

Ricerche sull'effetto anodico nelle celle per alluminio (*)

B. Mazza, P. Pedefferri, A. Tognoni

Le indagini con tecniche cinematografiche ultraveloci (fino a circa 5 000 fotogrammi al secondo) sui fenomeni anomali nell'elettrolisi implicante sviluppo di gas, precedentemente condotte nei casi di soluzioni acquose diverse e dei bagni di cloruri alcalini fusi, sono state estese anche al caso dei bagni di criolite-allumina.

Si è anche ripreso lo studio delle tensioni anodiche nelle celle per alluminio, in condizioni di intervento di correnti-limite di diffusione nella scarica di costituenti ossigenati del bagno, mettendo in luce le possibili implicazioni con i fenomeni di effetto anodico.

E' prospettata una interpretazione dell'effetto anodico nelle celle per alluminio, la quale cerca di inquadrare i suoi molteplici e anche difformi aspetti sperimentali.

Introduzione.

Lo studio con tecniche cinematografiche ultraveloci dei fenomeni anomali, denominati « effetto elettrodico », nell'elettrolisi implicante sviluppo di gas (**), è stato finora approfondito specialmente in soluzioni acquose e in bagni di cloruri alcalini fusi (1). In tutti i casi considerati, si sono rilevate strette analogie di comportamento, concernenti in particolare i seguenti aspetti:

a) la morfologia dell'effetto elettrodico e quella delle classi di condizioni in cui lo sviluppo elettrodico di gas si effettua prima di raggiungere tale condizione critica (sviluppo in forma « nucleata », regime di transizione e infine effetto elettrodico);

b) l'andamento delle curve caratteristiche tensione d'elettrodo-densità di corrente;

c) le leggi di influenza di vari fattori (natura, rugosità, forma e orientazione della superficie elettrodica; vibrazioni meccaniche impresses alla superficie stessa, o agitazione della massa liquida; temperatura del bagno, ecc.) sulla densità di corrente critica (ddc) di intervento dell'effetto elettrodico.

Tali analogie, nonché la corrispondenza riscontrata:

a) tra le suddette classi di condizioni nello sviluppo elettrodico di gas e quelle che si presentano nella ebollizione di liquidi a contatto con superfici solide riscaldanti (ebollizione « nucleata », regime di transizione, « burn out » e quindi ebollizione a « film »);

b) tra l'andamento delle curve caratteristiche: tensione d'elettrodo-densità di corrente nel caso dello sviluppo di gas per elettrolisi e di quelle: differenza di temperatura fra superficie riscaldante e massa liquida-flusso termico specifico trasmesso, nel caso dello sviluppo di gas per ebollizione;

(*) Lavoro eseguito con il contributo del CNR, contratti n. 115.0692.01873 e 115.0692.04106.

(**) L'insorgenza di tali fenomeni si manifesta a un valore critico della densità di corrente (ddc) con un improvviso aumento della tensione elettrodica e una caduta della ddc stessa, che corrispondono, da un punto di vista diagnostico, al raggiungimento di una condizione in cui la superficie elettrodica risulta praticamente isolata dal bagno da una guaina gassosa.

c) tra le leggi di influenza dei fattori precedentemente elencati e di altri, quali la pressione, l'accelerazione agente sul sistema (ad es. in condizioni di gravità ridotta), ecc., sulla densità di corrente critica di effetto elettrodico e rispettivamente sul flusso critico specifico di « burn out »;

hanno consentito di riconoscere un'origine comune per tutti questi fenomeni anomali e pertanto di estendere anche al caso dello sviluppo elettrodico di gas da soluzioni acquose e da cloruri fusi l'ipotesi, già formulata nel caso dell'ebollizione (?), secondo la quale tali fenomeni anomali insorgono in condizioni di « crisi » idrodinamica, condizioni che possono essere schematicamente precisate come segue.

Si consideri, su di una superficie elettrodica o riscaldante, supposta piana-orizzontale rivolta verso l'alto, lo sviluppo di gas in forma « nucleata », cioè in forma intermittente di bolle separate (fig. 1a). Al crescere della ddc o del flusso termico specifico trasmesso, a causa delle interazioni tra le bolle stesse in direzione normale alla superficie solida, si passa a uno sviluppo in forma « colonnare », continua (fig. 1b). La stabilità di una siffatta configurazione dipende dalla velocità relativa fra le vene gassose ascendenti e quelle liquide fluenti in controcorrente. Al di sopra di un valore critico della velocità relativa, ogni minima perturbazione alla superficie di separazione fra le due vene fluide si amplifica, portando a un parziale ricoprimento della superficie solida da parte della fase gassosa. Il ricoprimento può diventare totale se le vene gassose nella configurazione « colonnare » sono sufficientemente ravvicinate (fig. 1c).

Questa instabilità di natura idrodinamica, che distrugge la configurazione « colonnare » preesistente, è nota come instabilità di HELMHOLTZ.

D'altra parte, la stabilità della nuova configurazione che viene a stabilirsi, in cui una guaina gassosa continua giace al di sotto della massa liquida più densa (fig. 1c), dipende dalla lunghezza d'onda delle perturbazioni della superficie di separazione fra i due fluidi.

Mettendo in conto gli effetti di tensione superficiale, si può dimostrare che, perché la guaina gassosa sottostante al liquido sia stabile, tale lunghezza d'onda deve essere inferiore a un certo valore critico, altrimenti le perturbazioni si esaltano fino a rottura della superficie di separazione (instabilità di TAYLOR).

La distanza tra le vene gassose nella configurazione « colonnare », al di sotto della quale l'insorgere dell'instabilità di HELMHOLTZ porta al ricoprimento della superficie solida da parte di una guaina gassosa stabile, è appunto definita dalla lunghezza d'onda critica dell'instabilità di TAYLOR.

In conclusione, in base alla teoria idrodinamica, si ammette che l'intervento dei fenomeni di « burn-out » nell'ebollizione e analogamente dei fenomeni di effetto elettrodico nello sviluppo di gas per elettrolisi sia appunto determinato da una instabilità di HELMHOLTZ-TAYLOR.

Tale teoria conduce a previsioni circa la dipendenza del flusso termico specifico critico e della ddcc dai diversi fattori in gioco (chimico-fisici e geometrici) in accordo con l'esperienza (^{1,2}).

Il caso dei fenomeni anomali che intervengono all'anodo delle celle per la produzione di alluminio (effetto anodico) si presenta notevolmente più complesso rispetto a quello relativo alle soluzioni acquose e ai bagni di cloruri alcalini fusi.

In particolare, mentre in quest'ultimo caso si ha un ben definito processo anodico in tutte le condizioni di lavoro (processo al quale il materiale anodico partecipa solo come scambiatore di elettroni) e inoltre le modificazioni di composizione relativa del bagno in seguito a circolazione di corrente (modificazioni ovviamente assenti nel caso dei sali puri) determinano variazioni di proprietà chimico-fisiche

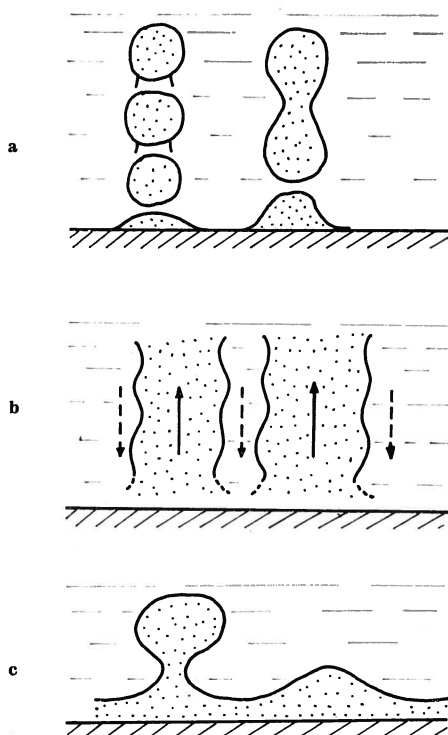


Fig. 1 - Rappresentazione schematica di diverse forme di sviluppo gassoso: a) sviluppo in forma nucleata; b) sviluppo in forma colonnare; c) sviluppo in forma di guaina o film.

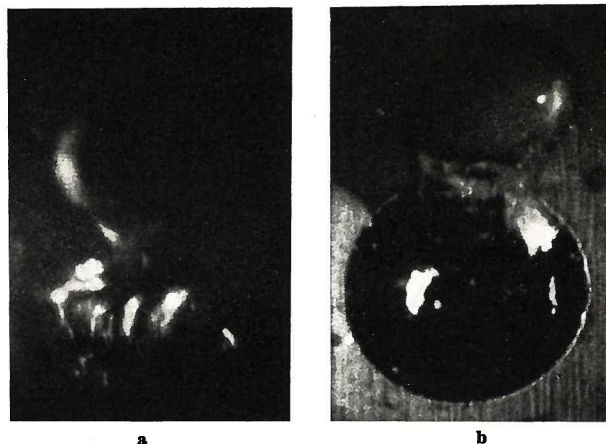


Fig. 2 - Morfologia dell'effetto anodico: dalla guaina gassosa continua e aderente all'elettrodo, rotta qua e là (ove lo spessore è minore) da minuscoli archi voltaici, sono alimentate grosse bolle, che si staccano a intervalli di tempo regolari e piuttosto lunghi. L'elettrodo (ripreso frontalmente) è di grafite, piano-verticale, \varnothing 8 mm ($A = 0,5 \text{ cm}^2$), con contorno isolante in azoturo di boro; a) bagno di criolite saturo in Al_2O_3 e con aggiunta di AlF_3 ; 1000°C ; ddcc = 1800 A/dm^2 ; b) bagno di $\text{NaCl} + \text{KCl}$ (al 50% in peso); 850°C ; ddcc = 900 A/dm^2 .

secondarie ai fini dell'insorgenza dell'effetto anodico, nel caso dei bagni criolitici le condizioni di intervento dell'effetto anodico stesso possono essere variamente influenzate dagli effetti di modificazione chimica dello strato anodico di bagno e della fase gassosa, oltre che dello stato di superficie dell'anodo, in seguito a circolazione di corrente, effetti che possono corrispondere anche a un cambiamento di natura dei processi anodici (oltre che, ovviamente, a una diversa ripartizione di corrente fra processi anodici concorrenti).

La modificazione in seguito a circolazione di corrente dello strato anodico di bagno nelle celle per alluminio, la quale consiste essenzialmente in un arricchimento in AlF_3 (oltre che in un impoverimento in Al_2O_3), porta, in relazione alle proprietà di AlF_3 , estremamente diverse da quelle di NaF , a variazioni locali notevoli delle proprietà chimico-fisiche del bagno stesso, in particolare a una diminuzione della conducibilità elettrica e a un aumento della tensione di vapore. Inoltre, nella fase gassosa che si svolge all'anodo e che in condizioni di elettrolisi normale è essenzialmente costituita da CO_2 , si osserva, al crescere della ddc e comunque in corrispondenza all'insorgere dell'effetto anodico, la presenza di composti fluorurati tipo CF_4 . Infine, in seguito a circolazione di corrente, è anche possibile una modificazione chimica e di stato di superficie dell'elettrodo, per formazione di composti superficiali ossigenati e/o fluorurati. Tali circostanze, interferendo con gli effetti derivanti dalla presenza di prodotti gassosi di elettrolisi, potrebbero a priori non permettere l'estensione al caso delle celle per alluminio dell'ipotesi dell'origine idrodinamica dell'effetto anodico, o comunque limitarne drasticamente le condizioni di validità.

Ad es. THONSTAD (³), ipotizzando che l'intervento dell'effetto anodico nelle celle per alluminio sia preceduto da uno svuotamento dello strato limite anodico di bagno in donatori di ossigeno, considera la densità di corrente critica come densità di corrente limite relativa a un processo di scarica di ossigeno,

in condizioni di controllo di diffusione. Tale interpretazione troverebbe sostegno in particolare nelle seguenti circostanze riscontrate da THONSTAD stesso: a) l'andamento lineare della ddcc in funzione del tenore di Al_2O_3 del bagno; b) l'indipendenza della ddcc dal rapporto $[NaF]/[AlF_3]$; e c) la legge di dipendenza della ddcc dalla temperatura, che porta a valori dell'energia di attivazione dello stesso ordine di grandezza di quello tipico dei processi a controllo di diffusione.

Tuttavia, molti degli aspetti elettrochimici relativi: da un lato all'andamento delle curve caratteristiche tensione-corrente, per lo meno in bagni non eccessivamente poveri in Al_2O_3 , e dall'altro alla influenza della maggioranza dei fattori sulla ddcc, si presentano analoghi al caso dei bagni di cloruri fusi (*); né d'altra parte, il raggiungimento di condizioni di corrente-limite come circostanza precedente l'insorgenza dell'effetto anodico porta a escludere che la causa dell'effetto anodico stesso possa essere ancora la « crisi » idrodinamica. L'alternativa infatti (*) non potrebbe essere che la vecchia interpretazione secondo cui lo svuotamento in Al_2O_3 dello strato anodico di bagno e/o il conseguente cambiamento di natura del processo elettrodico e quindi di composizione della fase gassosa, implicherebbero variazioni delle condizioni di bagnamento dell'anodo da parte del bagno, fino a determinare la formazione fra essi di una guaina gassosa isolante continua.

Peraltro una siffatta interpretazione, che riconduce le anomalie nei processi di sviluppo elettrodico di gas a schemi essenzialmente statici, sulla base di variazioni dei valori dell'angolo di contatto, oltre che non essere applicabile in generale, non sembra nemmeno poter rendere conto degli aspetti dinamici di tali effetti anomali, come il loro insorgere improvviso, i fenomeni oscillatori, ecc.

Appare pertanto essenziale anzitutto estendere al caso dello sviluppo elettrodico di gas da bagni criolitici fusi l'indagine con tecniche cinematografiche ultraveloci, al fine di conseguire una visione diretta e rallentata dei fenomeni anomali.

In ogni caso restano da precisare le circostanze non direttamente inquadrabili in uno schema idrodinamico; in particolare, per la comprensione delle interferenze degli effetti di modificazione chimica dello strato anodico di bagno, si è ripreso lo studio delle tensioni anodiche nelle celle per alluminio, in condizioni di presumibile intervento di correnti-limite di diffusione. Inoltre, per completare lo studio delle influenze dei vari fattori sulle condizioni di insorgenza dell'effetto anodico (espresse in termini di grandezze elettriche), si è analizzato il comportamento di diversi materiali anodici: in bagni criolitici e, per confronto, anche in bagni cloridrici.

(*) A meno che non si consideri [come sarà da noi fatto più avanti con riferimento alla particolare condizione dei bagni più poveri in Al_2O_3 , e come è anche affermato da THONSTAD in un suo recentissimo lavoro (5)] la possibilità di intervento di fenomeni di passivazione anodica: per semplice adsorbimento, oppure, per formazione di composti superficiali a elevate proprietà isolanti (e con alterazione delle proprietà di bagnamento), oppure per precipitazione di componenti del bagno. Peraltro, anche a questa interpretazione possono applicarsi i rilievi che seguono, circa la non validità in generale di essa e circa la sua incapacità a giustificare gli aspetti dinamici dell'effetto anodico.

Risultati.

RIPRESE CINEMATOGRAFICHE ULTRAVELOCI DELL'EFFETTO ANODICO NELLE CELLE PER ALLUMINIO (*).

Le riprese cinematografiche ultraveloci effettuate per lo studio degli aspetti morfologici dello sviluppo di gas su anodi di grafite da bagni criolitici saturi in Al_2O_3 (**) hanno mostrato come tali aspetti, al crescere della ddc fino all'insorgenza dell'effetto anodico, siano del tutto analoghi a quelli già riscontrati nel caso dei bagni di cloruri fusi e delle soluzioni acquose. Dallo sviluppo in forma « nucleata » alle basse ddc si passa, dopo un periodo di transizione, a una condizione in cui l'elettrodo è interamente ricoperto da una guaina gassosa isolante, come ampiamente descritto in precedenti lavori.

Nella fig. 2 sono riportati, a titolo di esempio, due fotogrammi tratti dai corrispondenti film, che illustrano « visivamente » l'identità dell'effetto anodico in bagni criolitici saturi in Al_2O_3 (a) e in bagni cloridrici fusi (b).

INTERVENTO DI CONDIZIONI DI CORRENTE-LIMITE DI DIFFUSIONE NEI PROCESSI ANODICI NELLE CELLE PER ALLUMINIO.

Per la precisazione delle condizioni di intervento di eventuali correnti-limite di diffusione nella scarica di costituenti ossigenati del bagno nelle celle per alluminio, si è ripreso e ampliato lo studio delle tensioni anodiche (***).

Nei rilievi oscillografici di tensione anodica in funzione del tempo, a ddc fissata, si è osservata la comparsa di una o due inflessioni, con susseguente rapido aumento della tensione stessa (fig. 3).

Tale comparsa ha luogo in corrispondenza a un valore critico di ddc, il quale, mentre è molto basso nel caso di bagni preparati a partire da sola criolite, aumenta rapidamente al crescere del tenore di Al_2O_3 introdotta nel bagno, fino a uscire dal campo accessibile di ddc ai più elevati tenori.

Per bagni con tenori di Al_2O_3 inferiori a circa una parte in peso per 100 di Na_3AlF_6 , alla comparsa dei suddetti gradini nella risposta di tensione anodica può seguire [come era già stato messo in evidenza in precedenti esperienze (*)] un andamento oscillante della stessa, con frequenza più o meno elevata, oppure un suo aumento fino a valori anormali corrispondenti all'effetto anodico.

(*) Le riprese sono state realizzate con la collaborazione dell'Istituto di Cinematografia scientifica del Politecnico di Milano, che ci è grato ringraziare.

(**) La possibilità di effettuare tale indagine è derivata dalla disponibilità di materiali, quali lo zaffiro sintetico, trasparenti e resistenti ai bagni criolitici saturi in Al_2O_3 . A tale scopo, si è realizzata una cella in azoturo di boro con finestre in zaffiro.

Per quanto concerne le caratteristiche di alimentazione della cella, di registrazione delle grandezze elettriche e di ripresa cinematografica, si rinvia alle note precedenti (1).

(***) In questa nuova serie di indagini sui fenomeni di sovratensione anodica sono stati ancora una volta adottati i criteri generali in precedenza descritti (4) per quanto concerne le caratteristiche della cella, il tipo di alimentazione (effettuata mediante impulsi rettangolari di corrente di durata, ampiezza e pause variabili) e di registrazione (simultaneamente: rapida, con oscillografo catodico, e lenta, con registratore a penna; prima, durante e dopo la circolazione di corrente) delle risposte di tensione fornite dalla pila tensiometrica formata dall'elettrodo in studio e dall'elettrodo di riferimento. Come materiali anodici si sono utilizzati: grafite, carbone precotto, carbone tipo Söderberg e carbone vetroso, con le caratteristiche riportate nella tabella 1. Gli anodi erano piani-verticali, del tipo descritto in precedenti pubblicazioni (1). L'elettrodo di riferimento era in grafite.

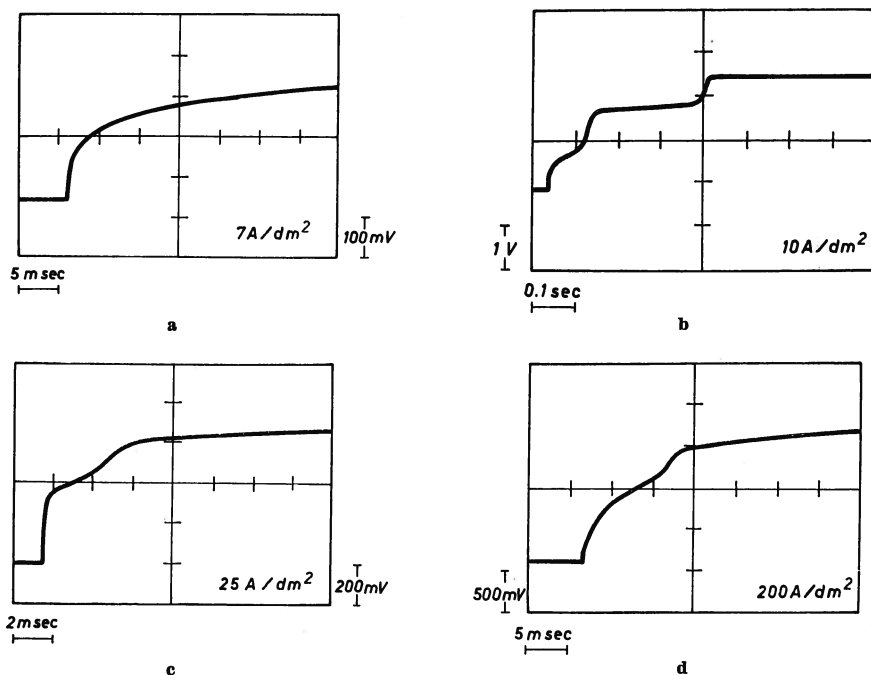


Fig. 3 - Registrazioni oscillografiche di tensione anodica in assenza (a) e in presenza (b, c, d) delle caratteristiche inflessioni;

- a) elettrodo di grafite piano-verticale; criolite + 4% Al_2O_3 (rispetto a Na_3AlF_6); 950 °C;
 b) elettrodo di grafite emisferico; criolite « pura »; 1 050 °C;
 c) elettrodo di carbone vetroso piano-verticale; criolite + 2% Al_2O_3 ; 950 °C;
 d) elettrodo di carbone vetroso piano-verticale; criolite + 8% Al_2O_3 ; 1 050 °C.

I valori di ddc di comparsa delle inflessioni sono riportati nella tabella 2.

Come si è già rilevato, tali valori sono aumentati dalle aggiunte di Al_2O_3 , nonché dagli aumenti di temperatura, mentre, per quanto concerne l'influenza del materiale elettrodico, decrescono nell'ordine: precotto (o Söderberg), grafite, carbone vetroso.

Per ddc superiori a quelle di comparsa dei rapidi aumenti di tensione anodica, i valori dei tempi, in corrispondenza ai quali tali aumenti si manifestano, decrescono al crescere della ddc stessa e crescono invece al crescere del tenore di Al_2O_3 del bagno.

INFLUENZA DELLA NATURA DEL MATERIALE ELETTRODICO SULL'INSORGENZA DELL'EFFETTO ANODICO (*).

a) *Bagni di criolite-allumina.* I risultati relativi all'influenza della natura del materiale elettrodico sulle ddc di comparsa dell'effetto anodico in bagni

Tab. 1 - Caratteristiche dei diversi materiali anodici.

Mat. anodico	Grafite (*)	Precotto	Söderberg (**)	Carbone vetroso
Dens. app. (g/cm³)	1,68	1,42	1,34÷1,38	1,55
Porosità (%)	20	31	32÷38	0
Ceneri (%)	0,03	0,3	0,3÷0,6	0,005
Resistività (Ω mm²/m)	8÷12	52÷53	65÷75	45

(*) Compatta per usi nucleari.

(**) Composizione della pasta: coke di petrolio 64,5%; pece « Vetrocoke » 35,5%.

(*) Per tale studio si sono utilizzati anodi di grafite e di carbone tipo: Söderberg, precotto, vetroso, con le caratteristiche precedentemente indicate. Si è sempre operato con elettrodi piani-verticali.

di criolite e Al_2O_3 , sono riassunti nella fig. 4. In tutto l'intervallo di concentrazione di Al_2O_3 , i valori delle ddc si mantengono dello stesso ordine di grandezza, sia pure con una notevole dispersione, su elettrodi di grafite, precotti e Söderberg, mentre gli elettrodi di carbone vetroso sono sempre caratterizzati da valori di ddc decisamente inferiori.

La legge di dipendenza della ddc dalla temperatura è notevolmente influenzata dalla natura del materiale elettrodico e dal tenore di Al_2O_3 del bagno. In particolare, per bagni con aggiunta di Al_2O_3 , al crescere di T , le ddc crescono su elettrodi di grafite, precotti e Söderberg, mentre restano praticamente invariate su carbone vetroso (fig. 5).

L'aumento della ddc con la temperatura su elettrodi di grafite è circa lineare e tende ad attenuarsi al decrescere del tenore di Al_2O_3 (figg. 6, 7). In bagni preparati a partire da sola criolite, si riscontra addirittura la presenza di un intervallo di T abbastanza ampio (tra 1 000 e 1 050 °C) in cui

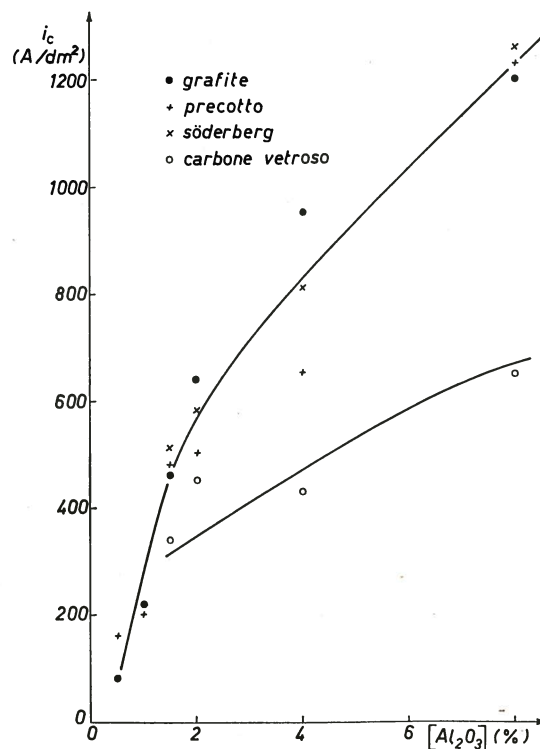


Fig. 4 - Andamento della ddc critica di insorgenza dell'effetto anodico in bagni criolite-allumina, in funzione del tenore di Al_2O_3 (espresso in parti in peso per 100 di Na_3AlF_6), per diversi materiali elettrodici. 1 000 °C. Elettrodo piano-verticale.

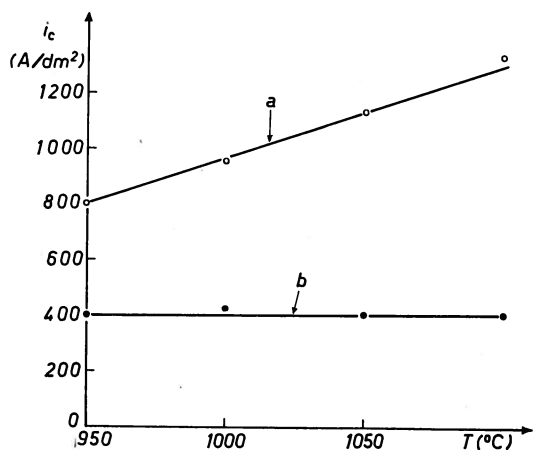


Fig. 5 - Andamento della ddc critica di insorgenza dell'effetto anodico in bagno di criolite + 4% Al_2O_3 (rispetto a Na_3AlF_6) in funzione della temperatura su elettrodi piani-verticali: di grafite (a) e di carbone vetroso (b).

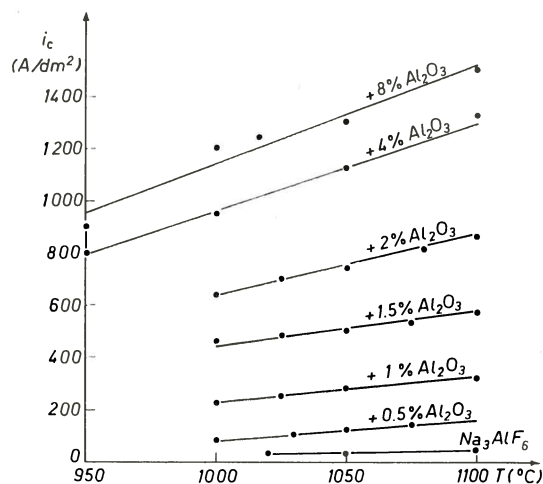


Fig. 6 - Influenza del tenore di Al_2O_3 (espresso in parti in peso per 100 di Na_3AlF_6) sull'andamento, in funzione della temperatura, della ddc critica di insorgenza dell'effetto anodico in bagni criolitici. Elettrodo piano-verticale di grafite.

la ddcc non dipende praticamente dalla temperatura.

b) *Bagni di cloruri fusi.* I risultati relativi all'influenza della natura del materiale elettrodico sulla ddcc di insorgenza dell'effetto anodico in bagni di cloruri fusi sono riassunti nelle figg. 8, 9, 10, 11.

Le ddcc risultano più elevate su anodi di grafite, mentre sono notevolmente inferiori su anodi precotti o tipo Söderberg, e ancora più basse su carbone vetroso, ove risultano addirittura dimezzate rispetto al caso degli anodi di grafite.

L'influenza sulla ddcc della natura del materiale elettrodico, in relazione anche alla sua macro-rugosità superficiale, è analoga a quella riscontrata nel caso di sviluppo di cloro da soluzioni acquose (1).

A questo proposito è anche da osservare che una analogia di comportamento, per quanto concerne gli aspetti morfologici dello sviluppo di cloro da soluzioni acquose e da cloruri fusi, su elettrodi di diversa natura, si manifesta già prima dell'intervento dei fenomeni anomali, cioè nel campo di elettrolisi normale. Infatti, anche in bagni di cloruri fusi, come già rilevato per le soluzioni cloridriche acquose (1), le bolle di cloro prodotto risultano, a parità di ddc forma e orientazione della superficie elettrodica, di dimensioni maggiori su carbone vetroso che su grafite, cioè di dimensioni maggiori sul materiale elettrodico che presenta sempre la minore ddcc.

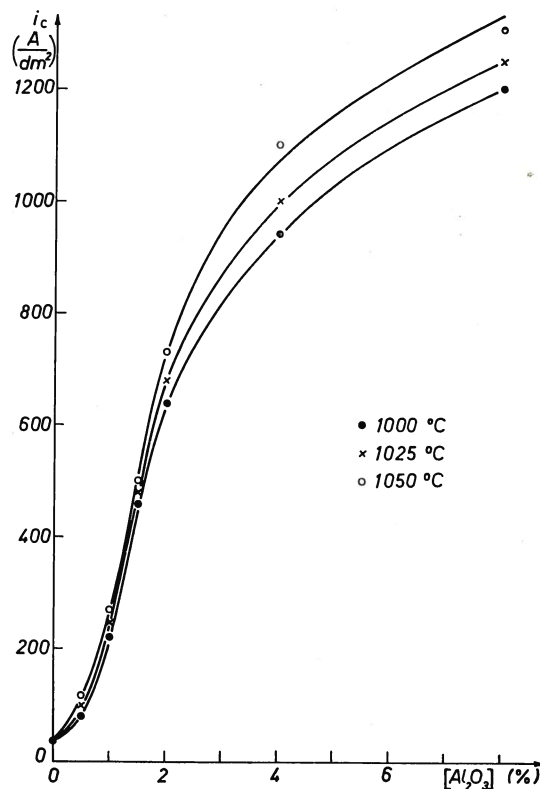


Fig. 7 - Andamento della ddc critica di insorgenza dell'effetto anodico in bagni criolite-allumina, in funzione del tenore di Al_2O_3 (espresso in parti in peso per 100 di Na_3AlF_6), per diverse temperature e per elettrodo piano-verticale di grafite.

Tab. 2 - Valori di ddc (A/dm^2) di comparsa di inflessioni nella tensione anodica. Elettrodo piano-verticale.

Materiale elettrodico	Carbone vetroso			Grafite			Precotto o Söderberg		
	950	1 000	1 050	950	1 000	1 050	950	1 000	1 050
Criolite									
+ 2% Al_2O_3 (**)	9	25	60	10	50	100	50	100	125
+ 4% Al_2O_3	10	50	100	40	100	400	130	200	500
+ 6% Al_2O_3	—	—	—	120	200-250	(*)	—	—	(*)
+ 8% Al_2O_3	30	100	150	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)

(*) Non si riscontrano inflessioni nel campo di ddc esplorato (fino a 500 A/dm^2).

(**) In peso rispetto alla criolite.

Per tutti i materiali elettrodi, gli aumenti di temperatura, nell'intervallo $700 \div 900^\circ\text{C}$, provocano una diminuzione della ddcc; mentre le ddcc stesse crescono con l'aumentare del contenuto in ossigeno del bagno (sia per aggiunta di ossido che di carbonato).

La diminuzione della ddcc con la temperatura tende ad attenuarsi al crescere della temperatura stessa e al crescere del tenore in ossigeno del bagno; mentre, per quanto concerne l'influenza della natura del materiale elettrodo, la diminuzione è più marcata sugli anodi di grafite (cioè sugli anodi a più elevata ddcc).

Discussione dei risultati.

Sulla base dei risultati sperimentali ottenuti, la spiegazione dell'effetto anodico nelle celle per alluminio non sembra possa essere diversa, almeno per elevati tenori di Al_2O_3 , nel bagno, da quella proposta per gli analoghi effetti elettrodi in soluzioni acquose e in bagni di cloruri fusi.

A supporto di questa ipotesi, oltre che l'evidenza diretta, fornita dalle riprese cinematografiche, della stretta analogia dei fenomeni per quanto concerne i loro aspetti morfologici, sta anche, come si è già avuto modo di accennare, l'analogia di comportamento rilevata nelle misure di tipo elettrochimico, in particolare per quanto concerne:

- il brusco aumento della tensione d'elettrodo (entro tempi dell'ordine anche di 10^{-3} sec) e la altrettanto brusca diminuzione della corrente in corrispondenza all'insorgere dell'effetto elettrodo (e quindi il caratteristico andamento a «*es*» delle curve: tensione d'elettrodo - ddcc);
- l'influenza sulla ddcc dei vari fattori: forma, orientazione e natura della superficie elettrodo, vibrazioni meccaniche impresse alla superficie stessa, ecc., a esclusione della sola temperatura del bagno.

Circa l'influenza della temperatura è tuttavia da rilevare che una analogia di comportamento tra i bagni criolitici e quelli di cloruri fusi può ancora essere tendenzialmente riconosciuta (nonostante tale influenza sia, come si è detto, contrastante nei due casi; ad aumenti di T corrispondendo aumenti di ddcc nel primo e, invece, diminuzioni di ddcc nel secondo caso), se si considera che: da un lato, in bagni di criolite «*pura*», cioè senza aggiunte di Al_2O_3 , la ddcc non aumenta con T ; e dall'altro,

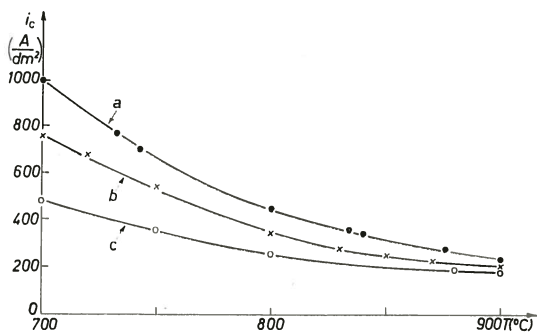


Fig. 8 - Andamento della ddc critica di insorgenza dell'effetto anodico in funzione della temperatura, per diversi materiali elettrodi: (a) grafite; (b) carbone precotto; (c) carbone vetroso, in bagno di $\text{NaCl} + \text{KCl}$ (al 50% in peso). Electrodo piano-verticale.

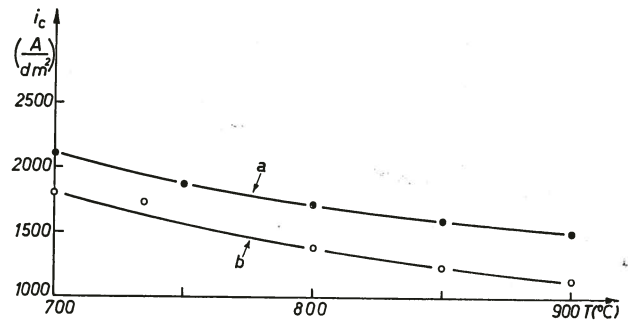


Fig. 9 - Andamento della ddc critica di insorgenza dell'effetto anodico in funzione della temperatura, per diversi materiali elettrodi: (a) grafite; (b) carbone precotto, in bagno di ($\text{NaCl} + \text{KCl}$ al 50% in peso) + MgCl_2 (50%), addizionato di MgO (2% in peso rispetto al totale di $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2$). Electrodo piano-verticale.

in bagni di cloruri con aggiunte di ossidi (o di carbonati), la diminuzione di ddcc al crescere di T si attenua notevolmente, fino anche ad annullarsi (*).

La spiegazione sopra prospettata per l'effetto anodico nelle celle per alluminio non sembra però possa valere in tutto l'intervallo di concentrazione di Al_2O_3 , dei bagni, in relazione soprattutto alle seguenti circostanze:

- i valori molto bassi di ddcc riscontrati in bagni criolitici «*puri*» o poveri in Al_2O_3 , (dell'ordine di qualche decina di A/dm^2 , contro valori di parecchie centinaia di A/dm^2 in bagni criolitici a elevato tenore di Al_2O_3 , in bagni cloridrici e in soluzioni acquose), valori che se da un lato sembrano mal conciliarsi con la teoria della instabilità idrodinamica, secondo la quale è necessario, per l'insorgere delle condizioni anomale nello sviluppo gassoso, il raggiungimento di un valore rilevante della velocità dello sviluppo stesso, dall'altro potrebbero anche essere considerati compatibili con interpretazioni fondate solo su concetti statici;
- la fenomenologia elettrochimica dell'insorgenza dell'effetto anodico in bagni criolitici «*puri*» o poveri in Al_2O_3 , la quale si presenta essenzialmente diversa rispetto agli altri casi, corrispondendo in particolare a variazioni graduali e piuttosto lente (che avvengono cioè in tempi dell'ordine anche di varie decine di secondi) della tensione anodica e della corrente di cella;
- i fenomeni di corrente-limite di diffusione riscontrati in bagni criolitici contenenti Al_2O_3 , feno-

(*) Se si tiene presente che l'aggiunta di ossidi, sia in bagni criolitici che in bagni di cloruri fusi, fa aumentare la ddcc, l'influenza risultante degli aumenti di T in presenza di ossidi potrebbe essere schematicamente correlata al prevalere dell'azione degli aumenti stessi sui processi di mass-transfer (al crescere di T è più efficacemente contrastato, e in misura crescente al crescere del tenore di ossido, l'impoverimento in ossido dello strato anodico di bagno, e quindi aumenta la ddcc), rispetto all'azione sulla tensione di vapore del bagno (al crescere di T la tensione di vapore aumenta, cioè aumenta la partecipazione del bagno alla formazione della fase gassosa e quindi la ddcc diminuisce; peraltro, in bagni criolitici, tale azione diventa relativamente meno sensibile al crescere di T e del tenore di Al_2O_3 , a causa del minore arricchimento dello strato anodico in AlF_3 , componente più volatile del bagno, arricchimento contrastato appunto dagli aumenti di T e di $[\text{Al}_2\text{O}_3]$). Per una determinazione indiretta approssimata dell'azione di T e di $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ sui processi di trasferimento di materia nelle celle per alluminio si rinvia a un precedente lavoro (?).

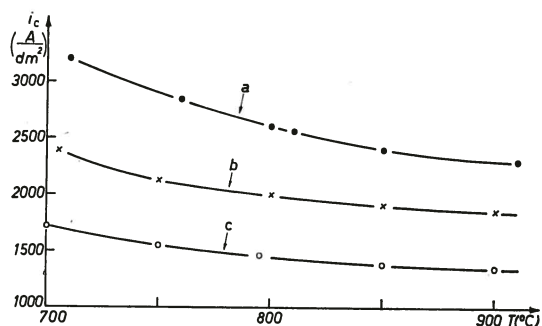


Fig. 10 - Andamento della ddc critica di insorgenza dell'effetto anodico in funzione della temperatura, per diversi materiali elettrodi: (a) grafite; (b) carbone precotto; (c) carbone vetroso, in bagno di NaCl + KCl (al 50% in peso), addizionato di Na_2CO_3 (4% in peso rispetto a NaCl + KCl). Elettrodo piano-verticale.

meni che, ai più bassi tenori di Al_2O_3 , appaiono indicativi di una radicale modificazione chimica dello strato anodico di bagno, fino a cambiamento di natura del processo elettrodico, con conseguente possibile intervento di anomalie di comportamento elettrochimico legate a fenomeni di passivazione [per formazione di film di adsorbimento, o di strati di vari spessori molecolari di composti, ad es. fluorurati; oppure per precipitazione di componenti del bagno, ad es. AlF_3 (*)] e/o ad alterazione delle proprietà di bagnamento, prima ancora che a instabilità idrodinamica.

D'altra parte, se una interpretazione dell'effetto anodico in bagni criolitici fondata sul raggiungimento di condizioni di corrente-limite di diffusione relativamente a un processo di scarica di donatori di ossigeno e sulle sue possibili conseguenze sembra compatibile con la fenomenologia in bagni poveri di Al_2O_3 ; essa non può tuttavia essere estesa a tutto l'intervallo di concentrazione di Al_2O_3 , oltre che per le argomentazioni di carattere generale precedentemente espresse nell'introduzione, anche per altre che possono essere avanzate specificamente per il caso in esame dei bagni criolitici sulla base dei risultati ottenuti.

Anzitutto, la legge di dipendenza della ddcc dal tenore di Al_2O_3 , riscontrata sperimentalmente (e corrispondente a una crescita che tende però a saturarsi al crescere del tenore di Al_2O_3 , stesso) non risulta conforme alle previsioni teoriche che, seppure in via di prima approssimazione, possono essere formulate a partire dall'interpretazione suddetta. THONSTAD⁽³⁾, sulla base di modelli semplificati che schematizzano la presenza di agitazione nel bagno in termini di flusso laminare o invece turbolento del bagno stesso parallelamente all'elettrodo⁽⁴⁾, perviene a un'espressione della ddcc (intesa appunto come densità di corrente-limite di diffusione) in funzione del tenore di Al_2O_3 : lineare in entrambi i casi, ma con pendenza di gran lunga maggiore nel caso di flusso turbolento (fig. 12).

(*) Si rinvia a un precedente lavoro⁽⁷⁾ per la descrizione di fenomeni di passivazione, attribuibili a separazione di AlF_3 come fase solida, che si riscontrano, al crescere della ddc, nel funzionamento anodico di elettrodi di alluminio fuso a contatto con bagni criolite-allumina. L'insorgenza di questi fenomeni di passivazione è spostata verso valori via via più bassi di ddc dalle diminuzioni del tenore di Al_2O_3 e di temperatura, analogamente a quanto succede per l'effetto anodico nelle celle per alluminio.

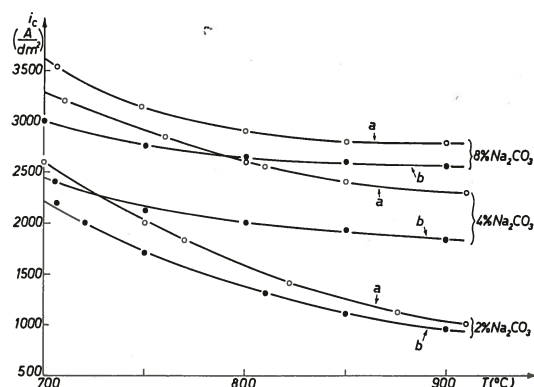


Fig. 11 - Andamento della ddc critica di insorgenza dell'effetto anodico in funzione della temperatura, su elettrodi di grafite (a) e di carbone precotto (b) e per diversi tenori di ossigeno nel bagno. Bagno di NaCl + KCl (al 50% in peso), con le aggiunte di Na_2CO_3 indicate (in % in peso rispetto a NaCl + KCl). Elettrodo piano-verticale.

Tenendo anche conto della turbolenza indotta nel bagno dallo sviluppo di gas, la cui entità aumenta al crescere della ddcc e quindi del tenore di Al_2O_3 , sembrerebbe logico aspettarsi (*) che il tratto rettilineo a pendenza minore dovesse corrispondere ai più bassi tenori di Al_2O_3 (possibile regime di flusso laminare), e il tratto a pendenza maggiore ai tenori di Al_2O_3 più elevati (regime di flusso indubbiamente turbolento). I risultati sperimentali, anche se schematicamente interpolati mediante due segmenti di retta, corrispondono invece a un tratto più ripido ai più bassi tenori di Al_2O_3 , e a un tratto a pendenza minore ai tenori di Al_2O_3 più elevati (fig. 12).

Per contro, le densità di corrente di comparsa di inflessioni nella tensione anodica (comparsa che corrisponde all'annullarsi sulla superficie elettrodica della concentrazione di una specie reagente nel processo elettrodico) presentano un andamento in funzione del tenore di Al_2O_3 che può essere rappresentato mediante due tratti di retta, uno a piccola pendenza ai più bassi tenori di Al_2O_3 e uno a pendenza molto elevata ai tenori più alti (fig. 12) (**).

In secondo luogo, la comparsa di inflessioni nella tensione anodica con rapida crescita nel tempo, in condizioni di alimentazione galvanostatica, non è seguita dall'effetto anodico, se non nei bagni più

(*) Ovviamente qualora si prescindano da altre circostanze (che non siano la variazione dello spessore dello strato di diffusione), le quali, al crescere del tenore di Al_2O_3 , potrebbero determinare variazioni di pendenza della retta rappresentativa della densità di corrente-limite di diffusione in funzione del tenore di Al_2O_3 , stesso, come ad es. un cambiamento di natura delle specie partecipanti al processo elettrodico e provenienti dalla dissociazione di Al_2O_3 , ecc.

(**) Per ddc superiori a quelle critiche di comparsa di rapidi aumenti nella tensione anodica, si è già osservato che i tempi in corrispondenza ai quali tali aumenti si manifestano decrescono al crescere della ddc stessa e crescono invece al crescere del tenore di Al_2O_3 del bagno. Peraltro, una verifica quantitativa della formula di SAND⁽¹⁰⁾, la quale prevede, nell'ipotesi di assenza di moti convettivi nel bagno (e per una ben definita specie partecipante al processo elettrodico), che tali «tempi di transizione» siano inversamente proporzionali al quadrato della ddc e direttamente proporzionali al quadrato della concentrazione della specie reagente, non appare possibile per il presumibile venir meno della ipotesi di base, in relazione ai moti convettivi locali indotti, nell'immediata prossimità dell'anodo, dallo sviluppo di gas (oltre che per l'incertezza nella definizione della specie reagente).

poveri in Al_2O_3 . Ciò, se da un lato porta a ritenere ingiustificata in generale la sussistenza di un legame causa-effetto tra condizioni di corrente-limite ed effetto anodico; tuttavia non esclude dall'altro una influenza di tipo quantitativo delle alterazioni di composizione dello strato anodico di bagno (con i conseguenti effetti sullo stato di superficie dell'elettrodo e sulle proprietà della fase gassosa, oltre che del bagno stesso) nel determinare l'insorgenza dell'effetto anodico, anche quando questa sia imputata al sopravvenire di una « crisi » idrodinamica.

Infine, una terza serie di argomentazioni deriva dal confronto fra i risultati di THONSTAD (3), relativi all'influenza sulla ddcc dei moti convettivi del bagno [imposti mediante rotazione della cella (*)] e nostri precedenti risultati (4) relativi all'influenza di vibrazioni meccaniche impresse alla superficie elettrodica. THONSTAD osserva che l'agitazione del bagno per rotazione della cella e quindi la inerente velocità di rotazione esercitano una scarsissima influenza sulla ddcc di insorgenza dell'effetto anodico (= densità di corrente limite di diffusione) e interpreta questo risultato come dovuto al prevalere dell'influenza esercitata sulla cinetica di apporto materiale dalla turbolenza del bagno creata dallo sviluppo gassoso (**).

Nelle condizioni delle nostre esperienze, l'azione delle vibrazioni meccaniche impresse all'elettrodo, congiuntamente a quella della forma e orientazione della superficie elettrodica, sembrerebbe invece esercitarsi in prevalenza sulla configurazione assunta dalla fase gassosa, prima e dopo l'intervento dell'effetto anodico, giustificando così i risultati ottenuti, secondo cui le vibrazioni meccaniche impresse agli anodi mentre, da un lato, ritardano la comparsa dell'effetto anodico (e in misura molto maggiore per quelle forme e orientazioni degli anodi che rendono meno agevole l'evacuazione dei gas svolti), al tempo stesso ne facilitano la scomparsa.

Peraltro, questi risultati e quindi anche le considerazioni che se ne sono derivate si applicano a bagni con tenori di Al_2O_3 sufficientemente elevati, mentre in bagni poveri di Al_2O_3 , l'influenza delle vibrazioni meccaniche impresse alla superficie anodica è molto ridotta, indipendentemente dalla sua forma e orientazione, nei riguardi sia dell'insorgenza, sia della scomparsa dell'effetto anodico.

Circa poi la precisazione, in bagni poveri di Al_2O_3 , delle possibili conseguenze dello svuotamento in Al_2O_3 dello strato anodico di bagno [conseguenze che, come si è già detto, potrebbero consistere: da un lato nella variazione delle condizioni di bagnamento dell'anodo, fino alla formazione fra l'anodo stesso e il bagno di una guaina gassosa continua e, dall'altro, nell'intervento di fenomeni di passiva-

(*) Mentre l'anodo verticale, al centro della cella stessa, è tenuto fisso.

(**) Anche in nostre precedenti esperienze relative all'insorgenza dell'effetto elettrodico in soluzioni acquose su elettrodi filiformi (1) si è rilevato che l'influenza sulla ddcc della agitazione delle soluzioni stesse è piuttosto scarsa (corrispondendo ad aumenti di ddcc dell'ordine al massimo del 10%). In base a questi risultati e a quelli di THONSTAD a noi sembrerebbe invece di potere inferire che, almeno per quelle forme e orientazioni della superficie elettrodica che danno luogo a un agevole smaltimento dei gas prodotti, l'influenza sulla configurazione della fase gassosa di moti convettivi imposti alla massa del bagno non è molto rilevante.

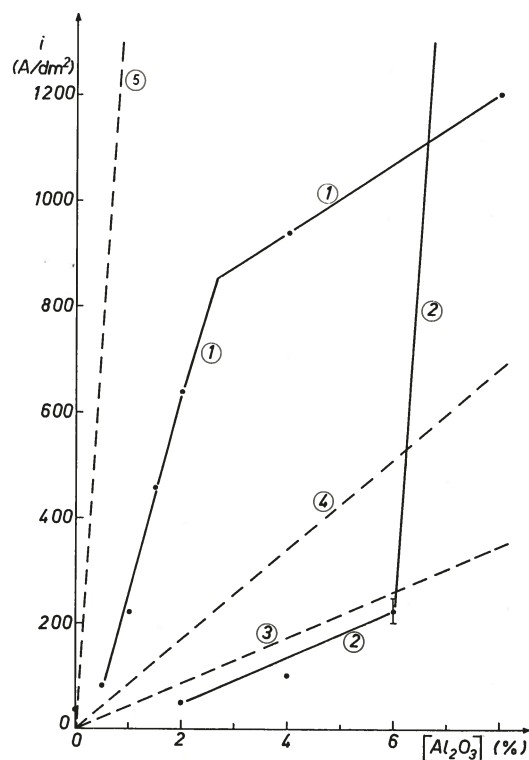


Fig. 12 - (1) : Andamento schematico, rappresentato mediante due tratti di retta, della ddcc critica di insorgenza dell'effetto anodico in bagni criolite-allumina, in funzione del tenore di Al_2O_3 (espresso in parti in peso per 100 di Na_3AlF_6). Anodo piano-verticale di grafite. 1000°C.

(2) : Andamento schematico, rappresentato mediante due tratti di retta, della ddcc di comparsa di inflessioni nella tensione anodica, in funzione del tenore di Al_2O_3 . Anodo piano-verticale di grafite. 1000°C.

(3) : Andamento teorico [secondo Delahay (9)], in funzione del tenore di Al_2O_3 , della densità di corrente di picco nel metodo della voltammetria con variazione lineare della tensione d'elettrodo, applicato allo studio della reazione anodica nelle celle per alluminio [da Thonstad (3)].

(4) : Andamento in funzione del tenore di Al_2O_3 della densità di corrente-limite di diffusione teorica [secondo Vielstich (8), per flusso laminare del bagno parallelamente all'elettrodo], nel caso, della reazione anodica nelle celle per alluminio [da Thonstad (3)].

(5) : Andamento in funzione del tenore di Al_2O_3 della densità di corrente-limite di diffusione teorica [secondo Vielstich (8), per flusso turbolento del bagno parallelamente all'elettrodo], nel caso della reazione anodica nelle celle per alluminio [da Thonstad (3)].

zione anodica (*); stanti l'attuale impossibilità pratica di effettuare osservazioni dirette (ad es. tramite tecniche cinematografiche) in tali condizioni, e inoltre l'estrema difficoltà di seguire nel corso dell'elettrolisi l'evoluzione della superficie anodica [ad es. mediante metodi di analisi cristallografica e di microanalisi chimica (11)] e l'incertezza nell'interpretazione dei relativi risultati; è per ora impossibile pervenire a conclusioni definitive.

In proposito, è tuttavia da rilevare (**) che l'intervento dell'effetto anodico, in bagni poveri in Al_2O_3 , determina una modificazione del sistema elettrodico: grafite/bagno/gas, la quale appare dotata, a corrente interrotta e indipendentemente dalla forma e orientazione della superficie elettrodica, di una permanenza dell'ordine delle decine di minuti e anche più, e inoltre non risulta influenzata dalle vibrazioni meccaniche impresse alla superficie elettrodica, né può essere cancellata, en-

(*) Dei quali, a loro volta, le peggiorate condizioni di bagnamento potrebbero essere un effetto.

(**) Da risultati di nostre esperienze non pubblicati.

tro l'intervallo di tempo suddetto, se non estraendo l'elettrodo dal bagno e mantenendolo all'aria, a elevata temperatura, per qualche minuto.

La modificazione del sistema elettrodico si manifesta in particolare: a) tramite valori diversi da zero (e più precisamente maggiori di zero) della tensione anodica (*) a circuito interrotto dopo che si sia prodotto l'effetto anodico, valori che permangono pressoché inalterati, prima di annullarsi, per tempi dell'ordine delle decine di minuti; b) tramite valori della sovratensione anodica: più elevati, a pari ddc, dopo che si sia prodotto l'effetto anodico. In base alle caratteristiche riscontrate per tale modificazione, e anche ricordando i risultati, appena sopra richiamati, relativi alla mancanza di influenza delle vibrazioni meccaniche impresse agli anodi sulla insorgenza e scomparsa dell'effetto anodico in bagni poveri di Al_2O_3 ; la modificazione descritta potrebbe essere interpretata come vera e propria passivazione della superficie elettrodica, cioè come modificazione della configurazione chimica della superficie stessa (eventualmente anche per semplice adsorbimento).

Peraltro, in bagni con più elevati tenori di Al_2O_3 , gli effetti di isteresi, corrispondenti, in particolare, al manifestarsi, dopo effetto anodico, di una tensione anodica residua a circuito aperto, si presentano con entità e persistenza nettamente dipendenti dalla forma e orientazione della superficie elettrodica (**), e inoltre vengono immediatamente meno per azione di vibrazioni meccaniche impresse alla superficie stessa. In tali condizioni, dunque, nelle quali la formazione sull'anodo, all'atto dell'intervento dell'effetto anodico, di una guaina gassosa continua è indubitabile, i fenomeni descritti potrebbero essere correlati alla persistenza del gas stesso sulla superficie elettrodica, dopo effetto anodico.

Concludendo, proponiamo pertanto come primo schema di interpretazione dei fenomeni di effetto anodico nelle celle per alluminio il seguente.

Per elevati tenori di Al_2O_3 , del bagno, cioè per elevate ddcc, l'effetto anodico potrebbe corrispondere all'intervento di « crisi » idrodinamica nello sviluppo di CO_2 . Viceversa, in bagni criolitici « puri » o poveri in Al_2O_3 , cioè per ddcc molto basse, l'insorgenza dell'effetto anodico potrebbe corrispondere non più a fenomeni di instabilità idrodinamica, ma a modificazioni del sistema: anodo/bagno/gas, sia per formazione superficiale di film di adsorbimento o di sottilissimi strati di composti fluorurati isolanti, sia per arricchimento in AlF_3 dello strato limite anodico di bagno, fino anche a una sua precipitazione alla superficie elettrodica, sia infine per cambiamento di composizione della fase gassosa (e con i conseguenti effetti o di una vera e propria passivazione dell'anodo, oppure anche di una alterazione delle condizioni di bagnamento dell'anodo stesso da parte del bagno).

(*) Rispetto ad un elettrodo di riferimento inizialmente isoelettrodico di grafite.

(**) Potendo la persistenza di tali effetti raggiungere al massimo qualche centinaio di secondi nel caso di anodi sui quali si abbia facilmente ristagno di gas; mentre gli effetti stessi non si manifestano nelle registrazioni lente, ma solo in quelle oscillografiche, nel caso di anodi dai quali l'evacuazione dei gas sia agevole (*).

Infine, in un intervallo intermedio di tenori di Al_2O_3 , le condizioni di intervento dell'effetto anodico per « crisi » idrodinamica potrebbero essere variamente condizionate in senso quantitativo, cioè con riferimento ai valori di ddcc, dalle variazioni delle diverse proprietà chimico-fisiche (variazioni che possono essere anche rilevanti, specie se corrispondono a un cambiamento di natura del processo elettrodico) conseguenti alle modificazioni chimiche indotte nello strato anodico di bagno dalla circolazione di corrente.

Qualche considerazione merita l'influenza, sull'intervento delle anomalie nello sviluppo gassoso, della natura e dello stato di superficie del materiale elettrodico, influenza che, anche nell'analogo fenomeno della ebollizione di liquidi per riscaldamento attraverso una parete solida, non può ritenersi esaurientemente chiarita sulla base dell'interpretazione idrodinamica (*).

Dal momento che all'effetto elettrodico, come all'ebollizione a film, si perviene tramite la coalescenza delle bolle gassose svolte, la quale porta appunto alla soglia della « crisi » idrodinamica, è da ritenere che l'influenza dei fattori sopra menzionati, i quali possono agire su: nucleazione, accrescimento, permanenza, distacco, coalescenza delle bolle e quindi sull'ampiezza del periodo di transizione, sia di tipo quantitativo, nel determinare le condizioni di intervento della « crisi » idrodinamica (*), essendo queste definite, come si è già fatto rilevare, non solo dalla velocità dello sviluppo gassoso, ma anche dalla configurazione assunta dalla fase gassosa nel campo delle elevate velocità dello sviluppo stesso.

A questo proposito ci sembra significativo il risultato ottenuto nel caso di elettrolisi sia in soluzioni acquose, sia in bagni cloridrici o criolitici fusi, relativamente allo sviluppo gassoso su carbone vetroso. Su questo materiale, ove, a parità di altre condizioni, le dimensioni delle bolle che si svolgono risultano maggiori che sugli altri materiali carboniosi, le ddcc risultano invariabilmente minori.

E' da rilevare che su carbone vetroso, in bagni criolite-allumina, risultano minori anche le ddc di comparsa delle inflessioni nella tensione anodica.

Questa influenza della natura e stato di superficie del materiale elettrodico sulle ddc di comparsa di inflessioni nella tensione anodica (tab. 2) può essere messa in relazione alla diversa configurazione della fase gassosa svolta, già prima della insorgenza dell'effetto anodico, sui diversi materiali, in quanto corrispondente a: numero, dimensioni, tempi di permanenza delle bolle diversi, e quindi a diverse sezioni di apporto nel bagno e soprattutto a un diverso stato di agitazione del bagno stesso indotto dallo sviluppo gassoso.

Dalla natura e stato di superficie del materiale elettrodico viene quindi, in definitiva, a dipendere la cinetica di apporto di materia (per diffusione e convezione) alla superficie dell'elettrodo; donde anche l'influenza sulle condizioni che corrispondono

(*) Dalla natura del materiale elettrodico potrebbe inoltre dipendere la sua attitudine a inibizione per formazione di composti superficiali.

all'annullarsi, sulla superficie stessa, della concentrazione di una specie reagente nel processo elettrodo.

Gli AA. ringraziano il perito chimico G. RAZZINI per la collaborazione prestata nella realizzazione della parte sperimentale.

Istituto di Chimica-fisica, Elettrochimica e Metallurgia del Politecnico; Centro di studio del CNR sui processi elettrodici, Milano.

**Bruno Mazza, Pietro Pedeferrì,
Antonio Tognoni**

Bibliografia

- (1) R. PIONTELLI, A. BERBENNI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI, *Elettrochimica Metallorum* 1, 279 (1966); R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI, *J. Electrochem. Soc.* 114, 652 (1967); R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI, A. TOGNONI, *Elettrochimica Metallorum* 2, 257 (1967); *Ibidem* 2, 377 (1967); *Ibidem* 2, 385 (1967).
- (2) N. ZUBER, *Trans. ASME* 80, 711 (1958); N. ZUBER, M. TRIBUS, *University of California, UCLA* 58-5 (1958); N. ZUBER: « Hydrodynamic Aspects of Boiling Heat Transfer ». Ph. D. Thesis, University of California (1959); N. ZUBER, AECU, 4439 (1959); YAN-PO CHANG, *J. Heat Transfer, Trans. ASME* 81, Serie C, 1 (1959); P. J. BERENSON, *J. Heat Transfer, Trans. ASME* 83, Serie C, 351 (1961); R. MOISSIS, P. J. BERENSON, *J. Heat Transfer, Trans. ASME* 85, Serie C, 221 (1963); YAN-PO CHANG, *J. Heat Transfer, Trans. ASME* 85, Serie C, 89 (1963); J. D. SEADER, W. S. MILLER, L. A. KALVINSKAS, NASA, CR-243 (1965); R. SIEGEL, E. G. KESHOCK, NASA, TR R-216 (1965).
- N. ZUBER, M. TRIBUS, J. W. WESTWATER: « International Development in Heat Transfer ». Part II, p. 230, ASME 1961; S. S. KUTATELADZE: « Fundamental of Heat Transfer ». Cap. 18, Arnold, Londra 1963; W. M. ROHSENOW: « Modern Developments in Heat Transfer ». Academic Press, New York 1963; G. LEPPERT, C. C. PITTS: « Advances in Heat Transfer ». Vol. 1, Academic Press, New York 1964; L. S. TONG: « Boiling Heat Transfer and Two-Phase Flow », Wiley, New York 1965.
- Per una breve messa a punto in lingua italiana vedasi anche:
- M. CUMO, A. PALMIERI, *Riv. di Ingegneria*, n. 2, 115 (1965).
- Per uno studio più approfondito dei fenomeni di instabilità alla superficie di separazione di due fluidi in moto relativo vedasi, in generale:
- H. LAMB: « Hydrodynamics ». Dover Publications, New York 1945; L. M. MILNE, THOMPSON: « Theoretical Hydrodynamics ». The MacMillan Company, New York 1950. In particolare, per l'instabilità di HELMHOLTZ vedasi: H. HELMHOLTZ, *Berl. Monatsber.*, aprile (1868); *Phil. Mag.*, novembre (1868); RAYLEIGH, *Proc. Lond. Math. Soc.* 10, 4 (1879); W. THOMPSON, *Phil. Mag.* 42, 374 (1871); *Nature* 5, 1 (1871).
- Per l'instabilità di TAYLOR:
- G. TAYLOR, *Proc. Royal Soc.*, Londra, Serie A, 201, 192 (1950); R. BELLMAN, R. H. PENNINGTON, *Quar. Appl. Mathematics* 12, 151 (1954); SAO-LIN LEE, *J. Applied Mechanics* 30, *Trans. ASME*, Serie E, 85, 443 (1963); J. H. LIENHARD, P. T. Y. WONG, *J. Heat Transfer, Trans. ASME*, 86, Serie C, 220 (1964).
- (3) J. THONSTAD, *Electrochimica Acta* 12, 1219 (1967).
- (4) R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI, *Metallurgia Italiana* 57, 51 (1965).
- (5) J. THONSTAD: « The Anode Effect in Cryolite-Alumina Melts ». Comunicazione al 21° Congresso del CITCE, Praga 1970.
- (6) R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI, *R.C. Accad. Lincei* 36, 759 (1964); *Ibidem* 37, 3, (1964); *Electrochimica Acta* 10, 1117 (1965).
- (7) R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI, *Electrochimica Metallorum* 1, 217 (1966).
- (8) K. J. VETTER: « Electrochemical Kinetics, Theoretical and Experimental Aspects ». p. 188, Academic Press, New York 1967.
- (9) P. DELAHAY: « New Instrumental Methods in Electrochemistry ». p. 125, Interscience Publishers, New York 1954.
- (10) K. J. VETTER: « Electrochemical Kinetics, Theoretical and Experimental Aspects ». p. 205, Academic Press, New York 1967.
- (11) R. JACOUD, *Métaux, Corrosion, Industrie*, n. 505, pp. 299 e 375 (1967).

Ricevuto il 4 settembre 1970.

Ricerche sull'effetto anodico nelle celle per alluminio

Le indagini con tecniche cinematografiche ultraveloci (fino a circa 5 000 fotogrammi al secondo) sui fenomeni anomali nell'elettrolisi implicante sviluppo di gas, precedentemente condotte nei casi di soluzioni acquose diverse e dei bagni di cloruri alcalini fusi, sono state estese anche al caso dei bagni di criolite-allumina.

Si è anche ripreso lo studio delle tensioni anodiche nelle celle per alluminio, in condizioni di intervento di correnti-limite di diffusione nella scarica di costituenti ossigenati del bagno, mettendo in luce le possibili implicazioni con i fenomeni di effetto anodico.

E' prospettata una interpretazione dell'effetto anodico nelle celle per alluminio, la quale cerca di inquadrare i suoi molteplici e anche difformi aspetti sperimentali.

B. Mazza, P. Pedferri, A. Tognoni

The Anode Effect in Aluminum Cells

High speed cinematographic techniques (up to about 5 000 frames per second) hitherto used to investigate the anomalous effects in the electrolytic gas evolution from aqueous solutions and chloride melts, have now been applied also to cryolite-alumina melts.

The anode overvoltages in aluminum cells have been examined in diffusion controlled conditions for a process of oxygen-containing ions discharge, and the possible connections with the anode effect are discussed.

An interpretation of the anode effect in aluminum cells is tentatively proposed in order to arrange the manifold experimental aspects in a single framework.

B. Mazza, P. Pedferri, A. Tognoni