita è stata usata una soluzione 0.1 M di Na_2CO_3 , preparata sciogliendo 10.60 g di carbonato di sodio "per analisi" in acqua "ultrapura" (grado Reagente Tipo I, con resistività specifica $\rho \geq 18 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$).

Prima dell'analisi, la soluzione di carbonato di sodio è stata disareata gorgogliandovi, per circa un'ora, azoto gassoso N_2 (grado di purezza 5.9) lavato e saturato in soluzione 0.1 M di Na_2CO_3 . L'analisi è stata condotta sotto battente d'azoto, per

limitare al massimo la presenza d'ossigeno. Due controelektrodi di platino sono stati utilizzati, come anodi, dopo averli inseriti nei due compartimenti anodici comunicanti, ciascuno, con la soluzione di carbonato attraverso un setto poroso di vetro. Come elettrodo di riferimento è stato usato il calomelano normale (NCE) riempito con KCl 1 N, alloggiato nel capillare di Luggin, la cui estremità più sottile era posta, durante l'analisi, in prossimità del film d'ossido da analizzare.

Il collegamento elettrico del campione al potenziostato era assicurato da un filo di rame (diametro 1.5 mm) per usi elettrici rivestito di PVC, una cui estremità, laminata a freddo per martellamento, era fissata meccanicamente alla superficie esterna del campione tramite del nastro di PVC adesivo, per usi elettrici. Tutte le superfici metalliche, non interessate alla riduzione, sono state "mascherate" con uno o più strati di vernice "rimovibile" per usi galvanici, precedentemente controllata. L'altra estremità del filo di rame era quindi fissata, tramite una vite, in una cava ricavata in una barra in AISI 316 (\varnothing 10 mm), che aveva, dalla parte opposta, un'altra cava, idonea a ricevere un connettore maschio (\varnothing 4 mm), collegato elettricamente al galvanostato. La barra era forata in un tronco di cono (TS 29/32) in PTFE, inserito nel foro centrale della cella a tre elettrodi. Per aiutare il degassaggio con l'azoto ed omogeneizzare la soluzione è stato utilizzato un agitatore a trascinamento magnetico, con ancoretta rivestita di PTFE.

Per l'analisi cronopotenziometrica è stato utilizzato un potenziostato galvanostato digitale AMEL System 5000 collegato ad un PC tramite un'interfaccia GPIB NI-488 (National Instruments, Austin, USA) e controllato dal software Corrware 2.1b (© Scribner Associated, Inc. USA). La densità della corrente costante erogata dal galvanostato ed utilizzata per la riduzione era di 0.1 mA/cm². I valori del potenziale catodico, misurato rispetto all'elettrodo di riferimento NCE, durante il procedere della riduzione erano acquisiti dal PC, tramite l'interfaccia, e successivamente elaborati per visualizzare il cronopotenziogramma e determinare il tempo di riduzione d'ogni ossido tramite il software Corrview 1.5c (© Scribner Associated, Inc. USA). I dati numerici relativi al variare del potenziale nel tempo sono stati successivamente rielaborati con il software Matlab 4.2c.1 (© The Mathworks, Inc. USA), per calcolare la curva derivata partendo da quella integrale. Maggiori dettagli relativamente alla sperimentazione ed ai risultati ottenuti sono parte integrale di un lavoro di tesi di laurea [29].

RISULTATI E DISCUSSIONE

La riduzione cronopotenziometrica degli ossidi è stata applicata inizialmente ad una serie di campioni di zinco (Zn \geq 99.99 %), ricoperti superficialmente con il loro ossido formato, per ossidazione termica in aria, a 723 K, per verificare sperimentalmente la riducibilità dell'ossido ed il suo potenziale di riduzione caratteristico. In Fig. 1 è riportato il cronopotenziogramma tipico della riduzione dell'ossido di zinco su zinco in carbonato di sodio 0.1 M mentre, la Fig. 2 mostra la derivata prima del potenziale catodico (con scala arbitraria) nel tempo ed in particolare con (M) è indicato il punto equivalente della reazione di riduzione di ZnO a Zn (eq. 4). La Fig. 1, ed in modo più evidente la Fig. 2, indicano che la riduzione dell'ossido di zinco avviene prima dello sviluppo dell'idrogeno, peraltro osservabile sulla superficie del metallo, ed è quindi possibile determinare il tempo necessario per la sua riduzione e da questo, il suo spessore. Inoltre, i diagrammi potenziale-tempo mostrano che la riduzione di ZnO inizia a potenziali catodici inferiori a -1.0 V vs. NCE e termina quando il potenziale raggiunge il valore di -1.25 V vs. NCE, oltre il quale si sviluppa l'idrogeno gassoso H₂.

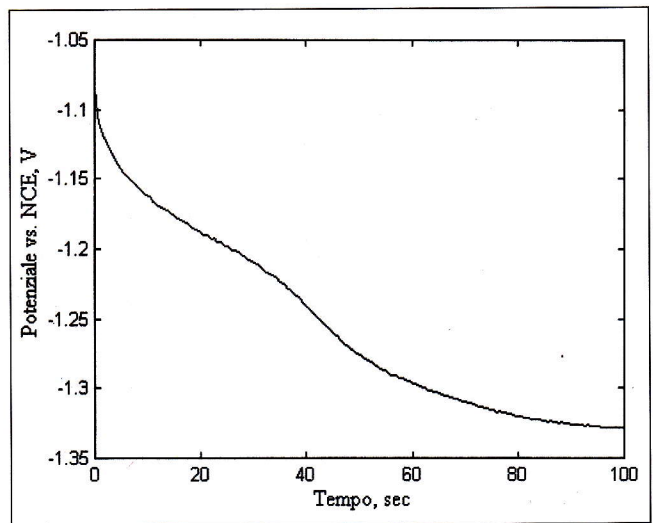


Fig. 1. Cronopotenziogramma (curva potenziale catodico vs. tempo) relativo alla riduzione dell'ossido di zinco effettuata, a 298 K, in soluzione disareata 0.1 M di Na₂CO₃ con una densità di corrente costante di 0.1 mA/cm².

Fig. 1. Reduction chronopotentiogram (potential-time curve) of ZnO layer to Zn, performed at 298 K, in deaerated 0.1 M solution of Na₂CO₃, with a constant current density of 0.1 mA/cm².

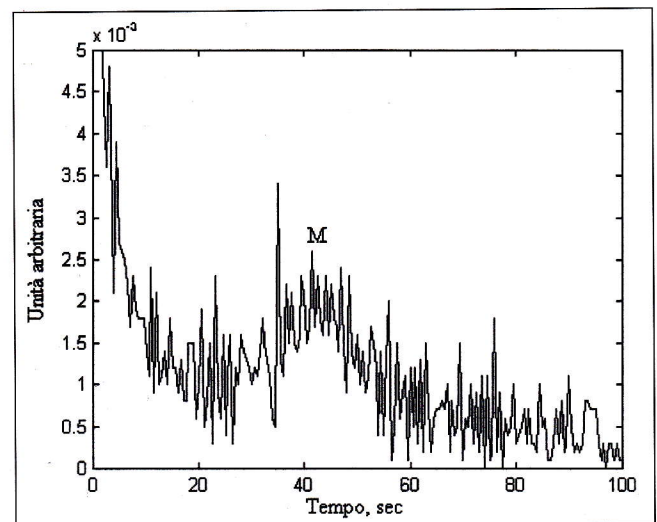


Fig. 2. Derivata della curva potenziale-tempo di Fig. 1, relativa alla riduzione di ZnO a Zn dove il massimo (M) indica il punto equivalente della riduzione.

Fig. 2. Derivative curve of the potential-time curve, showed in picture 1, relevant to the reduction of the ZnO to Zn. The maximum (M) indicates the equivalent point of the reduction.

Un esempio della riduzione degli ossidi formati nei tubi rinvenuti dopo il ciclo comprensivo di sgrassaggio e deca-paggio è documentato in Fig. 3. In questo caso, è evidente un andamento del potenziale catodico nel tempo, molto più complesso rispetto a quello osservato nel caso precedente, e ciò è imputabile al numero di ossidi presenti sulla superficie interna. Dall'analisi dei cronopotenziogrammi (Fig. 3), si nota che il potenziale catodico, non mostra degli intervalli con valori pressoché costanti durante la riduzione delle varie specie. Forse, la presenza di più ossidi, con la loro reciproca distribuzione a strati, ad isole, oppure mescolati, modifica il potenziale catodico durante la riduzione stessa.

A causa della maggiore complessità di questi diagrammi, conviene prendere in esame, oltre alla curva integrale anche la sua derivata prima poiché, i punti di massimo di quest'ultima, molto più evidenti dei punti di flesso della curva inte-

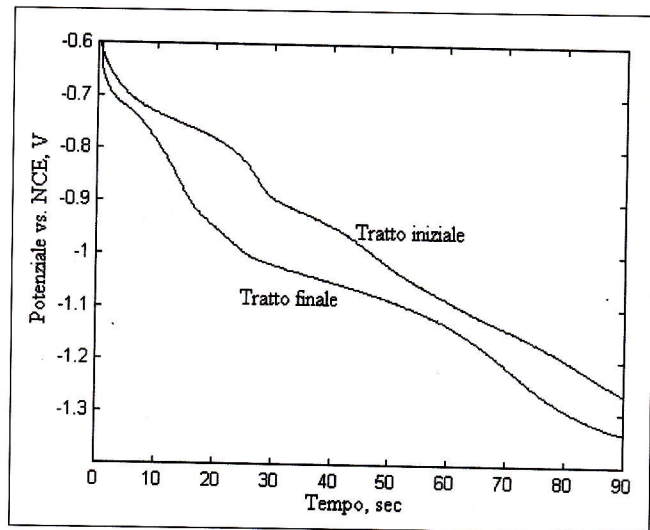


Fig. 3. Cronopotenziogrammi di riduzione degli ossidi presenti su due campioni (tratto iniziale e tratto finale) di un tubo in ottone all'alluminio, sgrassato, decapato e rinvenuto termicamente a 723 K. Le riduzioni sono state eseguite, a 298 K, in una soluzione 0.1 M di Na_2CO_3 , con una densità di corrente costante di 0.1 mA/cm^2 .

Fig. 3. Reduction chronopotentiograms of the oxides present on the surface of two specimens (first part and final part) of an aluminium brass tube, thermally annealed at 723 K, after degreasing and pickling. Coulometric reductions were performed, at 298 K, in deaerated 0.1 M solution of Na_2CO_3 , at constant current density of 0.1 mA/cm^2 .

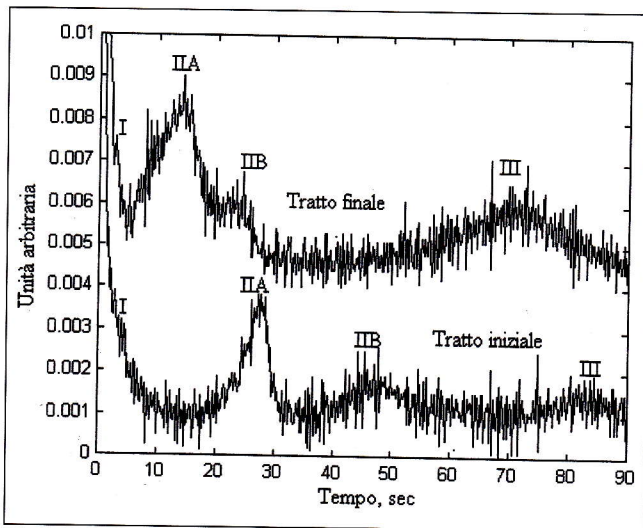


Fig. 4. Derivate numeriche delle curve potenziale-tempo, relative alla riduzione degli ossidi superficiali, descritte in Fig. 3. I massimi I, IIA, IIB e III indicano, rispettivamente, i punti equivalenti delle riduzioni di CuO a Cu_2O , di Cu_2O a Cu e di ZnO a Zn .

Fig. 4. Derivative curves of the potential-time diagrams, showed in picture 3, and relevant to the coulometric reductions of the superficial oxides. The peaks I, IIA, IIB and III indicate, respectively, the equivalent points of the reduction reactions of CuO to Cu_2O , Cu_2O to Cu and ZnO to Zn .

grale, indicano, meglio, il punto equivalente di ciascuna reazione di riduzione. La fig. 4, mostra la derivata del potenziale catodico nel tempo, dove il primo massimo, evidenziato con il numero romano (I), è presente dopo un breve tempo sia nel campione prelevato nel tratto iniziale che in quello finale del tubo. Il primo massimo indica la fine della riduzione di CuO a Cu_2O , e l'inizio di quella del Cu_2O a rame metallico, Cu . Il secondo punto di massimo (IIA), osservato in Fig. 4, cade ad un potenziale catodico di -0.85 V vs. NCE, e

dopo breve tempo si osserva un successivo massimo (IIB) a -1.0 V vs. NCE, mentre l'ultimo massimo (III), a -1.25 V vs. NCE è assegnabile alla fine della riduzione di ZnO a Zn ed all'inizio dello sviluppo dell'idrogeno, precedentemente discusso nelle Fig. 1 e 2.

La presenza di due massimi (IIA, IIB) indicherebbe che l'ossido rameoso, presente nel film, si trova in due diversi stati di stabilità, uno meno stabile che si è ridotto per primo (IIA) ed un secondo, più stabile, che completa la sua riduzione ad un potenziale leggermente inferiore (IIB). La possibilità di ridurre l'ossido rameoso, presente in diversi stati di stabilità, a diversi potenziali è riportata in letteratura [11, 14]. In favore di questa tesi si evidenzia che, come mostra la Fig. 1, la riduzione dell'ossido di zinco inizia ad un potenziale catodico inferiore a -1.0 V, oltre al fatto, che nel caso dell'ottone, la riduzione dell'ossido di zinco avviene dopo la totale riduzione degli ossidi di rame presenti sulla superficie [16].

Noti gli intervalli di tempo, corrispondenti alla riduzione dei diversi ossidi, applicando l'equazione di Faraday alle specifiche reazioni di riduzione, si è in grado di determinare il loro spessore medio, considerando valida l'approssimazione fisica di una struttura a strati o ad isole degli ossidi stessi.

Nel caso dello studio delle superfici d'ottone all'alluminio sgrassate e decapate si ottiene, per il campione del tratto iniziale del tubo uno spessore totale d'ossido di 7.1 nm, composti di 0.4 nm di CuO , 4.4 nm di Cu_2O e 2.3 nm di ZnO , mentre nel tratto finale lo spessore totale è di 5.7 nm, composti di 0.4 nm di CuO , 2.3 di Cu_2O e 3 nm di ZnO . I bassi spessori d'ossido rameico giustificano la variazione del potenziale durante la sua riduzione. Il confronto dei valori dello spessore totale indica che gli ossidi nel tratto iniziale del tubo sono di poco superiori a quelli presenti nel tratto finale, 7.1 nm rispetto a 5.7 nm.

In accordo a quanto precedentemente riportato, gli intervalli di riduzione permettono di calcolare anche il rapporto molare Zn/Cu negli strati d'ossido, il cui valore è di 0.40 nel tratto iniziale e di 0.98 in quello finale. Questi due rapporti molari hanno un valore ben superiore a quello (Zn/Cu) dell'ottone all'alluminio, di base, precedentemente indicato (0.22 ± 0.28) e, ciò conferma la maggiore tendenza dello zinco di ossidarsi rispetto al rame. Naturalmente, lo zinco, per ossidarsi di più del rame, deve raggiungere la superficie dell'ottone dalla sua parte interna; questo stadio della diffusione dello zinco nella lega, potrebbe ostacolare la sua ossidazione preferenziale quando il tempo di formazione degli ossidi diminuisce. Ci dobbiamo aspettare perciò un rapporto molare Zn/Cu inferiore quando gli ossidi si formano più velocemente ed è quello che si osserva confrontando i risultati del tratto iniziale, che subisce una più brusca variazione di temperatura e quindi una maggiore velocità di formazione degli ossidi, rispetto al tratto finale del tubo.

Si considera opportuno riportare successivamente i risultati per il caso dei tubi che, prima del rinvenimento, hanno subito lo sgrassaggio ed il decapaggio come nel caso precedente ma, in più, sono stati riempiti d'ossigeno e sigillati prima di essere rinvenuti. In questo caso la presenza d'ossigeno all'interno dei tubi dovrebbe portare alla formazione di elevati spessori di ossidi. I risultati della riduzione dei campioni del tratto iniziale e finale sono riportati in Fig. 5. In questo caso si può notare che i tempi di riduzione degli ossidi, sono ben superiori a quelli discussi del caso precedente riportato in Fig. 3. L'evoluzione del potenziale nel tempo, evidenziato con la derivata del potenziale (Fig. 6), indica che anche in questo caso si hanno i massimi corrispondenti delle variazioni del potenziale, ai valori del potenziale di: -0.75 V (NCE) (indicato con I), -0.85 V vs. NCE (indicato con IIA), -1.0 V vs. NCE (indicato con IIB) ed infine al potenziale di -1.25 V vs. NCE (indicato con III).

Il confronto con il caso precedente fa notare che, in questo

Memorie

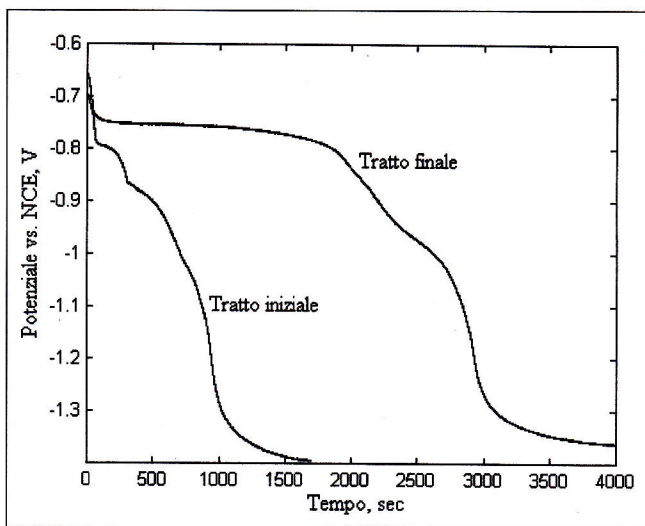


Fig. 5. Cronopotenziogrammi di riduzione degli ossidi presenti su due campioni (tratto iniziale e tratto finale) di un tubo in ottone all'alluminio, sgrassato, decapato e rinvenuto in presenza di ossigeno a 833 K.

Fig. 5. Reduction chronopotentiograms of the oxides present on the surfaces of two specimens (first part and final part) of an aluminium brass tube, thermally annealed in presence of oxygen at 833 K, after degreasing and pickling.

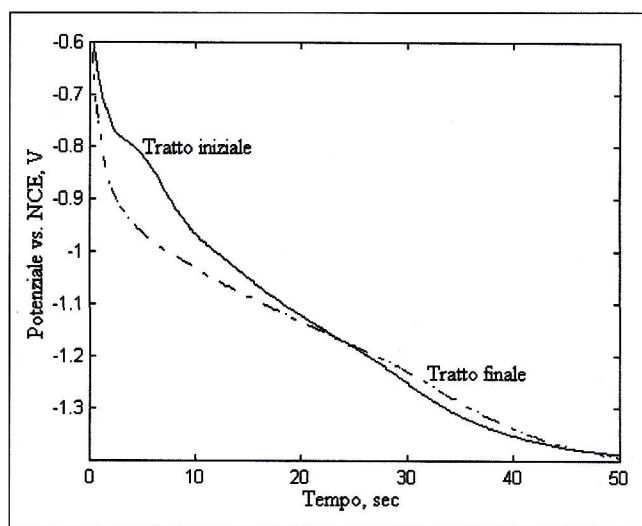


Fig. 7. Cronopotenziogrammi di riduzione degli ossidi presenti su due campioni (tratto iniziale e tratto finale) di un tubo in ottone all'alluminio unicamente sgrassato prima del rinvenimento finale a 833 K.

Fig. 7. Reduction chronopotentiograms of the oxides present on the surfaces of two specimens (first part and final part) of an aluminium brass tube, only degreased before the annealing at 833 K.

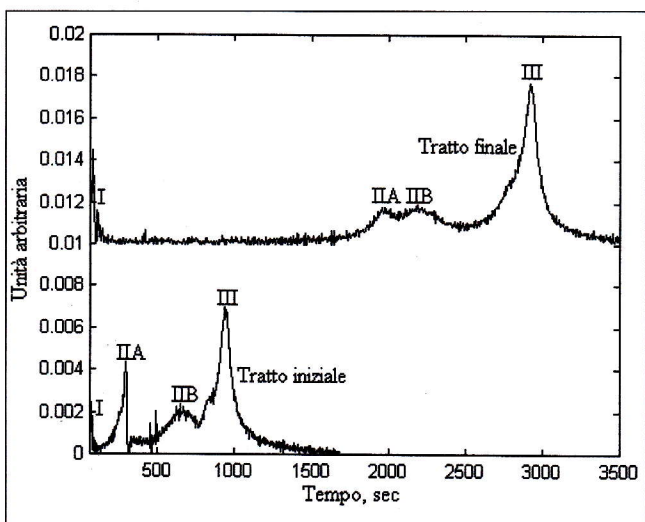


Fig. 6. Derivate numeriche del potenziale catodico in funzione del tempo, relative alla riduzione degli ossidi superficiali, descritte nella Fig. 5.

Fig. 6. Derivative curves of the potential-time diagrams relevant to the coulometric reductions of the superficial oxides, showed in figure 5.

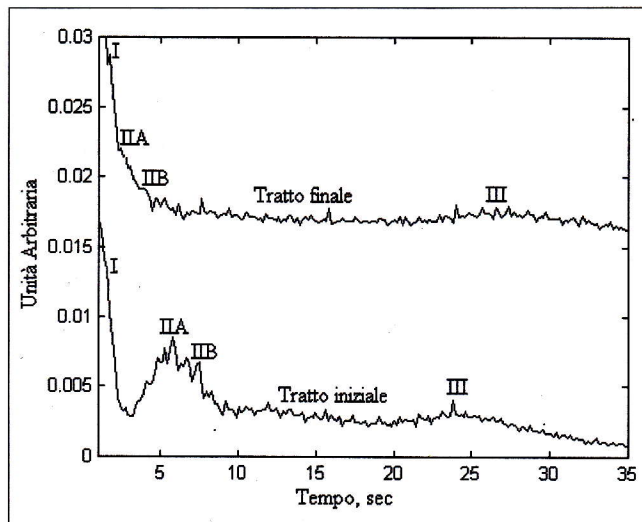


Fig. 8. Derivate del potenziale catodico in funzione del tempo, relative alle riduzioni degli ossidi superficiali, descritte in Fig. 7.

Fig. 8. Derivative curves of the potential-time diagrams relevant to the coulometric reductions of the superficial oxides, showed in figure 7.

caso, è stata formata una più rilevante quantità di composti ossidati. In presenza d'ossigeno si ottiene, per il campione prelevato dal tratto iniziale del tubo, uno spessore totale di ossidi di 99 nm, costituiti da 5 nm di CuO, 72 nm di Cu₂O e 22 nm di ZnO mentre, per il tratto finale, lo spessore totale è di 320 nm suddivisi in 10 nm di CuO, 253 di Cu₂O e 57 nm di ZnO. In questo caso, si ha un rapporto molare Zn/Cu negli ossidi molto simile a quello presente nella lega ed in particolare esso vale 0.24, nel tratto iniziale, e 0.18 in quello finale.

E' veramente interessante evidenziare che il valore del rapporto molare Zn/Cu nello strato di ossidi ottenuti velocemente, in altre parole nel tratto iniziale del tubo, è esattamente il valore medio dello stesso rapporto nella lega. Questo risultato costituisce un'ulteriore conferma della corretta

attribuzione dell'ordine di riduzione delle varie specie ossidate e dei massimi della funzione derivata del potenziale catodico.

Per ultimi, sono riportati i risultati delle riduzioni coulometriche dei campioni prelevati da tubi che sono stati sottoposti ad un ciclo di sgrassaggio prima del rinvenimento finale. In questo caso, gli ossidi formati nelle operazioni precedenti non sono stati eliminati. La Fig. 7, riporta i valori del potenziale catodico nel tempo come per i casi precedenti, mentre in Fig. 8, sono riportati i valori delle derivate del potenziale nel tempo.

Le considerazioni fatte precedentemente facilitano la determinazione dei massimi di riduzione che, in questo caso, sono meno evidenti a causa delle esigue quantità di ossidi presenti sulla superficie. Questi massimi sono indicati in Fig. 8,

6/2000

e la successiva elaborazione fornisce i seguenti risultati per quanto concerne gli spessori degli ossidi presenti sulla superficie. Il campione relativo al tratto iniziale del tubo ha uno spessore totale di ossidi di 2.4 nm composto 0.1nm (tracce) di CuO, 0.8 nm di Cu₂O e 1.5 nm di ZnO mentre, nel tratto finale, lo spessore totale degli ossidi è di 1.7 nm, composto di 0.1 nm (tracce) CuO, 0.3 nm di Cu₂O e 1.3 nm di ZnO. In questo caso si ha un rapporto molare Zn/Cu negli ossidi molto elevato ed in particolare di 1.52, nel tratto iniziale e 4.50 in quello finale.

Presentano interesse pratico i due casi di rinvenimento eseguiti in condizioni riducenti; il primo caso realizzato con una fase di sgrassaggio ed una di decapaggio prima del rinvenimento ed il secondo caso con il solo sgrassaggio. Nel primo caso si è formata una quantità di ossidi più elevata rispetto a quella formata nel caso del solo sgrassaggio, ed inoltre emerge una notevole differenza nel rapporto molare Zn/Cu tra gli ossidi che si sono formati sulle superfici. Nel caso di tubi solo sgrassati, sono state trovate, sulla loro superficie piccole quantità di ossido di rame. Queste quantità erano trascurabili nel tratto finale dei tubi che sono stati sottoposti al trattamento termico in modo più graduale rispetto al tratto iniziale.

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro è stata studiata l'applicabilità dell'analisi coulombometrica per la determinazione degli ossidi che si formano sulla superficie interna dei tubi in ottone all'alluminio. I dati ottenuti con questa tecnica e la loro successiva elaborazione hanno indicato che si riesce a ridurre e quindi determinare i due ossidi di rame e quello dello zinco. La sperimentazione su campioni che sono sottoposti a differenti trattamenti e la successiva accurata valutazione dei risultati ottenuti hanno permesso di stabilire in modo inequivocabile, l'ordine ed il potenziale di riduzione dei vari ossidi presenti sulla superficie della lega. Il presente lavoro fornisce quindi tutti gli elementi necessari per applicare la tecnica della riduzione coulombometrica ed elaborare i risultati ottenuti, nel caso di ossidi che si formano termicamente sulla superficie dell'ottone all'alluminio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Cigna and G. Gusmano, Br. Corros. J., 11, 97, (1976).
- [2] G. Gusmano, R. Cigna, L. Giuliani and R. Loreti, Br. Corros. J., 15, 222, (1980).
- [3] G.C. Wood in Techniques of Metals Research, Vol. IV, Parte 2, Cap. 10, Physicochemical Measurements in Metals Research, R.A. Rapp, Editor, p. 506, Interscience Pub., New York (1970)
- [4] H. Pops and D.R. Hennessy, Wire J. 10, 50 (1977)
- [5] A. Billi and E. Marinelli, Rapporto Tecnico N. 861022-0296 (1986), Centro Ricerche La Metallurgia Industriale S.p.A., Fornaci di Barga (Lucca), Italy.

- [6] A. Billi, E. Marinelli, L. Pedocchi and G. Rovida, Proceeding 11th International Corrosion Congress, Florence 2-6 April 1990, vol. 5, pp. 5.129 - 5.135, Edit. AIM, Milan, Italy, 1990.
- [7] A. Billi and G. Guedri, Rapporto Tecnico N. 940722/0697 (1994), Centro Ricerche Europa Metalli S.p.A., Fornaci di Barga (Lucca), Italy.
- [8] B. I. Rickett and J.H. Payer, J. Electrochem. Soc., 142, 3713 (1995)
- [9] I.V. Aoki, H. Vilca, F.M. Arruda and A.G. Ceci, Materials Science Forum 289-292, 449, (1998)
- [10] S. Lee and R.W. Saehle, J. Electrochem. Soc., 142, 2189 (1995)
- [11] R.L. Deutscher and R. Woods, J. of Applied Electrochemistry, 10, 413 (1980)
- [12] M. Lenglet, K. Kartouni and D. Delahaye, J. of Applied Electrochemistry, 21, 697 (1991)
- [13] Y.Y. Su and M. Marek, J. Electrochem. Soc., 141, 904 (1994).
- [14] N. Bellakhal, K. Draou and J.L. Brisset, J. of Applied Electrochemistry, 27, 414 (1997)
- [15] C. J.L. Brooker and M. Salim, Nature (Phys. Science), 239 (91), 62 (1972).
- [16] K. Draou, N. Bellakhal, B.G. Cheron and J.L. Brisset, Mater. Res. Bull., 33, 1117 (1998)
- [17] K. Draou, N. Bellakhal, B.G. Cheron and J.L. Brisset, Mater. Chem. Phys., 58, 212 (1999)
- [18] R.H. Lambert and D.J. Trevoy, J. Electrochem. Soc., 105, 2189 (1958)
- [19] M.J. Pryor and U.R. Evans, J. Chem. Soc., 1259 (1950)
- [20] D. Person and C. Leygraf, J. Electrochem. Soc. 137, 3163 (1990)
- [21] Y. Feng, K.-Siow, W.K. Teo, K.-L. Tan and A.-K. Hsieh, Corrosion, 53, 385 (1997)
- [22] M. Millet, C. Fiaud, C. Hinnen and E.M.M Sutter, Corrosion Science, 37, 1903 (1995)
- [23] M. Pourbaix, Lecture on Electrochemical Corrosion, pag. 83-132, Plenum Press, New York (1973).
- [24] G. Honjo, J. Phys. Soc. Japan, 4, 330 (1949)
- [25] L.M. Gassa, S.B. Ribotta, M.E. Folquer, and J.R. Vilche, Corrosion, 54, 179 (1998).
- [26] H.-H. Strehblow and B. Titze, Electrochimica Acta, 25, 839 (1980)
- [27] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Edition, Editor R.C. Weast, CRC Press, Inc. Boca Rator, Florida (1982-1983).
- [28] A.S.T.M. G5-87 "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements", Editor ASTM, Philadelphia. PA, USA, 1989.
- [29] S. Roni, Tesi di Laurea in Ingegneria chimica, Università di Pisa, Anno accademico 1998-1999.

A B S T R A C T

COULOMETRIC STUDY OF OXIDES IN ALUMINIUM BRASS CONDENSER TUBES

Aluminium brass (alloy CuZn22Al2 or C68700, Al brass) tubes are commonly used for condensers and exchangers. The quantitative speciation of oxides present in the inorganic

layer adherent to the inner surface of tubes could be an useful parameter to quantify their corrosion resistance considering that their chemical nature and concentrations like the superficial carbon black film condition the final corrosion behaviour of the tubes [1,2].
In this work, the coulometric reduction of oxides was consi-

dered and applied to measure the quantitative distribution of copper (II), copper (I) and zinc (II) oxides present on the inner surface of aluminium brass tubes formed during the industrial production cycles. Using the chronopotentiometry (constant current coulometry) that is a fast, accurate and not expensive technique, it is possible to have qualitative and quantitative information on the oxides present on the surface of Al brass.

This electroanalytical technique is commonly used to quantify the oxides level on different kind of copper products like copper tubes, capillary wires or special finished brown coloured copper strips for roofing [3-10]. The reduction of Cu_2O , formed in different conditions, can occur at different overvoltage [11-14]. Copper alloys, in general, and brasses in particular, were not intensely studied showing, in some cases strong different and opposite results and the reduction of ZnO , in the brass, is reported only recently [16,17].

Chronopotentiometric reduction of oxides can be performed by a constant current density applied to the specimen, in different deaerated [3,18] 0.1 M (1 M = 1 mole/litre) solutions of Na_2CO_3 [4-7], Na_2SO_4 [20] or KCl [8-10] avoiding acidic or complexing solutions [19] that can partially dissolve the oxides and reduce the accuracy of the analysis.

If a metal forms only one oxide, the potential-time curve, could have a quasi-constant value during the oxide reduction. When the oxide is reduced, the cathodic potential drops rapidly to the characteristic potential of the hydrogen ion H_3O^+ reduction to hydrogen gas, H_2 . During the reduction of very thin oxide layers the potential does not remain constant during the reduction but decreases slowly: the thinner is the layer, the more rare the observation of a constant potential during the oxide reduction is [21].

The reduction potential of an oxide depends on the its chemical nature and its stability state. An aged or thermally treated oxides should be more difficultly reduced than the ones just formed. In other words, a greater overvoltage will be necessary to reduce this kind of oxides [11,12,21,22]. In the case of Al brass three oxides CuO , Cu_2O and ZnO , can be cathodically reduced but Al_2O_3 can not be reduced. Their reduction order will depend to their thermodynamic and kinetic properties, that can be expressed, in this case, as cathodic overvoltage. On copper, the formation of copper oxides occurs according to the classic thermodynamic considerations: Cu_2O will be formed as first and then CuO will grow on it. Consequently, the firstly formed, Cu_2O , will be reduced as last for thermodynamic and kinetic considerations.

Quantitative speciation of copper and zinc oxides was performed by constant current coulometric reduction in 0.1 M deaerated Na_2CO_3 solution, at 298 K, in 1 litre ASTM - type glass cell [28], separating anodic from the cathodic zones. A normal calomel electrode (NCE = Hg_2Cl_2 , KCl 1 N) as well as a Luggin probe were used. A digital potentiostat Amel System 5000, PC controlled through a GPIB IEEE-488 interface and the Corrware software, was used to apply a constant current density of 0.1 mA/cm².

The qualitative and quantitative evaluation of oxides was obtained according to the equations of reduction (1-4) while the oxide thickness was calculated according to the equations 5 and 6. Before studying the distribution of the oxides present on the inner surface of Al brass tubes annealed at 833 K, the reduction of ZnO , thermally formed on metallic Zn at 723 K, was studied in 0.1 M Na_2CO_3 solution. The reduction order for the copper oxides was found to be CuO to Cu_2O to Cu, according to equations of reduction (1) and (2) confirming, on the basis of thermodynamic and kinetic considerations the concepts previously described [5-7, 11-14, 24-26]. In particular two reduction steps of the Cu_2O were observed in all diagrams (Fig. 3, 5 and 7) and for more details, in their numerical derivative curves, calculated by the Matlab software (Fig. 4, 6 and 8). The points of maximum (IIA) and (IIB), marked in Fig. 4, 6 and 8, indicated that the cuprous oxide is present under two different stability state; a less stable form (IIA) that is completely reduced at -0.85 V vs. NCE while the more stable form finishes at $t - 1.0$ V vs. NCE. CuO is totally reduced to Cu_2O at more noble potentials (around -0.75 V vs. NCE) while the reduction of ZnO to Zn finishes, at -1.25 V vs. NCE when micro bubbles of hydrogen gas appear on the specimen surface. Reduction of ZnO occurs only when all copper oxide are reduced.

Different distributions of oxides were observed changing the production cycle of the Al brass tubes. In particular, using specimens of tubes, annealed at 833 K, after degreasing and pickling, very low thickness of oxides were measured on both side of the tubes; total thickness of oxides (7 nm) in the first part of the tube is only little higher than the end (about 6 nm). If the tubes are annealed, at the same temperature, but filled by oxygen gas, the total thickness of oxides, grows in the first part of the tube, to 99 nm while at the end of the tube about 320 nm were detected. In this case the Zn/Cu molar ratio in both part of the tube (first part 0.24; final part 0.18) is more similar to the same ratio in the Al brass alloy and, in particular in the first part of the tube, on which the oxides are very rapidly formed, is exactly the mean value of the same ratio in the alloy.

In Al brass tubes, annealed after only degreasing, the total layer of oxides is thinner than the ones observed in the other cases and it moves from 2.5 nm in the first part and 1.7 nm in the final part of the tube. In this case, a very high Zn/Cu molar ratio is in all case observed, 1.52 and 4.50 respectively for the first and the final part of the tube.

To conclude, the constant current coulometry, applied to speciate quantitatively the copper and zinc oxides in the film present in the Al brass tubes, was found a valid, rapid, selective and accurate electroanalytical method to qualify the inner surfaces of copper alloy tubes for condensers. Copper (I), copper (II) and zinc oxides can be coulometrically reduced and their thickness can be evaluated by measuring the reduction time. This study gives all the elements necessary to apply the coulometric reduction and to elaborate the results, when the oxides are formed thermally on the surfaces of aluminium brass tubes.