

Ricerche sui fenomeni anodici nelle celle per alluminio *

R. Piontelli
B. Mazza
P. Pedefferri

Laboratori di Elettrochimica,
Chimica Fisica e Metallurgia
Politecnico di Milano,
Laboratorio del gruppo di ricerca
« Elettroliti e processi elettrochimici »
del C.N.R.

In seguito a recenti perfezionamenti nelle tecniche di indagine sperimentale, è risultato possibile precisare i principali aspetti fenomenologici inerenti ai processi anodici nelle celle per la produzione di alluminio.

Le ricerche hanno riguardato l'influenza: della composizione dei bagni, della densità di corrente, della forma e delle dimensioni degli elettrodi, dello stato di vibrazione meccanica degli elettrodi stessi e di altri vari fattori.

Per quanto concerne il campo di condizioni di "elettrolisi normale", sono state studiate le leggi dei fenomeni di sovratensione anodica.

Nelle "sovratensioni apparenti", fornite dai dispositivi tensiometrici, mediante simultaneo impiego di metodi di rilevamento dei fenomeni: sia veloci, sia lenti, è stato possibile distinguere vari contributi: una tensione di caduta ohmica nel bagno; una tensione di caduta ohmica "supplementare", imputabile alla presenza di gas nella regione anodica; una sovratensione inerente alle reazioni elettrodiche ed un contributo di polarizzazione di concentrazione.

Per quanto concerne i fenomeni di « effetto anodico », le esperienze fatte hanno avuto anzitutto lo scopo di chiarirne la fenomenologia (anche quando si è studiata l'influenza di qualche nuovo fattore), precisando le condizioni che ne determinano: l'insorgere, la permanenza e la scomparsa.

Si è anche ripreso lo studio dell'effetto anodico in bagni di cloruri fusi di sodio e potassio (puri o misti), per meglio consentire un confronto con il caso dei bagni: criolite-allumina.

ASM-SLA:

EN13, C23p, U1e

I) Introduzione

Il fiorire di studi sperimentali e teorici sui fenomeni anodici nelle celle per alluminio, sia per quanto concerne gli effetti di sovratensione (1), sia per quanto concerne i fenomeni di « effetto anodico » (E.A.) (2), non ha ancora condotto ad una adeguata precisazione degli aspetti fenomenologici, nè tantomeno ad una esauriente interpretazione di essi. Scopo principale della presente ricerca, che segue le numerose altre (3), già svolte sull'argomento in questo Istituto, nel quadro dello studio dei fenomeni di polarizzazione nelle catene galvaniche con elettroliti fusi in genere, è pertanto: anzitutto quello di meglio definire le leggi fenomenologiche, studiando anche l'influenza di qualche nuovo fattore.

II) Procedura sperimentale

Si sono effettuate misure dei seguenti tipi.

1) Alimentando la cella con impulsi rettangolari di corrente: di ampiezza, durata e pause variabili (alimentazione amperostatica ad impulsi), e mediante registrazione della tensione anodica: prima, durante e dopo la circolazione di corrente, simultanea-

mente: con oscillografo catodico (Tektronix 555) e con registratore Leeds & Northrup (Speedomax H); si è potuto: a) in regime di elettrolisi normale, analizzare i vari contributi alle sovratensioni apparenti; b) analizzare la fenomenologia: α) di entrata in E.A.; β) di permanenza in E.A., in relazione anche a taluni aspetti particolari, quali i fenomeni di circolazione di corrente elettrica in E.A.; γ) di uscita dall'E.A.

2) Rilievo delle caratteristiche $\mathcal{E} - \mathcal{I}$, incrementando a gradini la intensità di corrente (\mathcal{I}) (alimentazione amperostatica a gradini), od anche con legge continua di incremento di \mathcal{I} ; e registrando la tensione anodica (\mathcal{E}), con registratore Leeds & Northrup (Speedomax H): prima e dopo l'insorgere dell'E.A.

Questi rilievi forniscono, in particolare, i valori critici (\mathcal{I}_c) di \mathcal{I} .

3) Applicando alla cella impulsi rettangolari di tensione: di ampiezza crescente (o, talvolta, imponendo una tensione: crescente a gradini tra anodo ed elettrodo di riferimento (E.R.), mediante un « potenziostato » di tipo Wenking; cioè in condizioni che diremo « tensiostatiche »), si è registrata la risposta di corrente in funzione del tempo.

La cella di elettrolisi (ospitata in un forno Tamman, termostattizzato con apposita regolazione di temperatura); i vari tipi di anodo studiati (insieme

(*) Memoria presentata alla Giornata di Studio sui Metalli « Recenti sviluppi della Elettrometallurgia » (Torino 28.IX.1964).

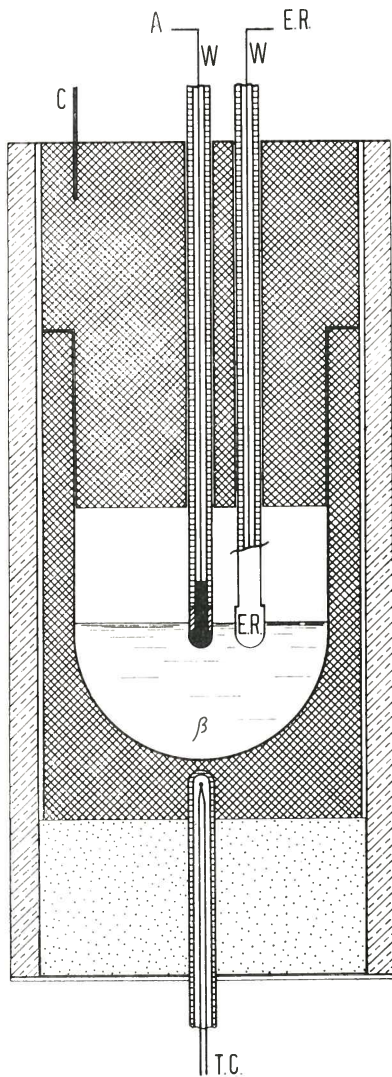








Fig. 1 - Cella di elettrolisi ed elettrodo di riferimento (E.R.): Al/N_aAlF₆ saturo in Al₂O₃.

A = anodo; C = catodo; W = filo di tungsteno; T.C. = termocoppia; β = bagno; β' = bagno di Na₁AlF₆ saturo in Al₂O₃; F = foro.

-  elemento riscaldante in carbone
-  grafite cella
-  grafite anodo
-  azoturo di boro
-  corindone
-  vermiculite

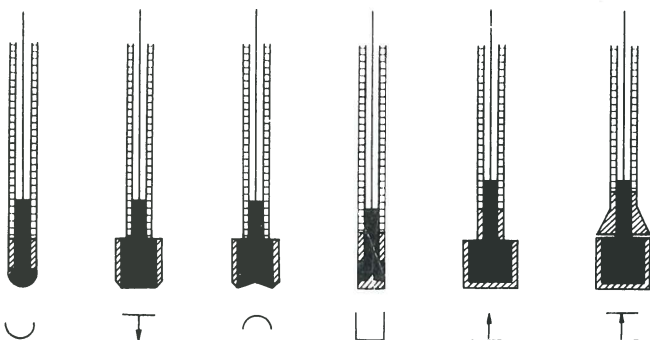


Fig. 2 - Tipi di anodo.

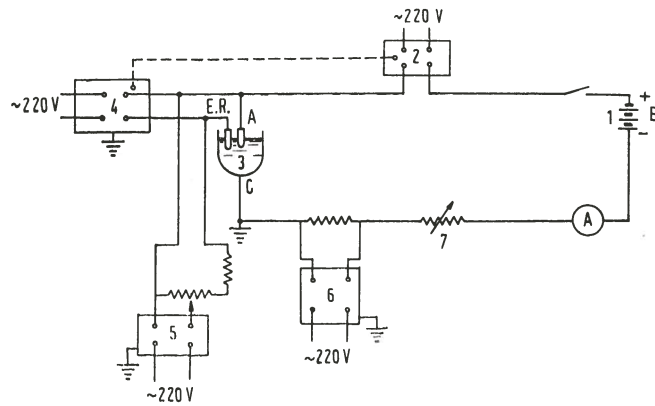


Fig. 3 - Circuito di alimentazione e di registrazione.

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

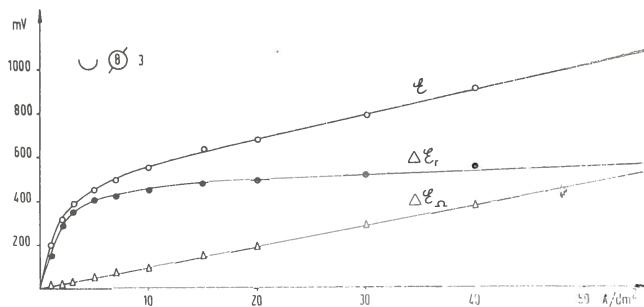


Fig. 4 - Dipendenza dalla d.c.c. di: sovratensione apparente C ; sovratensione residua ΔE_r e tensione di caduta ohmica effettiva (misurata dal salto di tensione in apertura) ΔE_Ω . $T = 1050^\circ\text{C}$.

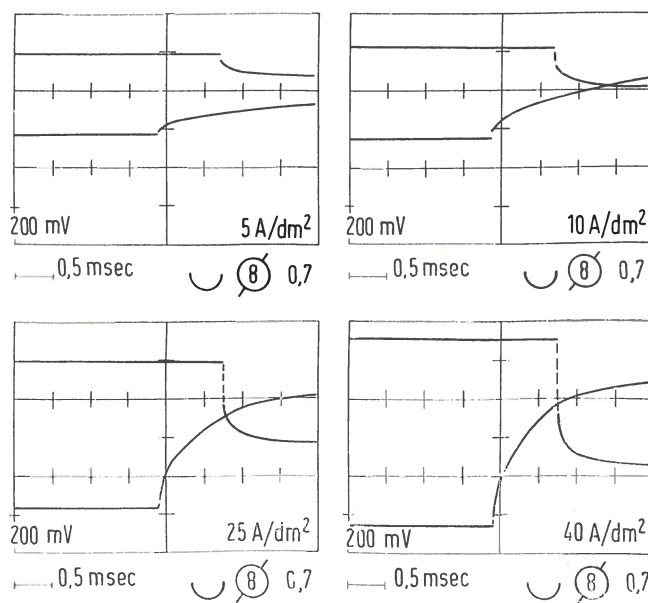


Fig. 5 - Rilievi oscillografici di tensione anodica (in regime di elettrolisi normale). $T = 1050^\circ\text{C}$.

coi corrispondenti simboli rappresentativi (*), e lo schema del circuito elettrico, sono riprodotti in figg. 1, 2 e 3.

Per ragioni di semplicità, si è sempre fatto uso dell'E.R. di grafite (identica a quella dell'anodo (**)).

I materiali usati sono stati: criolite naturale (***) ; allumina purissima B.D.H.; grafite purissima per usi nucleari; azoturo di boro di provenienza U.S.A.

III) Riassunto dei risultati inerenti alle misure di sovratensione

Per quanto riguarda i fenomeni di sovratensione (in regime di elettrolisi normale), si è studiata l'influenza di: densità di corrente (d.d.c.); forma e dimensioni degli elettrodi; vibrazioni meccaniche impresse agli elettrodi stessi; tenore di Al_2O_3 dei bagni. Poichè dettagliata notizia sui risultati ottenuti è contenuta in note in corso di stampa (****), ci limiteremo in questa sede a riassumere le conclusioni più interessanti ai fini dello studio dei fenomeni di E.A.

1) La sovratensione apparente cresce con la d.d.c., seguendo una legge della forma rappresentata in fig. 4.

2) Per anodi emisferici e cilindrici, la sovratensione apparente è tendenzialmente costante nel tempo; mentre, per anodi piani e concavi, essa oscilla ritmicamente.

3) Le sovratensioni apparenti decrescono al crescere del tenore di Al_2O_3 del bagno.

4) Rilievi oscillografici veloci di tensione anodica, all'atto della chiusura e dell'apertura del circuito (fig. 5), mostrano che il brusco salto di tensione in chiusura, corrispondente alla caduta ohmica nel bagno tra anodo ed E.R., è minore (da 7 a 10 volte) di quello in apertura; il quale è comprensivo anche di una caduta ohmica « supplementare », imputabile alla presenza di gas nella regione anodica. Entrambi i salti di tensione seguono regolarmente una legge di proporzionalità alla intensità di corrente. Inoltre, i valori del salto in apertura diminuiscono, a pari d.d.c., al crescere del tenore di Al_2O_3 del bagno.

5) La sovratensione apparente (\mathcal{C}) si può quindi scindere (fig. 4): in un contributo ($\Delta \mathcal{C}_\Omega$), misurato dal brusco salto di tensione in apertura; ed in un secondo contributo ($\Delta \mathcal{C}_v$) di sovratensione

(*) Nelle figure che seguono, le dimensioni degli anodi sono indicate da un numero, racchiuso dal simbolo ϕ se si fa riferimento al diametro (mm); o dal simbolo \square se si fa invece riferimento all'area (apparente) (cm^2). Segue poi un secondo numero, per indicare il tenore di Al_2O_3 dei bagni (espresso in parti in peso di Al_2O_3 su 100 Na_3AlF_6). Il simbolo } corrisponde a vibrazioni meccaniche impresse all'anodo.

(**) Peraltro, nelle misure di sovratensione, tale E.R. è stato controllato per confronto con l'E.R.: Al/Na_3AlF_6 satura in Al_2O_3 , descritto in Fig. 1.

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

(****) V. l'ultima citazione in (3).

residua, che segue la legge di Tafel, nell'intervallo di d.d.c. fra 0,5 e $5 \div 7$ A/dm².

Anche la sovratensione residua diminuisce, a pari d.d.c., al crescere del tenore di Al_2O_3 .

6) RegISTRAZIONI lente della tensione anodica, dopo l'interruzione della corrente, permettono di scindere anche la sovratensione residua in due contributi: un contributo a rapida scomparsa, che, a 40 A/dm², è dell'ordine di 230 mV, interpretabile come parte della « sovratensione nei processi elettrodi »; ed un contributo che mostra, invece, una maggior persistenza nel tempo, e corrisponde ad un più graduale rilassamento della configurazione chimica: sia alla superficie elettrodica, sia nel bagno.

Il contributo di « sovratensione nei processi elettrodi » alla sovratensione residua può esser fatto corrispondere ad un eccesso (rispetto all'equilibrio) del livello termodinamico (TD) dell'ossigeno, nella forma (che potrebbe essere: ionica od atomica, adsorbita o di composto superficiale), che decide, nelle condizioni considerate, la tensione elettrodica.

L'entità del contributo stesso esclude che esso sia attribuibile soltanto allo scostamento della composizione dei gas svolti all'anodo da quella di equilibrio nelle condizioni operative.

Per elevati valori del rapporto $\frac{d.d.c.}{[Al_2O_3]}$, appare probabile (come causa di eccesso di livello TD effettivo dell'ossigeno) l'intervento anche di fenomeni di inibizione ad opera di composti fluorurati alla superficie anodica.

7) Le vibrazioni meccaniche impresse all'anodo abbassano, a parità degli altri fattori, la sovratensione apparente, ed eliminano le oscillazioni caratteristiche degli anodi piani e concavi.

Esse, inoltre, provocano una diminuzione di circa 60 ÷ 80 mV della parte più lentamente variabile nel tempo della sovratensione residua; tale diminuzione fornisce un limite inferiore per il valore della polarizzazione di concentrazione.

IV) Fenomeni di effetto anodico - Generalità

Le esperienze riguardanti i fenomeni di E.A. hanno avuto lo scopo di chiarirne la fenomenologia, precisando le condizioni, che ne determinano: l'insorgere, la permanenza e la scomparsa.

Il quadro è molto complesso, in quanto, accanto a influenze precisabili, quali: la composizione del bagno, le condizioni di alimentazione della cella, la natura e la forma degli anodi, le loro dimensioni, le vibrazioni meccaniche loro impresse, la temperatura iniziale del bagno; se ne incontrano altre assai più difficilmente precisabili, quali: la storia dell'elettrodo, il suo stato superficiale e, in genere, le caratteristiche fisico-chimiche della regione interfase, la distribuzione locale della corrente e della temperatura, la composizione e lo stato di elettrizzazione dei gas anodici e, in genere, le caratteristiche della fase gassosa, che decidono la sua sostituzione al bagno: nella regione anodica e nel contatto con la superficie anodica; le proprietà in-

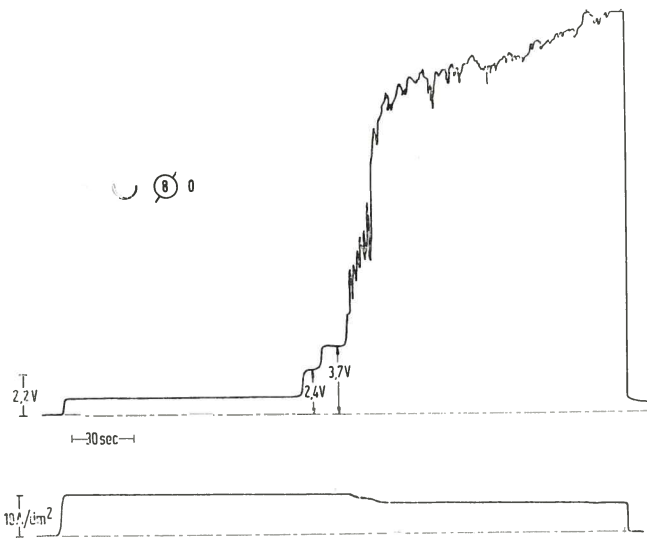


Fig. 6 - Risposta di tensione anodica in funzione del tempo, coi caratteristici « gradini » prima dell'insorgere dell'E.A. $T = 1050^\circ\text{C}$.

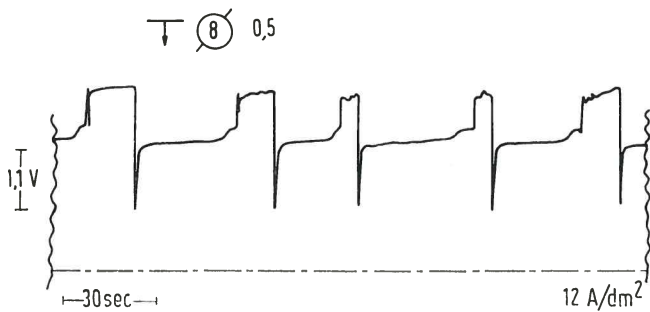


Fig. 7 - Risposta di tensione anodica, in funzione del tempo, a una data d.d.c., durante il manifestarsi dei fenomeni anormali che precedono l'E.A. $T = 1050^\circ\text{C}$.

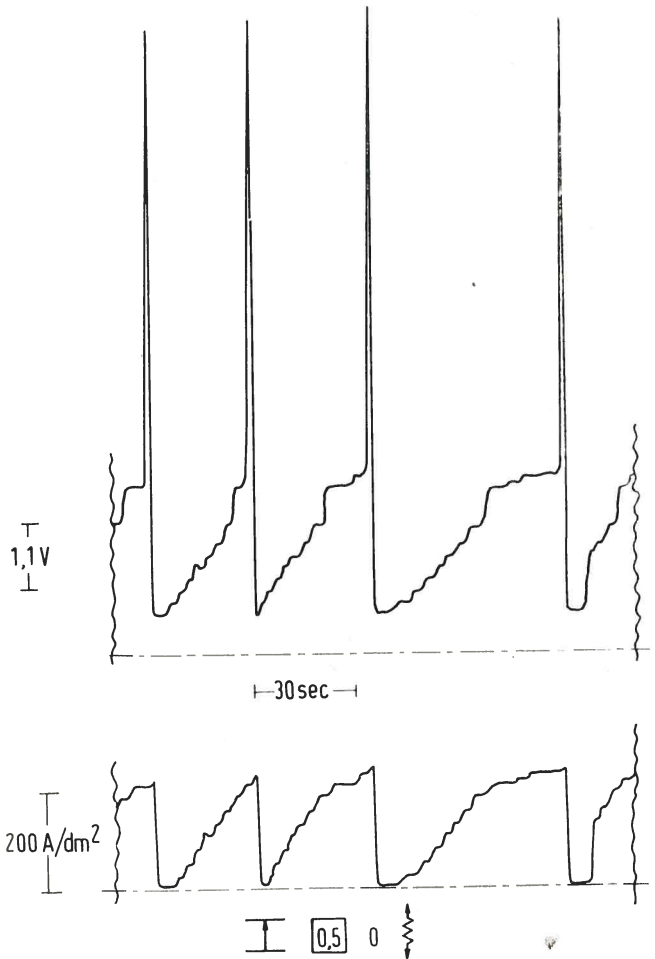
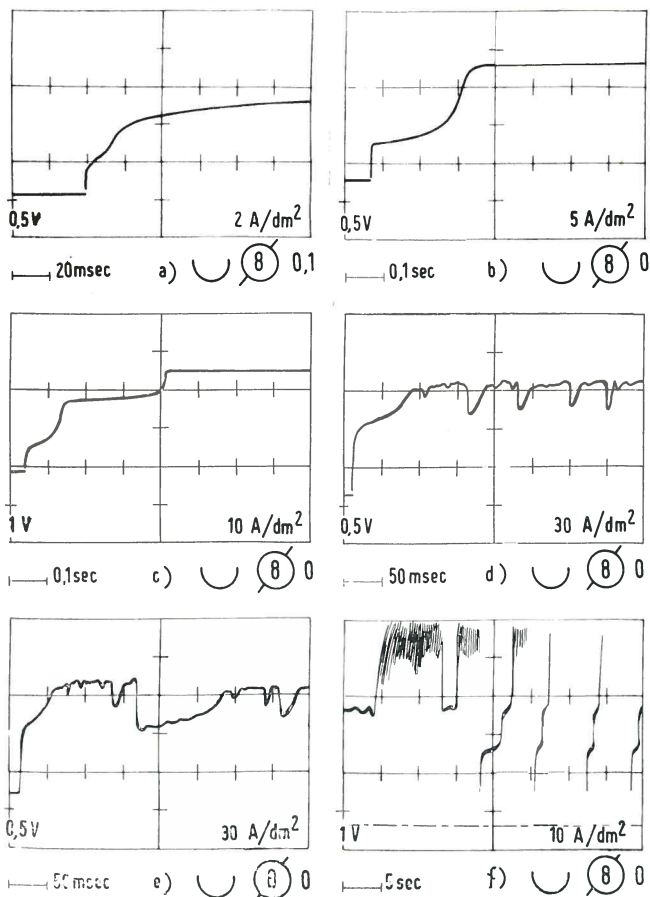


Fig. 9 - Risposta di tensione in funzione del tempo, per una legge di incremento a gradini della d.d.c., fino all'insorgere dell'E.A. $T = 1050^\circ\text{C}$.



terfacciali al contatto trifasico: elettrodo/bagno/gas; la viscosità del bagno in immediata prossimità all'elettrodo, ecc.

Tale complessità della fenomenologia spiega perchè, nonostante l'importanza anche industriale, le leggi generali dell'E.A. siano ancora malnote e perchè i vari studiosi si siano soffermati soltanto su qualche aspetto particolare, e siano così pervenuti ad interpretazioni unilaterali (2).

V) Fenomeni anormali che precedono l'E.A.

Un fenomeno, che prelude, o accompagna, l'insorgere dell'E.A., per bagni a tenori di Al_2O_3 fino a $0,5 \div 1$ parti in peso per 100 di Na_3AlF_6 , è costituito dalla comparsa di « gradini » nella tensione anodica.

Con tutti i tipi di anodo, si osserva che, per intensità di corrente prossime al limite critico, la tensione anodica varia con discontinuità, saltando: dal valore « normale » (per la disposizione da noi utilizzata) di $0,6 \div 1$ V, a due livelli preferenziali

Fig. 8 - RegISTRAZIONI oscillografiche di tensione anodica, durante il manifestarsi dei fenomeni anormali che precedono l'E.A. $T = 1050^\circ\text{C}$.

(« gradini »; fig. 6 e fig. 8 a), b), c)), che corrispondono, rispettivamente: a $1,5 \div 2,5$ V e $2,7 \div 3,7$ V (dato che queste tensioni contengono anche un contributo di caduta ohmica, i valori sono diversi anche a seconda della intensità di corrente) (*). Poi, mantenendo costante l'intensità di corrente al valore suddetto, può accadere che: a) la tensione salta alternativamente da un livello all'altro (fig. 7, fig. 8 d), e), f)); oppure b) si vada in E.A. (fig. 6 e fig. 8 f)).

A volte, il passaggio da un livello all'altro è molto veloce; per cui, al registratore, si osservano solo delle oscillazioni di frequenza relativamente elevata; mentre, all'oscillografo, il fenomeno è ben visibile (fig. 8 d), e) f)).

A volte, l'E.A. interviene prima di raggiungere l'ultimo gradino; altre volte, all'atto della chiusura del circuito, la tensione anodica sale direttamente ai due livelli più alti.

Un altro fenomeno, che potrebbe essere un aspetto del precedente, si osserva quando si impongono degli incrementi costanti di intensità di corrente. Parallelamente, si hanno incrementi di tensione anodica: circa costanti (aumenta praticamente solo la « tensione di caduta ohmica effettiva »). Questo fino a un valore della tensione anodica intorno ai 2 V (primo « gradino »). A questo punto, imponendo sempre lo stesso incremento di intensità di corrente, la tensione anodica aumenta: di circa 0,3 V in più che per gli incrementi precedenti (fig. 9). Poi, essa continua a salire regolarmente fino all'E.A., che interviene quasi subito. Lo stesso fenomeno, in senso inverso, si presenta imponendo decrementi costanti di intensità di corrente (senza essere precedentemente entrati in E.A.). Si ha però una isteresi, nel senso che, nella discesa, il salto di tensione suddetto interviene a una intensità di corrente minore che non nella salita (fig. 10).

Per certi tipi di anodo (piano rivolto in basso, piano rivolto in alto con schermatura, concavo, ecc.), non sempre questo comportamento è riconoscibile. Questi anodi entrano in E.A., senza che si manifesti il salto di tensione suddetto. Si può evidenziare ugualmente il fenomeno, facendo vibrare l'anodo ed innalzando così la intensità di corrente critica (fig. 9).

VI) Entrata in E.A.

Fenomenologia

Se, per alimentazione con un generatore di f.e.m. (E) assegnata ed adeguatamente elevata (**), diminuendo gradualmente la resistenza esterna (R^e), si aumenta l'intensità di corrente (\mathcal{I}); aumenta parallelamente la tensione anodica (\mathcal{E}), finchè, in corrispondenza a un certo valore \mathcal{I}_c di \mathcal{I} (che dipende da: composizione del bagno; natura, forma e dimensioni dell'anodo; temperatura del bagno; eventuali vibrazioni meccaniche impresse all'anodo; leg-

(*) Con registrazioni oscillografiche veloci, l'esistenza di tali « gradini » è messa in evidenza anche fino a 1,5 parti di Al_2O_3 (in peso) su 100 di Na_2AlF_6 .

(**) Nelle esperienze, cui ci si riferisce nella presente parte VI), $E \approx 75$ V.

ge temporale di incremento di \mathcal{I} ; storia dell'anodo): un aumento anormale della tensione anodica \mathcal{E} , contemporaneamente, una caduta dell'intensità di corrente stessa, caratterizzano l'insorgere dell'E.A. L'aumento di tensione anodica e la caduta di corrente avvengono: bruscamente (in tempi dell'ordine anche di 10^{-3} sec), in bagni con elevati tenori di Al_2O_3 (e quindi con alta \mathcal{I}_c e piccola R_c^e (in relazione al valore di E)) (fig. 18); e, invece, gradualmente (in tempi dell'ordine anche di varie decine di secondi), in bagni poveri in Al_2O_3 (con bassa \mathcal{I}_c ed elevata R_c^e , a pari E) (fig. 11, 12, 13 e fig. 6) (***). L'entità del salto di tensione e della caduta di corrente dipendono (a pari E): dal valore di \mathcal{I}_c , (o di R_c^e) e dal valore della intensità di corrente che si viene a stabilire sotto E.A.

Chiudendo bruscamente il circuito di cella su R^e sufficientemente piccola (cioè inferiore ad un valore R_c^e , che dipende da E (****)) per provocare

(***) Si deve rilevare che, per bassa \mathcal{I}_c , la caduta di tensione localizzata all'anodo è: inizialmente modesta, ed i fenomeni rigenerativi: « frenati » dalla elevata R_c^e . Il contrario succede per alte \mathcal{I}_c (le quali possono, per alti tenori di Al_2O_3 , essere anche 100 volte più elevate che per bassi tenori).

(****) Oltretutto da tutte le circostanze sopra e sotto indicate, che concorrono, con le condizioni di alimentazione, a decidere \mathcal{I}_c .

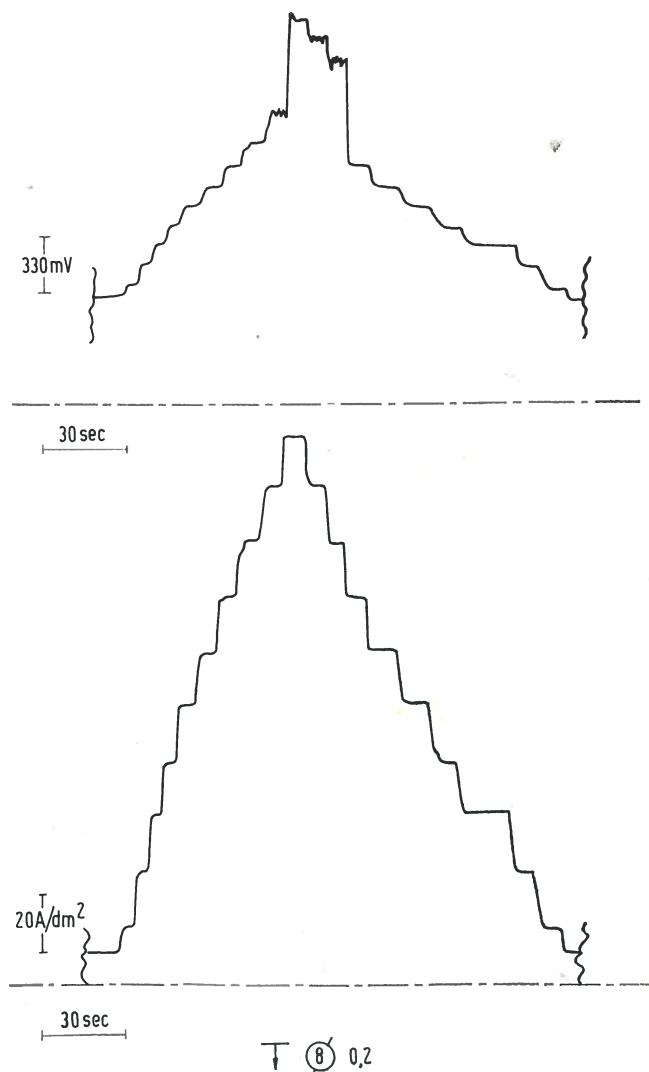
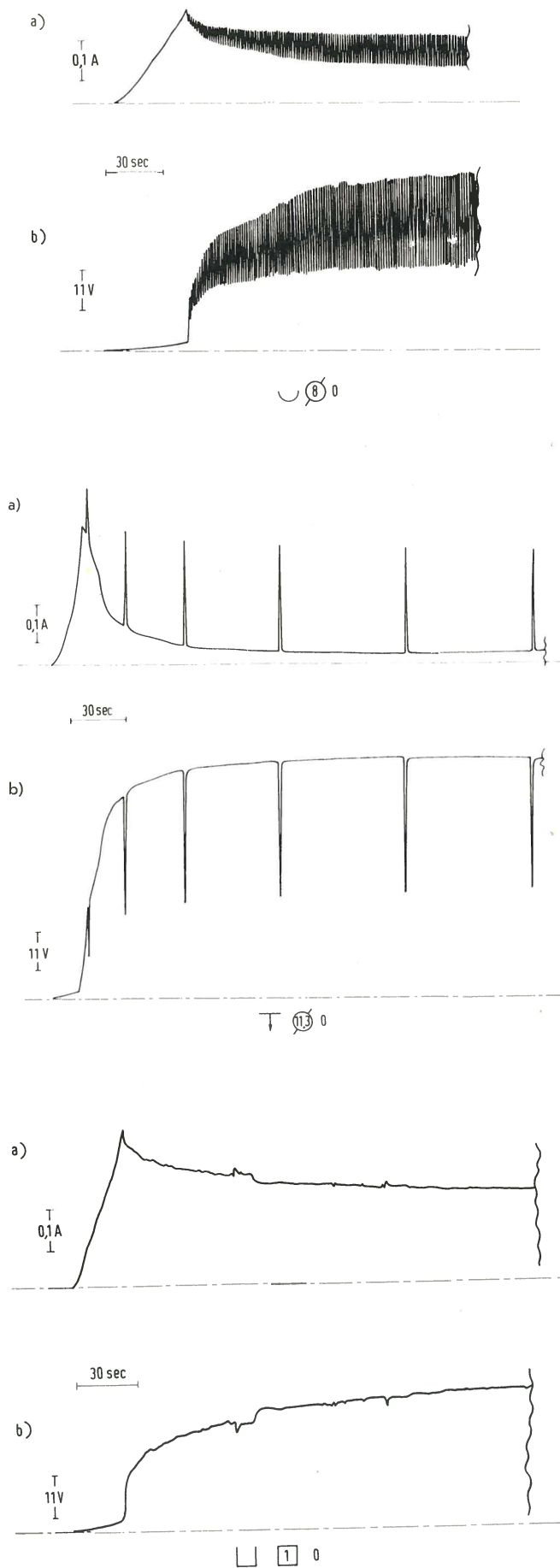


Fig. 10 - Isteresi nei fenomeni anormali che precedono l'E.A. $T = 1050$ °C.



Figg. 11, 12, 13 - Entrata in E.A. con variazioni graduali della corrente di cella (a) e della tensione anodica (b), per bagni a bassi tenori di Al_2O_3 . $T = 1050^\circ C$.

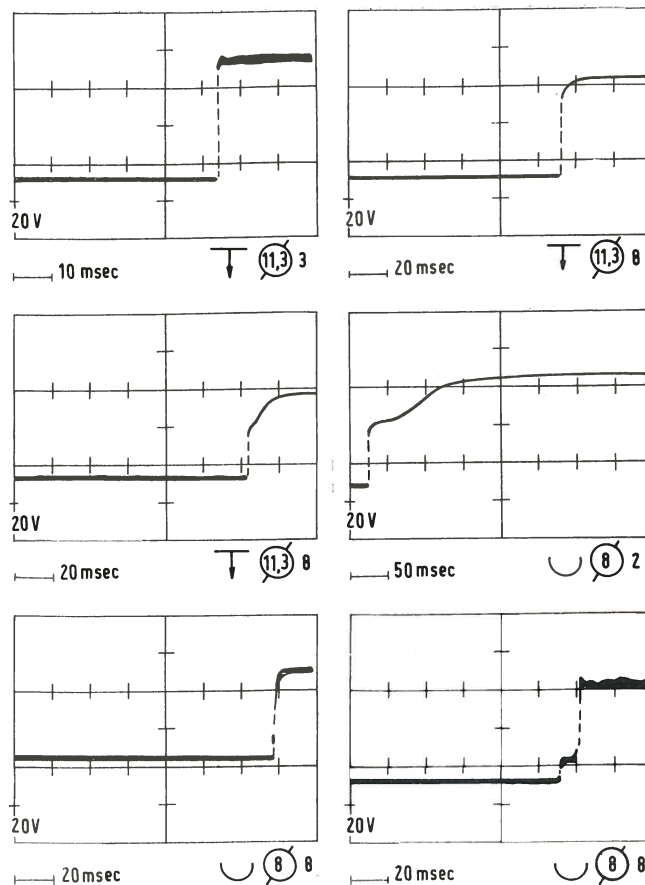


Fig. 14 - Regrazioni oscillografiche di tensione anodica all'entrata in E.A. $T = 1050^\circ C$.

l'E.A.; mediante registrazione oscillografica della tensione anodica (con velocità della traccia fino a $0,5 \text{ msec/cm}$), è possibile seguire l'entrata in E.A. (fig. 14 e 15).

Inizialmente, la tensione anodica si porta su valori « normali » (praticamente coincidenti, per \mathcal{J} sufficientemente elevate, con la « tensione di caduta ohmica effettiva » corrispondente alla \mathcal{J} che si stabilisce), per un periodo: più o meno breve (fino anche a meno di 10^{-3} sec), o, addirittura, apparentemente nullo, in relazione al valore di R^e rispetto a R_c^e ; nel senso che, se R^e è di poco inferiore a R_c^e , il periodo « normale » è più lungo.

Per bassi tenori di Al_2O_3 , compaiono poi i « gradini » di tensione, di cui si è detto in V). Anche in questo caso, il tempo di permanenza delle tensioni anodiche su questi livelli preferenziali è: più lungo, se il valore di R^e è di poco inferiore a R_c^e ; mentre, per elevati valori di $(R_c^e - R^e)$, non si riscontra permanenza. Dopo la permanenza ai valori intermedi, la tensione riprende a salire. Per tenori oltre l'1,5% (in peso, rispetto a Na_3AlF_6), la tensione anodica sale rapidamente senza i « gradini » suddetti; talvolta, però, si ha una inflessione, più o meno marcata, a $15 \div 30 \text{ V}$. Contemporaneamente, si osserva la caduta dell'intensità di corrente.

L'entrata in E.A. si presenta in maniera del tutto diversa, nelle misure di tipo tensiostatico. In questo caso, il fenomeno anormale si manifesta in quanto, continuando ad aumentare la tensione anodi-

ca (*), l'intensità di corrente, ad un certo punto, presenta delle oscillazioni e non aumenta ulteriormente.

Non si può però parlare di una determinata « tensione critica » e forse neanche di E.A. vero e proprio, ed il processo si autocontrolla, anziché autoesaltarsi, una volta: localmente, o parzialmente, innescato (come succede con alimentazione amperostatica).

Intensità di corrente critica (\mathcal{I}_c)

Si è investigata l'influenza su \mathcal{I}_c , di: composizione del bagno (tenore di Al_2O_3 ; « acidità »); forma e dimensioni degli anodi; eventuali vibrazioni meccaniche impresse agli anodi stessi; temperatura del bagno; legge di incremento dell'intensità di corrente; storia dell'elettrodo.

Anche per anodi di: forma e stato superficiale iniziale identici, i valori di \mathcal{I} sono funzioni, oltreché della forma stessa, dell'area elettrodica (apparente), con legge che si scosta apprezzabilmente da quella di semplice proporzionalità, che consentirebbe di definire, per ogni determinata forma di anodo, valori critici di d.d.c. (d.d.c.c.).

In secondo luogo, parlando di d.d.c.c., è opportuno rilevare che si fa riferimento a d.d.c. valutate in base all'area (elettrodica) apparente-iniziale. Infatti, in misure prolungate sotto E.A., effettuate con lo stesso anodo, la forma e l'area apparente dell'anodo stesso variano, e in modo diverso, a seconda del tipo di anodo: quelli emisferici rimpiccioliscono, senza cambiare apprezzabilmente di forma; quelli piani, anche se consumati uniformemente, si comportano, alla fine, similmente ai concavi, a causa della guaina sporgente di azoturo di boro. Inoltre, per tutti i tipi di anodo, il consumo non è uniforme; ma si produce: in misura maggiore in corrispondenza del contatto grafite-azoturo di boro. Infine, nel corso delle misure, variano anche la microgeometria e lo stato superficiale dell'anodo, il quale, da inizialmente liscio, diventa poroso e, dopo E.A., è ricoperto da una pellicola di polvere di grafite.

Influenza: della composizione del bagno; della forma e delle dimensioni degli anodi su \mathcal{I}_c e d.d.c.c.

\mathcal{I}_c e d.d.c.c. crescono, al crescere del tenore di Al_2O_3 nel bagno: con tutti i tipi di anodo, ma in modo diverso a seconda della loro forma e delle loro dimensioni (fig. 16). Nella tabella I, sono riportati valori orientativi delle d.d.c.c., per i vari tipi di anodo, a due diversi tenori di Al_2O_3 ($T = 1050^\circ\text{C}$).

Questi risultati mostrano che l'E.A. insorge a d.d.c. più basse per quei tipi di anodo che non permettono un agevole smaltimento dei gas. Si può inoltre rilevare che l'anodo piano rivolto in alto presenta una d.d.c.c. ancor più elevata di quelle degli altri tipi menzionati in tabella I; e che un identico anodo piano rivolto in alto, però superiormente

(*) Fino a un massimo di 4 V. Inoltre, date le limitazioni di potenza del potenziostato, le esperienze fatte hanno potuto riguardare solo bagni a bassi tenori di Al_2O_3 .

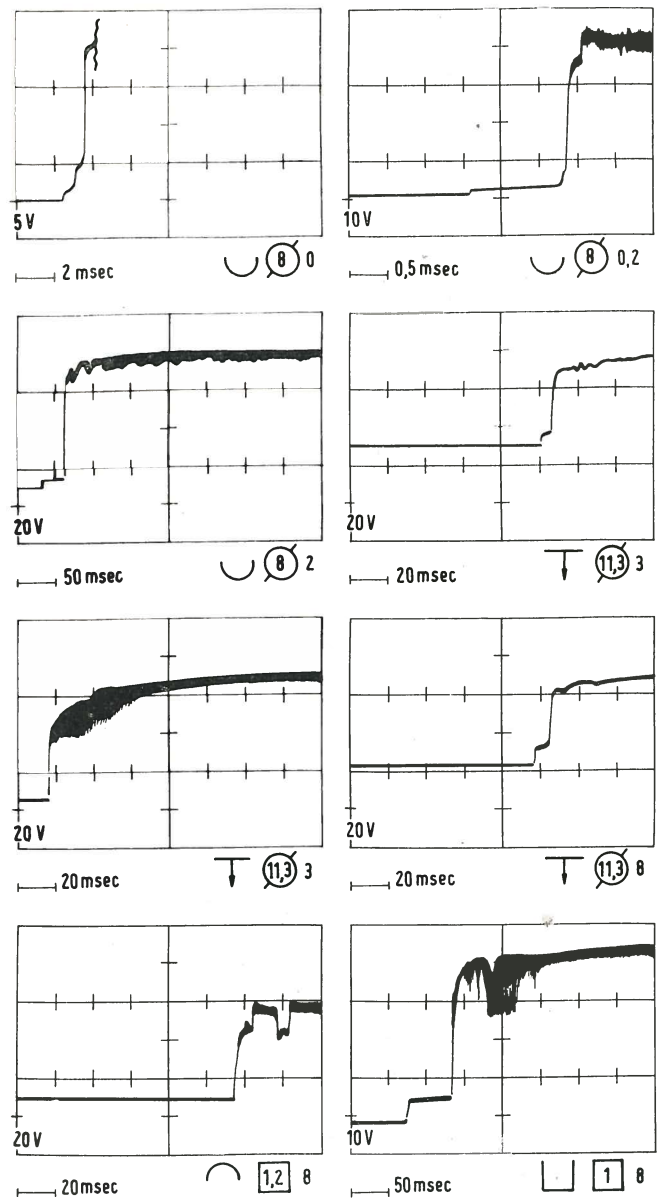


Fig. 15 - Regrazioni oscillografiche di tensione anodica all'entrata in E.A. $T = 1050^\circ\text{C}$.

schermato da un coperchio di azoturo di boro (fig. 2), entra in E.A. a d.d.c. anche minori di quelle dell'anodo concavo.

Tuttavia, per bassi tenori di Al_2O_3 (cioè: basse d.d.c.c. e piccoli volumi di gas sviluppati all'anodo), l'influenza della forma degli anodi è modesta; mentre essa è rilevante agli alti tenori. Analogamente si può dire per l'influenza delle dimensioni degli anodi; ad es., gli anodi piani con $\varnothing 8$ mm e $\varnothing 11,3$ mm, per bassi tenori di Al_2O_3 , presentano d.d.c.c. circa uguali; ad alti tenori, invece, la d.d.c.c. è maggiore per l'anodo di area apparente minore. Per l'anodo cilindrico, e sempre per alti tenori di Al_2O_3 , la d.d.c.c. aumenta al diminuire dell'altezza, a pari \varnothing ; ciò è da attribuirsi contemporaneamente a variazione di forma e di area apparente.

Per anodi concavi, l'aumento di \mathcal{I}_c , al crescere del tenore di Al_2O_3 , è grosso modo lineare fino al 5-6% in peso di Al_2O_3 rispetto a Na_3AlF_6 ; poi ten-

de a saturazione. Per anodi emisferici, l'aumento è: sensibile, fino a tenori di Al_2O_3 dell'1-2%; meno sensibile, ma sempre marcato, oltre. Gli anodi cilindrici e piani presentano un andamento intermedio (fig. 16).

Per quanto riguarda l'influenza della cosiddetta «acidità» del bagno, si è trovato che l'aggiunta di AlF_3 abbassa lievemente \mathcal{J}_c ; ad es., l'aggiunta di 2 parti (in peso) di AlF_3 , ad un bagno contenente: 100 parti di Na_3AlF_6 e 5 parti di Al_2O_3 , con anodo emisferico \varnothing 8 mm, a 1050 °C, abbassa la d.d.c.c. da 1500 a 1350 A/dm². L'ulteriore aggiunta di 2 parti di AlF_3 porta la d.d.c.c. a 1250 A/dm². Se, aggiungendo ora dell'NaF, si neutralizza l'«acidità» dovuta all' AlF_3 in eccesso, si riporta la d.d.c.c. circa al valore iniziale di 1500 A/dm². Un'ulteriore aggiunta di NaF non fa apprezzabilmente variare la d.d.c.c.

Influenza della temperatura del bagno su \mathcal{J}_c e d.d.c.c.

\mathcal{J}_c cresce con la temperatura del bagno. Ad es.: con anodo emisferico ed indipendentemente dal tenore di Al_2O_3 , assumendo $\mathcal{J}_c = 1$ a 1050 °C, si ha che \mathcal{J}_c vale: 0,85 a 1000 °C; 1,15 a 1100 °C e 1,3 a 1150 °C (*).

(*) Si è operato con un anodo nuovo ad ogni diversa temperatura. Questa sensibile influenza della temperatura su \mathcal{J}_c è una delle cause di irriproducibilità dei valori di \mathcal{J}_c data la media (± 20 °C) termostattizzazione del forno. L'intervallo di variazione di \mathcal{J}_c per questo motivo è quindi $\pm 10\%$.

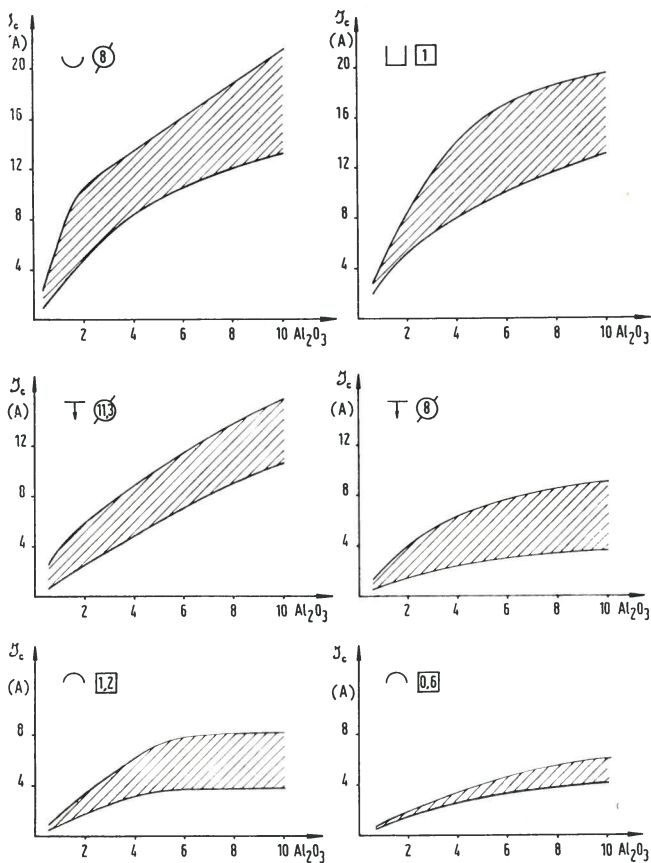


Fig. 16 - Diagrammi di \mathcal{J}_c in funzione del tenore di Al_2O_3 del bagno (espresso in parti in peso di Al_2O_3 su 100 di Na_3AlF_6), per i vari tipi di anodo. T = 1050 °C.

TABELLA I - Valori orientativi delle d.d.c.c. per i vari tipi di anodo, a due diversi tenori di Al_2O_3 (T = 1050 °C).

Tipo di anodo	Al_2O_3 (p. in peso su 100 Na_3AlF_6)	
	≈ 0	10 (**)
anodo emisferico, area 1 cm ²	30 ÷ 60 A/dm ²	2100 A/dm ²
» cilindrico » 1 »	30 ÷ 60 »	1800 »
» piano » 0,5 »	30 ÷ 50 »	1500 »
» » 1 »	30 ÷ 50 »	1400 »
» concavo » 0,6 »	30 ÷ 40 »	950 »
» » 1,2 »	30 ÷ 40 »	700 »

(**) Questi valori di d.d.c.c. ed i corrispondenti di \mathcal{J}_c (prossimi ai valori più elevati nei diagrammi riportati in fig. 16), sono quelli che mediamente si ottengono, operando nelle condizioni specificate a pag. 9.

Influenza della vibrazione dell'anodo su \mathcal{J}_c e d.d.c.c.

L'effetto della vibrazione impressa all'anodo si traduce in un aumento della d.d.c.c., in misura diversa a seconda del tipo di anodo. Tale aumento è maggiore per gli anodi piani e concavi che per quelli emisferici e cilindrici, per cui, in presenza di vibrazione, si ha tendenza ad avvicinarsi delle d.d.c.c. per i vari tipi di anodo (***)

Influenza della legge di incremento della intensità di corrente e della storia dell'elettrodo su \mathcal{J}_c e d.d.c.c.

La legge di incremento temporale della intensità di corrente influisce nel senso che: bruschi aumenti dell'intensità di corrente stessa portano in E.A. con valori più bassi di \mathcal{J}_c (***)

Per quanto concerne la storia dell'elettrodo, si è osservato quanto segue.

1) Anodi emisferici: nuovi, o, comunque, non usati da molto tempo, portati successivamente in E.A. (senza mai estrarli dal bagno), presentano valori di \mathcal{J}_c : dapprima crescenti, poi mediamente costanti, e infine decrescenti (***)

2) Anodi piani, o concavi, anche nuovi, portati successivamente in E.A., presentano, invece, mediamente: una diminuzione di \mathcal{J}_c .

(***) L'influenza della vibrazione sulla d.d.c.c. per anodi emisferici (minore che per quelli: concavi e piani) non è probabilmente da attribuirsi principalmente ad una agevolazione dello smaltimento dei gas anodici (come invece è prevalentemente nel caso degli anodi concavi e piani). Tale smaltimento, per anodi emisferici delle dimensioni da noi sperimentate, ha, infatti, già luogo facilmente. Sembra invece necessario pensare ad una azione uniformatrice del tenore di Al_2O_3 , che quindi si traduce in un arricchimento in Al_2O_3 stessa della zona anodica. A conferma di tale opinione, si può anche ricordare il fatto che, nel caso dei bagni di cloruri fusi, l'influenza della vibrazione sulla d.d.c.c. per anodi emisferici è addirittura nulla (V. pag. 17).

(****) Si può altresì rilevare che, al di sotto di \mathcal{J}_c , i bruschi innalzamenti di \mathcal{J} determinano tensioni anodiche: inizialmente più elevate del valore stazionario.

(*****) Si deve rilevare che, in queste misure prolungate sotto E.A., si ha, contemporaneamente, variazione dell'area elettrodica apparente. Inoltre, in misure successive di E.A., la temperatura dell'anodo aumenta notevolmente.

3) Se si estrae l'anodo dal bagno, dopo averlo portato (anche più volte) in E.A., e successivamente lo si riimmerge, riportandolo nuovamente in E.A., si osserva che \mathcal{I}_c aumenta. Ciò avviene con tutti i tipi di anodo.

4) \mathcal{I}_c dipende dal tempo trascorso dall'atto dell'immersione dell'anodo nel bagno (almeno nel primo minuto) ed è minore se l'anodo è portato in E.A. subito dopo l'immersione. Il tempo necessario affinché \mathcal{I}_c si porti sui valori più elevati, dipende dal tenore di Al_2O_3 del bagno; esso è maggiore agli alti tenori, probabilmente perchè il bagno solidificato sull'anodo freddo appena immerso incontra maggior difficoltà a rifondere (*).

Dispersione dei valori di \mathcal{I}_c e di d.d.c.c.

Come si rileva dai diagrammi di fig. 16, i valori di \mathcal{I}_c , a una data temperatura del bagno (1050 °C), per le diverse forme e dimensioni degli anodi e in funzione del tenore di Al_2O_3 , presentano una notevole dispersione. Tale dispersione è attribuibile (almeno in parte) ai seguenti motivi.

1) Difetto di termostattizzazione del bagno (± 20 °C); area elettrodica apparente: diversa per i diversi anodi (di identica forma ed area apparente nominale) usati; composizione del bagno non sempre ben definita: ai più bassi tenori di Al_2O_3 , per quanto concerne l' Al_2O_3 inizialmente contenuta nella criolite « pura »; ai tenori più alti, per la difficoltà, da parte dell' Al_2O_3 stessa, di sciogliersi; e comunque, in misure prolungate, in seguito ad alterazione del bagno (evaporazione, ecc.); legge di incremento della intensità di corrente: volta a volta diversa; tempo di immersione dell'anodo nel bagno, prima di essere portato in E.A.: volta a volta diverso; utilizzazione di anodi nuovi o, invece, già portati precedentemente in E.A.; atmosfera non controllata, ecc.; tutti motivi inerenti alle modalità dell'esperienza e, in linea di principio, eliminabili o controllabili.

2) Motivi, invece, neppure precisabili, quali ad es.: diversa microgeometria e stato superficiale dell'anodo; non uniforme distribuzione della corrente; surriscaldamenti locali; irriproducibilità nella legge di smaltimento dei gas anodici, ecc.; ma, probabilmente, importanti ai fini di un innesco, anche solo locale, che, per effetto rigenerativo, determina poi l'entrata in E.A.

In relazione a quanto detto in precedenza, i valori più elevati dei diagrammi di fig. 16 sono quelli che generalmente si riferiscono: alla prima entrata in E.A.; a tempi sufficientemente lunghi di immersione nel bagno, prima che si entri in E.A.; a una legge graduale di incremento della d.d.c.

Conclusioni

La dipendenza di \mathcal{I}_c da: temperatura del bagno (T); area elettrodica apparente iniziale (A); forma dell'anodo; tenore di Al_2O_3 nel bagno ($[Al_2O_3]$).

(*) A causa dello strato di bagno solidificato sull'anodo appena immerso, la resistenza misurata fra anodo ed E.R. è, inizialmente, superiore ai 10.000 Ω , per poi diminuire, in un minuto circa, a 15-20 Ω .

può essere sintetizzata (considerando solo bagni contenenti $Na_3AlF_6 + Al_2O_3$) mediante un'espressione del tipo:

$$\mathcal{I}_c \div \varphi \cdot f_1(T) \cdot f_2(A) \cdot f_3([Al_2O_3])$$

essendo φ un fattore che dipende solo dalla forma dell'anodo.

In base ai risultati precedentemente esposti, alle funzioni f_1 , f_2 , f_3 , si può attribuire la forma:

$$f_1(T) = a + bT, \text{ con } a \text{ e } b \text{ costanti;}$$

$$f_2(A) = A^n, \text{ con } n \text{ costante, minore di } 1;$$

$$f_3([Al_2O_3]) = c + [Al_2O_3]^m, \text{ con } c \text{ ed } m \text{ costanti e con } m \simeq 1/2 (**).$$

Per T espresso in °C, A in cm^2 , $[Al_2O_3]$ in parti in peso di Al_2O_3 su 100 di Na_3AlF_6 , \mathcal{I}_c in A; si ha:

$$\mathcal{I}_c = \varphi \cdot \{5,5 + 1,8 \cdot 10^{-3}(T - 1050)\} \cdot A^{0,9} \cdot \{-0,4 + [Al_2O_3]^{0,5}\}, \text{ valida per } [Al_2O_3] \text{ compreso fra } 1 \text{ e } 10\% \text{ in peso rispetto ad } Na_3AlF_6 \text{ e in un intervallo di } T \text{ fra } 1000 \text{ e } 1150 \text{ °C, e con:}$$

$$\varphi = \begin{cases} 1 & \text{per anodi piani rivolti in basso} \\ 1,4 & \text{per anodi emisferici} \\ 1,3 & \text{per anodi cilindrici} \\ 0,5 \div 0,55 & \text{per anodi concavi} \end{cases}$$

L'estensione di questa formula, ottenuta da esperienze di laboratorio, alle condizioni industriali di entrata in E.A., si può ritenere ragionevolmente approssimata.

VII) Permanenza in E.A.

Comportamento dei vari tipi di anodo

Da quando la tensione anodica comincia a salire a valori anormali, la fenomenologia dell'E.A. viene a dipendere:

1) dalla forma degli anodi;

2) dalla f.e.m. (E) del generatore e dal valore delle resistenze esterne (R^e);

3) dalla storia degli anodi, in relazione all'avere, o meno, già funzionato in E.A.

Anodi emisferici - Con anodi emisferici, si osservano, al registratore:

a) oscillazioni della corrente, se il generatore è direttamente applicato alla cella, con $R^e \simeq 0$. Tali oscillazioni sono: regolari, di frequenza crescente con la tensione applicata (***) , se la tensione stessa è inferiore ai 20 ÷ 40 V (in dipendenza della storia dell'anodo), con un valore medio della intensità di corrente molto basso (ad es.: minore di

(**) V. in particolare: A.I. Belyaev et al., *Chimica-Fisica dei sali fusi*, Metallurgy Press, 1957 (2).

(***) Si possono confrontare questi risultati, con quelli relativi all'andamento nel tempo della tensione anodica, in regime di elettrolisi normale, per anodi emisferici (V.III). In tal caso, la tensione anodica non presenta oscillazioni ed è: tendenzialmente costante nel tempo, in relazione al raggiungimento di una configurazione stazionaria del gas attorno all'anodo. Qui, invece, le oscillazioni suddette denunciano uno smaltimento del gas: difficoltoso, discontinuo; cioè il gas anodico mostra un'aderenza all'anodo: ben maggiore in E.A. che fuori.

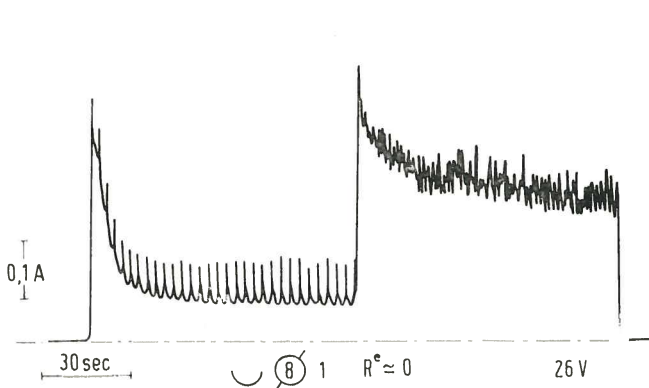


Fig. 17 - Registrazione della corrente, durante E.A., per una data tensione applicata alla cella. $T = 1050^{\circ}\text{C}$.

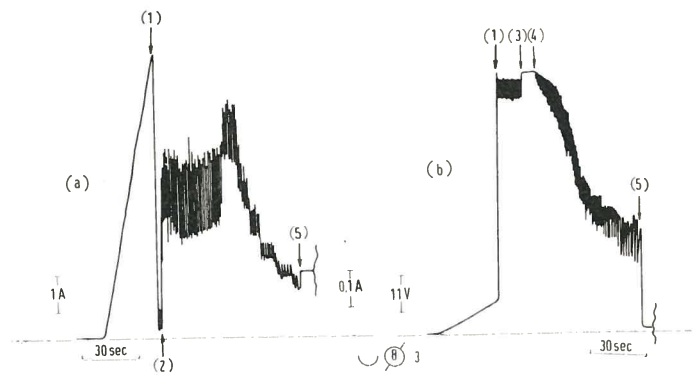
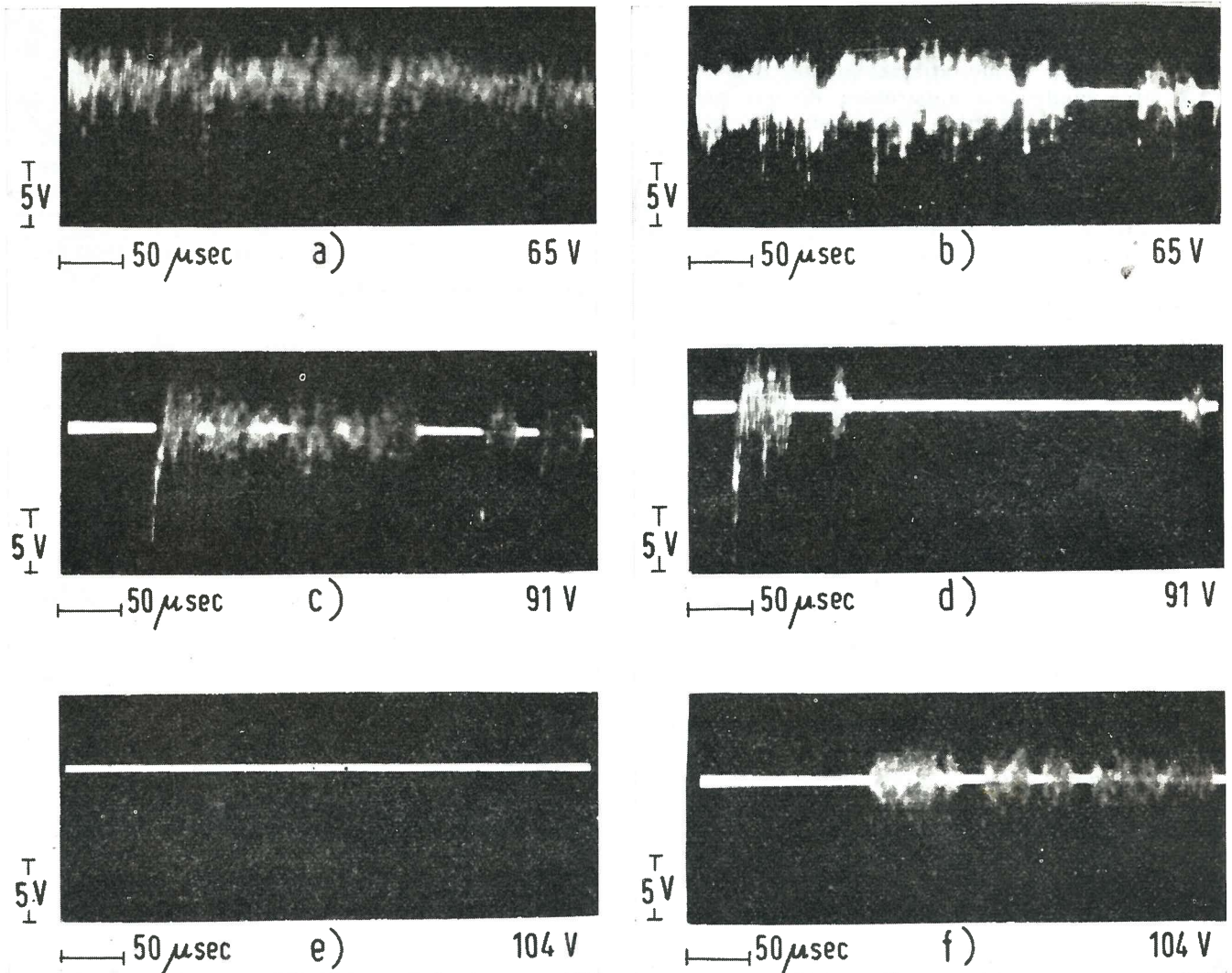


Fig. 18 - RegISTRAZIONI della corrente di cella (a) e della tensione anodica (b), durante E.A., al variare di R^e . $T = 1050^{\circ}\text{C}$.

(1) entrata in E.A.: si continua a (3) $R^e \approx 0$;
 diminuire R^e fino a (3); (4) si comincia ad aumentare R^e ;
 (2) cambiamento di scala; (5) uscita dall'E.A.



⊗ 0,2 $R^e \approx 0$

Fig. 19 - Rilievi oscillografici della tensione anodica, durante E.A., per varie tensioni applicate alla cella. $T = 1050^{\circ}\text{C}$.

0,1 A, in dipendenza della tensione applicata); e, invece: più fitte e irregolari, e con un valore medio dell'intensità di corrente alcune volte maggiore (sempre in dipendenza della tensione applicata), per tensioni superiori. Talvolta, per una data tensione applicata alla cella (sempre con $R^e \approx 0$), di valore compreso fra i 20 e i 40 V, si passa: dal primo al secondo dei tipi di comportamento descritti (fig. 17).

b) oscillazioni: sia della tensione anodica, sia (ancor più marcate) della corrente, se nel circuito di cella sono inserite delle resistenze esterne ($R^e \neq 0$) (fig. 18 e fig. 11).

Sempre con anodi emisferici, parallelamente, all'oscillografo, si osserva che, per tensioni applicate alla cella, con $R^e \approx 0$; minori di 20 V, la traccia della tensione anodica si presenta nitida. Poi, fra i 20 e i 40 V, si vedono: dapprima delle scariche isolate, che divengono sempre più fitte, finché la traccia della tensione anodica si allarga in una banda fittissima (anche per velocità della traccia di 10^{-5} sec/cm). Corrispondentemente, nelle registrazioni lente della corrente di cella, si verifica il passaggio anzidetto (V. il precedente capoverso a)) dal primo al secondo tipo di comportamento (fig. 17) e, inoltre, si osserva la comparsa di un caratteristico scintillio all'anodo (*). Diminuendo, a questo punto, la tensione applicata alla cella; la banda permane anche sotto i 20 V, fino anche a $3 \div 5$ V; cioè fino all'uscita dall'E.A. Se, invece, una volta comparsa la banda, si continua ad aumentare la tensione applicata alla cella, si osserva che, attorno ai 60 V, la banda comincia ad alternarsi con brevi tratti in cui la traccia ritorna nitida (fig. 19 a) b)); poi, per tensioni più elevate, questi tratti, in cui la traccia è nitida, diventano sempre più lunghi (fig. 19 c) d)); finché, aumentando ancora la tensione, la banda può anche temporaneamente scomparire (fig. 19 e)). Prolungando però, per qualche tempo, il funzionamento dell'anodo in E.A.; la banda ricompare (fig. 19 f)) e tende a permanere.

L'ampiezza della banda cresce con la tensione applicata alla cella; mentre, al crescere della tensione, essa si presenta meno fitta.

Parallelamente, la registrazione oscillografica della corrente mostra un aspetto simile. Quando la

(*) Osservazioni oculari sistematiche, compiute nel caso dell'E.A. in bagni di cloruri fusi (caso in cui è possibile usare celle trasparenti), hanno mostrato (V. pag. 18) che la presenza della banda nei rilievi oscillografici della tensione anodica è sempre accompagnata dal manifestarsi alla superficie anodica di un arco di splendore vivissimo, che produce un notevole aumento locale di temperatura.

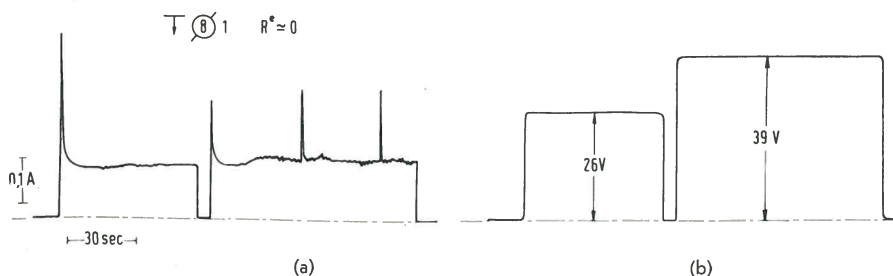


Fig. 20 - Regrazioni della corrente durante E.A. (a), per due diversi valori di tensione applicata alla cella (b). $T = 1050^\circ\text{C}$.

traccia della tensione anodica è nitida, lo è anche quella della corrente e il valore dell'intensità di corrente è minore; mentre, in corrispondenza delle bande negli oscillogrammi della tensione anodica, si hanno bande simili in quelli della corrente, con un valore più elevato di \mathcal{I} .

I valori di tensione dati a delimitare i vari campi, dipendono in maniera sensibile dalla storia precedente dell'anodo, soprattutto in relazione all'avere l'anodo stesso già funzionato sotto E.A.

Anodi piani e concavi - Con anodi piani e concavi, la registrazione lenta della corrente, per tensioni applicate alla cella (con $R^e \approx 0$): inferiori a 30 V, mostra, a parte un picco iniziale, un andamento tendenzialmente costante nel tempo (fig. 20). Per tensioni superiori a 30 V, invece, sempre a parte il picco iniziale, si hanno: tratti, in cui la corrente si mantiene ancora circa costante, intervallati da guizzi, la cui frequenza cresce con il valore della intensità di corrente, nei tratti in cui è costante (fig. 20). Analogo andamento della corrente di cella si ha anche con $R^e \neq 0$ (fig. 12).

Parallelamente, dalla registrazione oscillografica della tensione anodica, risulta che, in corrispondenza dei guizzi di corrente suddetti, la traccia si allarga in una banda. In seguito a permanenza dell'anodo in E.A., la banda compare anche fra un guizzo e l'altro (però con ampiezza molto minore).

Tutti questi fenomeni presentano una certa isteresi, nel senso che, se si diminuisce la tensione applicata alla cella, i guizzi di corrente, la banda in corrispondenza di essi e anche fra un guizzo e l'altro, possono permanere, anche con tensioni inferiori ai 30 V.

Tensione anodica e intensità di corrente in E.A.

Per anodi emisferici, si sono rilevate al registratore simultaneamente: la tensione anodica e la corrente di cella in funzione del tempo, mentre: dapprima si escludono e poi si riinseriscono tutte le resistenze esterne (fig. 18).

Premettiamo anzitutto che, una volta pervenuti in E.A., date le oscillazioni: sia della corrente, sia della tensione anodica, faremo riferimento solo al loro valore medio.

Dopo l'aumento di tensione anodica e la caduta di corrente, che si hanno per $R^e = R^e$, continuando a diminuire R^e , aumenta il valore medio della tensione (fino al valore della f.e.m. del generatore (≈ 75 V), quando $R^e \approx 0$); mentre la corrente media resta pressochè costante. Se, a questo punto, riinserendo le resistenze esterne nel circuito di cel-

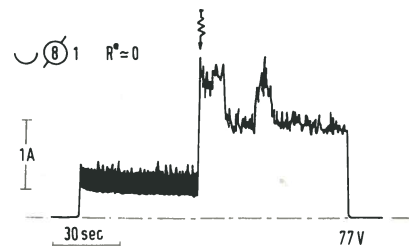


Fig. 21 - Effetto della vibrazione sulla corrente in E.A., per una data tensione applicata alla cella. $T = 1050^\circ\text{C}$.

la, si aumenta R^e (a partire da $R^e \simeq 0$); dapprima diminuisce la tensione anodica (media), mentre la corrente (media) aumenta (*); poi tensione e corrente (medie) diminuiscono entrambe, finché non si esce dall'E.A.

Per anodi piani e concavi, invece, la corrente sotto E.A., a parte i guizzi di cui si è detto a pag. 11, resta praticamente costante, al variare della tensione anodica nell'intervallo: $75 \div 50$ V, a noi accessibile tramite variazioni di R^e .

A pari E, e per $R^e \simeq 0$, la corrente sotto E.A. è legata: alla forma dell'anodo, decrescendo nell'ordine: anodo emisferico, piano, concavo (per il quale si arriva anche a correnti di 0,01 A).

I valori dati delle intensità di corrente sotto E.A. si riferiscono a tensioni applicate alla cella fino a 75 V. Per f.e.m. del generatore maggiori, le correnti sotto E.A. restano circa inalterate fino a 100 V, e crescono poi bruscamente (fino anche a vari A) nell'intervallo: $100 \div 120$ V.

Influenza della temperatura del bagno

Per tutti i tipi di anodo, la corrente sotto E.A. è funzione crescente della temperatura del bagno. Gli aumenti di temperatura facilitano la comparsa delle bande nei rilievi oscillografici.

Effetto della vibrazione

Per tutti i tipi di anodo, la vibrazione aumenta (almeno raddoppia) il valore medio della intensità di corrente sotto E.A., per una data tensione applicata alla cella con $R^e \simeq 0$ (fig. 21).

Per $R^e \neq 0$, e per una certa f.e.m. del generatore, tale aumento della corrente media determina una caduta della tensione di cella (e quindi della tensione anodica).

Inoltre, per gli anodi piani e concavi, la vibrazione elimina i guizzi di corrente.

Caratteristiche: tensione anodica - corrente, sotto E.A.

I risultati precedenti possono essere riassunti riportando in diagramma la tensione anodica e la corrente di cella, sotto E.A.. Per anodi emisferici (a 1050°C), si ottengono curve del tipo di fig. 22 (**).

I punti sperimentali giacciono su un primo ramo (corrispondente a correnti più basse e lungo il quale le registrazioni oscillografiche presentano traccia nitida), per tensioni fino ai 40 V; su un secondo ramo (corrispondente a correnti più elevate e con registrazioni oscillografiche, in cui la traccia si allarga in una banda molto fitta), per tensioni fino ai 60 V; in una zona intermedia ai due rami suddetti, e con registrazioni oscillogra-

(*) L'aumento di corrente (media), corrispondentemente alla diminuzione di tensione (media), si verifica solo per anodi che non abbiano in precedenza funzionato sotto E.A. (V. pag. 13 nota (*)).

(**) Queste curve sono state costruite riportando, per ogni valore di tensione applicata alla cella con $R^e = 0$, il corrispondente valore (medio) della corrente.

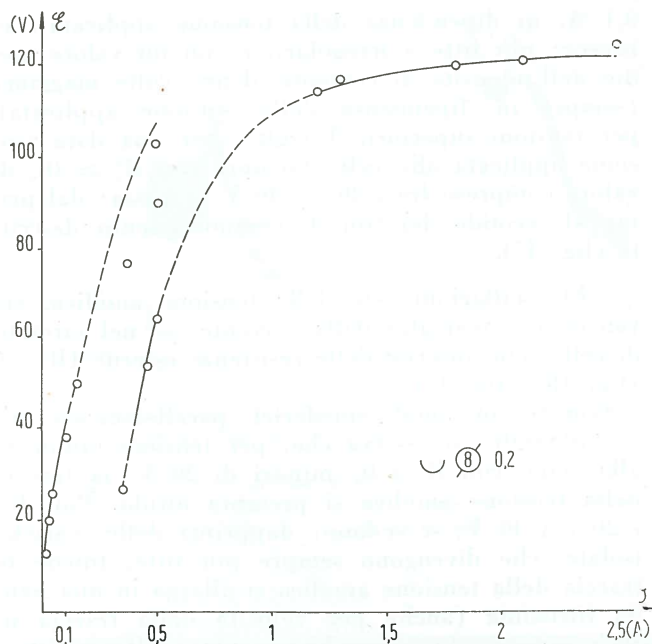


Fig. 22 - Caratteristica: tensione anodica-corrente, sotto E.A. $T = 1050^\circ\text{C}$.

fiche che presentano un alternarsi di tratti a traccia nitida con tratti a banda larga, per tensioni fra i 60 e i 100 V (***). In questa zona, tanto più lungo è il tratto a traccia nitida, rispetto a quello a banda larga, tanto più i punti sperimentali sono prossimi al primo ramo.

I passaggi: dal primo al secondo tipo di comportamento della corrente, di cui si è detto a pag. 11, capoverso a) (fig. 17) e dai tratti a traccia nitida a quelli a banda larga nei rilievi oscillografici, corrispondono a saltare da un ramo all'altro della caratteristica E.A.

I punti sperimentali, giacenti nella zona intermedia fra i due rami, non rappresentano condizioni reali del sistema, ma solo sue condizioni medie. In realtà, il punto rappresentativo del sistema oscilla alternativamente da un ramo di caratteristica all'altro, soffermandosi su ognuno per tempi diversi, a seconda della tensione applicata e in relazione alla maggior stabilità dell'uno o dell'altro fenomeno, rappresentato da ciascun ramo della caratteristica.

Per tensioni superiori ai 100 V, si osserva un rapido innalzamento della corrente (con banda larga nei rilievi oscillografici).

Nella fig. 22 si sono segnati: con linea continua i tratti di caratteristica più stabili in ogni intervallo di tensione applicata alla cella; e con linea tratteggiata quelli meno stabili, oppure i prolungamenti ideali dei tratti stabili.

Facendo ancora riferimento alla fig. 22, la presenza di due rami nella caratteristica di E.A., e la tendenza dei punti sperimentali di tornare a giacere, per tensioni comprese fra 60 e 100 V,

(***) I valori di tensione riportati a delimitare i vari intervalli, come si è già detto a pag. 11, sono puramente indicativi, essendo strettamente legati alla storia precedente dell'elettrodo (in particolare, al suo precedente funzionamento sotto E.A.).

sul primo ramo (*), corrispondente a valori minori della intensità di corrente, spiegano la possibilità di tracciare (facendo riferimento ai punti sperimentali stessi) curve caratteristiche che, in tale intervallo di tensioni, presentano pendenza negativa (mentre ciascuno dei due rami ha sempre pendenza positiva).

Per anodi piani e concavi, si possono ancora costruire due rami della caratteristica di E.A., riportando: a) il valore, pressochè costante nel tempo, della intensità di corrente, corrispondente a una data tensione applicata alla cella con $R^e \approx 0$; b) l'ampiezza dei guizzi di corrente.

Ricordiamo che i tratti a banda larga, nei rilievi oscillografici, si manifestano in corrispondenza dei guizzi.

VIII) Uscita dall'E.A.

Comportamento dei vari tipi di anodo

Se, una volta pervenuti in E.A. si riinseriscono nel circuito di cella delle resistenze esterne, si osserva che:

1) gli anodi emisferici, cilindrici, piani rivolti in alto (non schermati) escono dall'E.A. in corrispondenza ad un valore di R^e che dipende: a) dalla legge, con cui si fa variare nel tempo R^e ; b) dalla storia degli anodi, in relazione soprattutto al tempo, per cui essi hanno precedentemente funzionato sotto E.A.; c) da eventuali vibrazioni impresse all'anodo;

2) analogamente si comportano gli anodi piani rivolti in basso e concavi, per i quali si nota però una maggior difficoltà ad uscire dall'E.A.; occorre cioè, per uscire, una R^e maggiore ed anche un tempo più lungo. Talvolta, addirittura, specie con anodi concavi, si può, con R^e tutte inserite, non uscire dall'E.A., anche dopo vari minuti.

Per anodi piani, inoltre, si è riscontrata una influenza delle dimensioni dell'anodo, nel senso che escono più facilmente dall'E.A. gli anodi di minori dimensioni.

Per anodi piani e concavi, si è osservato che, se si apre il circuito in corrispondenza di un guizzo della corrente sotto E.A. (V. pag. 11), e lo si richiude poi con tutte le R^e inserite, non si rientra in E.A.; mentre vi si rientra, se si è aperto il circuito non in corrispondenza del guizzo.

Il fatto che, per anodi concavi e piani, si esca dall'E.A. con R^e maggiore che per anodi emisferici, è legato: 1) al motivo, ovvio, che R_c^e è maggiore per gli anodi concavi e piani che non per quelli emisferici; 2) all'essere la diminuzione di tensione di cella (o anodica), che si ottiene inserendo le resistenze esterne e, quindi, l'influenza di R^e sull'uscita dall'E.A.: tanto maggiore quanto maggiore è il valore della intensità di corrente in E.A.; per cui tale influenza è minore: a) in relazione alla for-

(*) E' però da rilevare che, nel caso in cui l'anodo abbia precedentemente funzionato sotto E.A., i punti sperimentali tendono ad avvicinarsi al secondo ramo, con prevalenza, nei rilievi oscillografici, dei tratti a banda larga rispetto ai tratti a traccia nitida.

ma degli anodi: per quelli concavi e piani; b) nei casi in cui la corrente in E.A. diminuisca gradualmente fino ad un valore stazionario (V. ad es. fig. 12); quando la corrente abbia raggiunto tale valore; c) in assenza di vibrazione, in quanto (V. pag. 12) la vibrazione aumenta l'intensità di corrente sotto E.A.

In generale, l'uscita dall'E.A. è tanto più facile, quanto minore è il tempo per cui l'anodo ha precedentemente funzionato sotto E.A. Inoltre, per anodi piani e concavi, l'uscita dall'E.A. può essere facilitata dalla circolazione di una corrente, corrispondente ad un valore di R^e minore del massimo disponibile. Spesso, anzi, le condizioni che mantengono l'E.A. spariscono prima se si ha circolazione di una piccola corrente, che non a circuito aperto. La legge di variazione nel tempo di R^e influisce nel senso che si esce più facilmente dall'E.A., inserendo più lentamente (entro certi limiti) le R^e . Cioè l'uscita dall'E.A. è aiutata da qualsiasi causa di « perturbazione » che si produca nella regione anodica (in tal senso va interpretato l'aiuto fornito da una corrente più elevata, rispetto ad una meno elevata, purchè R^e sia maggiore di un certo valore).

Alcuni oscillogrammi, che mostrano l'andamento della tensione anodica, all'atto dell'uscita dall'E.A., in casi tipici, sono riportati in fig. 23. Si può rilevare, talvolta, un arresto o, perlomeno, una tendenza all'arresto della tensione su valori intermedi tra 0 V e la f.e.m. del generatore.

Effetto della vibrazione

La vibrazione impressa all'anodo provoca l'immediata uscita dall'E.A. per tutti i tipi di anodo, anche con valori di R^e minori di R_c^e in assenza di vibrazione, purchè maggiori di un certo valore. Questo effetto è particolarmente vistoso nel caso di anodi piani e concavi.

Uscite e rientri spontanei in E.A.

Un aspetto interessante della fenomenologia di E.A. si manifesta talvolta, ai bassi tenori di Al_2O_3 , con anodi piani e concavi, per i quali la sovratensione apparente in regime di elettrolisi normale oscilla ritmicamente (V. III).

Per opportuni valori di \mathcal{J} , per questi tipi di anodo può accadere infatti che si entri in E.A., se ne esca, vi si rientri e così via, con la stessa frequenza delle oscillazioni della sovratensione apparente, cioè dello staccarsi delle bolle dall'anodo.

Per anodi emisferici, sempre a bassi tenori di Al_2O_3 , queste successive uscite e rientri spontanei sono talora visibili con registrazioni oscillografiche (fig. 23 h) e fig. 8 f).

Tensione anodica a circuito chiuso dopo E.A.

La tensione anodica, fuori E.A., corrispondente ad una certa d.d.c., è maggiore se l'anodo è appena uscito dall'E.A., e solo dopo un certo tempo si riporta al valore « normale ».

Per gli anodi piani e concavi, che escono difficilmente dall'E.A., il fenomeno può essere mes-

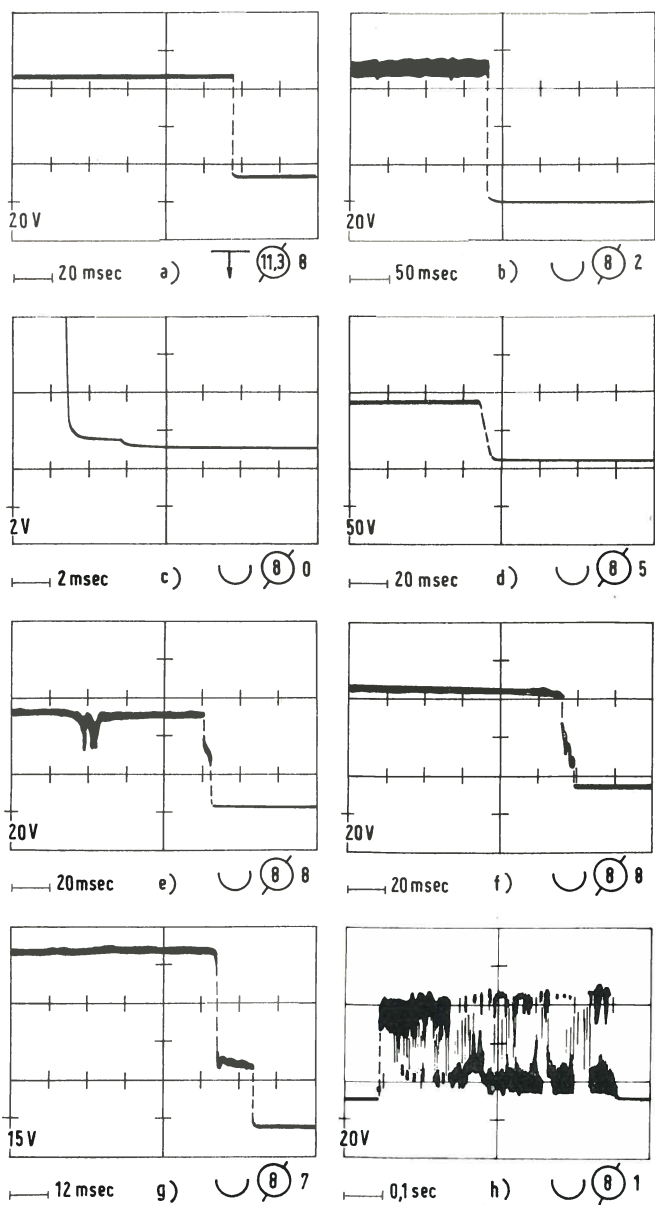


Fig. 23 - Regrazioni oscillografiche di tensione anodica all'uscita dall'E.A. $T = 1050^{\circ}\text{C}$.

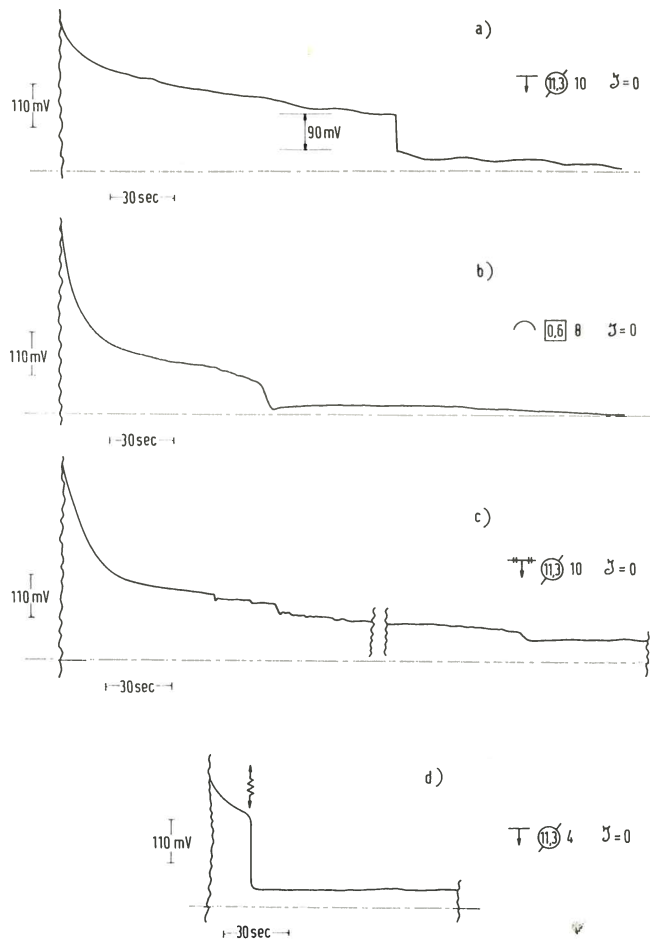


Fig. 26 - Andamento nel tempo della tensione anodica a circuito aperto dopo E.A. $T = 1050^{\circ}\text{C}$.

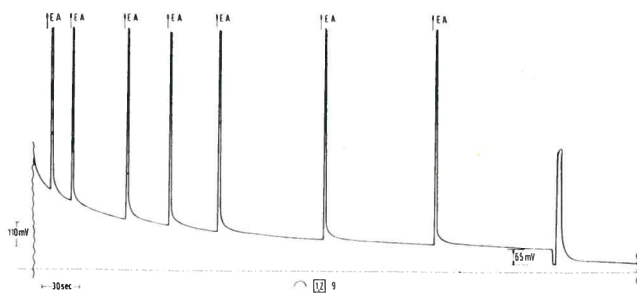


Fig. 27 - Andamento nel tempo della tensione anodica a circuito aperto dopo E.A. $T = 1050^{\circ}\text{C}$.

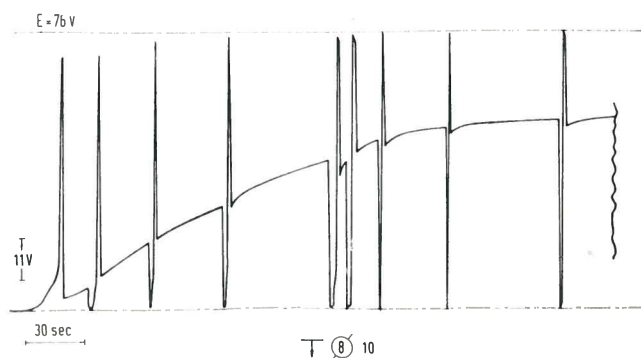
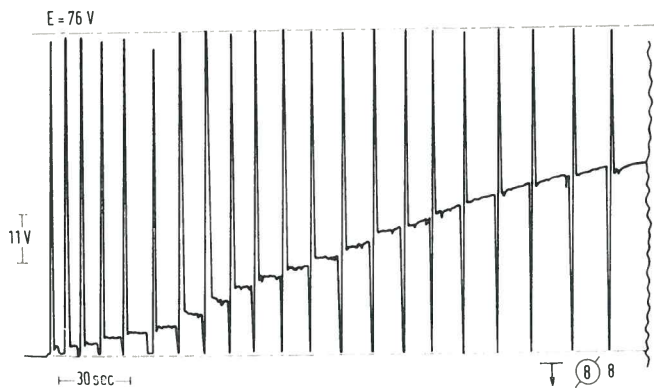


Fig. 24, 25 - Aumento della tensione anodica sotto E.A., per un dato valore di R^e (corrispondente al massimo disponibile: 1100Ω), dopo successive uscite e rientri in E.A. $T = 1050^{\circ}\text{C}$.

so in evidenza, provocando l'uscita stessa con vibrazioni meccaniche impresse all'anodo.

Fenomeni di isteresi dopo uscita e successivo rientro in E.A.

Per anodi piani e concavi, alcuni fenomeni di isteresi, che mostrano la dipendenza della tensione anodica, sotto E.A., dalla storia precedente, a parità di resistenze esterne R^e inserite nel circuito di cella e di f.e.m. del generatore (≈ 75 V), si mettono in evidenza operando nel seguente modo. Si diminuisce R^e , fino a entrare in E.A., e subito si riinseriscono tutte le resistenze esterne; per i tipi di anodo considerati, non si esce subito dall'E.A., e la tensione anodica (che vale $2 \div 4$ V; mentre il valore « normale », per la stessa d.d.c., sarebbe di qualche centinaio di mV) cresce lievemente nel tempo; finché, dopo un certo tempo, si esce spontaneamente dall'E.A., e la tensione anodica crolla al valore « normale » (*).

Ripetendo successivamente il ciclo di operazioni suddette, si osserva (figg. 24 e 25) che la tensione anodica, sotto E.A., con tutte le resistenze esterne inserite, sale dai $2 \div 4$ V iniziali, fino a $40 \div 60$ V, dopo vari cicli.

Parallelamente, la corrente sotto E.A. diminuisce e l'andamento di essa è fornito, come caduta ohmica su $R^e = 1100 \Omega$, dalle stesse figg. 24 e 25, considerando il complemento, al valore della f.e.m. del generatore, delle curve di tensione anodica.

La vibrazione dell'anodo riporta la tensione anodica (dopo il primo ciclo di operazioni successivo) ai valori iniziali di $2 \div 4$ V. Lo stesso effetto si ottiene col riposo prolungato a circuito aperto o, comunque, col funzionamento fuori E.A., mentre un breve riposo riporta la tensione anodica a valori intermedi fra i $2 \div 4$ e i $40 \div 60$ V.

Tensione anodica a circuito aperto dopo E.A.

Dopo avere fatto circolare una corrente, di valore lievemente inferiore a quello, per cui si provoca l'E.A.; all'apertura del circuito, si misura una tensione anodica dell'ordine di $200 \div 400$ mV, che diminuisce lentamente nel tempo e, nel giro di qualche decina di secondi, si annulla (V. III, capoverso 6)). Nel caso, invece, che l'anodo sia stato immediatamente prima in E.A., con una tensione di cella superiore a 50 V, i valori di tensione anodica misurati sono almeno doppi: $0,4 \div 0,7$ V e si annullano solo in qualche centinaio di secondi. Inoltre, l'andamento nel tempo di questa tensione presenta delle caratteristiche regolari e riproducibili (fig. 26 a) b) c)), cioè: dopo 1 o 2 minuti la tensione cade: nel caso di anodi concavi, in genere, bruscamente e in una volta sola; nel caso di anodi piani, in una volta sola, oppure anche a gradini; rare volte, infine, diminuisce con continuità. Il valore della caduta brusca di tensione è di circa 100 mV.

L'andamento della tensione anodica a circuito aperto, dopo E.A., è strettamente legato alle cause che provocano o mantengono l'E.A. stesso. In-

(*) O meglio (V. paragrafo precedente) a un valore ancora lievemente superiore al « normale ».

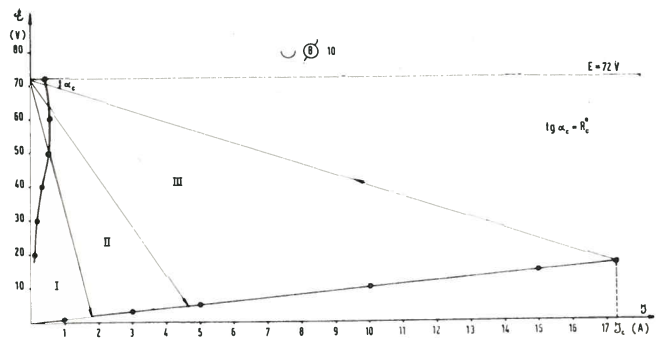


Fig. 28 - Caratteristica: tensione anodica - corrente di cella, prima e dopo E.A. $T = 1050^\circ\text{C}$.

fatti, se si richiude il circuito di cella prima che si manifestino le cadute di tensione, anche con tutte le resistenze esterne inserite, si rientra in E.A. Se, invece, si richiude il circuito dopo le cadute, non si rientra in E.A. (fig. 27).

Quanto detto si osserva con anodi piani rivolti in basso, concavi, o, comunque, del tipo che, una volta entrati in E.A., difficilmente ne escono. Non si ottengono, invece, registrazioni lente di questo tipo con anodi: emisferici, cilindrici, o piani rivolti in alto, perchè le cause, che provocano l'E.A., spariscono in un tempo troppo breve dopo l'apertura del circuito. In questi casi, in registrazioni oscillografiche, con velocità della traccia molto alte e con anodi già usati, si nota talvolta una brusca caduta (anch'essa di circa un centinaio di mV) della tensione anodica a circuito aperto dopo E.A., entro $1/20 \div 1/30$ di secondo dall'interruzione della corrente (fig. 23 c)).

Registando la tensione anodica a circuito aperto, dopo E.A., per anodi piani e concavi, se si fa vibrare l'anodo, immediatamente si presenta la caduta di tensione e tutta in una rata (fig. 26 d)).

IX) Caratteristiche $\mathcal{E} - \mathcal{I}$ ed $\mathcal{E} - R^e$

Per f.e.m. del generatore assegnata, se si riportano in diagramma i valori (medi) di intensità di corrente (\mathcal{I}) e di tensione anodica (\mathcal{E}), corrispondenti ad uno stesso valore di t nelle rappresentazioni $\mathcal{I} = \mathcal{I}(t)$ ed $\mathcal{E} = \mathcal{E}(t)$ del tipo di fig. 18: prima e dopo l'insorgere dell'E.A.; si ottengono curve come quelle di fig. 28.

In corrispondenza di $R^e = R_c^e$, la tensione anodica e la corrente passano dalla curva caratteristica in condizioni di elettrolisi normale, alla curva caratteristica di E.A.

La condizione finale, raggiunta dal sistema, è definita dall'intersezione della caratteristica di E.A. con la « retta di carico » corrispondente a $R^e = R_c^e$.

Le caratteristiche suddette si riferiscono a condizioni di assenza di vibrazioni impresse all'anodo; in presenza di vibrazioni, esse risultano modificate nella maniera, che discende da tutte le considerazioni precedentemente svolte sugli effetti della vibrazione.

L'uso di questo diagramma può essere utile per determinare anche i valori di corrente e di tensione anodica che vengono a stabilirsi, all'uscita

dall'E.A., in corrispondenza di un certo valore di resistenza esterna inserita nel circuito di cella (e dato dalla pendenza della «retta di carico»).

A questo proposito, è da rilevare che, sul diagramma, si possono delimitare, a titolo orientativo, tre campi, a seconda delle diverse condizioni, in cui avviene l'uscita dall'E.A.

In un primo campo, nel quale l'uscita corrisponde a valori molto elevati di R^e , si ha uscita dall'E.A. per anodi che abbiano in precedenza funzionato a lungo sotto E.A. ed, in generale, per una inserzione rapida delle resistenze esterne (V. VIII)).

In un secondo campo, intermedio, si ha uscita per anodi che abbiano funzionato poco sotto E.A. e per una inserzione più lenta delle resistenze esterne. Infine, in un terzo campo, nel quale l'uscita corrisponde a piccoli valori di R^e , si ha uscita per effetto della vibrazione. Quest'ultimo campo si può considerare limitato, a destra: non dalla «retta di carico», corrispondente alla R^e di entrata in E.A. in assenza di vibrazione; ma, invece, dalla «retta di carico», corrispondente al valore di R^e (minore del precedente), per il quale si ha entrata in E.A. in presenza di vibrazione.

Dal diagramma $\mathcal{E} - \mathcal{I}$ è deducibile, punto a punto, il diagramma $\mathcal{E} - R^e$ (considerando che, sul diagramma $\mathcal{E} - \mathcal{I}$, R^e può esser letto quale pendenza della «retta di carico»), concettualmente identico al precedente.

X) E.A. nei cloruri fusi di Na e K

Si è ripreso lo studio (*) dell'E.A. in bagni di cloruri fusi di Na e K (puri o misti) per meglio

(*) Che aveva già formato oggetto di ricerche preliminari (4) in questo Laboratorio.

consentire un confronto con il caso dei bagni criolite-allumina. L'interesse del confronto stesso appare evidente, se si considera la sostanzialmente diversa influenza della composizione del bagno, nei due casi, ed il fatto che lo svolgimento di cloro non implica partecipazione chimica del materiale elettrodico alla reazione.

La cella, gli anodi, il circuito di alimentazione e registrazione sono quelli già descritti in II). Come E.R., si sono usati elettrodi di grafite, fatti precedentemente funzionare da anodo. Mentre, ai fini di misure di sovratensione anodica, prima dell'E.A., questo tipo di riferimento non ha mostrato una sufficiente stabilità; nel campo delle condizioni di E.A., il suo uso si può ritenere giustificato, in vista dell'ordine di approssimazione e delle riproducibilità conseguibili.

Si è operato: a 850 °C, indipendentemente dalla composizione dei bagni, in una serie di misure, ed a 800 °C in un'altra serie. Sul bagno fuso era mantenuta una corrente di argon, o di azoto (**).

Prima delle misure, i bagni venivano assoggettati a preelettrolisi. Si è proceduto alla determinazione di \mathcal{I}_c , operando col metodo amperostatico a gradini.

Operando, invece, col metodo amperostatico ad impulsi, e mediante registrazione simultaneamente veloce e lenta della tensione anodica, si è studiata la fenomenologia di entrata, permanenza ed uscita dall'E.A.

Applicando alla cella impulsi rettangolari di tensione di ampiezza crescente, si è registrata la risposta di corrente in funzione del tempo.

Operando con celle trasparenti (di vetro vycor, fino a 850 °C) ed in forno munito di finestra, si

(**) Si aveva, di conseguenza, una sensibile evaporazione del bagno.

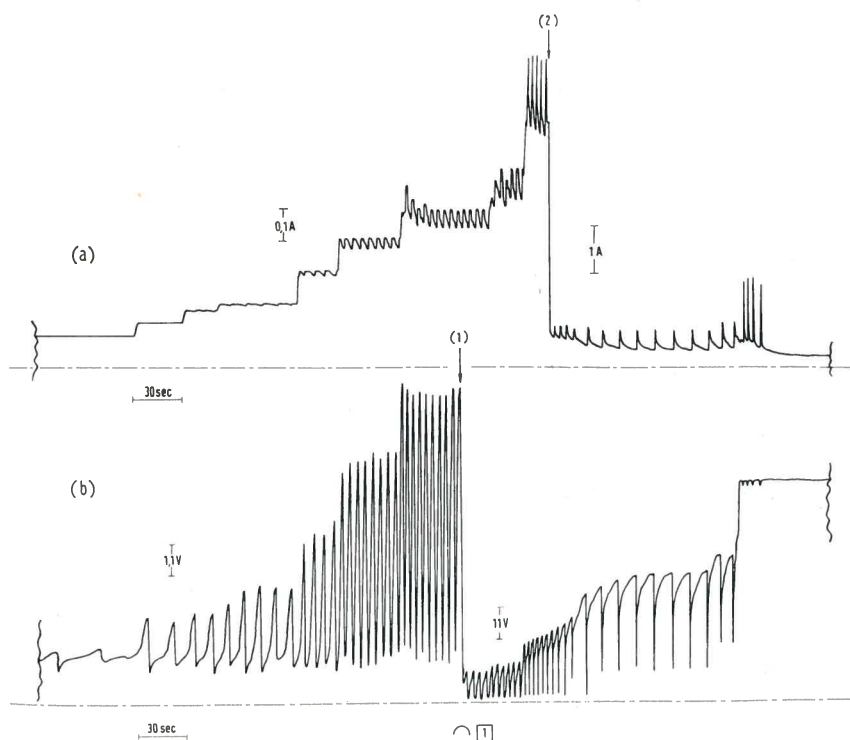


Fig. 29 - Regrazioni della corrente di cella (a) e della tensione anodica (b), con le oscillazioni di tensione fino a valori anormali, caratteristiche degli anodi piani e concavi. (1) e (2): cambiamenti di scala;

80 KCl + 20 NaCl (in peso); T = 800 °C.

sono osservati gli aspetti della formazione, crescita ed eliminazione delle bolle gassose alla superficie anodica: prima dell'E.A. e in corrispondenza all'insorgere di esso; e, in generale, gli aspetti della fenomenologia tipica dell'E.A. (ad es.: aspetto dell'arco; sua intermittenza; sua distribuzione sulla superficie anodica, condizioni di innesco, ecc).

Contemporaneamente, si analizzava sempre, all'oscillografo, la risposta di tensione anodica.

Entrata in E.A.

Contrariamente al caso dei bagni criolite-allumina, non si manifestano, nei bagni di cloruri fusi, fenomeni anormali, tipo « gradini » nella tensione anodica, che precludano l'E.A.

Per anodi emisferici, è ben determinabile un valore \mathcal{I}_c di \mathcal{I} , in ciascuna particolare esperienza; però si osserva una notevole dispersione da misura a misura.

In bagni di KCl e NaCl puri, o misti di diverse composizioni, con anodi, che non abbiano ancora funzionato in E.A., a 800 °C, si ottengono valori di \mathcal{I}_c compresi tra 3 ed 8 A (d.d.c.c. fra 300 e 800 A/dm²).

La dipendenza di \mathcal{I}_c dalla composizione del bagno è poco evidente; comunque, i valori più elevati sembrano quelli relativi a KCl puro.

Per anodi piani e concavi in particolare, si osservano, già a basse d.d.c. (10 ÷ 20 A/dm²), oscillazioni nella tensione anodica, dell'aspetto rappresentato in fig. 29; di ampiezza anche di parecchi V, crescente con la d.d.c.; e di frequenza pure crescente con la d.d.c. Tali oscillazioni possono perdurare a lungo nel tempo, con ampiezza costante, per una data d.d.c.; oppure l'ampiezza può, per una data d.d.c., via via aumentare nel tempo, fino a varie decine di V (*).

Continuando a diminuire R^c , si può ancora salire con la d.d.c. fino a valori anche 2 ÷ 3 volte maggiori dei precedenti, prima di restare definitivamente in E.A.

Per questi tipi di anodo, è quindi difficile determinare un valore di \mathcal{I}_c , o di d.d.c.c. Comunque, i fenomeni oscillatori, fino a valori anormali della tensione anodica, intervengono, come si è detto, a d.d.c. molto basse (già a 10 ÷ 20 A/dm², e più basse per gli anodi concavi che per i piani).

Quanto detto in precedenza vale per la prima entrata in E.A. Portando successivamente lo stesso anodo più volte in E.A. (senza mai estrarlo dal bagno); per tutti i tipi di anodo, \mathcal{I}_c diminuisce fino a valori anche 5 volte minori dei precedenti (**).

L'estrazione dell'anodo dal bagno e il riposo innalzano ancora \mathcal{I}_c , ma generalmente non si raggiungono più i valori più elevati, corrispondenti alla prima entrata in E.A.

L'aspetto, la forma e l'area apparente dell'ano-

do non cambiano nel corso delle esperienze, non essendo l'anodo stesso consumato dal passaggio della corrente: prima o durante l'E.A. Neppure si riscontra, dopo il funzionamento in E.A., la presenza della pellicola di polvere di grafite, caratteristica dell'anodo usato, nel caso dell'elettrolisi in bagni: criolite-allumina.

La temperatura del bagno influisce nel senso che, ai suoi aumenti, corrisponde una diminuzione di \mathcal{I}_c . La diminuzione di \mathcal{I}_c al crescere di T, è più marcata per temperature prossime a quelle di fusione del bagno. Sui 900 °C, l'entrata in E.A. è preceduta da oscillazioni molto veloci della tensione anodica. Oltre i 900 °C, l'evaporazione del bagno è ben visibile.

La vibrazione non altera apprezzabilmente \mathcal{I}_c , per gli anodi emisferici. Essa determina, invece, un sensibile aumento di \mathcal{I}_c per gli anodi piani e concavi (fino a valori prossimi a quelli relativi agli anodi emisferici, a parità di area apparente), ed elimina le oscillazioni fino a valori anormali della tensione anodica, che si manifestano, per questi tipi di anodo, già a basse d.d.c.

Permanenza in E.A.

Per anodi emisferici, le registrazioni lente della corrente di cella e della tensione anodica sotto E.A., similmente al caso dei bagni criolite-allumina, mostrano oscillazioni irregolari e marcate, quando siano inserite nel circuito di cella delle resistenze esterne. Se, invece, il generatore è direttamente applicato alla cella ($R^c \simeq 0$), nelle risposte di corrente sotto E.A. tali oscillazioni possono mancare, e la corrente stessa può presentarsi crescente, o decrescente, o mostrare bruschi salti.

Per anodi piani e concavi, per una data tensione applicata alla cella con $R^c \simeq 0$, si ha un andamento della corrente sotto E.A. del tutto simile a quello riscontrato per i bagni criolite-allumina; cioè la corrente stessa, dopo un picco iniziale, decresce fino a un valore stazionario, presentando però dei guizzi a intervalli regolari.

Ancora per anodi emisferici, e per tensioni via via crescenti, applicate alla cella con $R^c \simeq 0$, si osserva, negli oscillogrammi di tensione anodica e di corrente sotto E.A.: traccia nitida per tensioni basse; banda larga per tensioni più alte; banda larga, alternata con tratti a traccia nitida, per tensioni ancor più elevate; fino ad avere, per le più alte tensioni disponibili ($\simeq 75$ V), ancora traccia quasi completamente nitida. Analogamente, quando, per una data tensione applicata alla cella (sempre con $R^c \simeq 0$), la risposta di corrente sotto E.A. si presenta crescente, o decrescente, o mostra bruschi salti; negli oscillogrammi della stessa corrente e della tensione anodica si osserva che: quando la corrente cresce, aumentano i tratti a banda larga; quando la corrente diminuisce, aumentano i tratti a traccia nitida; in corrispondenza dei bruschi aumenti di corrente, la traccia nitida si allarga in una banda.

Con anodi piani e concavi, i tratti a banda larga si manifestano generalmente in corrispondenza dei guizzi della corrente sotto E.A.

(*) V. VIII « Uscite e rientri spontanei in EA » per i bagni: criolite-allumina.

(**) E' peraltro da rilevare che, in misure successive di E.A., la temperatura dell'anodo aumenta notevolmente (come risulta anche dall'osservazione oculare) e questo fatto di per sé costituisce già una causa di abbassamento di \mathcal{I}_c (V. più avanti).

Un altro aspetto della fenomenologia di E.A., che si manifesta talora con anodi emisferici, è costituito da un alternarsi velocissimo di entrate e uscite dall'E.A. stesso, visibile: sia al registratore, sia all'oscillografo.

Per tutti i tipi di anodo, si hanno valori di \mathcal{I} sotto E.A. (con $R^e \simeq 0$): molto più elevati (a pari E) che nel caso dei bagni criolite-allumina. Tali valori sono spesso dell'ordine dell'A e possono risultare maggiori della stessa \mathcal{I}_c (cosa che non si verifica mai nel caso dei bagni criolite-allumina, per le f.e.m. del generatore da noi normalmente usate, cioè fino a 75 V).

Per tutti i tipi di anodo, la vibrazione aumenta la \mathcal{I} sotto E.A. e, in particolare, elimina i guizzi di corrente, che si hanno nel caso degli anodi piani e concavi.

L'osservazione oculare dei fenomeni di E.A. ha permesso di constatarne i seguenti aspetti.

1) Per bagni di KCl puro, a 800 °C, e per f.e.m. del generatore di circa 75 V, l'entrata in E.A. è accompagnata dal manifestarsi, alla superficie anodica, di un arco di splendore vivissimo, generalmente intermittente, che porta la temperatura locale dell'anodo e del bagno ad esso adiacente sui 1200 °C (valore valutato col pirometro ottico).

In particolare, per anodi concavi, si è osservato che, in E.A., l'anodo è isolato dal bagno da una grossa bolla gassosa immobile, con l'arco distribuito al contorno della bolla stessa, dove il suo spessore è minore.

Per anodi piani, invece, l'arco è uniformemente distribuito su tutta la superficie anodica.

Per f.e.m. del generatore minori di 75 V, l'arco è sempre più tenue, fino a neanche comparire, entro qualche minuto, sotto i 30 ÷ 40 V. Il manifestarsi dell'arco è accompagnato da un caratteristico crepitio e, all'oscillografo, dalla presenza di bande molto fitte nelle risposte di tensione anodica e di corrente.

2) Per bagni misti: KCl — ZnCl₂ (*) a 520 °C, prima dell'insorgere dell'E.A., le bolle gassose che si sviluppano all'anodo sono: piuttosto grosse, su anodi piani rivolti in basso; più piccole, invece, su superfici verticali e su anodi sferici, e, in ogni caso, mobili e tendenti a scorrere sulla superficie anodica. Durante l'E.A., invece, le bolle si presentano minute, e quasi fisse alla superficie anodica.

Uscita dall'E.A.

Gli anodi emisferici escono dall'E.A. con maggior facilità di quelli piani e concavi, per i quali, talora, si riscontra che, anche riinserendo tutte le resistenze esterne, non si esce dall'E.A. se non dopo vari minuti.

Il valore di R^e , per cui si esce dall'E.A., dipende, oltre che dal tipo di anodo: dalla legge di variazione nel tempo di R^e stessa; dal tempo per cui l'anodo ha precedentemente funzionato

(*) Per questi bagni si è solo effettuata l'osservazione oculare della fenomenologia di E.A., mentre non si sono compiute misure sistematiche di \mathcal{I} , o di d.d.c.c.

sotto E.A.; e da eventuali vibrazioni impresse all'anodo.

La presenza di vibrazione facilita, in ogni caso, l'uscita dall'E.A., per tutti i tipi di anodo. Gli anodi, che più a lungo hanno funzionato sotto E.A., più difficilmente ne escono.

XI) Rilievi finali

Lo scopo della presente indagine essendo fenomenologico, ci asteniamo, in questa sede, da tentativi di interpretazione, e ci limitiamo ai rilievi seguenti.

Le principali spiegazioni, finora proposte per l'insorgere dell'E.A. nelle celle di produzione dell'alluminio, sono le seguenti (2).

1) Formazione, alla superficie anodica, di una pellicola di polvere di carbone, in seguito alla disgregazione dell'anodo prodotta da scarica di fluoro. Tale pellicola impedisce il bagnamento dell'anodo da parte del bagno fuso. L'azione dell'Al₂O₃ contenuta nel bagno si esplica mediante la formazione di ossigeno, che ossida questa polvere carboniosa.

2) Ammettendo che il processo anodico primario sia la scarica di F₂, causa dell'E.A. sarebbe il cambiamento della natura del processo secondario, per cui, in seguito alla diminuzione del tenore di Al₂O₃ del bagno, alla reazione fra F₂ e Al₂O₃ si sostituirebbe quella fra F₂ e C, con formazione di CF₄ e conseguente insorgere dell'E.A.

3) Cambiamento del segno della carica elettrica delle bolle di gas, che avvolgono l'anodo, in conseguenza della variazione di composizione del bagno. Se nel bagno sono disciolti ossidi, tale carica è positiva; mentre diventa negativa in assenza di ossidi. Le bolle di gas sono allora attratte per azione elettrostatica dall'anodo, con conseguente aumento della resistenza offerta al passaggio della corrente.

4) Variazione delle proprietà interfacciali al contatto trifasico: grafite dell'anodo/bagno/gas che avvolgono l'anodo, e quindi delle condizioni di bagnamento dell'anodo da parte del bagno, al variare della composizione del bagno. Tali condizioni di bagnamento sono peggiorate dalla diminuzione del tenore di Al₂O₃ del bagno, nel corso dell'elettrolisi, fino a determinare la formazione di una guaina gassosa isolante continua fra anodo e bagno.

Secondo altri autori, invece, le condizioni di bagnamento sarebbero influenzate soprattutto dalla composizione dei gas che avvolgono l'anodo. Precisamente, il bagnamento dell'anodo da parte del bagno avrebbe luogo solo in presenza di O₂ nella fase gassosa (elettrolisi « normale »); mentre verrebbe a mancare quando, per l'impoverirsi in Al₂O₃ del bagno, F₂ si sostituisce ad O₂.

5) Formazione, alla superficie anodica, per reazione tra: fluoro, carbonio e ossigeno, di composti, tipo COF₂ e CF₄ (a seconda del tenore di Al₂O₃ del bagno), che darebbero luogo ad un film di

elevate proprietà isolanti, con conseguente impossibilità di una elettrolisi « normale ». Il passaggio di corrente sarebbe possibile solo mediante perforazione di questo strato.

La formazione di questi composti superficiali altererebbe, inoltre, le proprietà di bagnamento dell'anodo da parte del bagno; per cui il peggior bagnamento apparirebbe come un effetto, e non già come una causa dell'insorgere dell'E.A.

6) L'esistenza di un « effetto anodico » in soluzioni acquose, con elettrodi ai quali si abbia sviluppo di gas, che si riscontra a d.d.c. sufficientemente elevate, quando all'anodo si raggiungano temperature superiori al punto di ebollizione della soluzione elettrolitica, ha suggerito ad alcuni autori un'interpretazione dell'E.A. nei sali fusi, basata sulla vaporizzazione del bagno in prossimità dell'anodo. Nel caso dei bagni criolitici, in cui la regione anodica, nel corso della elettrolisi, si arricchisce in AlF_3 , sarebbe appunto l' AlF_3 a volatilizzare, mantenendo così la guaina gassosa sull'anodo.

7) Ipotesi del rinculo del bagno, provocato dal violento sviluppo di gas all'anodo.

La complessità della materia rende arduo ogni tentativo di fornire una spiegazione di una certa consistenza.

Per date condizioni di alimentazione e composizione iniziale del bagno, le circostanze determinanti appaiono essere:

1) le caratteristiche fisico-chimiche della regione interfase;

2) le caratteristiche della fase gassosa, che decidono la sua sostituzione al bagno nella regione anodica e nel contatto con la superficie anodica. Ovviamente, sono essenziali le proprietà chimico-fisiche delle fasi in gioco, che determinano il bagnamento della superficie anodica.

D'altra parte, gli aspetti dinamici dell'effetto anodico, come il suo insorgere improvviso, i fenomeni oscillatori, ecc., difficilmente potrebbero essere spiegati, considerando solo le variazioni nel tempo delle proprietà suddette; e cioè sulla base di un concetto essenzialmente statico, qual'è l'angolo di contatto.

Come scopo successivo della nostra indagine, noi stiamo perciò tentando una spiegazione teorica, seguendo linee essenzialmente dinamiche.

Ringraziamenti

Siamo lieti di ringraziare il Dott. Ing. Mauro Guainazzi e il Dott. Ing. Dany Sinigaglia per la preziosa collaborazione prestata nella realizzazione della parte sperimentale.

Bibliografia

1. S. I. REMPELL, L. P. KHODAK, Zhur. Priklad. Khim., 26, 931 (1953).
W. E. HAUPIN, J. Electrochem. Soc., 103, 174 (1956).
H. STERN, G. T. HOLMES, J. Electrochem. Soc. 105, 478 (1958).
V. P. MASHOVETS, A. A. REVAZYAN, Zhur. Priklad. Khim., 31, 571 (1958).
S. I. REMPELL, The anode process in the electrolytic production of aluminum, Metallurgy Press, Moscow, 1961.
B. J. WELCH, N. E. RICHARDS, AIME International Symposium on the Extractive Metallurgy of Aluminum, New York, 1962.
J. THONSTAD, J. Electrochem. Soc., 111, 959 (1964).
Per una rassegna bibliografica completa fino al 1960, V. L. FERRAND, De l'aluminium, 1961.
2. V. SCHISCHKIN, Zeit. f. Elektr., 33, 83 (1927).
K. ARNDT, H. PROBST, Zeit. f. Elektr., 29, 323 (1923).
K. ARNDT, Zeit. f. Elektr., 33, 236 (1927).
FINKELSTEIN, Legkié Metally, luglio-agosto 1937, pag. 24.
V. P. MASHOVETS, L'électrometallurgie de l'aluminium, ONTI, 1938.
H. VON WARTENBERG, Zeit. f. Elektr. 32, 330 (1926).
H. VON WARTENBERG, Zeit. f. Elektr. 33, 526 (1927).
A. I. BELYAEV, M. B. RAPOPORT, L. A. FIRSANOVA, Metallurgie des Aluminiums, VEB Verlag Technik, Berlin, 1956.
A. I. BELYAEV, E. A. ZHEMCHUZHINA, L. A. FIRSANOVA, Chimica-Fisica dei sali fusi, Metallurgy Press, 1957.
A. VAJNA, Bull. Soc. Franç. Electriciens, 14, 85 (1952).
L. N. ANTIPIN, N. G. TYURIN, Zh. F. H. 31, 1103 (1957).
Y. YOSHIZAWA, N. WATANABE, CITCE 15th Meeting, London, 1964, in corso di stampa.
H. H. KELLOGG, J. Electrochem. Soc., 97, 133 (1950).
3. R. PIONTELLI, Chimica Industria, 22, 501 (1940).
R. PIONTELLI, J. Chimie Physique, 49, 29 (1952).
R. PIONTELLI, Alluminio 22, 731 (1953).
R. PIONTELLI, G. MONTANELLI, J. Chem. Phys., 22, 1781 (1954).
R. PIONTELLI, G. MONTANELLI, G. STERNHEIM, Rev. Metall., 53, 248 (1956).
R. PIONTELLI, G. MONTANELLI, Alluminio, 25, 79 (1956).
R. PIONTELLI, Rend. Ist. Lombardo Sc. Lett. 92, 367 (1958).
R. PIONTELLI, R. C. Accad. Lincei, 26, 18 (1959).
R. PIONTELLI, Ann. New York Acad. Sciences, 79, 1025 (1960).
R. PIONTELLI, La Metallurgia Italiana, 52, 469 (1960).
R. PIONTELLI, La Metallurgia Italiana, 52, 478 (1960).
R. PIONTELLI, Proc. 1st Australian Conference on Electrochemistry Sydney, 1963 Oxford, 1964, pag. 932.
R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI, R. C. Accad. Lincei (1964), due note in corso di stampa.
4. R. PIONTELLI, G. STERNHEIM, F. FUMAGALLI, La Ricerca Scientifica, 28, 160 (1958).