

**Elettrochimica.** — *Contributo alla conoscenza dei fenomeni anodici nelle celle per la produzione di alluminio.* I) *Effetti di sovratensione.* Nota I<sup>(\*)</sup> di ROBERTO PIONTELLI, BRUNO MAZZA e PIETRO PEDEFERRI, presentata<sup>(\*\*)</sup> dal Corrisp. R. PIONTELLI.

Nel quadro delle ricerche sistematiche, da lungo tempo in corso in questo Laboratorio, sui fenomeni di polarizzazione nelle catene galvaniche con elettroliti fusi in genere<sup>(1)</sup>, ed in particolare nelle celle per la produzione di alluminio<sup>(2)</sup>, abbiamo recentemente potuto precisare alcuni degli aspetti meno noti dei fenomeni anodici.

In questa prima Nota riferiamo i risultati, inerenti agli effetti di sovratensione (prima dell'insorgere del cosiddetto effetto anodico (EA)), sugli aspetti teorici generali dei quali abbiamo già svolto considerazioni in altra sede<sup>(3)</sup>.

Non sono mancati, in tempi recenti, studi sperimentali sull'argomento<sup>(4)</sup>, i quali non hanno peraltro condotto ad una adeguata precisazione dei principali aspetti fenomenologici.

Nelle indagini, di cui riassumiamo brevemente i risultati, sono stati ancora una volta adottati i criteri generali più volte descritti<sup>(5)</sup>, per quanto concerne: le caratteristiche della cella; il tipo di alimentazione (mediante impulsi rettangolari di durata, ampiezza e pause variabili) e di registrazione (prima, durante e dopo la circolazione di corrente) delle risposte di tensione, fornite dalla pila tensiometrica (PT), formata dall'elettrodo in istudio e da un opportuno elettrodo di riferimento (ER).

(\*) Istituto di Chimica Fisica, Elettrochimica e Metallurgia del Politecnico di Milano, Laboratorio del gruppo di ricerca « Elettroliti e processi elettrochimici » del C.N.R.

(\*\*) Nella seduta del 10 giugno 1964.

(1) R. PIONTELLI, « Ann. New York Acad. Sciences », 79, 1025 (1960); ID., « La Metallurgia Italiana », 52, 478 (1960).

(2) R. PIONTELLI, « Chimica Industria », 22, 501 (1940); ID. « J. Chimie Physique », 49, 29 (1952); ID., « Alluminio », 22, 731 (1953); R. PIONTELLI e G. MONTANELLI, « Alluminio », 25, 79 (1956); R. PIONTELLI, « La Metallurgia Italiana », 52, 469 (1960); ID., *Proc. 1<sup>st</sup> Australian Conference on Electrochemistry*, Sydney 1963, in corso di stampa.

(3) Ved. in particolare: R. PIONTELLI, « Rend. Ist. Lombardo Sc. Lett. », 92, 367 (1958); ID., « Ann. New York Acad. Sciences », 79, 1025 (1960).

(4) W. E. HAUPIN, « J. Electrochem Soc. », 103, 174 (1956); H. STERN, G. T. HOLMES, « J. Electrochem Soc. », 105, 478 (1958); S. I. REMPELL, *The anode process in the electrolytic production of Aluminum*, Metallurgiztad, Moscow 1961; B. J. WELCH, N. E. RICHARDS, « AIME » International Symposium on the Extractive Metallurgy of Aluminum, New York 1962. Per una rassegna bibliografica completa fino al 1960, ved. L. FERRAND, *De l'aluminium*, 1961.

(5) R. PIONTELLI, G. MONTANELLI, « J. Chem. Phys. », 22, 1781 (1954); R. PIONTELLI, G. MONTANELLI, G. STERNHEIM, « Rev. Metall. », 53, 248 (1956); R. PIONTELLI, « R. C. Accad. Lincei », 26, 18 (1959).

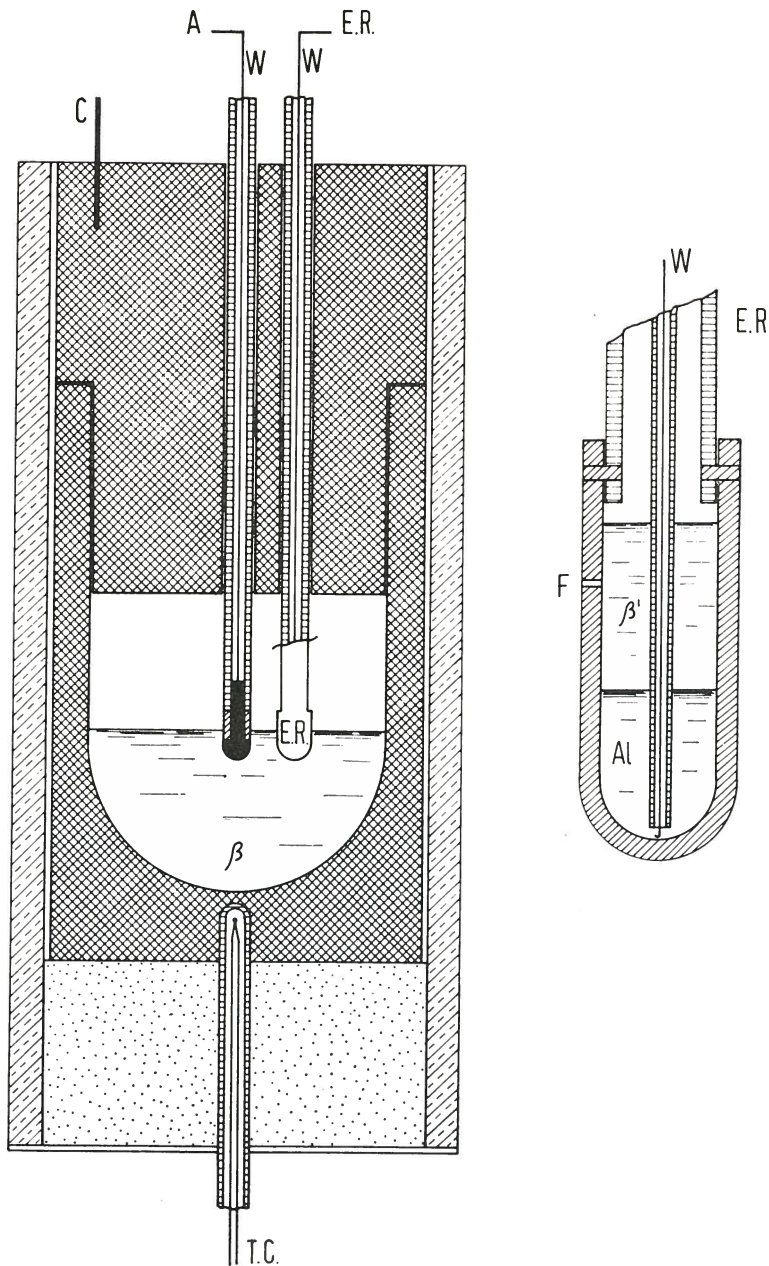








Fig. 1. - Cella di elettrolisi ed elettrodo di riferimento (E.R.).

A = anodo; C = catodo; W = filo di tungsteno; T.C. = termocoppia;  
 $\beta$  = bagno;  $\beta'$  = bagno di  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  satura in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; F = foro.

- |   |                                  |   |                  |
|---|----------------------------------|---|------------------|
|  | elemento riscaldante in carbone; |  | azoturo di boro, |
|  | grafite cella;                   |  | corindone;       |
|  | grafite anodo;                   |  | vermiculite.     |

A rendere assai più precisa e conclusiva l'ultima serie di indagini (alla quale si riferiscono i risultati qui riportati) hanno efficacemente concorso:

1) da un lato, la registrazione delle tensioni simultaneamente: con oscillografo catodico (Tektronix 555) e mediante registratore Leeds e Northrup (Speedomax H), la quale ha consentito una più esauriente analisi dei vari contributi alle «sovratensioni apparenti»;

2) dall'altro, la disponibilità di azoturo di boro (cioè di un materiale, oltreché di facile lavorazione, resistente all'azione aggressiva dei bagni crio-

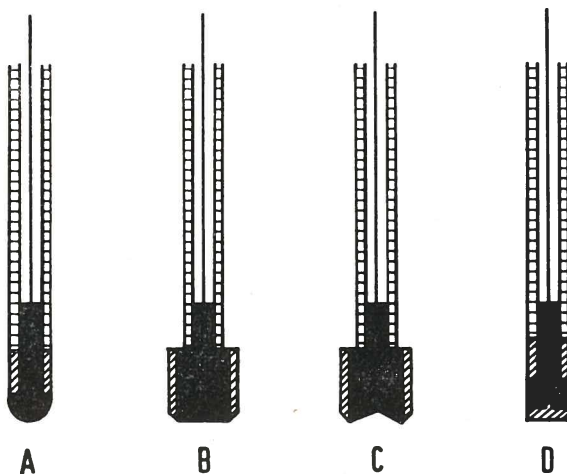


Fig. 2. - Tipi di anodi.

A = anodo a fondo emisferico ( $\Phi$  8 mm); B = anodo a fondo piano ( $\Phi$  8 mm;  $\Phi$  11,3 mm);  
C = anodo concavo (area: 0,6 cm<sup>2</sup>, o 1,2 cm<sup>2</sup>); D = anodo cilindrico ( $\Phi$  8 mm; h = 4 mm).

litici, e non conduttore), la quale ha consentito di ottenere elettrodi di area apparente <sup>(6)</sup> ben determinata.

Le principali caratteristiche della cella (ospitata in un forno Tammann, termostattizzato con apposita regolazione di temperatura <sup>(7)</sup>), degli anodi e del circuito di alimentazione, sono illustrate nelle figg. 1, 2 e 3, che mettono in rilievo le proprietà di simmetria della disposizione, atte a rendere regolare la ripartizione di corrente ed a consentire di controllare con il calcolo ed in

(6) Le indeterminazioni inerenti alla superficie elettrodica effettivamente interessata dalla circolazione di corrente, causate: dai fenomeni capillari e dal tumultuoso sviluppo di gas, hanno costituito, nelle precedenti ricerche, la principale fonte di incertezza. È da rilevare che, anche con la tecnica attuale, permane l'indeterminazione del rapporto: area effettiva/area apparente (cioè del cosiddetto «fattore di rugosità»), che dipende: dalla natura del materiale elettrodico, dalle modalità di preparazione e dalla sua «storia» quale elettrodo, circostanze che, se accuratamente controllate, consentono una ragionevole riproducibilità.

(7) In genere, mantenuta a 1050° C; cioè superiore a quella della pratica industriale, per accrescere il campo accessibile di composizioni del bagno.

(8) Gentilmente offertaci dalla S.A. Montecatini-Settore Alluminio, che ci è grato ringraziare.

base ai dati di conducibilità, il contributo di caduta ohmica nel bagno alle sovratensioni apparenti.

I materiali, usati nelle esperienze di questa serie, sono stati: criolite naturale <sup>(8)</sup>; allumina purissima B.D.H.; grafite purissima per usi nucleari; azoturo di boro di preparazione U.S.A.

La criolite, opportunamente preessiccata ed addizionata del tenore voluto di  $Al_2O_3$ , veniva portata a fusione limpida, ed assoggettata a preelettrolisi <sup>(9)</sup>.

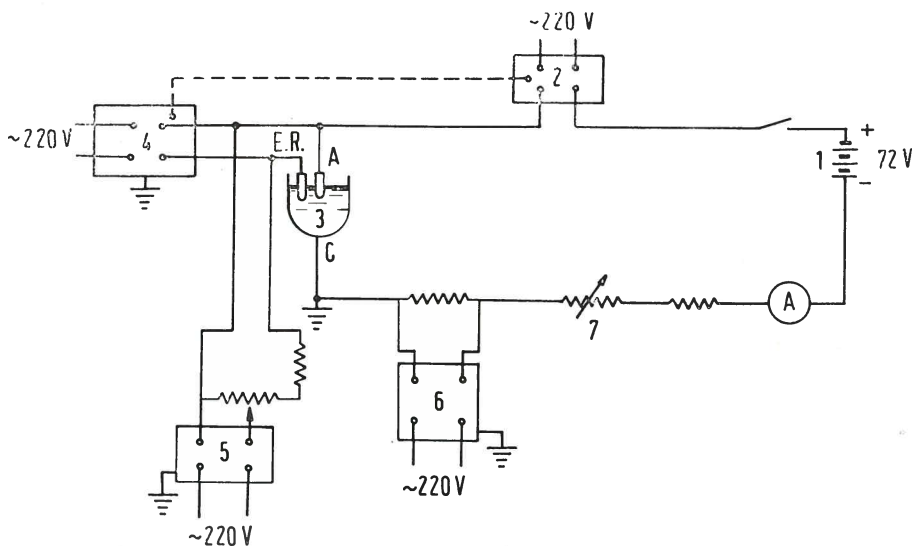


Fig. 3. - Circuito di alimentazione e di registrazione.

1) batterie d'accumulatori; 2) interruttore comandato dall'oscillografo; 3) cella di elettrolisi; 4) oscillografo catodico; 5-6) registratori; 7) reostato a cursore (0-1100  $\Omega$ ).

Quale ER, si è usato: per i controlli, l'elettrodo precedentemente descritto:  $Al/Na_3AlF_6$  satura di  $Al_2O_3$  <sup>(10)</sup>, modificato per sostituzione dell'azoturo di boro alla grafite del contenitore (fig. 1).

Per ragioni di semplicità e costo, si è fatto uso corrente anche di ER: di grafite (identica a quella dell'anodo), controllati per confronto con l'ER anzidetto.

Si è studiata l'influenza sui fenomeni di sovratensione: della densità di corrente (d.d.c.); della forma e delle dimensioni degli elettrodi; del tenore di  $Al_2O_3$  dei bagni. È stata anche studiata l'influenza di vibrazioni meccaniche impresse agli elettrodi.

<sup>(9)</sup> Peraltro questo trattamento non sembra avere nessuna influenza sui risultati delle esperienze anodiche (contrariamente a quanto si riscontra per le catodiche). Utile, invece, ai fini della riproducibilità dei risultati, si è mostrato il far funzionare anodicamente, per un certo tempo e con basse d.d.c., l'elettrodo in istudio.

<sup>(10)</sup> Ved. note <sup>(1)</sup> e <sup>(5)</sup>.

## RIASSUNTO DEI RISULTATI SPERIMENTALI.

I principali risultati sperimentali, sintetizzati dalle figg. 4 a 12, si possono riassumere come segue.

1) La sovratensione apparente cresce con la d.d.c., seguendo una legge della forma rappresentata in fig. 4; oltre i  $10 \div 15$  A/dm<sup>2</sup>, tale legge è lineare.

2) Per anodi dei tipi A e D in fig. 2, ad ogni data d.d.c., la sovratensione apparente (se si esclude un periodo iniziale) è tendenzialmente costante nel tempo; mentre, per gli anodi dei tipi B e C, essa oscilla ritmicamente.

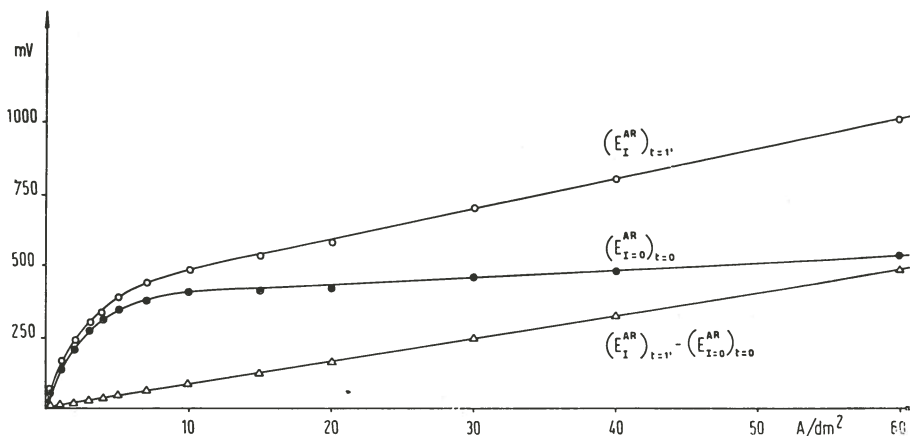


Fig. 4. - Risultati di misure di tensione anodica.

$T = 1050^{\circ}\text{C}$ ; 100 parti in peso di  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 12$  di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; anodo di tipo A;  $(E_I^{\text{AR}})_{t=1'}$  = tensione sotto corrente dopo  $1'$  di elettrolisi;  $(E_I^{\text{AR}})_{t=0}$  = tensione immediatamente dopo ( $\sim 10^{-5}$  sec) l'apertura del circuito.

mente, con frequenza ed ampiezza che, in un primo intervallo di d.d.c., sono praticamente proporzionali alle d.d.c. stesse (fig. 5). L'ampiezza delle oscillazioni cresce anche passando, per gli anodi di tipo B, da  $\Phi$  8 mm a  $\Phi$  11,3 mm.

3) Le sovratensioni apparenti sono tendenzialmente maggiori (almeno se si esclude un primo assai ridotto intervallo di d.d.c.) per gli anodi di tipo B e C, che per quelli di tipo A di ugual area apparente. Al crescere dell'area, per gli anodi di tipo B e C, le sovratensioni apparenti aumentano.

4) Le sovratensioni apparenti decrescono al crescere del tenore di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (nonostante che, con questo, decresca anche  $\lambda$ ) (fig. 6).

5) Mediante misure oscillografiche, con tracce veloci (fino a 0,5 m sec/cm) (fig. 7) e per d.d.c. fino a 100 A/dm<sup>2</sup>, si è studiata la sovratensione negli istanti, che immediatamente seguono la chiusura e l'apertura del circuito. Si sono così determinati dei bruschi salti di tensione in apertura e in chiusura.

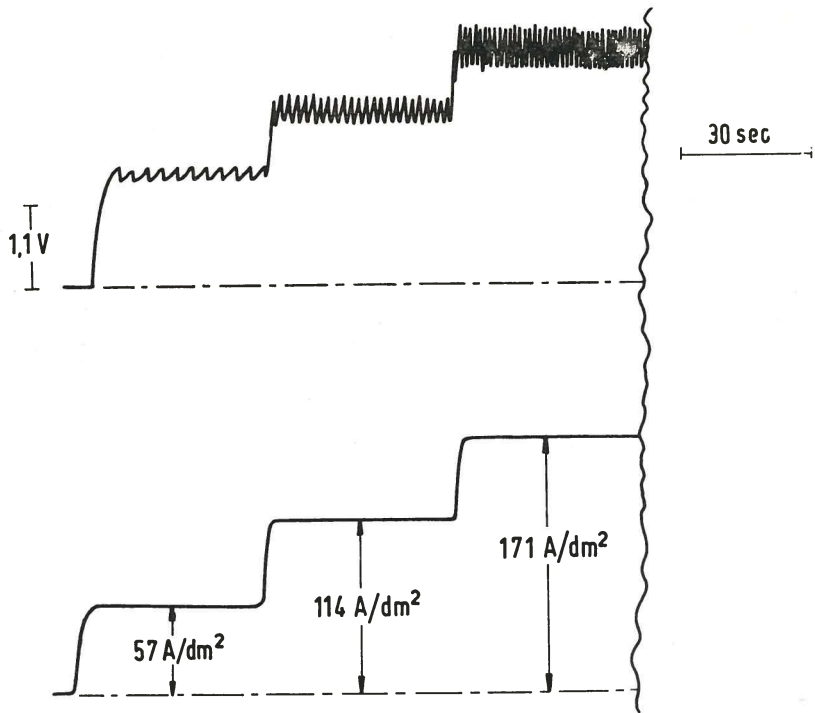


Fig. 5. - Risposte di tensione anodica in funzione del tempo, per anodi di tipo C, a varie d.d.c.

Area = 1,2  $\text{cm}^2$ ;  $T = 1050^\circ \text{C}$ ; 100  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 2 \text{Al}_2\text{O}_3$  (in peso).

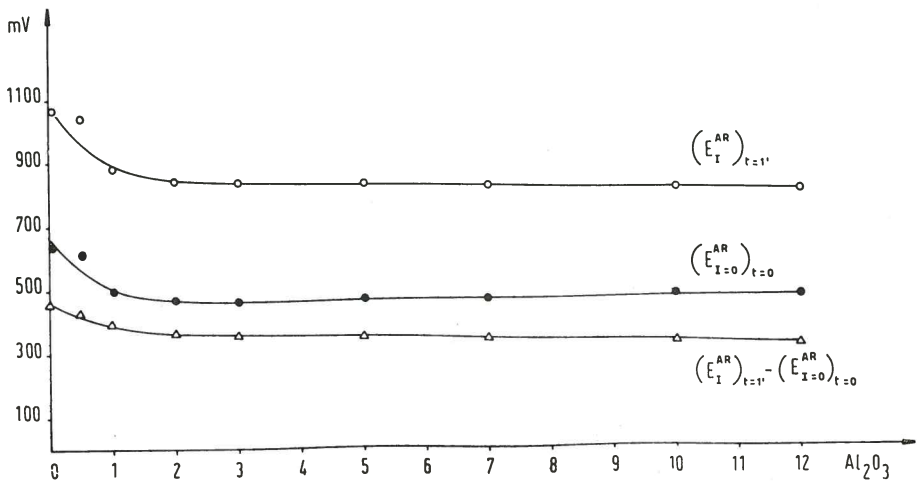


Fig. 6. - Risultati di misure di tensione anodica in funzione del tenore di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (espresso in parti in peso di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  su 100 di  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ).

d.d.c. = 40  $\text{A/dm}^2$ ;  $T = 1050^\circ \text{C}$ ; anodo di tipo A.

Il salto di tensione in chiusura ha valori molto vicini a quelli della caduta ohmica nel bagno tra anodo ed ER, calcolabile, data la geometria emisferica della cella e dell'anodo, mediante la formula:

$$(I) \quad \frac{I}{2\pi\lambda} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

dove:  $I$  è l'intensità di corrente (A);  $\lambda$  la conducibilità ( $[\Omega \text{ cm}]^{-1}$ );  $r_1$  ed  $r_2$  rispettivamente: il raggio dell'anodo e l'interasse anodo-ER (cm).

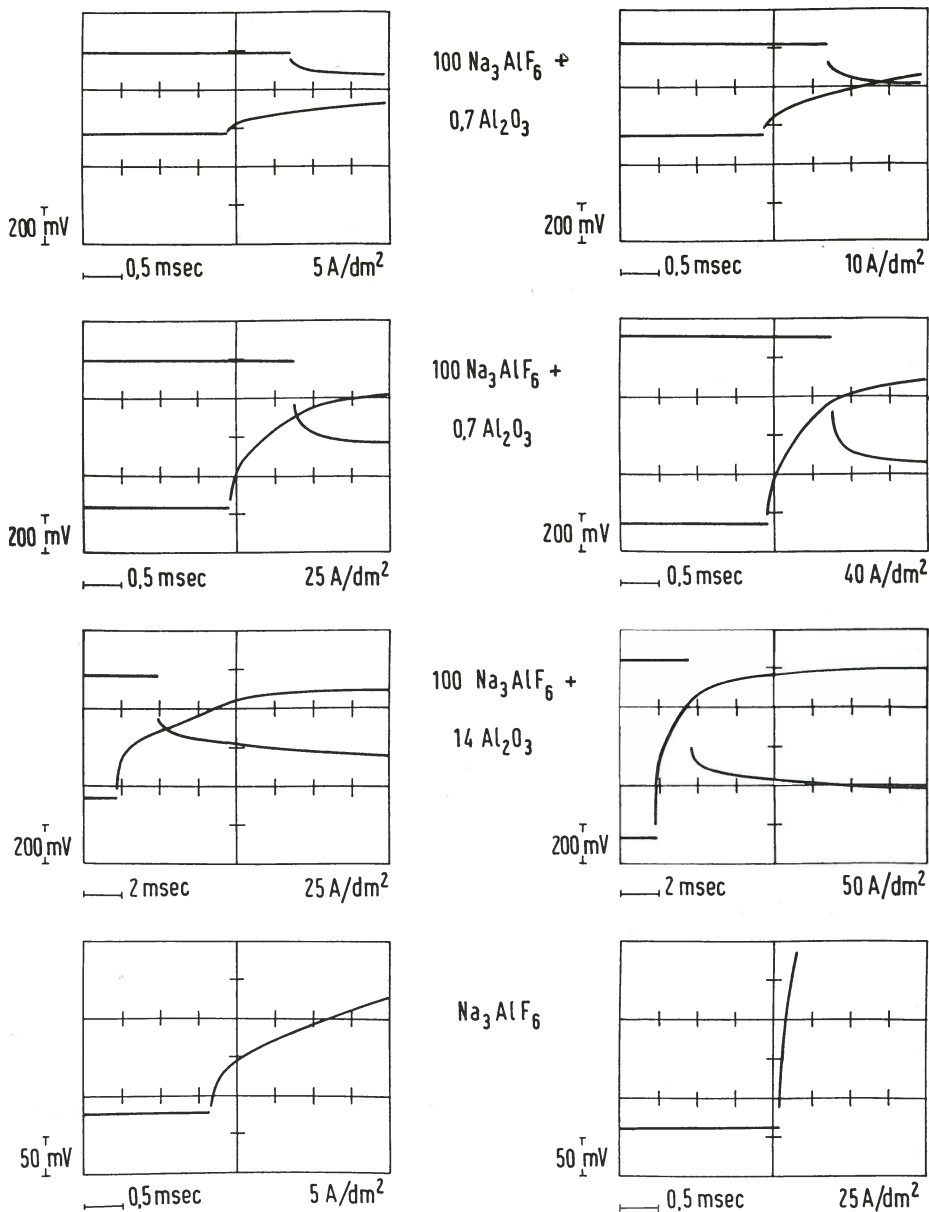


Fig. 7. - Rilievi oscillografici di tensione anodica; anodi di tipo A;  $T = 1050^\circ \text{C}$ .

Per  $r_1 = 0,4$  cm,  $r_2 = 2,3$  cm, e coi dati di  $\lambda$  riportati nella letteratura <sup>(11)</sup>, si ottengono valori che vanno: da 22,5 mV, a 20 A/dm<sup>2</sup>, e 45 mV, a 40 A/dm<sup>2</sup>, per bassissimi tenori di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fino a 25 mV, a 20 A/dm<sup>2</sup>, e 50 mV, a 40 A/dm<sup>2</sup>, con il 12 % (in peso) di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rispetto a Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>.

Quindi il salto di tensione suddetto, che aumenta linearmente con la intensità di corrente (fig. 8), dà proprio la caduta ohmica nel bagno tra l'ER e l'anodo, quando questo non è ancora avviluppato dai gas dei prodotti anodici. Data la piccolezza dei valori misurati e la difficoltà di lettura degli oscillogrammi, non si è potuto accertare se tali valori variano col tenore di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, come è prevedibile, secondo la (1), data la variazione di  $\lambda$ .

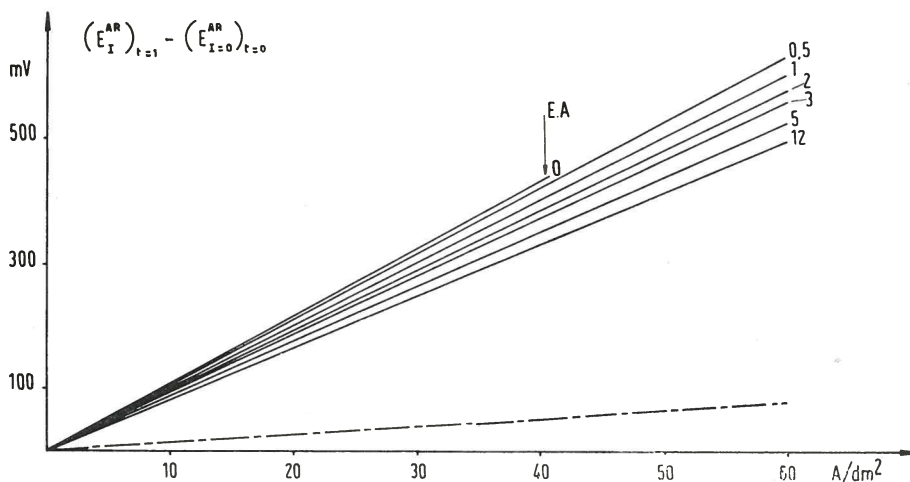


Fig. 8. - Salto di tensione all'apertura in funzione della d.d.c., per vari tenori di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (espressi in parti in peso di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su 100 di Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>).

T = 1050° C; anodo di tipo A; la retta a tratto e punto rappresenta il salto di tensione in chiusura; E.A. = effetto anodico.

Il salto brusco di tensione in apertura è pure: funzione lineare della intensità di corrente (figg. 4 e 8). I suoi valori sono: molto maggiori (7 ÷ 10 volte, a seconda del tenore di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) di quelli ottenuti in chiusura e, a pari d.d.c., diminuiscono all'aumentare della percentuale di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Da circa 450 mV, a 40 A/dm<sup>2</sup>, con bassissimi tenori, si scende a circa 330 mV, per la stessa d.d.c., con il 12 % di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (in peso) rispetto a Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (figg. 6 e 8).

6) La sovratensione apparente si può quindi scindere: in un contributo, misurato dal salto brusco di tensione di apertura, e in un secondo contributo di sovratensione « residua ».

Questa sovratensione « residua » cresce con la d.d.c. con legge logaritmica (figg. 4 e 9), fino a circa 10 A/dm<sup>2</sup>; mentre, al di sopra di tale valore, segue una legge lineare e solo leggermente crescente (fig. 4). Diminuisce, invece, a pari d.d.c., con l'aumentare del tenore di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Si passa, infatti:

(11) A. DE VAJNA, « Alluminio », 19, 215 (1950).



da 0,60 V a 0,45 V, a 20 A/dm<sup>2</sup>, e da 0,65 V a 0,48 V, a 40 A/dm<sup>2</sup>, al crescere del tenore di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da 0 a 12 % (in peso) rispetto a Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (fig. 6).

Non si è potuto salire oltre i 100 A/dm<sup>2</sup>, per limitazioni imposte dall'apparecchiatura. Si può comunque ritenere la scissione nei due contributi legittima, anche per valori di d.d.c. superiori ai 100 A/dm<sup>2</sup> e fino all'insorgere

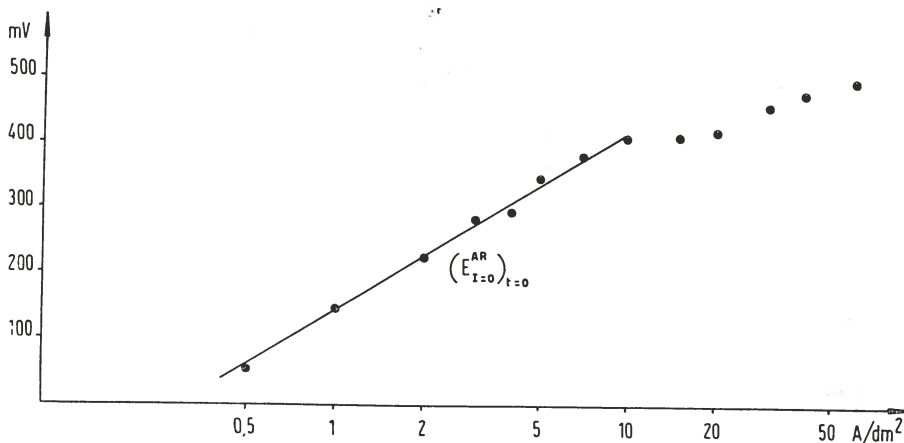


Fig. 9. - Diagramma di sovratensione « residua » in funzione del logaritmo della d.d.c.

T = 1050°C; anodo di tipo A; 100 parti in peso di Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> + 12 di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; i parametri della retta di Tafel; sono:  $a = 140$  mV  
 $b = 270$  mV.

dell'EA, in quanto la sovratensione apparente continua ad aumentare linearmente fino all'EA. Fanno eccezione i bagni a bassi tenori di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, che, in prossimità dell'EA, presentano dei « gradini » di tensione, sui quali ampiamente torneremo in una prossima Nota.

Come si è detto, nei limiti di riproducibilità di 50 mV, si ha un tratto lineare nel diagramma della sovratensione « residua » in funzione del logaritmo della d.d.c. (è cioè verificata la legge di Tafel), nell'intervallo fra 0,5 e 5 ÷ 7 A/dm<sup>2</sup>; dopo di che, le curve presentano una tendenza alla saturazione, o, eventualmente: un tratto ancora lineare, di pendenza molto minore.

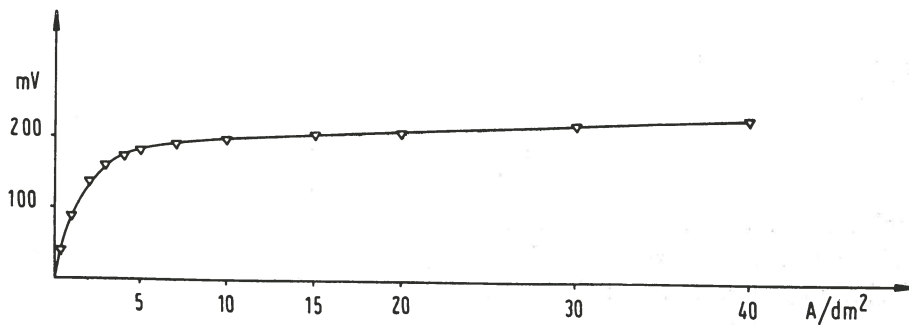


Fig. 10. - Variazione, in funzione della d.d.c., del contributo alla sovratensione « residua », che sparisce entro qualche frazione di secondo dall'interruzione della corrente.

Anodo di tipo A; T = 1050°C; 100 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> + 7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (in peso).

I valori dei parametri  $a$  e  $b$  di una serie di misure sono:

Parti in peso di $\text{Al}_2\text{O}_3$ su 100 di $\text{Na}_3\text{AlF}_6$	$a$ (mV)	$b$ (mV)	$\frac{RT}{bF}$
1	110	285	0,4
2	205	300	0,38
3	190	295	0,385
5	175	290	0,39
7	170	335	0,34
12	140	270	0,42

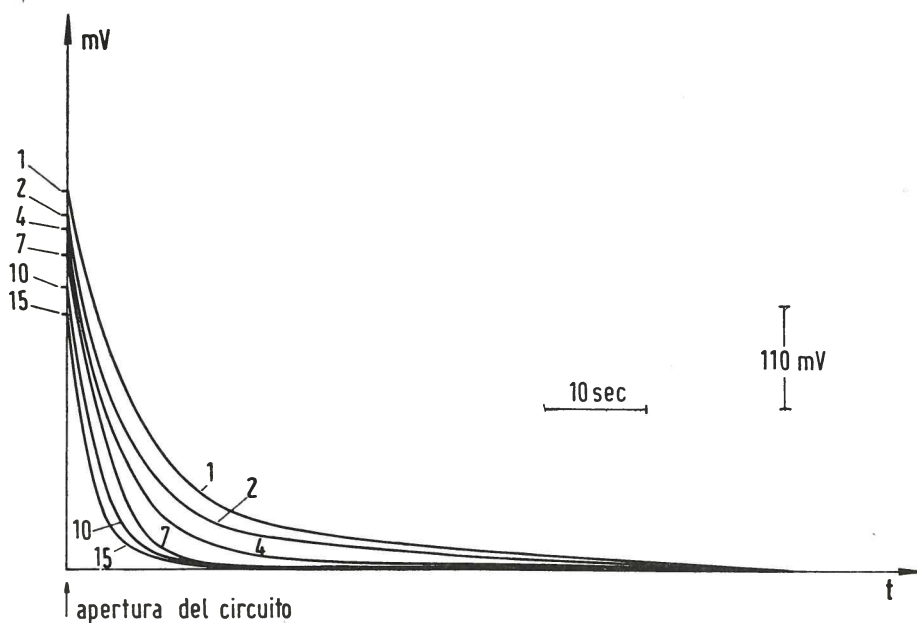


Fig. 11. - Contributo alla sovratensione « residua », che mostra una maggior persistenza dopo l'interruzione della corrente, in funzione del tempo, per vari tenori di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (espressi in parti in peso di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  su 100 di  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ).

Anodo di tipo A; d.d.c. = 40 A/dm<sup>2</sup>; T = 1050° C.

Ampliando l'intervallo di d.d.c., al quale (sia pure con maggiori scostamenti medi) si può estendere la validità della legge di Tafel, si possono dedurre valori di  $b$  apprezzabilmente inferiori ai precedenti (ad esempio, per un intervallo fino a 10 ÷ 15 A/dm<sup>2</sup>:  $b \leq 180$  mV) <sup>(12)</sup>.

(12) È questo il valore, che, in base al criterio anzidetto, si è riportato nell'ultima pubblicazione citata in nota <sup>(2)</sup>.

7) Misure a traccia lenta della tensione anodica, dopo l'interruzione della corrente, permettono di scindere anche la sovratensione « residua » in due contributi:

$\alpha$ ) un contributo, che sparisce entro qualche frazione di secondo dall'apertura del circuito, e che vale circa 230 mV a 40 A/dm<sup>2</sup>. Esso cresce con la d.d.c. secondo la legge rappresentata in fig. 10; mentre è circa indipendente dal tenore di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (escludendo i tenori sotto l'1 %);

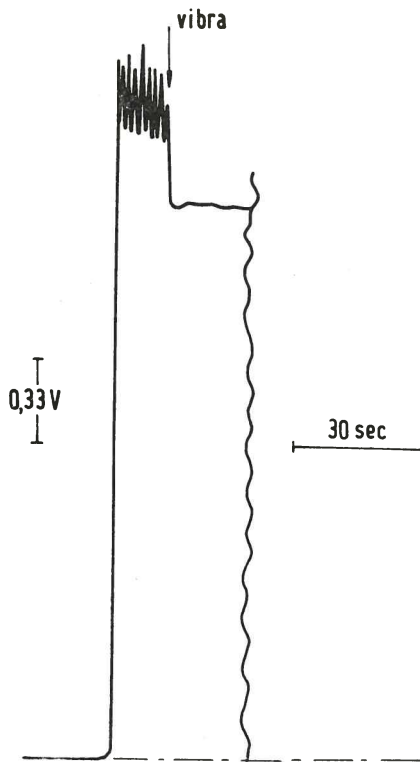


Fig. 12. - Effetto della vibrazione su anodo di tipo B ( $\Phi$  8 mm);  
 100 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> + 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (in peso).  
 d.d.c. = 270 A/dm<sup>2</sup>; T = 1050 °C.

$\beta$ ) un contributo, che sparisce, invece, dopo l'interruzione della corrente, in un tempo che varia: da alcuni secondi ad alcune decine di secondi, al diminuire del tenore di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dal 15 % all'1 % (in peso rispetto a Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), e di valore crescente: da 250 mV a 420 mV, in corrispondenza alla stessa variazione del tenore di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Questi valori, al disopra di 10 ÷ 15 A/dm<sup>2</sup>, sono circa indipendenti dalla d.d.c.; mentre, sotto i 10 ÷ 15 A/dm<sup>2</sup>, si passa, ad esempio per il 7 % di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: da 40 mV, a 0,5 A/dm<sup>2</sup>, a 280 mV, a 10 A/dm<sup>2</sup>.

Tali risultati (riassunti dalla fig. 11) si riferiscono ad anodi di tipo A.

8) L'effetto della vibrazione dell'anodo, ottenuta mediante un opportuno eccentrico ruotante, si traduce in una diminuzione della sovratensione globale (a parità degli altri fattori), per tutti i tipi di anodo; e, in partico-

lare, per gli anodi di tipo B e C, in una eliminazione delle oscillazioni caratteristiche (fig. 12). La diminuzione di sovratensione è maggiore per gli anodi di tipo B e C (per gli anodi, cioè, che ostacolano lo smaltimento dei gas).

Inoltre, l'effetto della vibrazione, piccolo alle basse d.d.c., aumenta con la d.d.c. stessa ed è addirittura determinante ai più alti valori di d.d.c., in corrispondenza ai quali si è già in EA per l'anodo non soggetto a vibrazione, e non ancora per l'anodo che vibra.

Per quanto concerne l'influenza sui singoli contributi, si nota che la vibrazione:

a) per d.d.c. fino a  $30 \div 40 \text{ A/dm}^2$ , fa aumentare lievemente (di  $20 \div 30 \text{ mV}$ ) il salto brusco di tensione all'apertura; mentre, oltre tali valori di d.d.c., l'effetto della vibrazione si traduce in una diminuzione del salto stesso;

b) per d.d.c. superiori a  $10 \text{ A/dm}^2$ , fa diminuire di  $60 \div 80 \text{ mV}$  il contributo definito in 7,  $\beta$ ).

A questo proposito è da rilevare che tale diminuzione può essere attribuita a diminuzione della tensione di polarizzazione di concentrazione, in quanto sembra riguardare la parte di contributo che varia più lentamente nel tempo.

Per la discussione dei risultati suesposti, si rinvia alla successiva Nota II.