

Comportamento anodico e catodico di elettrodi di alluminio fuso in bagni criolitici

R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI

*Istituto di Elettrochimica, Chimica Fisica e Metallurgia del Politecnico di Milano
(Laboratorio del gruppo di ricerca « Elettroliti e processi elettrochimici » del CNR)*

RIASSUNTO - Si è studiato il comportamento anodico e catodico di elettrodi di alluminio fuso in bagni criolitici. In assenza di circolazione di corrente, si sono misurate le tensioni di pile di concentrazione rispetto a donatori di alluminio, realizzate con aggiunte di AlF_3 , NaF , Al_2O_3 .

A d.d.c. molto basse e per brevi durate degli impulsi rettangolari di corrente, si è riscontrata perfetta simmetria nelle risposte di sovratensione apparente anodica e catodica, la quale peraltro è costituita, in tali condizioni, dal solo contributo di caduta ohmica. A d.d.c. più elevate, o per maggiori durate degli impulsi di corrente, le sovratensioni apparenti comprendono, oltre il contributo di caduta ohmica, anche un contributo di sovratensione residua, imputabile alla modificazione chimica sia della fase elettrolitica, sia della fase elettrodica (all'anodo: formazione di uno strato di $\text{AlF}_{3(c)}$; al catodo: separazione di Na). Aumentando ancora la d.d.c., si sono riscontrati effetti anomali: sia dal lato catodico (« effetto catodico »), sia da quello anodico (« effetto anodico in celle ad anodo solubile »), di cui si sono studiati gli aspetti fenomenologici.

Si sono quindi discussi i risultati sperimentali conseguiti.

ABSTRACT - ANODIC AND CATHODIC BEHAVIOUR OF MELTED ALUMINUM ELECTRODES IN CRYOLITE BATHS - The anodic and cathodic behaviour of melted aluminum electrodes in cryolite baths has been investigated.

The voltages of concentration-cells for various AlF_3 , Al_2O_3 , NaF contents of the baths have been measured in the absence of current circulation. For low current density and short current pulses duration, the overvoltage outputs are symmetric from the anodic and cathodic side, and they include only an ohmic drop contribution.

For higher current density or longer current pulses duration, the overvoltage outputs include also a contribution due to the chemical modification both of the bath and of the electrode (corresponding essentially to the formation of a layer of $\text{AlF}_{3(c)}$ at the anode, and to the separation of Na at the cathode) Finally, at the highest current densities, anomalous phenomena have been observed, namely: a « cathodic effect » and an « anode effect in soluble-anode-cells », and their aspects have been investigated. The whole matter is discussed.

Ai fini della conoscenza dei fenomeni in una cella di produzione di alluminio, per quanto concerne gli elettrodi di alluminio fuso, interessa essenzialmente il comportamento catodico.

D'altra parte, come è ampiamente risultato dalle nostre precedenti esperienze, su una vasta gamma di elettrodi [1, 2], per una approfondita conoscenza del comportamento di ogni dato sistema elettrodico, è indispensabile determinare le leggi di funzionamento: sia catodico, sia anodico. Poichè, inoltre, contrariamente ad una opinione ancora diffusa*, le polarizzazioni di concentrazione assumono, nel

campo dell'elettrochimica dei sali fusi, un'importanza molto rilevante; è anche opportuno studiare i fenomeni elettrodici, per composizioni di partenza diverse, correlate alle modificazioni chimiche che si producono nella fase elettrolitica avente

* Ad es. nel recente simposio 1st Int. Symposium on the Extractive Metallurgy of Aluminum, New York, 1962 (Interscience Publishers, 1963), nessun cenno è fatto ai fenomeni di polarizzazione di concentrazione. L'intervento della polarizzazione stessa è esplicitamente negato da: H. Stern e G. T. Holmes [3].

le composizioni usuali, in seguito alla circolazione di carica.

Tali modificazioni di configurazione chimica risultano dai processi: elettrochimici e di trasporto della corrente in seno alla fase elettrolitica, da una parte, e dai fenomeni: diffusivi e convettivi, dall'altra. A questo riguardo, dobbiamo subito rilevare che, nel caso degli elettrodi di alluminio fuso in bagni criolitici, le elevate temperature contrastano il prodursi di queste modificazioni, in un campo di d.d.c. più ampio che per altre miscele fuse studiate in questo Laboratorio. D'altra parte, la particolare costituzione dell'elettrolita, nonché le grandi diversità di proprietà dei suoi costituenti: NaF e AlF_3 , fanno sì che le modificazioni della configurazione chimica del bagno (essenzialmente: arricchimento in AlF_3 , all'anodo, ed in NaF al catodo), determinino anche notevoli variazioni delle proprietà chimico-fisiche (oltrechè influenzare la natura dei processi elettrochimici e la ripartizione di corrente fra processi elettrochimici concorrenti).

La letteratura riporta dettagliatamente le influenze, che le aggiunte di NaF ed AlF_3 , esercitano sulle proprietà dei bagni criolitici. In particolare, la conducibilità elettrica è diminuita dall'aggiunta di AlF_3 ; mentre è aumentata dall'aggiunta di NaF [4, 5, 6, 7, 8]; la volatilità del bagno è vistosamente accresciuta dall'aggiunta di AlF_3 , e invece lievemente diminuita da quella di NaF [9]; la viscosità è diminuita dall'aggiunta sia di NaF, sia di AlF_3 , [10] *; inoltre, AlF_3 è solo parzialmente solubile nei bagni criolitici [9], dando luogo ad una fase separata **, per una composizione del bagno all'incirca corrispondente (per temperature fra 1000° e 1100 °C) a: 75% AlF_3 ; 25% NaF (in peso).

In via preliminare, sottolineiamo l'importanza di queste variazioni di proprietà e in generale di tutti gli effetti, conseguenti alle modificazioni chimiche suddette, cui attribuiamo un ruolo rilevante anche per quanto concerne i fenomeni di effetto anodico ***.

* I dati disponibili per la viscosità sono incompleti, specie per quanto riguarda la dipendenza dalla temperatura.
 ** Da ritenersi solida. La letteratura più recente [11, 12, 13, 14] riporta infatti, per AlF_3 , una temperatura di sublimazione (a pressione atmosferica) di oltre 1250 °C.
 *** V. R. Piontelli, B. Mazza, P. Pedeferrri - Lavoro in corso di preparazione.

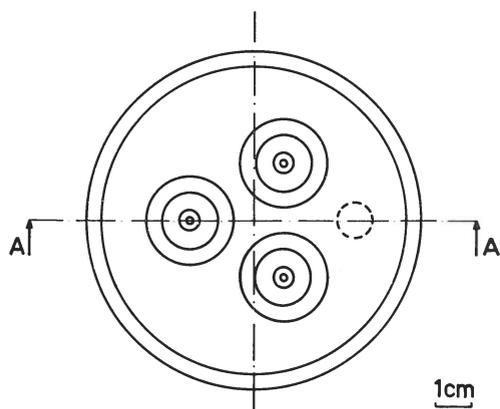
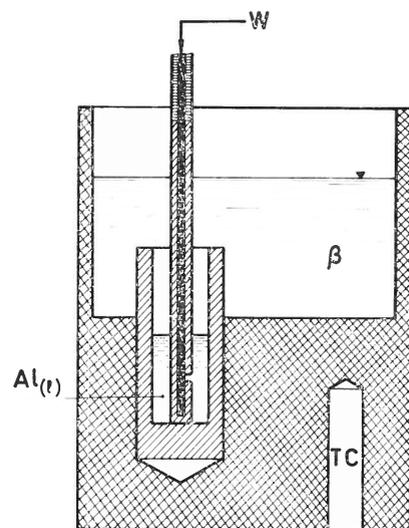


Fig. 1 Cella di elettrolisi

β , bagno;

W, filo di tungsteno;

TC, termocoppia



Procedura sperimentale

La cella di elettrolisi (fig. 1) era costituita da tre coppette in azoturo di boro (di identiche dimensioni e simmetricamente disposte), ospitate in un contenitore di grafite (termostatizzato in forno Tamman), contenenti: sul fondo, alluminio fuso e completamente immerse in un bagno di criolite, addizionato dei tenori voluti di: Al_2O_3 , AlF_3 , o NaF *.

Gli elettrodi, contenuti in tali coppette, funzionavano rispettivamente: da anodo, da catodo e da elettrodo di riferimento**. I collegamenti elettrici erano realizzati raggiungendo l'alluminio fuso, al fondo delle coppette, mediante un filo di tungsteno, isolato dal bagno da una guaina di azoturo di boro. Conformemente ai criteri esposti in precedenti pubblicazioni [1, 2], la cella era alimentata mediante il metodo amperostatico ad impulsi, con registrazione della tensione: anodica, o catodica: prima, durante e dopo la circolazione di corrente.

In misure di tensioni statiche, in pile di concentrazione rispetto a donatori di alluminio, le coppette, contenenti: alluminio fuso a contatto con un bagno criolitico, erano invece parzialmente immerse in un bagno di sola criolite.

Il contatto tra i sistemi elettrodici, contenuti in diverse coppette, era assicurato da un piccolo foro praticato, in ciascuna

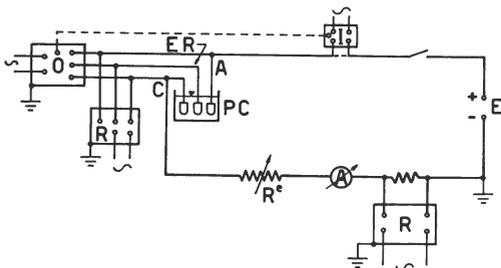


Fig. 2 Circuito di alimentazione e di registrazione

E, batteria di accumulatori o dinamo (f.e.m. $60 \div 150$ V);

I, interruttore elettronico (10^{-5} s) o meccanico (10^{-3} s), comandato dall'oscillografo (cortocircuitato alle alte d.d.c.);

PC, cella di elettrolisi;

A, anodo;

C, catodo;

ER, elettrodo di riferimento;

O, oscillografo catodico;

R, registratore;

R^e, reostato ($0 \div 1100$ Ω).

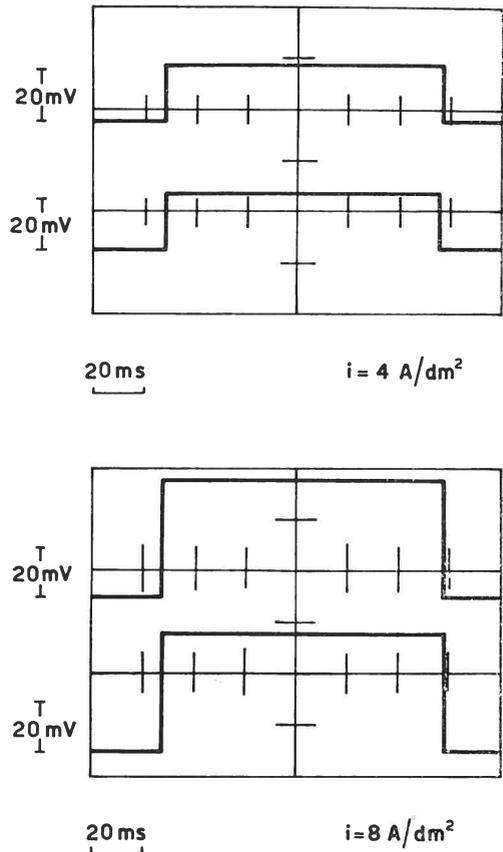


Fig. 3 Rilievi oscillografici di sovratensioni apparenti: anodica (curva superiore) e catodica (curva inferiore), nelle condizioni in cui risultano solo da un contributo di caduta ohmica. Criolite + 5% Al_2O_3 , $T = 1050$ °C.

di esse, al di sotto della superficie libera del bagno. In una delle tre coppette, usata

* Nel riportare i risultati sperimentali, si è fatto riferimento al tenore di Al_2O_3 « addizionato » alla criolite. Peraltro, nei bagni riportati come di sola criolite, si deve ritenere presente Al_2O_3 , in quantità comunque inferiore a 0,2%. Se non altrimenti precisato, i tenori dei componenti aggiunti alla criolite si intendono espressi in % in peso rispetto al totale (criolite + aggiunte).

** Alle più elevate d.d.c., per evitare l'influenza sull'elettrodo in istudio di fenomeni anomali, che potevano aver luogo sul contro elettrodo (v. i successivi risultati sperimentali c) e d)), come contro elettrodo era usato il contenitore di grafite, che forniva una superficie elettrodica molto estesa rispetto all'alluminio.

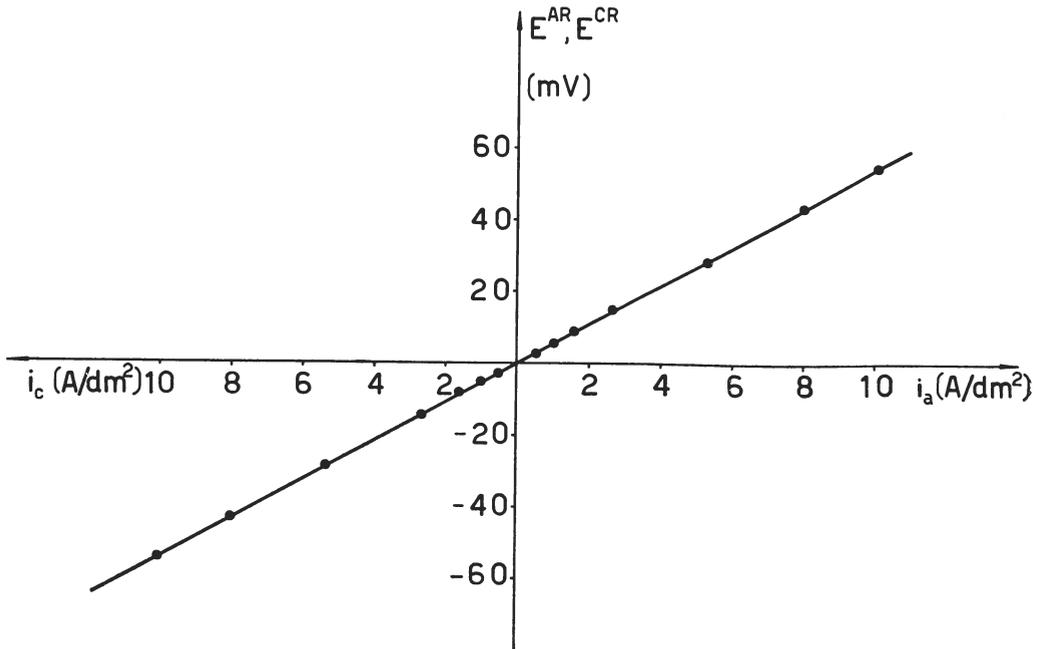


Fig. 4 - Sovratensione apparente: anodica e catodica in funzione della d.d.c., nelle condizioni in cui risulta solo da un contributo di caduta ohmica. Criolite + 5% Al_2O_3 , $T = 1050^\circ C$.

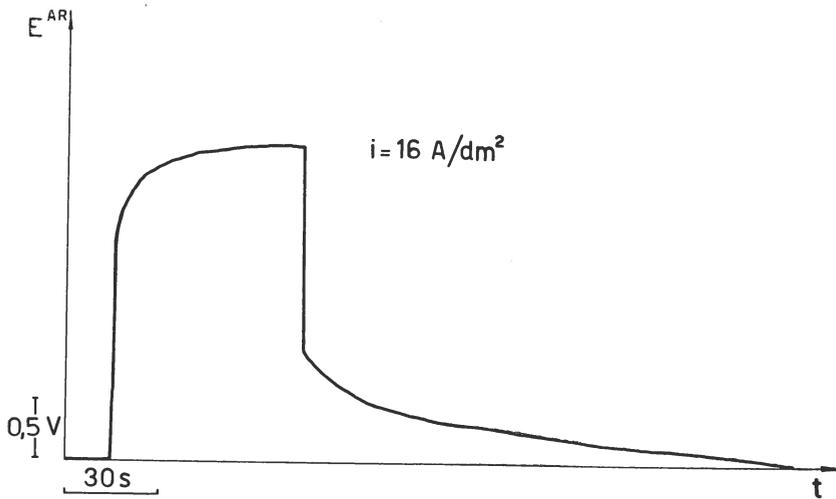


Fig. 5 Registrazione di sovratensione apparente anodica. Criolite + 3% Al_2O_3 + 20% AlF_3 , $T = 1050^\circ C$.

TABELLA I

Risultati relativi a misure di tensioni statiche in pile di concentrazione rispetto a donatori di alluminio, a 1050 °C.

I	II	E' II (mV)
Al ₍₁₎ /Na ₃ AlF ₆ + 15% Al ₂ O ₃	Al ₍₁₎ /Na ₃ AlF ₆	+ 70
Al ₍₁₎ /Na ₃ AlF ₆ + 20% AlF ₃	Al ₍₁₎ /Na ₃ AlF ₆	+ 200
Al ₍₁₎ /Na ₃ AlF ₆ + 20% NaF	Al ₍₁₎ /Na ₃ AlF ₆	- 200

come elettrodo di riferimento, il bagno era invariabilmente di sola criolite. Nelle rimanenti, il bagno era costituito da criolite, addizionata del tenore voluto di: Al₂O₃, AlF₃ o NaF*.

La criolite era preessiccata in stufa a 120 °C per 24-48 h. L'alluminio era fuso direttamente nelle coppette, nelle quali veniva successivamente aggiunto il bagno fuso a parte. Era così possibile evitare l'infiltrazione del bagno (ancora allo stato solido) nell'alluminio già fuso, e la conseguente possibile formazione di contatti tripli: alluminio, tungsteno, bagno**, fonte di irregolarità di comportamento.

I materiali impiegati sono stati: criolite naturale, Al₂O₃, NaF e AlF₃, BDH; alluminio purissimo***; azoturo di boro sintetizzato di produzione U.S.A.

Il circuito di alimentazione comprendeva: un generatore di f.e.m. (batteria di accumulatori o dinamo), di valore fino a 150 V; ed un reostato a sezione variabile, di portata fino a 25 A.

La regolazione dell'ampiezza degli impulsi rettangolari di corrente era effettuata agendo sulla tensione di alimentazione e sulle resistenze esterne. La registrazione della tensione, anodica o catodica, era effettuata: mediante oscillografo Tektronix (con macchina fotografica Robot), per i fenomeni rapidi; o mediante registratore a penna Leeds e Northrup (disaccoppiato dalla cella da una valvola elettrometrica Keithley), per i fenomeni lenti (fig. 2).

Risultati sperimentali

a) Tensioni statiche in pile di concentrazione rispetto a donatori di alluminio

I risultati, relativi a misure di tensioni statiche, in pile di concentrazione rispetto

a donatori di alluminio, sono riassunti, per quanto riguarda i valori più elevati delle aggiunte effettuate, in tabella I****.

b) Fenomeni anodici e catodici alle basse d.d.c.

Rilievi oscillografici di sovratensione apparente: anodica e catodica, in risposta a impulsi rettangolari di corrente di: ampiezza sufficientemente piccola e durata sufficientemente breve, sono rappresentati in fig. 3. L'ampiezza di tali risposte, pure rettangolari, di sovratensione apparente, riportata in funzione della d.d.c., segue una legge di proporzionalità, con perfetta simmetria dal lato anodico e catodico (fig. 4). In questo campo di condizioni, risulta quindi confermato che le sovratensioni apparenti hanno carattere puramente ohmico.

Aumentando la durata, o l'ampiezza degli impulsi rettangolari di corrente, le risposte di sovratensione apparente: anodica e catodica assumono un andamento del tipo rappresentato in fig. 5 e 6, corrispondente alla sovrapposizione, al contributo di caduta ohmica (ancora caratterizzato:

* V. nota * di pag. 219.

** Data la piccola differenza di densità fra alluminio e bagno fusi, la successiva fusione del bagno infiltratosi nell'alluminio non porta ad una separazione completa fra le due fasi, ma porzioni di bagno restano inglobate nell'alluminio.

*** Gentilmente offertoci dalla S.A. Montecatini - Divisione Alluminio, che ci è grato ringraziare.

**** All'effettuazione di queste esperienze (i cui risultati saranno riportati in dettaglio in una nota in preparazione) ha validamente cooperato l'Ing. M. Guainazzi, nel periodo di sua permanenza in questo Istituto, in qualità di ricercatore del C.N.R.; v. inoltre rif. bibl. [15].

dall'annullarsi, all'atto della interruzione della corrente in cella, in tempi dell'ordine di $10^{-5} \div 10^{-6}$ secondi, e dall'essere proporzionale alla d.d.c.*), di un contributo di sovratensione residua, a più lenta scomparsa nel tempo.

Inoltre, in queste nuove condizioni, o comunque se si considerano risposte di sovratensione apparente, anodica e catodica, fornite da elettrodi che abbiano in precedenza funzionato al di fuori del campo di condizioni per cui si ha simmetria; la simmetria stessa viene meno, non solo per la sovratensione apparente, ma anche per il contributo di caduta ohmica (fig. 7). Infatti, dal lato anodico interviene ben presto un aumento di tale contributo, che tuttavia si conserva proporzionale alla d.d.c., pur con pendenza maggiore. Questo aumento di pendenza permane anche se si ritorna a zero con la d.d.c.

L'analisi della legge di dipendenza dei contributi alle sovratensioni apparenti dalla d.d.c., mostra che, dal lato anodico, in un primo intervallo di d.d.c., mentre il contributo di sovratensione residua cresce con la d.d.c. stessa, fino a valori intorno a 1,2 V; contemporaneamente (e proporzionalmente alla d.d.c.) cresce anche il contributo di caduta ohmica, essendo peraltro identici i suoi valori rilevati: sia in apertura, sia in chiusura, del circuito di cella

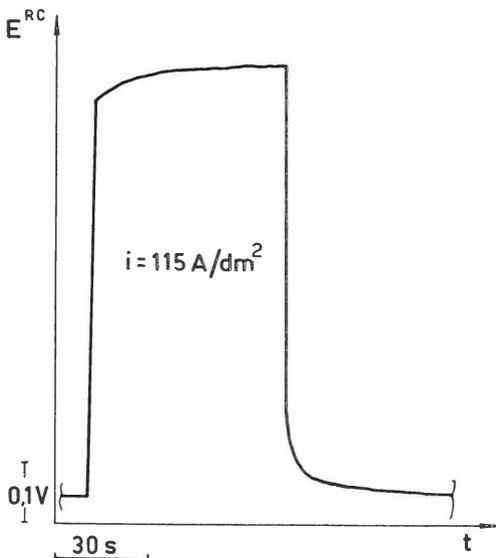


Fig. 6 Registrazione di sovratensione apparente catodica. Criolite + 4% Al_2O_3 · $T = 1050^\circ\text{C}$.

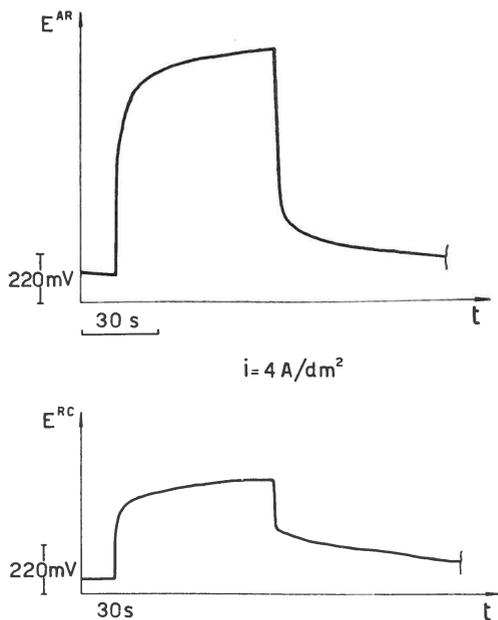


Fig. 7 Rilievo di sovratensione apparente anodica e catodica. Criolite pura. $T = 1050^\circ\text{C}$.

(fig. 8). Oltre tale campo di d.d.c., la sovratensione residua non aumenta ulteriormente, mentre si osserva una divergenza sempre più marcata fra i valori di caduta ohmica, rilevabili: da un lato, in apertura e, dall'altro, in chiusura del circuito, nel senso che i primi superano i secondi, in misura: crescente con la d.d.c. e, per una certa d.d.c., crescente con la durata degli impulsi rettangolari di corrente (le cui pause, peraltro, sono sempre state: sufficientemente lunghe, da permettere il pratico annullarsi del contributo di sovratensione residua). La d.d.c., alla quale ha inizio tale divergenza (e alla quale, contemporaneamente, la sovratensione residua raggiunge il suo valore limite), cresce con il tenore di Al_2O_3 e con la temperatura del bagno; mentre è diminuita dalle aggiunte di AlF_3 .

Nelle figg. 9 e 10 sono illustrate, sempre per i processi anodici, le leggi di dipendenza della sovratensione residua dalla d.d.c. e dalla composizione del bagno. Si può appunto rilevare come, al crescere della

* E conforme alle legge di Ohm, anche per quanto concerne l'influenza: della geometria della cella e della conducibilità del bagno.

d.d.c., il valore limite (di circa 1,2 V) della sovratensione residua sia raggiunto in corrispondenza a d.d.c.: via via più elevate, al crescere del tenore di Al_2O_3 ; e come, per ciascun tenore di Al_2O_3 , tali d.d.c., siano abbassate dalle aggiunte di AlF_3 . Corrispondentemente, ad ogni d.d.c., le aggiunte di Al_2O_3 abbassano la sovratensione residua, quelle di AlF_3 l'accrescono. Infine, per quanto concerne il valore limite assunto dalla sovratensione residua stessa; mentre le aggiunte di Al_2O_3 non sembrano esercitare apprezzabile influenza, quelle di AlF_3 sembrano far diminuire tale valore, (ad es., per aggiunte di AlF_3 del 20%, si è avuto una diminuzione di circa 200 mV).

Anche dal lato catodico, la proporzionalità fra i valori del contributo di caduta ohmica, rilevati all'apertura del circuito, e la d.d.c., si mantiene solo in un primo intervallo di d.d.c., oltre il quale essi au-

mentano men che proporzionalmente (fig. 11); mentre i valori del contributo di caduta ohmica, rilevati alla chiusura, permangono (sempre per pause: sufficientemente lunghe fra un impulso di corrente e l'altro): proporzionali alla d.d.c. Per quanto concerne il contributo di sovratensione residua, le figg. 11 e 12 ne mostrano le leggi di dipendenza: dalla d.d.c. e dal tenore di Al_2O_3 del bagno. Come dal lato anodico, la tendenza alla saturazione, al crescere della d.d.c., corrisponde a valori di d.d.c.: crescenti con il tenore di Al_2O_3 del bagno e colla temperatura. D'altra parte, i valori limiti raggiunti dalla sovratensione residua, come pure i valori corrispondenti ad ogni assegnata d.d.c., decrescono al crescere del tenore di Al_2O_3 .

La sovratensione residua è inoltre notevolmente diminuita dalle aggiunte di AlF_3 ; ad es., passando da: criolite pura, a: criolite + 20% AlF_3 , per d.d.c. fino a

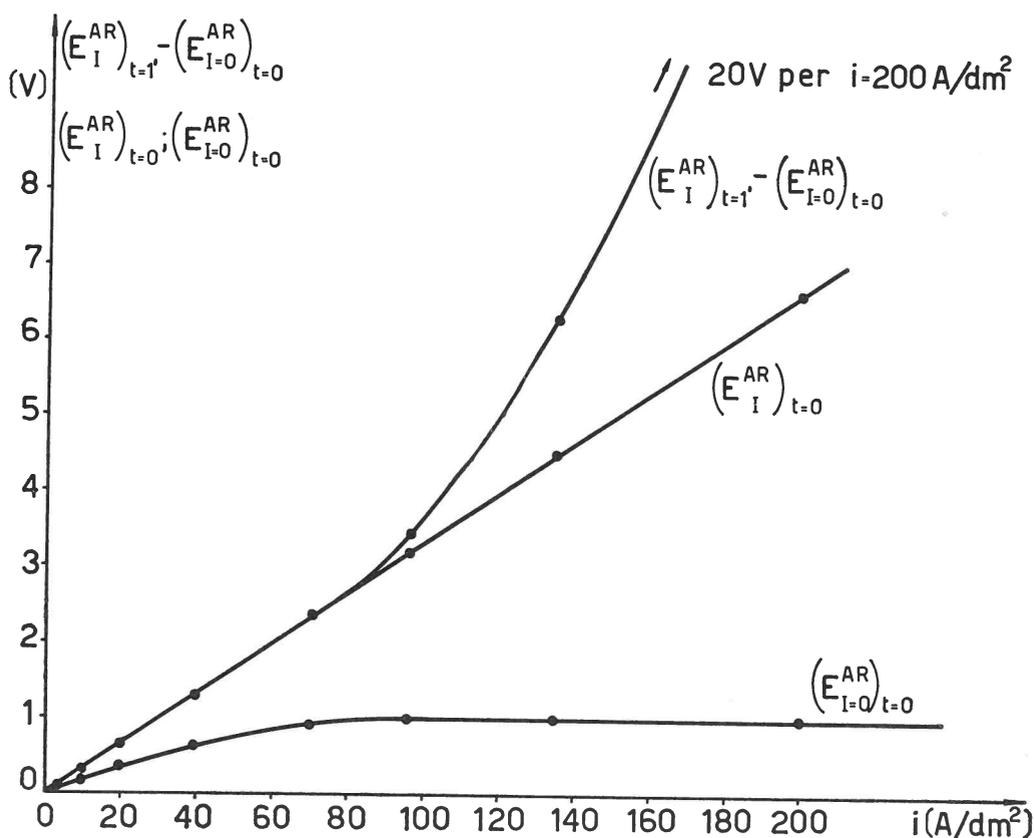


Fig. 8 Contributi alla sovratensione apparente anodica in funzione della d.d.c. Criolite pura. $T = 1050^\circ\text{C}$.

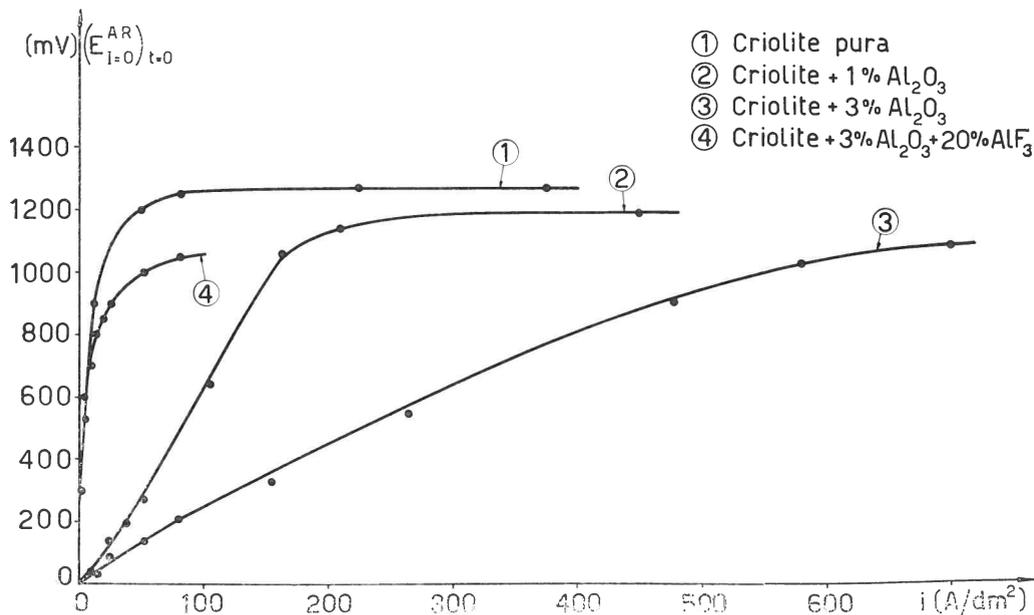


Fig. 9 Sovratensione residua anodica in funzione della d.d.c., per diverse composizioni del bagno. $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$.

50 A/dm², i valori di sovratensione residua risultano circa dimezzati.

E' infine da rilevare che, mentre, in un primo intervallo di d.d.c., il contributo di sovratensione residua si annulla in tempi dell'ordine di qualche minuto; per d.d.c. più elevate, (fig. 6) esso comprende una frazione cospicua *, che non scompare entro tempi dell'ordine dell'ora, pur potendo essere annullata da un successivo prolungato funzionamento anodico dell'elettrodo.

c) Fenomeni catodici alle alte d.d.c.

Dal lato catodico, la tendenza, già rilevata, del contributo di caduta ohmica, all'apertura, di aumentare men che proporzionalmente alla d.d.c., si accentua al crescere della d.d.c. stessa.

Corrispondentemente, per valori assegnati, via via crescenti, di d.d.c., si passa, per la sovratensione apparente, da un andamento nel tempo: crescente, come rappresentato in fig. 6, ad un andamento: addirittura decrescente (fino al raggiungimento di un valore stazionario), del tipo di fig. 13.

La d.d.c., in corrispondenza alla quale si manifesta l'inversione di andamento (da crescente a decrescente) della sovratensio-

ne apparente, varia: da alcune decine ad alcune centinaia di A/dm², in dipendenza di: composizione e temperatura del bagno, e geometria della cella. In particolare, le aggiunte di AlF₃ e Al₂O₃, innalzano tale limite, rispetto al caso della criolite pura.

Per d.d.c. superiori a quelle di inversione, la velocità di diminuzione nel tempo della sovratensione apparente decresce al crescere del tenore di Al₂O₃ del bagno.

Il valore assoluto della diminuzione, in relazione: alla d.d.c., alla particolare geometria della cella, alla composizione e alla temperatura del bagno, alla storia dell'elettrodo, può raggiungere (orientativamente) valori dell'ordine di alcuni V, corrispondenti al 20 ÷ 40% del valore della sovratensione stessa.

Sempre per d.d.c. superiori a quelle di inversione, l'apertura del circuito e la sua immediata richiusura (in $1 \approx 1'$, fig. 14), riportano la sovratensione apparente ad un valore praticamente coincidente con quello che essa aveva immediatamente prima dell'apertura.

* Dell'ordine di 100 ÷ 200 mV, e crescente al decrescere del tenore di Al₂O₃ e di AlF₃ del bagno e prolungando il precedente funzionamento catodico dell'elettrodo.

Prolungando, invece, le pause fra apertura (in 2, 3, 4, 5...) e successiva chiusura (in 2', 3', 4', 5'...), la sovratensione apparente, all'atto della chiusura, ritorna su valori: via via più elevati, per poi di nuovo decrescere nel tempo.

Gli incrementi di temperatura fin verso: 1100 °C, in concomitanza con elevate d.d.c., determinano la comparsa di oscillazioni irregolari nella risposta (in media sempre decrescente nel tempo) di tensione catodica (fig. 15), eccetto che per bagni molto ricchi in Al_2O_3 o in AlF_3 .

Ulteriori aumenti di temperatura (fino a 1200 °C) e di d.d.c. esaltano tali oscillazioni, dando luogo addirittura ad un caratteristico *effetto catodico* (E.C.), consistente in un aumento anormale della tensione catodica, con andamento più o meno irregolare, fino a valori: che però si mantengono abbastanza lontani da quelli della f.e.m. del generatore (fig. 16).

Riportando la temperatura a valori più bassi (1000 ÷ 1050 °C), si ripresenta la diminuzione regolare e senza oscillazioni della tensione catodica, tuttavia con velocità di diminuzione notevolmente accresciuta rispetto all'andamento che, a pari condizioni, si aveva prima dell'E.C. (fig. 17).

All'atto dell'interruzione della corrente, queste tensioni catodiche risultano costituite praticamente solo da un contributo di caduta ohmica. Un secondo contributo, molto minore del precedente, permane tuttavia per tempi molto lunghi, dopo l'apertura del circuito, determinando una snobbilitazione quasi permanente dell'elettrodo, dell'ordine di qualche centinaio di mV. In tale contributo, molto piccola (anche inferiore quella riscontrata a d.d.c. più basse) è la porzione attribuibile a polarizzazione di concentrazione.

Le aggiunte, in quantità crescente, di Al_2O_3 allontanano via via la comparsa dell'E.C., finchè, ai tenori più elevati (12%), la risposta di tensione catodica presenta sempre il tipico andamento regolare, decrescente nel tempo, senza: oscillazioni, né comparsa dell'E.C. Analogo è l'effetto delle aggiunte di AlF_3 (fig. 18). Tuttavia, dai 1000 ai 1100 °C, con bagni addizionati di AlF_3 , si riscontra la presenza di brusche variazioni di tensione, che, ad intervalli di tempo: piuttosto lunghi, si sovrappongono all'andamento, mediamente decrescente, della risposta di tensione catodica

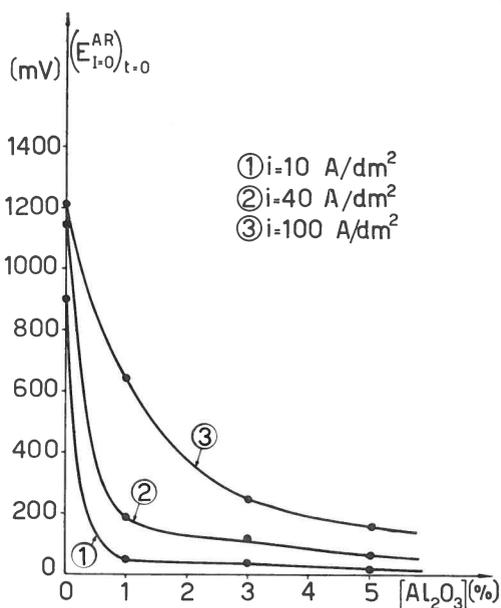


Fig. 10 Sovratensione residua anodica in funzione del tenore di Al_2O_3 del bagno, per diversi valori di d.d.c. $T = 1050$ °C.

(fig. 19). Tali brusche variazioni della tensione risultano completamente eliminate innalzando la temperatura del bagno (fig. 18).

d) Fenomeni anodici alle alte d.d.c.

Lo scarto, già rilevato oltre un certo campo di d.d.c., tra i valori di caduta ohmica in chiusura e in apertura del circuito di cella, aumenta sempre più al crescere della d.d.c. stessa, e, per una assegnata d.d.c., al crescere della durata degli impulsi di corrente; così che la tensione anodica assume valori sempre più alti, fino anche a pratica coincidenza con la f.e.m. del generatore. A questo aumento anomalo della tensione anodica diamo il nome di *effetto anodico in celle ad anodo solubile* (E.A.S.)*.

Nella legge di variazione della tensione anodica nel tempo, a d.d.c. costante e sufficientemente elevata, possiamo in generale distinguere tre successivi intervalli (fig. 20): un primo intervallo, in cui la tensione anodica cresce molto lentamente; un secondo, in cui la tensione anodica aumen-

* Si è riservato per l'effetto anodico in celle ad anodo di carbone, la notazione abbreviata E.A., da noi adottata nei precedenti lavori.

ta in modo: più netto, ma graduale; per poi bruscamente salire, nel terzo intervallo, al valore della f.e.m. del generatore (per cui la corrente diminuisce). Quest'ultimo intervallo può anche mancare, o essere sostituito da un andamento oscillante della tensione stessa attorno a valori più o meno elevati.

L'apertura e la successiva immediata chiusura del circuito, nel secondo e terzo

intervallo, riportano la tensione ai valori anomali, che precedono l'apertura stessa (fig. 20); solo una pausa molto prolungata a circuito aperto, ripristina, invece, alla chiusura, i valori di tensione anodica corrispondenti al primo intervallo.

L'interruzione della corrente di cella (in corrispondenza ad un dato valore di d.d.c.), nel primo intervallo, mette in evidenza contributi:

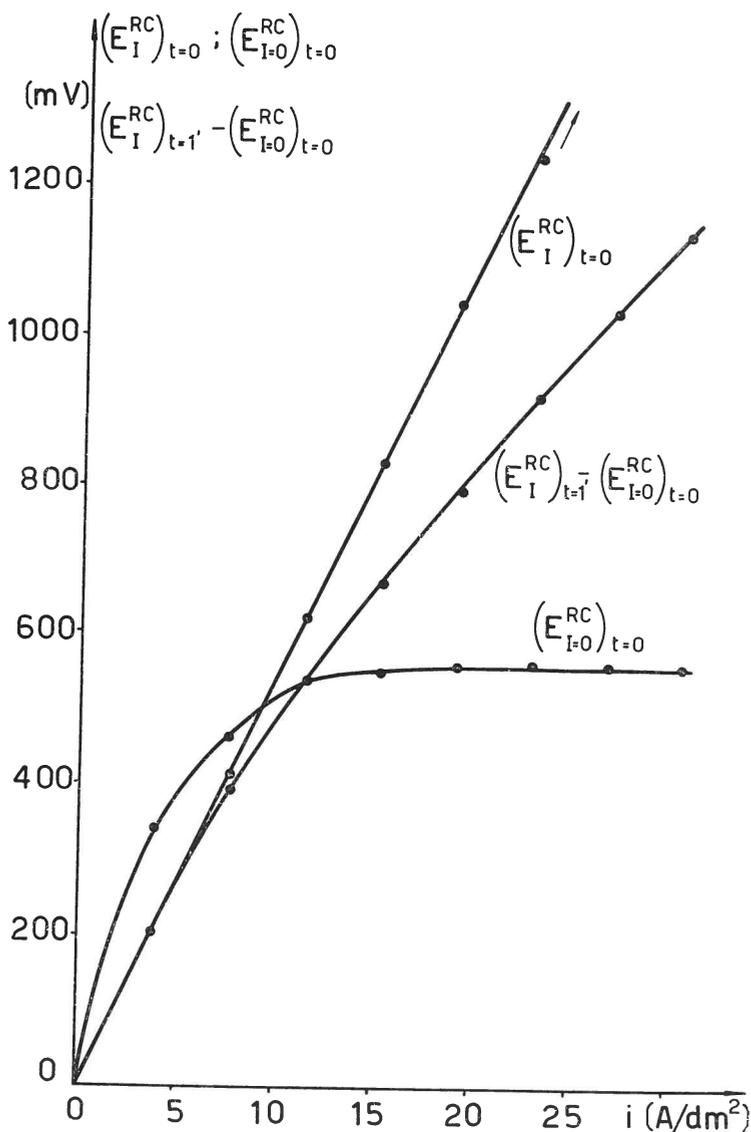


Fig. 11 Contributi alla sovratensione apparente catodica in funzione della d.d.c. Criolite pura. $T = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. di caduta ohmica, di valore: praticamente costante con la durata dell'impulso rettangolare di corrente, e uguale a quello rilevabile alla chiusura del circuito;

2. di sovratensione residua, a più lenta scomparsa nel tempo (nell'ordine delle decine di secondi), di valore crescente con la durata dell'impulso di corrente, fino a raggiungere il valore limite di circa 1,2 V, in corrispondenza all'inizio del secondo intervallo.

Oltre tale punto (sempre per l'assegnato valore di d.d.c.), la interruzione della corrente mostra che il contributo di sovratensione residua non aumenta ulteriormente con la durata dell'impulso di corrente, e quindi che l'aumento anomalo di tensione anodica, che si ha nel secondo e terzo intervallo, corrisponde unicamente ad un aumento di caduta ohmica.

La persistenza, a circuito interrotto, nel secondo e terzo intervallo, del contributo di sovratensione residua dipende, invece, dalla durata degli impulsi rettangolari di corrente, nel senso che esso:

a) si annulla praticamente, ancora nell'ordine delle decine di secondi, dopo brevi periodi di funzionamento in condizioni di E.A.S.;

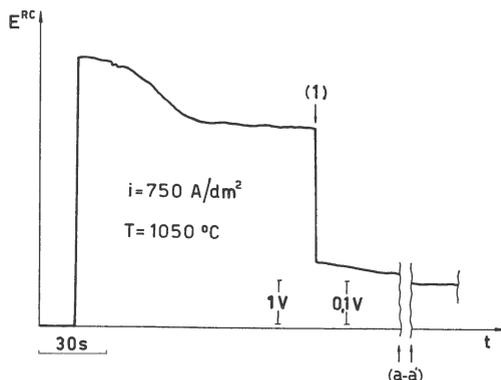


Fig. 13 - Registrazione di sovratensione apparente catodica alle alte d.d.c. Criolite pura. (1), apertura del circuito di cella e cambiamento di scala; (a-a'), 2 min.

b) decade invece molto lentamente, riducendosi solo in misura assai piccola, in intervalli dell'ordine dell'ora, dopo un funzionamento prolungato in condizioni di E.A.S. * (fig. 20).

* In altre parole, il contributo, che non scompare istantaneamente, all'atto della interruzione della corrente, è funzione crescente della d.d.c., e della durata dell'impulso a d.d.c. assegnata, fino ad assumere il valore

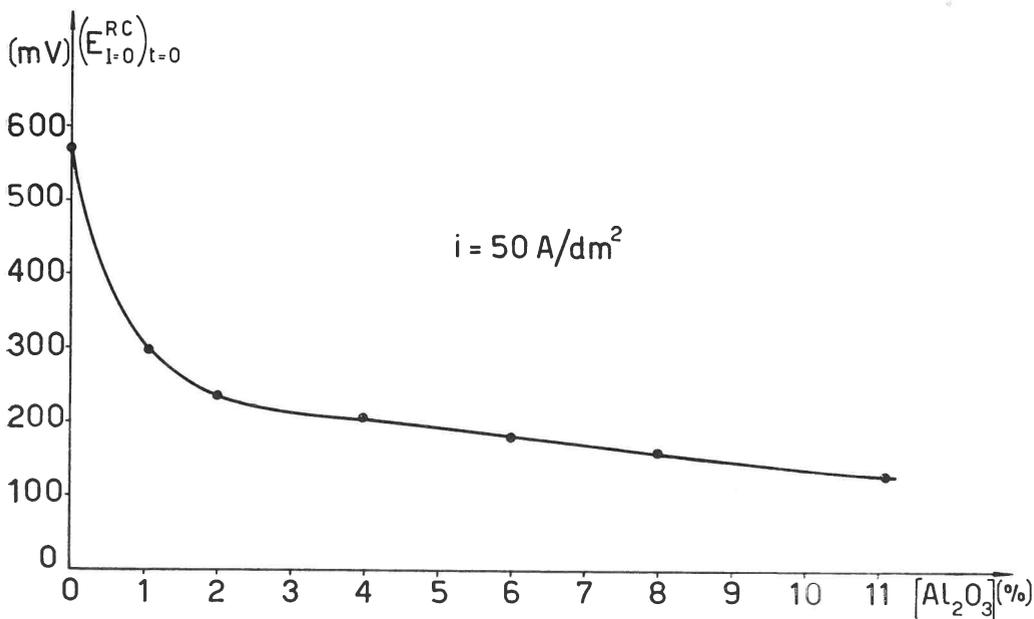


Fig. 12 - Sovratensione residua catodica in funzione del tenore di Al_2O_3 del bagno, per un dato valore di d.d.c. $T = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$.

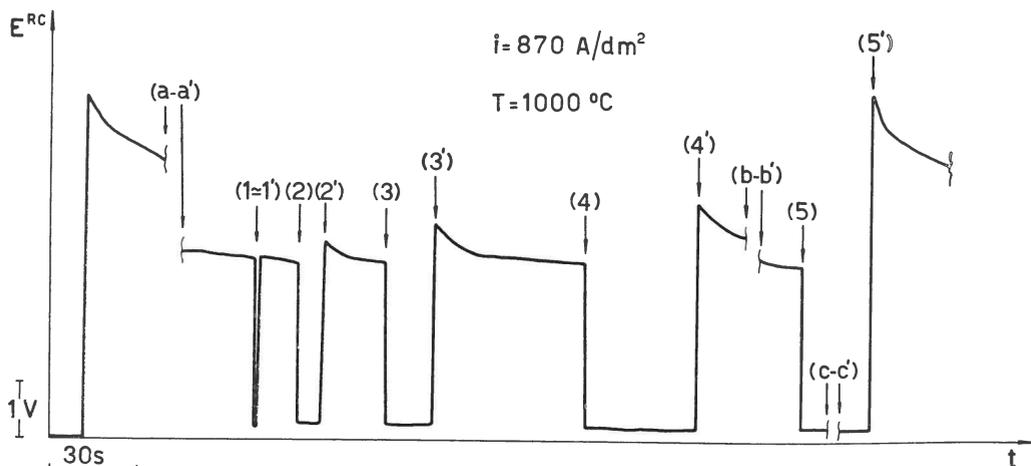


Fig. 14 Registrazione di sovratensione apparente catodica ad elevata d.d.c., con aperture e successive chiusure del circuito di cella, intervallate da pause di varia durata. Cr₂O₃ + 4% Al₂O₃. (1), (2) ..., aperture del circuito di cella; (1'), (2') ..., chiusure del circuito di cella; (a — a'), 2 min.; (b — b'), 2 min.; (c — c'), 5 min.

Per quanto riguarda l'influenza dei fattori: d.d.c., composizione e temperatura del bagno, sull'andamento nel tempo della tensione anodica, in condizioni di intervento dell'E.A.S.; si può osservare che: gli incrementi di d.d.c. (fig. 21), gli abbassamenti di temperatura (fig. 22) e le aggiunte di AlF₃ agiscono nel senso di abbreviare il primo intervallo e rendere più rapido l'aumento di tensione nel secondo; mentre, in corrispondenza a più basse d.d.c., o a più elevate temperature, o per aggiunta di Al₂O₃, il primo intervallo risulta prolungato, fino all'eventuale scomparsa dei successivi; e, nel secondo, l'aumento della tensione anodica è rallentato, fino a sfociare in oscillazioni, più o meno ampie (anche di parecchi Volt), attorno a valori più o meno elevati, comunque lontani dalla f.e.m. del generatore da noi utilizzato (60 ÷ 150 V).

In definitiva, la comparsa dell'E.A.S. si manifesta a d.d.c.: a partire dalla decina di A/dm² e via via crescenti, fino anche a non aver luogo nel campo accessibile di d.d.c. (dell'ordine del migliaio di A/dm²), in dipendenza essenzialmente di: composizione e temperatura del bagno.

La composizione del bagno influisce nel senso che le aggiunte di AlF₃ agevolano l'intervento dell'E.A.S. (abbassandone la d.d.c. di comparsa); mentre quelle di Al₂O₃ lo allontanano.

Analogamente, gli incrementi di temperatura allontanano l'insorgere dell'E.A.S.

Anche la geometria della cella esercita un'influenza sull'insorgere dell'E.A.S., nel senso che esso è facilitato da un elevato valore del rapporto: altezza/diametro della coppetta contenente l'elettrodo.

Questi risultati sono relativi alle condizioni di prima comparsa dell'E.A.S., o di comparse successive, dopo pause (a circuito interrotto) sufficientemente prolungate.

In generale, si ha una notevole influenza della storia dell'elettrodo. In particolare, un precedente funzionamento in condizioni di E.A.S. seguito da una pausa: inferiore al tempo di pratico annullamento della sovratensione residua, facilita il successivo insorgere dell'E.A.S.*. Al contrario, un precedente funzionamento catodico, specie quando ad esso corrisponda una rilevante snobilitazione « quasi permanente » dell'elettrodo, ritarda l'insorgere dell'E.A.S.

limite di circa 1,2 V. Dopo di che, un ulteriore aumento della d.d.c. o il perdurare delle condizioni di E.A.S., ad una d.d.c. assegnata, non accrescono ulteriormente il valore di tale contributo, ma aumentano la sua persistenza all'atto dell'apertura del circuito.

* Un precedente funzionamento in condizioni di E.A.S. porta a valori più elevati della tensione anodica, nel primo intervallo, del quale accorcia anche la durata, e rende più rapido l'aumento di tensione nel secondo.

Discussione dei risultati

a) Misure di tensioni statiche in bagni a diversa composizione

Le misure di tensioni statiche di elettrodi di $Al_{(1)}$, in presenza di bagni a diversa composizione, sono state da noi effettuate, soprattutto per fornire una base alla discussione dei fenomeni di polarizzazione di concentrazione.

Le variazioni di configurazione chimica, per effetto dei processi elettrochimici e di quelli di « mass transfer », durante od in seguito alla circolazione di corrente, non sono ovviamente riproducibili per aggiunta dei componenti in condizioni di assenza di corrente. Infatti, con le aggiunte a porzioni di bagno, più o meno bene circoscritte, non si riesce a riprodurre la configurazione a variazione in genere graduale che si stabilisce durante un processo di elettrolisi. Tuttavia, con il metodo delle aggiunte, è relativamente agevole determinare il senso e l'ordine di grandezza dell'influenza delle modificazioni, corrispondenti alle variazioni della composizione relativa delle regioni di bagno, che risultano chimicamente modificate nel processo di elettrolisi.

Sia nelle misure statiche, in catene a composizione disuniforme, sia nelle misure di sovratensione apparente (a circuito aperto dopo la circolazione di corrente), si deve tener presente l'effettivo significato delle tensioni misurate [16, 17, 18].

Dalle misure effettuate, risulta come le variazioni di composizione del bagno, per aggiunta di AlF_3 , o di NaF , abbiano una influenza sui valori assoluti delle tensioni statiche: nettamente maggiore di quella esercitata da Al_2O_3 .

b) Fenomeni anodici e catodici alle basse d.d.c.

Dai risultati conseguiti alle più basse d.d.c. e per brevi durate degli impulsi di corrente (valori del contributo alle sovratensioni apparenti a rapida scomparsa: simmetrici dal lato anodico e catodico, proporzionali

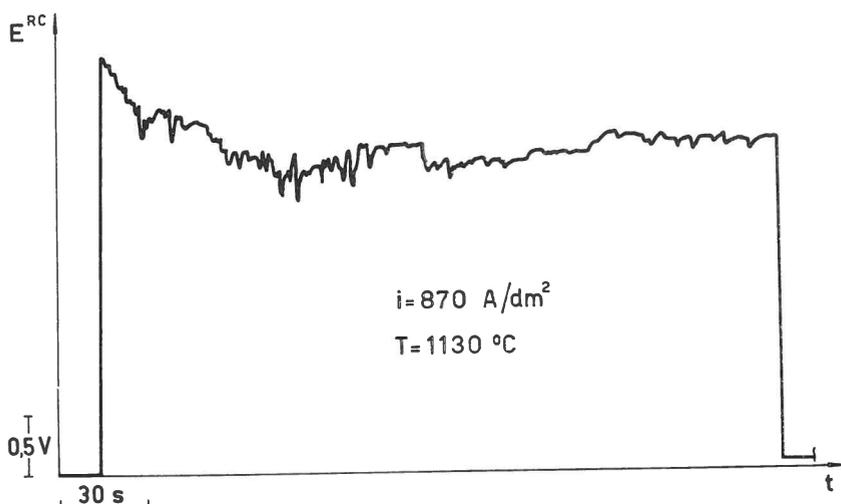


Fig. 15 Oscillazioni irregolari nelle risposte di sovratensione apparente catodica ad elevate: d.d.c. e temperatura. Criolite + 4% Al_2O_3 .

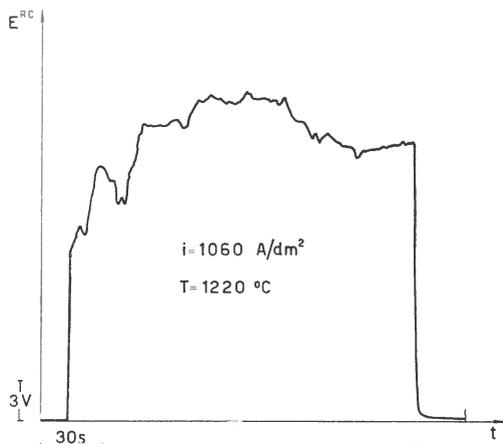


Fig. 16 Rilievo di sovratensione apparente catodica in condizioni di intervento di E.C. Criolite pura. f.e.m. del generatore ≈ 150 V.

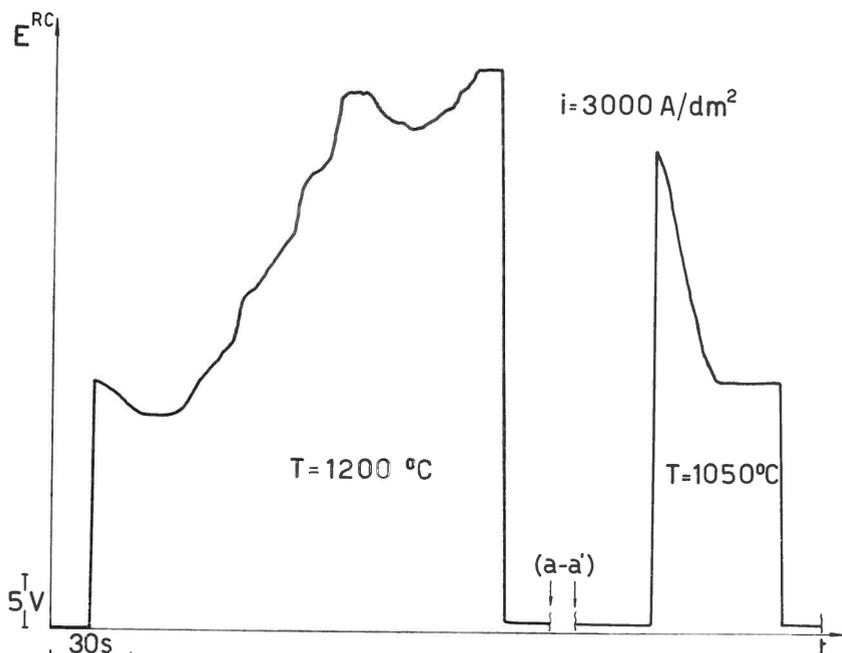


Fig. 17 Rilievo di sovratensione apparente catodica in condizioni di intervento di E.C., seguito da un rilievo a temperatura più bassa (a pari d.d.c.) Criolite pura. f.e.m. del generatore ≈ 150 V. (a — a'), 10 min.

alle d.d.c. e conformi alle legge di Ohm per quanto riguarda la dipendenza: dalla geometria della cella e dalla conducibilità del bagno), non appare nessun indizio di un contributo alle sovratensioni apparenti, da parte dei processi di scambio ionico alla superficie: sia anodica, sia catodica.

Ciò è in accordo con i risultati, precedentemente ottenuti in questo Istituto, circa l'assenza di effetti di sovratensione di scambio, nei processi: sia di dissoluzione anodica, sia di separazione catodica di metalli allo stato liquido (o anche solido), in bagni di alogenuri fusi del metallo stesso, quando non intervengano fenomeni di passivazione alla superficie elettrodica [1, 2].

Il venir meno della simmetria, al crescere della d.d.c., o della durata degli impulsi di corrente, è, a nostro avviso, imputabile ad una « passivazione » anodica per formazione di un film di AlF_3 (su cui torneremo più oltre). Infatti, il contributo di caduta ohmica è sempre maggiore dal lato anodico.

Le deviazioni dalla legge di proporzionalità alla d.d.c. dei contributi di caduta ohmica, all'apertura del circuito, dal lato

anodico e catodico, le quali intervengono a d.d.c. più elevate, sono invece essenzialmente correlabili alla modificazione chimica, subita dalla fase elettrolitica, in seguito a passaggio di corrente (e denunciata anche dalla presenza del contributo di polarizzazione di concentrazione). Infatti, i corrispondenti valori della caduta ohmica, rilevati alla chiusura, si mantengono proporzionali alla d.d.c. (se la pausa a circuito interrotto è stata, ogni volta: sufficientemente prolungata, per annullare i precedenti effetti di modificazione chimica).

Per quanto concerne il contributo di sovratensione residua, dal lato anodico, in bagni di sola criolite, la nobilitazione della tensione anodica, a circuito interrotto, la quale consegue alla precedente circolazione di corrente, quando venga correlata con i risultati, relativi alle misure di tensioni statiche, conferma l'arricchimento in AlF_3 della regione anodica stessa.

E' però da rilevare che i valori limiti di circa 1,2 V, raggiunti dalla sovratensione residua anodica, se potessero essere giustificati dalla variazione di attività di AlF_3 nella fase elettrolitica, tramite una legge tipo Nernst; implicherebbero rap-

porti fra le attività di AlF_3 : nello strato limite anodico del bagno e nella regione imperturbata del bagno stesso (in cui si suppone inserito l'elettrodo di riferimento), dell'ordine di 10^4 . Invece, le massime variazioni di composizione chimica permesse, oltre le quali si ha separazione di $\text{AlF}_3(\text{c})$, corrispondono a un rapporto fra le concentrazioni di AlF_3 di circa 2, per cui, anche in termini di attività (e con eventuale formazione di complessi), il valore sopraindicato appare difficilmente giustificabile.

Inoltre, contrariamente a quanto ci si potrebbe attendere, in relazione all'influenza sulle variazioni di configurazione chimica della sola fase elettrolitica (e anche perchè, dai pochi dati disponibili in letteratura, la viscosità risulta diminuita dalle aggiunte di AlF_3), le aggiunte di AlF_3 aumentano tale sovratensione residua.

A questo punto è opportuno considerare i processi che possono aver luogo nella regione interfase anodica. Ivi, alla dissoluzione anodica di Al, corrisponde un accumulo di ioni F^- , in seguito al trasporto della corrente (che allontana gli ioni Na^+), determinandosi così già a basse d.d.c., il raggiungimento locale di condizioni di saturazione rispetto al AlF_3 e la formazione quindi di una pellicola di AlF_3 .

Riferendoci ad una ipotetica condizione, schematizzata nella fig. 23, in cui si ammetta:

1. praticamente nullo il grado di dissociazione di AlF_3 nella fase solida α , con valore dell'attività di Al^{3+} tuttavia corri-

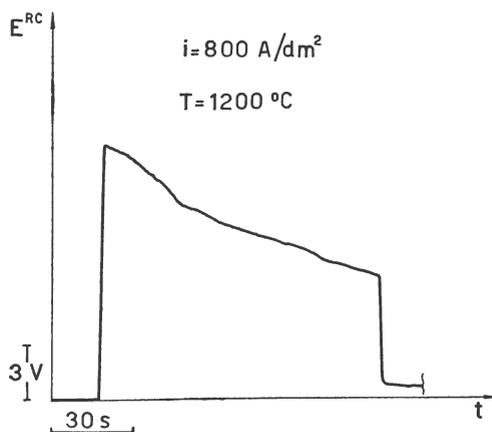


Fig. 18 Rilievo di sovratensione apparente catodica ad elevate: d.d.c. e temperatura, in bagno addizionato di AlF_3 . Criolite + 20% AlF_3 .

spondente al verificarsi di condizioni di equilibrio di dissociazione di AlF_3 nella fase stessa (e quindi $\neq 0$); e praticamente nulli i numeri di trasporto dei costituenti molecolari Al^{3+} ed F^- ;

2. presenti, nella fase elettrolitica β , le speci costituenti Na^+ , F^- , AlF_6^{3-} , Al^{3+} , con attività, in particolare di Al^{3+} , ancora corrispondente al verificarsi di condizioni di equilibrio, rispetto alle possibili reazioni omogenee (e ancora $\neq 0$); e praticamente unitario il numero di trasporto di Na^+ , e quindi nulli i numeri di trasporto delle altre speci ioniche (quest'ultima ipotesi, non essenziale ai fini delle conclusioni, si in-

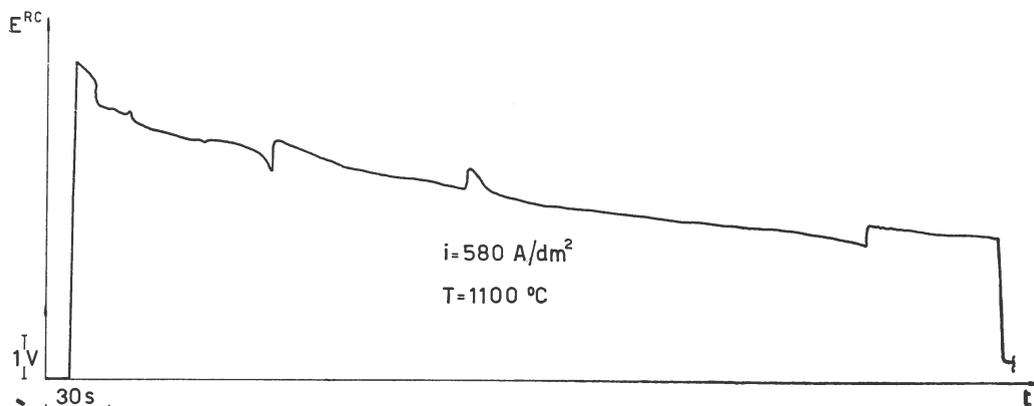


Fig. 19 Brusche variazioni nella risposta di tensione catodica in bagno addizionato di AlF_3 . Criolite + 20% AlF_3 .

troduce per semplicità di schematizzazione);

3. che le tensioni galvaniche elettrochimiche siano completamente determinate dai valori di equilibrio delle attività di Al^{3+} , considerato come costituente scambiabile (e prescindendo dalla sua effettiva condizione di legame nelle fasi α e β); la tensione di catena $E_{I=0}^{III}$ risulta esprimibile nella forma:

$$E_{I=0}^{III} = \frac{RT}{3\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Al^{3+}}^{\alpha}}{a_{Al^{3+}}^{\beta}} + \varphi^{\alpha\beta}$$

Il primo termine, in relazione alle ipotesi fatte, si può considerare finito.

Per quanto concerne il secondo termine (tensione galvanica interfase), anche l'applicazione di formule tipo Nernst o simili per la sua valutazione:

$$\varphi^{\alpha\beta} = - \frac{RT}{\mathcal{F}} \int_{\alpha}^{\beta} \sum_j \frac{t_j}{z_j} d \ln a_j,$$

semplificabile, con le ipotesi fatte, nella:

$$\begin{aligned} \varphi^{\alpha\beta} &= - \frac{RT}{\mathcal{F}} t_{Na^+} \int_{\beta}^{\alpha} d \ln a_{Na^+} = \\ &= \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Na^+}^{\beta}}{a_{Na^+}^{\alpha}} \end{aligned}$$

condurrebbe, essendo: $a_{Na^+}^{\alpha} = 0$, a valori infiniti della tensione stessa. Peraltro, la presenza di una superficie di pratica discontinuità per le attività (Na^+ : presente nella fase elettrolitica β , assente in quella solida α) e per i numeri di trasporto delle speci costituenti, rende inammissibile una valutazione della tensione galvanica interfase mediante le formule suddette, basate principalmente, invece, sulle ipotesi di variazione continua della composizione chimica e di uniformità dei numeri di trasporto, oltre che di dissociazione completa delle speci molecolari presenti. Tuttavia, in relazione soprattutto alla elevata affinità chimica in gioco per il trasferimento di costituenti scambiabili, come Na^+ : presenti in una fase e assenti nell'altra; sono effettivamente prevedibili: valori molto elevati del contributo $\varphi^{\alpha\beta}$ e quindi anche di $E_{I=0}^{III}$.

Fenomeni analoghi, nell'elettrolisi in sali fusi, sono stati messi in evidenza in

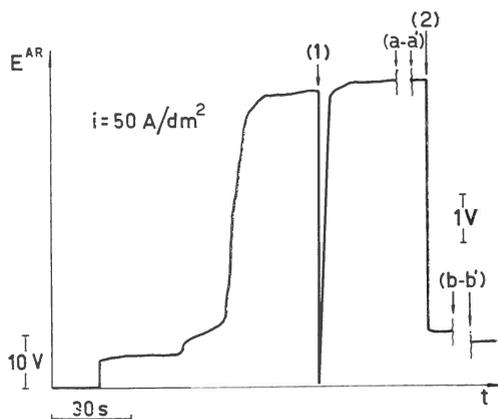


Fig. 20 Rilievo di sovratensione apparente anodica in condizioni di intervento di E.A.S. Criolite + 15% Al_2O_3 + 20% AlF_3 · $T = 1050^\circ C$. f.e.m. del generatore $\approx 60 V$. (1), apertura e successiva immediata chiusura del circuito di cella; (2), apertura e cambiamenti di scala; (a — a'), alcuni minuti; (b — b'), 20 min.

questo Istituto [19,2]. Ad es., nei sistemi $Zn_{(1)}/ZnCl_2 + KCl/Zn_{(1)}$ si è riscontrata la separazione (all'anodo) di una fase (nella fattispecie: $ZnCl_{2(1)}$), anch'essa poco conduttrice; separazione ancora accompagnata da valori del contributo di sovratensione residua: molto elevati e certamente inclusivi di notevoli contributi di contatto interfase.

Le aggiunte di Al_2O_3 diminuiscono la sovratensione residua. Ciò può essere in relazione (oltre che all'azione di Al_2O_3 come « diluente », nel senso di attenuare le variazioni di configurazione chimica della regione anodica; azione peraltro non sufficiente a giustificare, da sola, una influenza così marcata) anche all'influenza sulla effettiva costituzione della fase elettrolitica, in particolare nelle immediate vicinanze dell'anodo.

La crescita dello strato separato di $AlF_{3(c)}$; mentre determina un continuo aumento del contributo di caduta ohmica, è compatibile, tuttavia, col raggiungimento di un valore limite del contributo di sovratensione residua, giustificato dallo stabilirsi di una condizione di invariabilità della composizione chimica relativa, in seguito alla separazione stessa e, quindi, di valori costanti (oltre che del contributo vero e proprio di polarizzazione di concentrazione nella fase elettrolitica) dei due

termini che compaiono nell'espressione sopra data di $E^{1=0}$.

Per quanto riguarda il contributo di polarizzazione di concentrazione dal lato catodico; è da rilevare che la snobilitazione della tensione statica, misurabile fra elettrodo sotto misura e elettrodo di riferimento, conseguente al precedente funzionamento catodico dell'elettrodo, può derivare: non solamente dall'effetto della modificazione di configurazione chimica della fase elettrolitica; ma anche dagli effetti di modificazione chimica degli elettrodi e delle fasi serbatoio.

I risultati riportati forniscono la sovratensione catodica residua effettivamente misurata all'atto dell'apertura del circuito. I due contributi, da cui può risultare a priori la sovratensione stessa, possono essere orientativamente valutati *. Per quanto concerne il contributo di polarizzazione di concentrazione (imputabile prevalentemente all'impoverimento in AlF_3 della regione catodica), l'influenza: sia delle aggiunte di AlF_3 , sia di quelle di Al_2O_3 , è, conformemente alle aspettative, nel senso di diminuirlo. Inoltre, tali aggiunte agiscono nello stesso senso anche sul contributo

a più lenta scomparsa nel tempo. Tale contributo sembrerebbe quindi imputabile ad alterazione dell'elettrodo, per separazione di Na, sfavorita per l'appunto dagli aumenti di concentrazione dei donatori di Al.

L'ordine di grandezza e le leggi di dipendenza di quest'ultimo contributo da: d.d.c. (per quanto concerne la sua comparsa), tenore di Al_2O_3 e AlF_3 e storia precedente dell'elettrodo; ed ancora: l'ordine di grandezza del contributo vero e proprio di polarizzazione di concentrazione e

* In base alla diversa legge di decadimento nel tempo, in quanto l'uniformarsi della configurazione chimica della fase elettrolitica ha luogo in tempi minori di quelli necessari per l'annullarsi delle modificazioni dell'elettrodo. Peraltro, seguendo questo criterio, non è possibile una separazione dei due contributi esente da ambiguità, in quanto, se, in un primo intervallo di tempo, il più rapido decadimento della sovratensione residua può essere attribuito praticamente solo all'omogeneizzarsi della fase elettrolitica; e se, analogamente, in un ultimo intervallo, il lentissimo decadimento può essere attribuito esclusivamente all'annullarsi della modificazione dell'elettrodo; esiste un intervallo intermedio, in cui le due cause si devono ritenere sovrapposte.

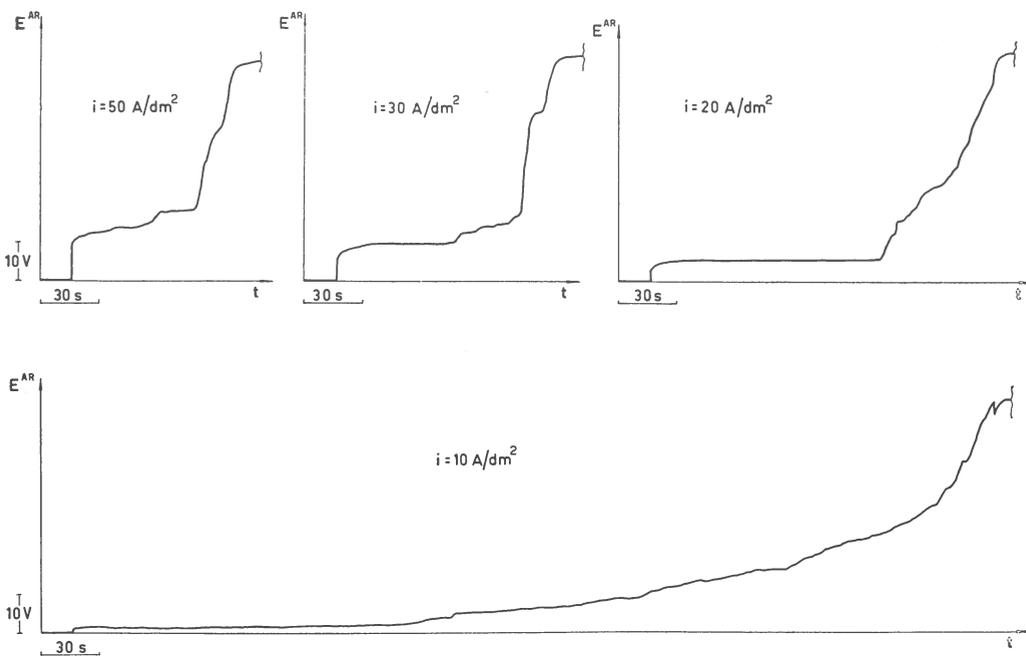


Fig. 21 Influenza della d.d.c. sull'intervento dell'E.A.S. Criolite + 15% Al_2O_3 + 20% AlF_3 . $T = 1050^\circ C$. f.e.m. del generatore $\approx 60 V$.

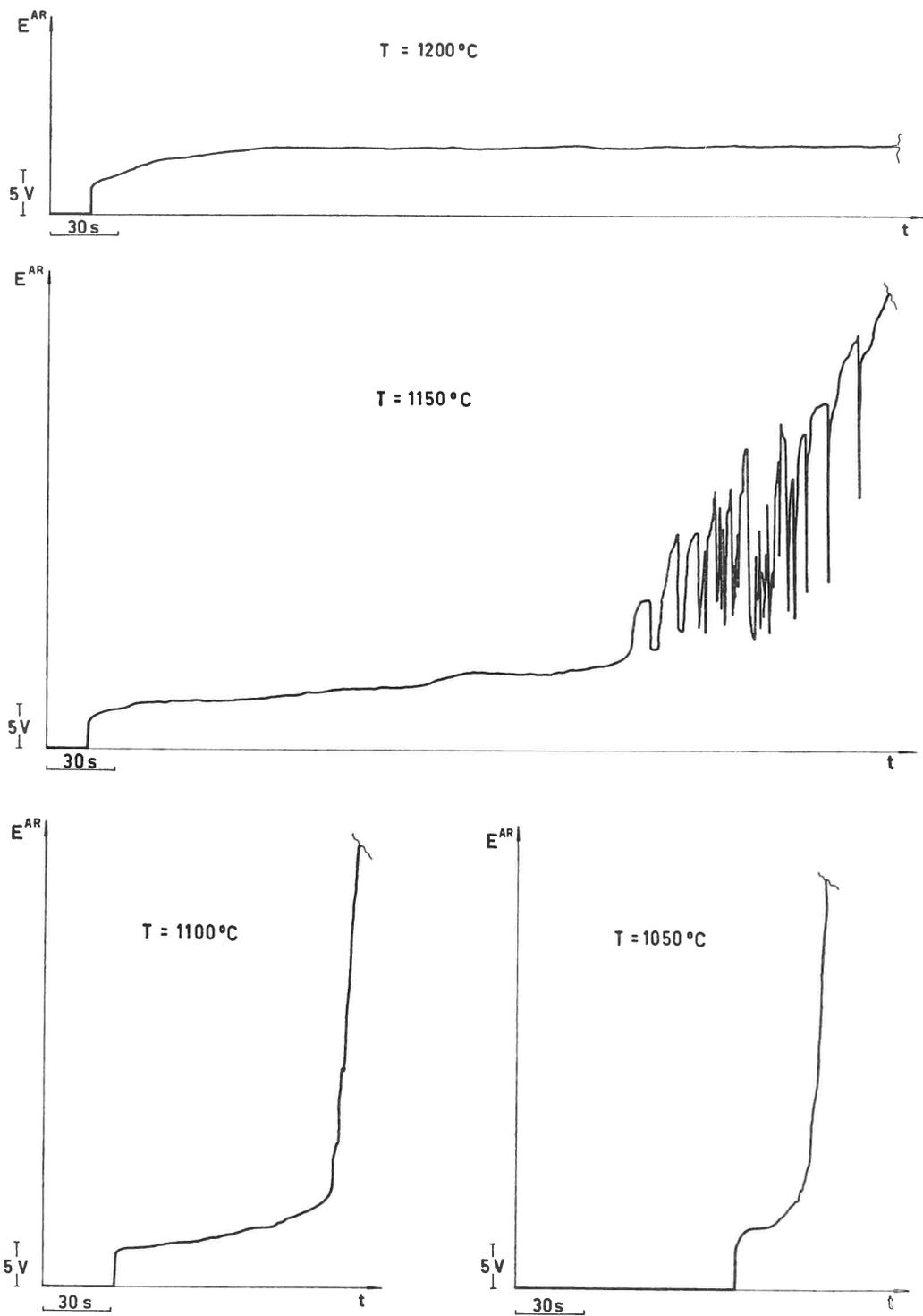


Fig. 22 Influenza della temperatura sull'intervento dell'E.A.S. Criolite pura. $i = 100 \text{ A/dm}^2$, f.e.m. del generatore $\approx 75 \text{ V}$.

le sue leggi di dipendenza dai tenori di Al_2O_3 e AlF_3 ; insieme alla precipitata assenza di sovratensione di scambio, nella separazione di $Al_{(1)}$ (ed anche di Na in soluzione in $Al_{(1)}$), conducono quindi a prospettare lo schema interpretativo seguente dei processi catodici nelle celle per alluminio.

Il processo di scarica di Na^+ si affianca, fin dalle basse d.d.c. a quello di liberazione di Al, e con rendimento di corrente: crescente con la d.d.c. e invece decrescente col tenore di Al_2O_3 e AlF_3 ; anzichè intervenire in condizioni di « corrente limite » rispetto alla liberazione di Al, cioè solo oltre un certo valore di d.d.c., manifestandosi con un brusco salto nella tensione catodica [20].

La condizione di svolgimento simultaneo: della separazione di Al, a partire dai diversi possibili donatori di Al: D_{Al} (in definitiva: Al_2O_3 e AlF_3), e della separazione di Na, a partire da Na^+ , in una soluzione ϵ di Na in $Al_{(1)}$; corrisponde all'uguaglianza delle tensioni d'elettrodo per ciascuno dei processi parziali, considerato svolgersi nelle condizioni attuali di composizione delle fasi: elettrolitica ed elettrodoica, rispetto ad un comune elettrodo di riferimento [21]:

$$E_{D_{Al}}^{eR} = \dots = E_{Na^+}^{eR}$$

Peraltro, per ciascun processo parziale, la tensione d'elettrodo, nelle condizioni attuali di lavoro, può essere scissa, a priori, nei seguenti termini:

1. un termine: tensione termodinamica della pila tensiometrica (formata dal catodo e dall'elettrodo di riferimento), in condizioni standard, alla temperatura di lavoro, per quanto concerne: sia la fase elettrolitica (attività unitaria dei donatori di Al, o di Na), sia la fase elettrodoica (per Al: $Al_{(1)}$ ad attività unitaria; per Na: $Na_{(g)}$ * a fugacità unitaria). Per i processi di liberazione di Al e Na, la differenza fra i valori delle tensioni termodinamiche standard, relative a uno stesso riferimento, è di $0,2 \div 0,4$ V, essendo più nobile la separazione di Al [22, 23, 24, 25].

2. Un termine di depolarizzazione, legato alla separazione di Al e Na in una fase elettrodoica mista ϵ , rispettivamente del tipo:

$$-\frac{RT}{Z_{Na} \mathcal{F}} \ln a_{Al}^{\epsilon} ; \quad -\frac{RT}{Z_{Al} \mathcal{F}} \ln a_{Na}^{\epsilon}$$

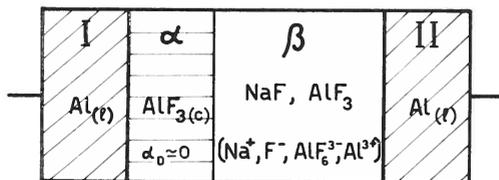


Fig. 23 Catena: $Al_{(1)}/AlF_{3(c)}/\text{criolite}/Al_{(1)}$.

A causa della solubilità molto piccola di Na in Al^{**} , si può ritenere, in tutte le condizioni: $a_{Al}^{\epsilon} \approx 1$, e quindi: trascurabile il corrispondente termine per il processo parziale liberazione di Al in ϵ . Viceversa, molto rilevante può essere il termine relativo alla separazione di Na in ϵ .

3. Un termine derivante dallo scostamento dei valori di attività dei donatori di Al o di Na, nella regione di elettrolita immediatamente adiacente al catodo, nelle condizioni attuali di lavoro nelle celle per alluminio, dai valori corrispondenti alle condizioni standard. In particolare, nelle celle per alluminio, sia i processi elettrodoici (che implicano prevalentemente un impoverimento in donatori di Al dello strato limite catodico), sia i processi di trasporto della corrente (che vi determinano, invece, un accumulo di Na^+), concorrono a snobbare, rispetto alle condizioni standard, il processo di scarica dei donatori di Al, ed, invece, a nobilitare quello di scarica di Na^+ (in misura stabilita anche dalle circostanze, le quali, nelle condizioni attuali, regolano lo svolgersi dei processi diffusivi e convettivi).

4. Un eventuale termine di sovratensione di scambio (tenendo eventualmente conto delle influenze mutue fra i vari processi, quando avvengano simultaneamente).

Data l'assenza, precedentemente rilevata, del termine di sovratensione di scambio, il bilanciarsi della differenza (di $0,2 \div 0,4$ Volt) fra i termini termodinamici in condizioni standard, può solo derivare dai contributi 2) e 3), tramite variazioni della composizione rispettivamente: della fase elettrodoica e di quella elettrolitica. I risultati, relativi ai valori di sovratensione residua, confermano ampiamente questa possibilità. Del resto, modificazioni di notevole entità della fase elettrolitica (e

* Alla temperatura di lavoro, attorno ai $1000^\circ C$, Na è gassoso.

** La solubilità di Na in $Al_{(1)}$, intorno ai $1000^\circ C$, corrisponderebbe a $0,1 \div 0,14\%$ [22].

per di più non confinate solamente allo strato immediatamente adiacente all'elettrodo) sono messe in evidenza anche dal comportamento dei sistemi in istudio alle elevate d.d.c.

Per quanto riguarda la variazione di composizione della fase elettrodica ϵ , è da rilevare il fatto che il tenore di sodio nella fase stessa raggiunge ben presto il valore corrispondente alla saturazione*.

A partire da questo punto, il corrispondente contributo alla tensione $E_{Na^+}^{ER}$ resta costante (e il bilanciarsi delle tensioni inerenti ai processi concorrenti ha luogo solo tramite i termini di polarizzazione di concentrazione). Inoltre, la separazione di sodio avviene allora solo in forma gassosa. Dato l'identico grado di nobiltà, nelle condizioni attuali, dei processi di scarica: di Na^+ e di donatori di Al; neppure può succedere che il sodio separato sposti l'Al dal bagno. Tuttavia il sodio separato, allontanandosi dall'elettrodo in seno all'elettrolita e passando così a zone: via via più ricche in donatori di Al (con variazione relativa del grado effettivo di nobiltà), riduce l'Al, presente nei suoi donatori in forma trivalente, producendo Al metallico (o eventualmente Al in forme di ossidazione intermedia). Questa è una delle possibili fonti di « nebbie », da considerare, in particolare, accanto a quella di formazione diretta alla superficie catodica; cioè è uno dei possibili fattori, che determinano le perdite di rendimento di corrente catodico nei sistemi considerati.

Tutti questi processi e i relativi effetti non sono evidentemente da considerare usuali nelle celle industriali per la produzione di alluminio, ove: l'acidità dei bagni di pratico impiego, il tenore sempre abbastanza elevato di Al_2O_3 (mai inferiore al 2% anche in condizioni di E.A.), le aggiunte di CaF_2 , MgF_2 ecc., da una parte; e dall'altra: l'azione uniformatrice della composizione del bagno ad opera dell'agitazione, dovuta sia allo sviluppo dei prodotti gassosi anodici, sia ai fenomeni elettromagnetici, riducono l'arricchimento in Na^+ nella regione catodica e quindi l'entità della separazione di Na. Pertanto, nelle condizioni di marcia industriale, gli abbassamenti di rendimento di corrente catodico non sono usualmente imputabili ai fenomeni considerati. Tuttavia, anche in celle industriali, tali fenomeni possono giocare un ruolo importante,

quando la composizione del bagno si allontani dalle condizioni di pratico impiego (ad es., per bagni molto basici, condizioni in cui si sono rilevati rendimenti catodici molto bassi [26]), oppure in condizioni di marcia con d.d.c. catodiche particolarmente elevate**.

c) Processi catodici e anodici alle alte d.d.c.

Aumentando la d.d.c., la modificazione chimica della fase elettrolitica viene ad interessare regioni sempre più lontane dagli elettrodi, implicando così variazioni, anche notevoli, del contributo di caduta ohmica, legato alla conducibilità del bagno nel tronco compreso fra l'elettrodo in istudio e quello di riferimento. Inoltre tale fatto si riflette, in misura sensibile, anche sulla persistenza nel tempo (che risulta accresciuta) del contributo di sovratensione residua.

Per quanto concerne i fenomeni catodici, l'arricchimento in NaF della regione catodica, con conseguente aumento di conducibilità, si risolve, al crescere della d.d.c.: dapprima nella deviazione dalla legge di proporzionalità del contributo di caduta ohmica, rilevabile all'apertura, e poi nell'inversione dell'andamento: da crescente a decrescente, della curva di sovratensione apparente catodica***.

In questo schema, è chiaramente inquadabile l'influenza delle aggiunte di AlF_3 e Al_2O_3 .

Per quanto concerne i fenomeni di E.C., la loro fenomenologia, come esposta nei

* A priori si potrebbe prendere in considerazione anche condizioni di sovrasaturazione in Na dell' $Al_{(1)}$.

** Nelle condizioni di avviamento della cella, una separazione di Na di entità particolarmente rilevante è anche in relazione alla possibilità di penetrazione di Na stesso nel materiale elettrodico. Sono anche da ricordare, al riguardo, i fenomeni, noti da lungo tempo, di separazione di Na da bagni criolitici usando catodi di Pb fuso [27, 28]. E' inoltre da rilevare che le azioni convettive stesse possono agevolare la dispersione diretta nel bagno del metallo catodico e quindi accrescere per altra via le perdite di rendimento, rispetto alle condizioni sperimentali di laboratorio.

*** E', al riguardo, da notare che le variazioni di resistenza, derivanti dallo spostamento, rispetto alle pareti della cella, della superficie di separazione: catodo/fase elettrolitica, sono risultate trascurabili, data l'esiguità dello spostamento stesso per le quantità di carica fatte circolare.

risultati sperimentali, li fa attribuire a separazione tumultuosa di $\text{Na}_{(g)}$, la quale può dar luogo sull'elettrodo a formazione di bolle, più o meno stabili e estese.

Peraltro non è chiarito perchè tali fenomeni di E.C. si manifestino solo alle più elevate temperature (oltre 1100°C), pur dovendosi ritenere che, al crescere della temperatura, possa crescere la pressione raggiungibile nella fase gassosa e decrescere la sua solubilità nel bagno.

Infine, all'agitazione del bagno, causata dallo sviluppo di $\text{Na}_{(g)}$, è presumibilmente imputabile anche la diminuzione, rilevata al decrescere della d.d.c., del contributo alla sovratensione residua avente il carattere di polarizzazione di concentrazione.

Per quanto riguarda i fenomeni anodici, come si è visto precedentemente, la circolazione di corrente produce, nella regione anodica, un aumento del tenore di AlF_3 .

Cominciamo a considerare il caso dei bagni di criolite pura. A tale arricchimento in AlF_3 è anzitutto imputabile l'aumento graduale della resistenza del tronco di bagno, compreso fra anodo ed elettrodo di riferimento, e quindi lo scostamento fra i valori di caduta ohmica rilevabili: all'apertura e alla chiusura del circuito.

In base ai dati riportati in letteratura [9], per tenori di AlF_3 dell'ordine del 75%, rispetto ad $\text{AlF}_3 + \text{NaF}$, (tenori peraltro localmente raggiunti, come si è visto, alla superficie anodica, già a più basse d.d.c., con formazione di una pellicola di AlF_3); l' AlF_3 si separa come fase solida, la cui massa si accresce durante la circolazione di corrente.

Si può quindi ammettere che la fase separata di AlF_3 funzioni da strato di spessore lentamente crescente nel tempo, ad elevata resistenza elettrica e che consente la circolazione di corrente solo per localizzazione di adeguati gradienti dei potenziali elettrochimici degli ioni interessati al trasporto.

Si possono così giustificare, da un lato: il raggiungimento di valori anormali della tensione anodica (E.A.S*) e, dall'altro: il raggiungimento di un valore quasi stazionario del contributo di sovratensione residua e la sua persistenza nel tempo.

Quanto detto risulta confermato, altresì, dall'influenza esercitata, sull'insorgenza dell'E.A.S.:

1. dalle aggiunte di AlF_3 ;

2. dalla « storia » dell'elettrodo in studio, per quanto concerne l'eventuale pre-

cedente suo funzionamento anodico, oppure catodico;

3. dai fattori: geometrici (rapporto: altezza/diametro della coppetta), o fisici (temperatura), che influiscono sui processi di diffusione **.

Anche il fatto che le aggiunte di AlF_3 (corrispondenti, nelle esperienze riportate, al 20%) abbassino il valore limite, raggiunto dalla sovratensione anodica residua, al crescere della d.d.c. (di quasi 200 mV nel caso citato), può essere giustificato dalla separazione sull'anodo di $\text{AlF}_{3(c)}$ e quindi dal raggiungimento, nella regione adiacente di bagno, di una condizione stazionaria, per quanto concerne la composizione; mentre sull'elettrodo di riferimento si ha invece (a causa delle aggiunte fatte di AlF_3) una composizione del bagno più ricca in AlF_3 , rispetto alla condizione di assenza di aggiunte.

E' peraltro da osservare come la tensione statica in pile di concentrazione a donatori di Al assuma il valore di circa 200 mV, nel caso in cui i bagni a contatto con i due elettrodi siano rispettivamente criolite pura e criolite con il 20% di AlF_3 ***.

Per quanto concerne i fenomeni in presenza di aggiunte di Al_2O_3 , si può ritenere che il manifestarsi (seppur ritardato, in misura crescente col tenore di Al_2O_3) dell'E.A.S. ed, anche in questo caso, con identica fenomenologia, rispetto al caso dei bagni di sola criolite, sia ancora imputabile a separazione di $\text{AlF}_{3(c)}$.

* Si esclude, al riguardo, ogni possibile interferenza dell'azoturo di boro delle coppette contenenti gli elettrodi, in quanto tali fenomeni di E.A.S. si sono anche ottenuti in coppette di corindone sinterizzato. Inoltre la fenomenologia dell'E.A.S., con aumenti graduali della tensione anodica e la comparsa di oscillazioni piuttosto lente, fa ritenere del tutto improbabile l'attribuzione dell'insorgenza dell'E.A.S. stesso alla presenza, nella regione anodica, di fasi gassose, come vapore di AlF_3 .

** Al riguardo, sarebbe da considerare anche l'influenza di moti convettivi, che possono derivare, oltre che da squilibri di densità (per disuniformità di temperatura, o di composizione), anche da fenomeni di agitazione elettromagnetica. Nelle nostre condizioni sperimentali (ma non in quelle di elettrolisi industriale), si possono ritenere secondarie queste cause.

*** Pur non dovendosi ritenere valida l'adittività di tali tensioni.

Il ritardo nella comparsa dell'E.A.S., causato dall'aggiunta di Al_2O_3 , oltrechè all'abbassamento della frazione molare di partenza di AlF_3 nel bagno, potrebbe essere correlato a priori essenzialmente:

1. alla modificazione della natura delle speci costituenti, in particolare nello strato limite anodico;

2. ad una variazione ad es. di viscosità, o in genere delle proprietà, che regolano il processo di accumulo di AlF_3 .

In base alle attuali conoscenze, circa la effettiva costituzione dei bagni criolitici e il meccanismo dei processi elettrodici, non risulterebbe suffragata un'interpretazione basata sul punto 1).

D'altra parte, per quanto concerne il punto 2), i dati forniti dalla letteratura sono: largamente incompleti e troppo dispersi, per consentire conclusioni fondate.

Lo studio dei fenomeni di E.A.S. è interessante anche perchè suggerisce alcune indicazioni, in vista dell'interpretazione dei fenomeni, assai più complessi, di E.A.

Tra le due condizioni, sono da rilevare differenze sostanziali: sia per quanto riguarda il processo elettrodico in marcia normale, sia perchè, l'assenza di sviluppo di gas, nel caso dell'E.A.S., implica:

1. l'attenuazione dei moti convettivi;

2. la possibilità di salire con la d.d.c., in modo da consentire radicali modificazioni di composizione dello strato anodico.

L'arricchimento in AlF_3 della regione anodica, il quale si produce in entrambi i casi, implica, oltre a diminuzione di conducibilità, un rilevante aumento di tensione di vapore. Nel caso dell'elettrolisi con anodo di carbone, quest'ultimo effetto aggrava certo le conseguenze (in particolare l'aumento di dissipazione) della presenza dei prodotti gassosi di elettrolisi*.

E' comunque interessante rilevare il fatto che, in entrambi i casi, sono analoghe le influenze: delle aggiunte di Al_2O_3 , di AlF_3 , della geometria della cella, della storia dell'elettrodo. In entrambi i casi, gli aumenti di temperatura allontanano l'insorgere dell'effetto**. Ci riserviamo di riprendere questa discussione in un lavoro in preparazione dedicato all'E.A.

* L'elevata superficie di contatto tra la fase gassosa ed il bagno favorisce il passaggio di componenti da questo a quella.

** Nelle esperienze sull'E.A., in bagni di cloruri fusi puri, in cui non c'è modificazione della fase elettrolitica, l'influenza della temperatura è sempre risultata nel senso opposto.

(Manoscritto ricevuto il 2/IV/1966)

Bibliografia

1. R. PIONTELLI - Reference electrodes and over-voltage measurements in molten salts - *Ann. New York Acad. Sci.* 79, 1025-1072 (1960).
2. R. PIONTELLI - Recherches sur l'électrochimie en milieu de sels fondus - *Electrochimica Metallorum* 1, 191-211 (1966).
3. H. STERN, G. T. HOLMES - Mechanism of anode thermal reaction in aluminum reduction cells - *J. Electrochem. Soc.* 105, 478-483 (1958).
4. K. P. BETACHEV - Conductibilité des mélanges de fluorures fondus en présence de Al_2O_3 - *Legkié Metally* n° 10, 48-54 (1936).
5. A. VAJNA - Conduttività elettrica dei bagni di elettrolisi dell'alluminio a base di criolite allo stato fuso - *Alluminio* 19, 215-224 (1950).
6. J. D. EDWARDS, C. S. TAYLOR, A. S. RUSSEL, L. F. MARANVILLE - Electrical conductivity of molten cryolite and potassium, sodium and lithium chlorides - *J. Electrochem. Soc.* 99, 527-535 (1952).
7. J. D. EDWARDS, C. S. TAYLOR, L. A. COSGROVE, A. S. RUSSEL - Electrical conductivity and density of molten cryolite with additives - *J. Electrochem. Soc.* 100, 508-512 (1953).
8. W. E. YIM, M. FEINLEIB - Electrical conductivity of molten fluorides - II - Conductance of alkali fluorides, crylites and cryolite-base melts - *J. Electrochem. Soc.* 104, 626-630 (1957).
9. A. VAJNA, R. BACCHIEGA - Tensione di vapore dei bagni criolitici. Struttura dei bagni criolitici allo stato solido, liquido e di vapore - *Atti Simposio elettrolisi sali fusi e produzione metalli speciali in Italia, Milano* (1960), *Ass. Ital. Metallurgia*, pg. 23-36.
10. A. VAJNA - Viscosità dei bagni di elettrolisi dell'alluminio a base di criolite allo stato fuso - *Alluminio* 19, 133-145 (1950).
11. O. RUFF, L. LE BOUCHER - Der Dampfdruck von ZnF_2 , CdF_2 , MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , AlF_3 - *Z. anorg. Chemie* 219, 376-381 (1934).
12. F. D. ROSSINI et al. - Selected values of chemical thermodynamic properties. Circular N.B.S. 500 - *U.S. Government Printing Office, Washington* (1952), pg. 731.
13. C. J. O'BRIEN, K. K. KELLEY - High temperature heat contents of cryolite, anhydrous aluminum fluoride and sodium fluoride - *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5616-5618 (1957).
14. Handbook of Chemistry and Physics, 45th ed. published by the *Chemical Rubber Co.* (1964-1965), pg. B-147.
15. R. PIONTELLI, G. MONTANELLI - Misure di sovratensione nella elettrolisi per la produzione di alluminio - *Alluminio* 25, 79-84 (1956).
16. R. PIONTELLI - Contributo allo studio dei fenomeni di polarizzazione di concentrazione - *An. Real. Soc. Españ. Física Quim.* 56, (B), 465-474 (1960).
17. R. PIONTELLI - Contributo allo studio delle giunzioni interliquido negli elettroliti - in *Electrolites, Pergamon Press, Oxford* (1962), pg. 101-108.
18. R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI - Recenti progressi della teoria dell'elettrolisi per la produzione di alluminio - *Alluminio - Nuova Metallurgia* 34, 623-629 (1965).
19. G. COCCIA, G. SERRAVALLE - Recherches sur le comportement électrochimique des mélanges de chlorures fondus - *Electrochimica Acta* 11, 115-124 (1966).
20. A. I. BELJAJEV, M. B. RAPOPORT, L. A. FIRSANOVA - Metallurgie des Aluminiums - *Verlag Technik, Berlin* (1956), pg. 111.
21. R. PIONTELLI - Teoria dell'elettrodeposizione di leghe - *R. C. Ist. Lomb. Sci. Lett.* 87, 453-472 (1954).
22. W. JANDER, H. HERMANN - Die Gleichgewichte zwischen Aluminium und Natrium mit ihren Chloriden und Fluoriden im Schmelzfluss - *Z. anorg. Chem.* 239, 65-81 (1938).
23. K. GRJOTHEIM - Osservazioni sull'interpretazione dei procedimenti per l'elettrolisi dell'alluminio - *Alluminio* 22, 679-689 (1953).
24. M. FEINLEIB, B. PORTER - Sodium-aluminium equilibrium in cryolite-alumina melts - *J. Electrochem. Soc.* 103, 231-236 (1956).
25. R. PIONTELLI - Rilievi sulla teoria dell'elettrolisi per la produzione di alluminio - *La Metall. Italiana* 52, 469-477 (1960).
26. C. Y. SZEKER - Recherches sur le rendement de courant dans l'électrolyse de l'aluminium - *Acta technica Academiae Scientiarum Hungaricae* 10, 91-115 (1955). Citato da L. Ferrand in *L'Aluminium, Vol. II - Humbert et Fils, Largentière* (1960), pg. 173-178.
27. R. PIONTELLI - Contributo alla conoscenza dell'elettrolisi per alluminio - *La Chimica e l'Industria* 22, 501-509 (1940).
28. J. W. FISHER - Verhalten einiger Fremdoxyde in der technischen Aluminium Elektrolyse - *Angew. Chem.* 20, 17-23 (1948).