

Riduzione sostanziale del consumo energetico nella produzione di alluminio primario mediante nuovi materiali catodici: stato dell'arte e prospettive* - Parte II

A. Bonfiglioli*, F. Gregu*, G. Serravalle**, B. Mazza**, G. Fumagalli**, D. Festa***, R. Dal Maschio***

* Alluminio Italia S.p.A., Portoscuso (CA)

** Dip. di Chimica Fisica Applicata, Politecnico di Milano

*** Istituto di Chimica Industriale, Facoltà di Ingegneria, Università di Padova

Questo lavoro rappresenta la continuazione di quello pubblicato sul precedente fascicolo della rivista (pag. 194), in cui è stata descritta, assumendola come punto di riferimento per la modifica considerata, la tecnologia attuale di produzione elettrolitica di alluminio primario. Pertanto la numerazione di paragrafi, figure, tabelle, equazioni e riferimenti bibliografici è progressiva rispetto a quella della prima parte.

In questa seconda parte si illustrano anzitutto alcuni modelli possibili di celle a catodi in materiali refrattari speciali (MRS), si discutono i principali aspetti del processo che verranno modificati ed infine si esamina il problema dei materiali, anche con riferimento agli aspetti connessi alla loro gestione. Scopo del lavoro è di esplicitare gli interrogativi più rilevanti che pesano sulle possibilità effettive di uso dei nuovi materiali catodici e di definire le linee di ricerca che consentano di valutarle.

2. Le celle a catodi in materiali refrattari speciali (MRS)

L'introduzione di nuovi materiali catodici non modifica la base concettuale del processo Hall-Héroult, ma comporta nell'apparato elettrolitico modifiche di rilievo, che sollevano interrogativi sull'andamento del processo stesso. A questi si aggiungono i complessi problemi tecnici ed economici derivanti dalla necessità di utilizzare materiali il cui comportamento non è ben conosciuto e per i quali il mercato è estremamente ridotto. Nella valutazione delle possibilità di sviluppo delle celle a catodi in MRS, sembra perciò necessario analizzare i tre aspetti seguenti: 1. l'ingegneria; 2. le modifiche di processo; 3. i materiali. I primi due aspetti verranno trattati in questo capitolo mentre i materiali, che costituiscono una problematica a sé stante, verranno trattati nel capitolo successivo.

2.1. L'ingegneria della cella

In questo paragrafo verranno prospettate diverse soluzioni, provate o comunque considerate, per quanto concerne l'uso di MRS in celle di elettrolisi. Va detto innanzitutto che non esiste attualmente una soluzione collaudata pronta per l'impostazione industriale, ma l'ingegneria è tutta da sviluppare in funzione delle mu-

tate condizioni in cui si dovrà svolgere il processo e dello sviluppo dei materiali richiesti. Il principale obiettivo ingegneristico attuale è la progettazione e realizzazione di apparati che consentano, nel modo più efficace, la sperimentazione necessaria alla valutazione di tali condizioni ed al suddetto sviluppo dei materiali.

Le applicazioni dei MRS alla tecnologia di elettrolisi proposte fino ad oggi, sono di due tipi:

- come conduttori di corrente per stabilire un contatto diretto tra il deposito di metallo liquido e il barrame catodico;
- come materiale catodico in sostituzione del carbone.

Mentre nel primo tipo di applicazione la proprietà richiesta più rilevante è la conducibilità elettrica, nel secondo è la bagnabilità da parte dell'alluminio fuso. In ambedue i casi, sono ovviamente essenziali le proprietà chimiche, meccaniche e termiche che consentono l'uso del materiale nelle condizioni di esercizio.

Le prime proposte ancora valide per i due tipi di applicazione sono quelle del lavoro pionieristico di Ransley della British Aluminium (17).

Le diverse alternative considerate da questo autore per l'uso di MRS come conduttori, tendono a ridurre la componente principale della caduta ohmica relativa al sistema catodico (Fig. 3 nella prima parte), cioè quella esistente tra l'alluminio liquido e la barra portacorrente in ferro unita al blocco catodico in carbone. Queste proposte non verranno comunque discusse nel presente articolo, che è focalizzato sull'uso dei MRS come catodi, applicazione ritenuta potenzialmente di maggior ri-

* Lavoro eseguito nell'ambito del Progetto Finalizzato «Metallurgia» del CNR.

lievo. Infatti, l'introduzione di MRS come conduttori, anche se, in linea di principio, è più semplice rispetto all'uso degli stessi come catodi, comporta modifiche rilevanti e costose negli impianti, rispetto ai vantaggi potenzialmente ricavabili da una riduzione di V_{fb} (v. par. 1.2.1. nella prima parte). Inoltre l'effetto di tali conduttori sulla distribuzione di corrente nel metallo liquido deve ancora essere accuratamente valutato mediante modelli al calcolatore (incrementi nella componente orizzontale della corrente aumenterebbero la turbolenza del metallo fuso).

L'interesse maggiore di alcune delle proposte d'uso di MRS in una cella industriale deriva dal fatto che si renderebbe così possibile la prova dei materiali in condizioni di esercizio, non sempre riproducibili facilmente in laboratorio. Un caso particolarmente interessante è quello che riguarda l'inserimento di pezzi del materiale in studio nel catodo di una cella industriale, adeguatamente distribuiti per non perturbare le linee di corrente. In questo modo si conseguirebbero benefici di scarso rilievo, ma in compenso si potrebbe studiare per un tempo abbastanza lungo il comportamento del materiale in contatto diretto con il supporto di carbone e l'alluminio liquido ed in presenza di tutti i fenomeni esistenti in una cella industriale. Questo tipo di prove viene attualmente progettato dalla Alluminio Italia nell'ambito del Progetto Finalizzato Metallurgia del CNR.

Per quanto riguarda l'uso di MRS come catodi, il fatto che, contrariamente al carbone, essi siano bagnabili dall'alluminio liquido, potrebbe consentire una drastica riduzione dell'altezza del metallo nelle celle (ca. 30 ÷ 35 cm nelle celle tradizionali) a livello di uno strato sottile di superficie regolare fluente sopra il catodo. Si eviterebbe in tal modo la notevole agitazione dell'alluminio liquido, dovuta agli effetti elettromagnetici, e si potrebbe in definitiva, senza peggioramento del rendimento di corrente, esercire la cella a distanza interpolare fortemente ridotta, con conseguente sostanziale diminuzione di $V(d)$, di V e quindi del consumo specifico di energia.

2.1.1. Alcuni modelli di cella utili allo sviluppo di catodi in MRS

2.1.1.1. La cella Ransley (e simili)

Benché il citato lavoro di Ransley (17) si riferisca princi-

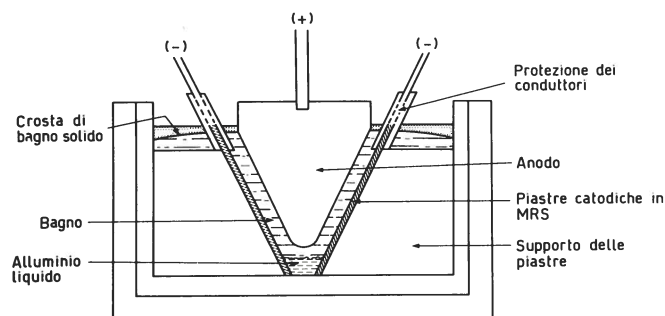


Fig. 4 - Cella Ransley per la produzione di alluminio con catodi in materiali refrattari speciali: sezione schematica (17).

Fig. 4 - Schematic transverse section of Ransley aluminium reduction cell with refractory hard metal cathodes (17).

palmente all'uso di MRS come conduttori, in esso viene illustrato anche il modello di cella riprodotto nella Fig. 4, senza offrire però dettagli di progettazione, né risultati di esercizio. Una variante di questo tipo di cella (Fig. 5) è stata brevettata da Payne della Kaiser Aluminium (18).

2.1.1.2. La cella De Varda

Si tratta di una multicella sviluppata dalla Montecatini (una delle Società da cui si è originata l'attuale Alluminio Italia) in alternativa alla cella convenzionale (19, 20). Uno schema della cella De Varda è presentato in Fig. 6. Questa cella consente, in linea di principio, di operare con amperaggi relativamente bassi, distanza interpolare ridotta e, di conseguenza, bassi consumi specifici. Tali possibili vantaggi hanno stimolato, nell'arco di quasi dieci anni, uno sviluppo molto avanzato della cella, che è stato poi interrotto a causa di problemi tecnologici che potrebbero essere superati con la disponibilità di materiali adatti. Il problema dei materiali può dividersi in tre parti:

a) materiale di rivestimento del crogiolo: poiché nella multicella il fondo del crogiolo non funge (come invece avviene nelle celle convenzionali) da adduttore di corrente, il materiale di rivestimento deve essere isolante (ed ovviamente resistente alle sollecitazioni meccaniche, termiche e chimiche proprie dell'esercizio). La capacità isolante del rivestimento è molto importante per ridurre al minimo le perdite di corrente attraverso cammini che non siano quelli interelettrodici. Le caratteristiche elettriche del carbone non si prestano allo scopo e la pratica indisponibilità (per problemi di approvvigionamento adeguato e di costi troppo elevati) di altri materiali che potrebbero sostituirlo nelle impegnative condizioni di esercizio, ha ostacolato lo sviluppo della cella;

b) materiali catodici: il carbone utilizzato nei catodi convenzionali è inadatto alla disposizione inclinata degli elettrodi nella cella De Varda, a causa della sua scarsa bagnabilità dall'alluminio liquido. Il metallo infatti forma sulla superficie di carbone un deposito di gocce, anziché laminare, e ciò comporta da una parte l'esposizione della superficie scoperta all'azione corrosiva dei sali fusi, dall'altra l'abbassamento del rendimento di corrente per l'elevata probabilità che le gocce, staccan-

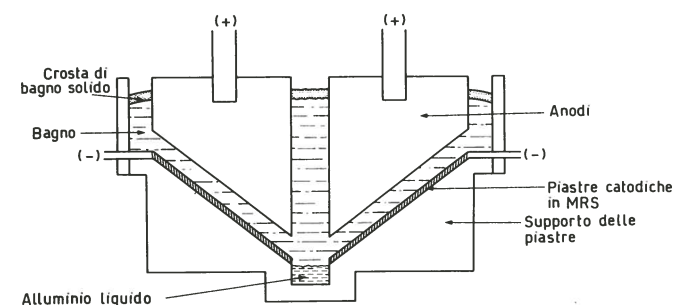


Fig. 5 - Cella Payne per la produzione di alluminio con catodi in materiali refrattari speciali: sezione schematica (18).

Fig. 5 - Schematic transverse section of Payne aluminium reduction cell with refractory hard metal cathodes (18).

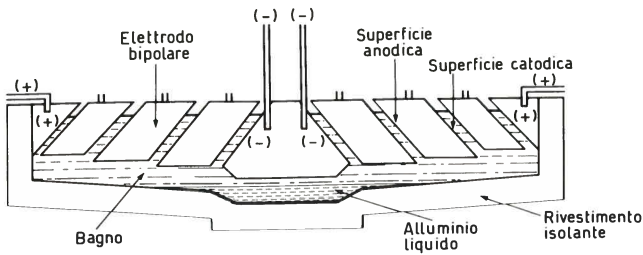


Fig. 6 - Cella De Varda per la produzione di alluminio con elettrodi bipolari: sezione schematica (19,20).

Fig. 6 - Schematic transverse section of De Varda multicell for aluminium (19,20).

dosi dalla superficie, siano trasportate nella direzione degli anodi. L'impiego di MRS (come TiB_2) risolverebbe questo problema ed infatti, anche se essi non sono stati ancora effettivamente utilizzati, sono stati presi in considerazione nello sviluppo della cella;

c) anodi: il problema risiede nelle difficoltà insite nella sostituzione degli anodi consumati e nel mantenimento della distanza interpolare ai valori desiderati. In quest'ottica, gli anodi non consumabili costituiscono l'alternativa più immediata. Attualmente, l'interesse per questo tipo di anodi si è risvegliato e non si può escludere che, a medio o lungo termine, la possibilità di una loro realizzazione si concretizzi (21, 22).

Malgrado gli inconvenienti segnalati, l'idea della multicella rimane valida ed uno sviluppo dei materiali adatti potrebbe trasformarla in uno dei più promettenti cambiamenti della tecnologia di elettrolisi.

2.1.1.3. Il progetto Kaiser

La Kaiser Aluminum ha mostrato un chiaro interesse verso i MRS fin dai primi esperimenti di Ransley, ai quali ha anche partecipato. Di recente, in seguito alla stipula di un contratto con il Ministero dell'Energia degli Stati Uniti, e dopo studi preliminari, ha impostato un articolato programma di sviluppo di celle con catodi in TiB_2 . Questo programma è di particolare rilievo non solo per la sua ampiezza ed organicità, ma anche perché una parte non trascurabile della relativa informazione viene resa pubblica dall'Ente che lo finanzia.

Da quanto è stato pubblicato fino ad ora si può dedurre che il progetto Kaiser si è basato, fino al 1980, sullo sviluppo di una cella da 15 kA, avente lo scopo di verificare principalmente l'andamento del processo con catodi in TiB_2 e le prestazioni di questo materiale (23, 24). La cella è stata costruita sfruttando il vantaggio degli elettrodi inclinati (Fig. 7), dopo che studi preliminari su celle ad elettrodi orizzontali non avevano dato risultati soddisfacenti. Essa è dotata di un assemblaggio catodico realizzato in due versioni (piastre e barre), con le quali si è ottenuta la stessa disposizione: due pareti convergenti le cui superfici esterne costituiscono le facce attive dell'elettrodo. Il problema dell'inserimento all'interno della cella è stato risolto solo temporaneamente con un supporto in SiC e un cemento di fosfato di alluminio. Il tutto ha comunque resistito per un tempo piuttosto limitato (alcune settimane). Gli anodi della cella in questione sono stati sospesi ad un sistema che

ne consentiva la rotazione in modo da permettere l'adeguamento delle superfici elettrodiche in funzione del consumo anodico. È stato utilizzato per ricoprire la cella un coprchio apposito con l'intento di limitare le perdite di calore ed evitare la formazione della crosta di bagno solido, che avrebbe presumibilmente impedito l'avvicinamento degli elettrodi. La composizione del bagno, con opportuni additivi, è stata variata in modo tale da avere una temperatura di fusione nettamente più bassa di quella normale: 850 °C invece di 950 °C.

I problemi emersi durante questa fase sperimentale, piuttosto limitata nel tempo, hanno suggerito l'idea di affrontare le difficoltà una alla volta in una cella di dimensioni inferiori, circa 100 A, per poi applicare i risultati positivi conseguiti in una cella da 40 kA, ora in via di realizzazione. Non si può dire sino a che punto gli ostacoli incontrati in questo progetto siano generalizzabili ed applicabili ad altri modelli; sembra però utile esaminarli.

Come già si è accennato, la particolare disposizione degli elettrodi introdotti nella cella da 15 kA ha indotto a lavorare in condizioni di bilancio termico particolari (non potendo essere consentita la formazione della crosta superficiale di bagno solido, le perdite di calore superficiale dovevano essere limitate solo dal sistema di copertura): la scelta di un bagno bassofondente è stata anche la necessaria conseguenza di questo fatto. I fenomeni di corrosione rilevati sono stati però di entità maggiore del previsto e sono diventati intollerabili al di sopra di temperature dell'ordine di 870 °C. Ciò ha comportato l'esigenza di sperimentare altre composizioni di bagno a temperatura di fusione ancora più bassa (fino a circa 800 °C).

Nel percorrere questa direzione si è potuto però evidenziare un chiaro limite (25,26): al diminuire della temperatura del bagno l'incremento subito dalla tensione pratica di decomposizione dell'allumina ($V_{rev} + V_s$) diventa troppo rilevante (v. par. 2.2.2.), ciò che renderebbe di gran lunga meno vantaggioso l'utilizzo dei catodi ceramici. È comprensibile perciò come uno sforzo di grande rilievo sia stato indirizzato alla risoluzione dei problemi di corrosione di vario tipo riscontrati a temperature maggiori (giunzioni elettriche, TiB_2 emergente dal bagno ed in contatto con una atmosfera ossidante, materiali di copertura della cella, di sostegno degli anodi, ecc.). Si può constatare che, allo stato attuale, le soluzioni trovate sembrano abbastanza valide per essere in-

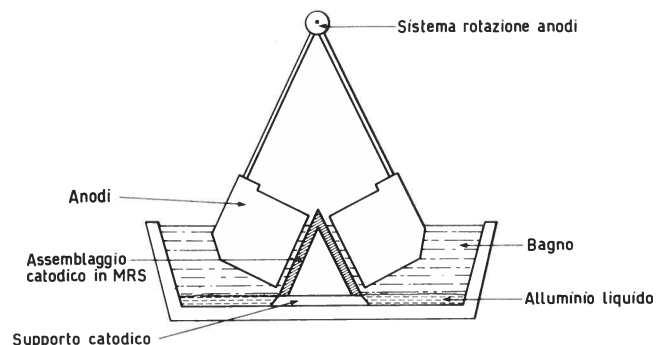


Fig. 7 - Cella Kaiser per la produzione di alluminio con catodi in materiali refrattari speciali: sezione schematica (23,24).

Fig. 7 - Schematic transverse section of Kaiser aluminium reduction cell with refractory hard metal cathodes (23,24).

trodotte nella cella da 40 kA in via di realizzazione, la quale rappresenterà la decisiva conferma sperimentale all'impostazione adottata.

2.2. Le modifiche di processo

I modelli di cella presentati nel paragrafo precedente costituiscono solo alcune delle possibili alternative sperimentali per l'uso di catodi in MRS. Attualmente lo sviluppo di questo tipo di cella non sembra ancora far prevedere le caratteristiche di un eventuale disegno industriale. Sembra chiaro comunque che il funzionamento di celle con una geometria elettrodica nuova, ridotta distanza interpolare, strato sottile di metallo depositato e scarsa agitazione dei fusi, determinerà una situazione sostanzialmente diversa da quella che si ha nelle celle tradizionali (v. prima parte).

Le mutate condizioni del processo potranno dar luogo a: 1. effetti sul rendimento di corrente; 2. effetti sulla tensione di decomposizione dell'allumina; 3. effetti sulla dissoluzione dell'allumina; 4. effetti derivanti dalla nuova geometria degli elettrodi; 5. effetti dovuti alle variate condizioni di produzione e smaltimento di calore.

Di seguito saranno svolte alcune considerazioni sui punti elencati, esplicitando i principali problemi in vista di un loro approfondimento.

2.2.1. Effetti sul rendimento di corrente

Nel par. 1.2.2. e relativi sottoparagrafi (prima parte) si è analizzato il complesso di fenomeni che producono delle perdite nel rendimento di corrente e si è anche detto della difficoltà dei possibili interventi per contrastarle. Paradossalmente, in una cella industriale, le cose sembrano, almeno in una prima approssimazione, abbastanza chiare. Infatti, il fenomeno dell'agitazione elettromagnetica del metallo liquido, che può provocare corti circuiti anodo-catodo e favorisce senz'altro la riossidazione all'anodo delle nebbie metalliche, basta a spiegare, ad es., perché la distanza interpolare debba essere tenuta elevata. L'importanza di altri effetti che possono portare a perdite di rendimento di corrente viene così relativizzata e la maggior parte degli interventi mirano principalmente a ridurre l'agitazione dei fusi.

In una cella a catodi in MRS l'agitazione dei fusi dovrebbe essere minore e ciò consentirebbe di operare a ridotta distanza interpolare. Tuttavia, anche in condizioni (come quelle dell'elettrolisi convenzionale in scala di laboratorio) caratterizzabili dall'assenza di agitazione dovuta agli effetti elettromagnetici, non si può scendere con la distanza interpolare al di sotto di ca. 3 cm se si vuole che il rendimento di corrente si mantenga a un valore accettabile (85 ÷ 90%). Questo sarebbe quindi, indicativamente, il limite inferiore pratico che s'impone alla distanza interpolare in una cella con catodi in MRS e strato di alluminio sottile, ma operante per il resto in condizioni convenzionali. È ovvio che un tale limite solleva dei dubbi sull'opportunità economica dei nuovi catodi.

TABELLA III - Proprietà delle crioliti di litio, potassio e sodio di interesse per l'elettrolisi dell'alluminio.

Proprietà	Li ₃ AlF ₆	K ₃ AlF ₆	Na ₃ AlF ₆
Temperatura di fusione (°C)	785 ± 5	990 ± 10	1010 ± 5
Densità a 1000 °C (g/cm ³)	1,98	1,83	2,1
Conducibilità elettrica a 1000 °C (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	4,12	2,27	2,87
Solubilità di Al ₂ O ₃ * (moli %)	1,5 (775)	24,4 (837)	18,6 ÷ 21,1 (960)

* Alla temperatura eutettica, indicata in parentesi in °C.

Un intervento che consentirebbe un ulteriore ravvicinamento tra anodo e catodo è stato individuato (v. anche il progetto Kaiser) nella direzione della modificazione della composizione del bagno, abbassandone la temperatura di esercizio. Considerato che, nell'intorno delle composizioni usuali, le variazioni possibili e quindi gli eventuali miglioramenti sarebbero in realtà abbastanza limitati, cambiamenti più radicali nella composizione del bagno sono già stati presi in esame per le celle convenzionali e dovrebbero essere approfonditi in relazione alle celle a catodi in MRS. A questo scopo, sembra utile riportare nella Tabella III qualcuna delle proprietà delle crioliti dei metalli alcalini Li, K, Na (27). Come si può osservare, la criolite di sodio ha la temperatura di fusione più elevata, la densità maggiore e una conducibilità elettrica intermedia, mentre la criolite di potassio permette la maggiore dissoluzione di allumina. Probabilmente una miscela tra le crioliti di potassio e litio ottimizzerebbe i parametri in gioco, permettendo nel contempo di raggiungere temperature di marcia decisamente più basse. Il costo di queste sostanze è però attualmente troppo elevato. Sarebbe comunque interessante stabilire quanto potrebbe aumentare il rendimento di corrente in corrispondenza delle basse temperature ottenibili, anche se bisogna tener conto dell'influenza sfavorevole sulla tensione di decomposizione dell'allumina da parte dell'abbassamento di temperatura (v. par. 2.2.2.).

Tornando alla cella con catodi in MRS e strato di alluminio sottile, ma operante per il resto in condizioni convenzionali, è ancora da rilevare che un meno accentuato stato di moto del bagno potrebbe comportare più rilevanti effetti di polarizzazione di concentrazione e quindi una ripartizione dei processi catodici più favorevole alla separazione del sodio (in definitiva l'attenuazione dell'agitazione del bagno verrebbe ad avere effetti contrastanti sul rendimento di corrente e cioè: un effetto favorevole per quanto concerne la causa di perdita di tipo chimico, legata alla formazione di nebbie e alla loro riossidazione nella zona anodica; ed invece un effetto sfavorevole per quanto concerne la causa di tipo elettrochimico, legata alla scarica concorrente di ioni sodio). Ad una ripartizione dei processi catodici più favorevole alla separazione di sodio potrebbe anche concorrere la presenza di una depolarizzazione di quest'ultima per partecipazione alla reazione dei materiali costituenti il catodo. Da questo punto di vista sarà utile valutare l'azione del sodio, a breve e lungo termine, sul ceramico.

2.2.2. Effetti sulla tensione di decomposizione dell'allumina

Si è sottolineata già la necessità di mantenere in una cella a ridotta distanza interpolare il rendimento di corrente intorno ai valori che si riscontrano comunemente nelle celle ordinarie. Si è rilevata parallelamente la necessità di operare con bagni aventi una temperatura di fusione più bassa, sia perché in questo modo si rallenterebbero i processi secondari che sono la causa dell'abbassamento del rendimento di corrente, sia perché si faciliterebbe il raggiungimento di una condizione di bilancio termico adeguata alla nuova geometria della cella. In termini pratici è necessario, però, non trascurare la relazione che lega la tensione di decomposizione dell'allumina alla temperatura, relazione che non dovrebbe essere tale da relativizzare i risultati positivi conseguibili nei confronti del consumo specifico di energia.

La tensione reversibile di decomposizione dell'allumina con anodi consumabili di carbone cresce al decrescere della temperatura in ragione di ca. $0,6 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ (^{7,25}), per cui ad un abbassamento di 100°C dovrebbe corrispondere un incremento di 60 mV . Tuttavia l'incremento osservato della tensione pratica di decomposizione $V_{\text{rev}} + V_s$, nella sperimentazione condotta dalla Kaiser su celle con catodi in MRS (v. par. 2.1.1.3.) e comunque anche su celle di laboratorio convenzionali (salvo ovviamente che per il bagno), è risultato notevolmente superiore al valore prevedibile: ciò viene attribuito ad una sovratensione elettrodica (catodica e/o anodica) la cui natura non è ancora ben identificata. Come si può vedere dai diagrammi tensione-corrente di Fig. 8, che alla sopra citata sperimentazione si riferiscono (²⁵), per un bagno contenente una miscela equimolare $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ con temperatura di fusione di 775°C , la differenza tra le tensioni di decomposizione a 800 e 980°C , ottenute per estrapolazione dei tratti rettilinei fino ad intercettare l'asse delle ordinate, risulta di ca. 400 mV (si passa infatti da ca. $1,7 \text{ V}$ a 980°C a ca. $2,1 \text{ V}$ a 800°C , il coefficiente di temperatura risultando di ca. $-2,5 \text{ mV}/^\circ\text{C}$). L'effetto sembra dipendere anche dalla composizione del bagno (²⁶): ad esempio è meno rilevante ($50 \div 100 \text{ mV}$ di meno) in corrispondenza all'uso di sali di potassio (bagni KF-AlF_3); l'entità del decremento non è ritenuta però sufficiente a giustificare il costoso impiego di questi ultimi. Si richiede, a questo punto, un'accurata sperimentazione che permetta di conoscere la causa della sovratensione rilevata, per studiarne concrete possibilità di rimedio.

2.2.3. Effetti sulla dissoluzione dell'allumina

L'allumina richiede per la sua dissoluzione in criolite a 950°C una quantità di calore pari a 700 kcal/kg (il dato si riferisce ad allumina Bayer), considerando di incrementare la sua concentrazione nel bagno da $1,5$ a 7% in peso. Tale quantità di calore equivale a quella emessa dalla solidificazione di $5,5 \text{ kg}$ di criolite (⁴). Il processo di dissoluzione comporta reazione con il solvente e formazione di ioni complessi, ad esempio:

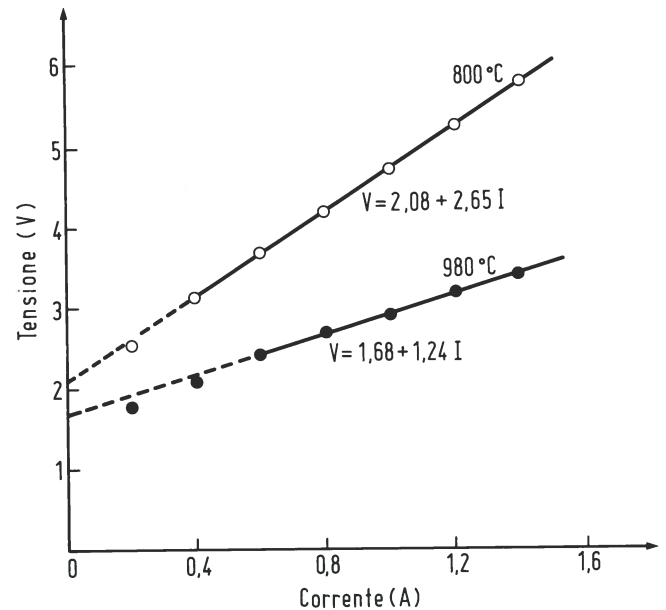
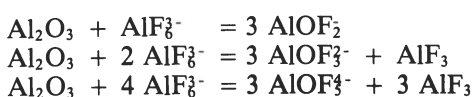


Fig. 8 - Diagrammi tensione-corrente in una cella di laboratorio per l'elettrolisi dell'alluminio con bagno di $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ in miscela equimolare a 800 e 980°C (²⁵).

Fig. 8 - Voltage-current plots for a miniature aluminium reduction cell with equimolar $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ bath at 800 and 980°C (²⁵).

Quanto più elevata è la quantità di calore disponibile nel bagno e quanto più lungo è il cammino che le particelle di ossido percorrono nel fuso, tanto più è probabile che le reazioni suscritte avvengano. Da questo punto di vista è chiaro che gli effetti anodici e i moti di agitazione dei fusi costituiscono fenomeni abbastanza importanti: i primi contribuiscono a produrre calore in eccesso che può essere sfruttato dalla reazione, i secondi aumentano il tempo di caduta delle particelle di ossido favorendone la dissoluzione ed evitando la sovrassaturazione del bagno, col risultato di una distribuzione più omogenea di allumina sotto gli anodi.

Nel caso della cella a ridotta distanza interpolare e con bagno in condizioni di moto meno accentuato è ovvio che la dissoluzione dell'allumina assume l'aspetto di un problema di difficile risoluzione. Ciò è confermato da calcoli che dimostrano (²⁸) che il solo trasporto per diffusione, generato da un gradiente di concentrazione, non può assicurare una buona ripartizione dell'allumina nel bagno: il percorso compiuto istantaneamente sarebbe infatti dell'ordine del μm ed il tempo per percorrere distanze di qualche mm sarebbe inaccettabilmente lungo. Per far fronte a questa situazione si può pensare a due alternative: cambiare il solvente, oppure modificare le caratteristiche dell'allumina. Attualmente, nessuna di queste due possibilità sembra essere in grado di dare un contributo decisivo. Gli interventi sulla composizione del bagno si esauriscono nell'esame delle crioliti dei metalli alcalini, di cui si sono elencate le caratteristiche principali nella Tabella III. Fra di esse, la criolite di potassio consentirebbe, oltre che di operare ad una temperatura di marcia più bassa di circa 20°C e con un valore di densità del bagno più appropriato, di avere una maggiore dissoluzione dell'allumina: rimarrebbe da verificare l'incidenza della minore conducibilità sulla tensione totale. L'altra possibilità, di modificare le caratteristiche dell'ossido, nasce dall'osservazione che

la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ si scioglie più velocemente dell' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, e che il diametro delle particelle è inversamente proporzionale al loro tempo di caduta (29). In ultima analisi, sfruttando le scarse alternative descritte circa la ottimizzazione della composizione del bagno e delle caratteristiche dell'allumina, si dovrà stabilire la possibilità di esercire una cella modificata con catodi ceramici, evitando l'accumulo di pastoni di ossido indisciolti. Non è escluso, a questo punto, che si debba ricorrere, per favorire la dissoluzione dell'allumina, ad opportuni sistemi meccanici.

2.2.4. Effetti derivanti dalla nuova geometria degli elettrodi

Un altro fattore da investigare a fondo in funzione dello sviluppo delle nuove celle a catodi in MRS è la configurazione geometrica (forma e giacitura) della superficie dell'anodo. Tale configurazione condiziona infatti la morfologia dello sviluppo anodico di gas, cioè le modalità di accrescimento, permanenza, coalescenza, distacco, allontanamento delle bolle, e quindi in definitiva la configurazione delle masse gassose che ristagnano nella regione anodica. Appare quindi interessante anzitutto valutare le perdite di rendimento di corrente legate alla riossidazione delle nebbie da parte della CO_2 anodica operando con configurazioni geometriche dell'anodo che consentano (rispetto a quella tradizionale in cui il piano anodico è orizzontale rivolto in basso) una più agevole e continua evacuazione dei gas prodotti durante l'elettrolisi, ad es. anodi inclinati come nei modelli di cella già citati (v. par. 2.1.1.). Anche per questa via si potrebbe a priori perseguire l'obiettivo di un ulteriore ravvicinamento tra anodo e catodo.

La configurazione geometrica dell'anodo influenza inoltre il bilancio di tensioni della cella. Esperienze di laboratorio (30) hanno consentito di isolare (e quantificare) nella sovratensione anodica un contributo di caduta ohmica «supplementare» imputabile alla riduzione del volume utile del bagno, in prossimità dell'anodo, da parte del gas svolto. Agli anodi che (come quelli verticali, inclinati, orizzontali rivolti in alto) permettono una agevole e continua evacuazione dei gas prodotti durante l'elettrolisi (con ciò anche la configurazione dei gas nella regione anodica di bagno diviene stazionaria), corrispondono sovratensioni anodiche che rapidamente si portano ad un valore tendenzialmente costante nel tempo e minori contributi di caduta ohmica supplementare. Invece, per quei tipi di anodi (orizzontali rivolti in basso) la cui forma favorisce il ristagno dei gas che poi si liberano a bolle con discontinuità, la sovratensione anodica oscilla ritmicamente (con frequenza e ampiezza crescenti con la densità di corrente, almeno in un primo intervallo di essa) in relazione al prodursi delle bolle di gas che crescono e si staccano; inoltre i contributi di caduta ohmica supplementare sono maggiori e variabili in un ampio intervallo in relazione alla variabilità della configurazione dei gas in questo caso. Nel quadro fenomenologico descritto si colloca pure il risultato (sempre di laboratorio) secondo cui le sovratensioni anodiche diminuiscono (a parità degli altri fattori) per effetto di vibrazioni meccaniche impresse agli anodi. Tale diminuzione si presenta per tutti i tipi di anodi e tuttavia è

maggiore per gli anodi orizzontali rivolti in basso, che ostacolano lo smaltimento dei gas; per questi anodi l'effetto della vibrazione si traduce anche in una eliminazione delle oscillazioni caratteristiche.

Anche le condizioni di intervento dell'effetto anodico sono influenzate dalla configurazione geometrica dell'anodo: i risultati di esperienze di laboratorio (30) mostrano infatti che l'effetto anodico insorge a densità di corrente crescenti passando dagli anodi emisferici concavi e piani orizzontali rivolti in basso agli anodi piani verticali ed emisferici convessi; e così pure la scomparsa dell'effetto anodico è più facile per quegli anodi che permettono una più agevole evacuazione del gas svolto. Analogamente, le vibrazioni meccaniche impresse agli anodi, mentre da un lato ritardano la scomparsa dell'effetto anodico (e in misura maggiore per gli anodi piani orizzontali rivolti in basso ed emisferici concavi che non per quelli piani verticali ed emisferici convessi), al tempo stesso ne facilitano la scomparsa. Gli effetti descritti hanno potuto essere studiati in laboratorio, oltre che con gli usuali metodi di misura elettrochimici, anche mediante tecniche cinematografiche ultraveloci (31,32,33).

Si può concludere che, rispetto a quella convenzionale, la disposizione quasi verticale degli elettrodi in MRS nei modelli di celle prese in considerazione nel par. 2.1.1. dimostra una maggiore razionalità e sembra adeguarsi meglio alle esigenze del processo. Rimangono a questo punto da valutare anche quantitativamente gli effetti descritti, a scala semindustriale e industriale.

2.2.5. Effetti dovuti alle variate condizioni di produzione e smaltimento di calore: bilancio termico*

È chiaro che in una cella in cui venga ridotta la distanza interpolare, eliminato il deposito di alluminio liquido e annullata la sua agitazione di origine elettromagnetica, varia profondamente il bilancio termico rispetto al caso di una cella convenzionale. È quindi necessario rivedere completamente la progettazione, stabilendo le condizioni fisiche in cui si dispone del calore necessario per poter esercire la cella stessa.

La progettazione di ogni nuova cella di elettrolisi prende spunto dai modelli anteriormente sviluppati ed eserciti. Esiste, di conseguenza, un complesso di parametri abbastanza noti che intervengono nel calcolo e le necessarie estrapolazioni di valori e situazioni possono essere fatte senza grosse difficoltà. Per le celle a catodi in MRS non esiste un modello collaudato dal quale prendere spunto, e numerosi parametri sono difficili da ipotizzare. In realtà la progettazione in questo caso deve essere il risultato di una ricerca sistematica che includa la sperimentazione dei singoli aspetti (geometria, coibentazione, contatti, caratteristiche del bagno, ecc.) e lo sviluppo di appositi modelli di calcolo che consentano di simulare le diverse situazioni.

Al solo scopo di illustrare, su base concreta, i principali elementi di valutazione, nel seguito si tenta di stabilire le condizioni di esercibilità di una cella industriale at-

* Gli autori ringraziano il Dr. G. Degan dell'Alluminio Italia S.p.A., Portoscuso (CA), per il suo contributo alla elaborazione di questo paragrafo.

tualmente in uso quando venga ridotta la distanza interpolare ed eliminato il deposito di metallo. I parametri utilizzati saranno quelli tipici di una cella industriale. Va chiaramente inteso, tuttavia, che la loro validità, come quella dell'intero calcolo, è limitata al solo scopo illustrativo.

Una cella è esercibile quando la differenza tra energia fornita ed energia che inevitabilmente si disperde è tale da mantenere fuso l'elettrolita all'interno della cella stessa e da permettere lo svolgimento del processo e le operazioni necessarie per la sua conduzione. Un elemento fondamentale per stabilire le condizioni di esercibilità di una cella è l'anello criolitico, cioè lo spessore di bagno solidificato in contatto con le pareti del crogiolo (v. par. 1.1.2.). Le dimensioni di questo anello sono funzione della temperatura e della composizione del bagno (quest'ultima fissa la temperatura di prima solidificazione secondo il rispettivo diagramma di equilibrio), della geometria della vasca, delle condizioni di coibentazione, e dei moti dei fusi entro la cella che determinano il valore del coefficiente di trasporto del calore. Il calcolo che segue consiste nel valutare le dimensioni dell'anello criolitico sotto certe condizioni di bilancio termico, per poi confrontarle con i valori che si ritengono accettabili nella pratica di esercizio industriale attuale.

La Fig. 9 schematizza la sezione trasversale della cella, dove sono raffigurate le variazioni di spessore dell'anello criolitico. La quantità fisicamente rilevante allo scopo del calcolo è la superficie interna S , la cui area si può assumere schematicamente come il prodotto del perimetro della base dell'anello, P (in condizioni corrette di esercizio tale perimetro dovrebbe essere approssimativamente coincidente con quello della proiezione del piano anodico sul catodo, cioè della superficie di elettrolisi) per la lunghezza media l della curva che va dal catodo agli anodi. Se nella cella si sviluppa un eccesso di calore, lo spessore dell'anello si riduce e quindi l diventa più grande. Al contrario, se la cella si raffredda lo spessore dell'anello aumenta ed l diminuisce: la cella tende a «chiudersi» diventando quindi inesercibile. Il calcolo che segue si propone di trovare valori di l per diverse situazioni e, per confronto con le condizioni conosciute di esercizio, stabilire l'esercibilità della cella. Sia Q_D la quantità di calore dispersa nell'ambiente per unità di tempo (questa quantità supera di solito il 50% della potenza totale VI data alla cella). Q_D comprende le seguenti quote:

- Q_1 = calore disperso attraverso il fondo della cella;
- Q_2 = calore disperso attraverso la sommità della cella;
- Q_3 = calore disperso attraverso le superfici laterali della cella e proveniente dal deposito metallico;
- Q_4 = calore disperso attraverso le superfici laterali della cella e proveniente dal bagno elettrolitico.

All'equilibrio termico è rispettata la seguente equazione:

$$Q_3 + Q_4 = hS\Delta T = (R_a + R_c + R_d d) \frac{I^2}{S_e} - V_r I - S_c(\phi_1 + \phi_2) \quad (2.1)$$

dove:

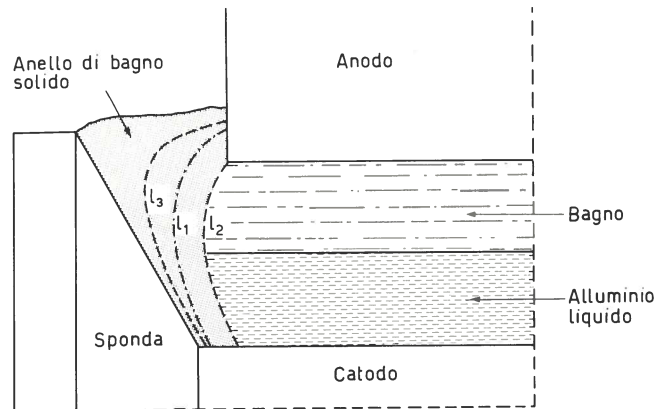


Fig. 9 - Cella industriale di elettrolisi per la produzione di alluminio (sezione schematica) con l'indicazione dell'altezza l della superficie laterale dell'anello di bagno solido in diverse condizioni di bilancio termico. In particolare l_1 corrisponde a condizioni ottimali; l_2 a condizioni di cella fredda, che tende a chiudersi; l_3 a condizioni di cella calda, che tende ad aprirsi.

Fig. 9 - Schematic transverse section of an aluminium reduction cell showing the height l of the crust inner surface in different heat balance conditions.

- h = coefficiente di trasporto di calore, che in questo calcolo avrà valore di $0,370 \text{ kW/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$ (16);
- S = superficie laterale dell'anello criolitico, approssimativamente uguale a PI ;
- ΔT = differenza tra la temperatura del bagno in esercizio e la temperatura di prima solidificazione, assunta pari a $20 \text{ }^\circ\text{C}$;
- R_a = resistenza specifica anodica = $0,64 \times 10^{-4} \text{ Vm}^2/\text{A}$;
- R_c = resistenza specifica catodica = $0,84 \times 10^{-4} \text{ Vm}^2/\text{A}$;
- R_d = resistenza specifica del bagno = $0,52 \times 10^{-2} \text{ Vm}/\text{A}$;
- d = distanza interpolare, variabile fra 4,5 e 2 cm;
- I = intensità di corrente = 150 kA;
- S_e = superficie di elettrolisi (valore medio tra superficie catodica ed anodica);
- V_r = tensione utilizzata per riscaldare i materiali in ingresso a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ = 0,288 V;
- $\phi_1 = \frac{Q_1}{S_e}$ = flusso di calore per unità di superficie del fondo della cella;
- $\phi_2 = \frac{Q_2}{S_e}$ = flusso di calore per unità di superficie della sommità della cella;

e quindi:

il termine $(R_a + R_c + R_d d) \frac{I^2}{S_e}$ rappresenta il calore

prodotto (per unità di tempo) per effetto Joule nella cella al variare di I , d , S_e ;

il termine $V_r I$ è il calore necessario (per unità di tempo) per portare a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ i materiali in ingresso;

il termine $S_c(\phi_1 + \phi_2)$ rappresenta il calore disperso (per unità di tempo) attraverso il fondo e la sommità della cella.

L'equazione (2.1.) verrà ora applicata a due situazioni diverse per una cella da 150 kA.

a) Cella in condizioni di esercizio abituali:

distanza interpolare	4,5	cm
tensione totale	4,35	V
rendimento di corrente	0,90	
consumo specifico di energia	14,4	kWh/kg Al
densità di corrente (I/S_e)	0,65	A/cm ²

$$S_e = 23 \text{ m}^2$$

$$\phi_1 = 3,5 \text{ kW/m}^2$$

$$\phi_2 = 8,0 \text{ kW/m}^2$$

$$P = 21 \text{ m}$$

Il valore della superficie dell'anello criolitico ricavato dalla (2.1.) fornisce, per il perimetro indicato, $l = 45$ cm, valore abbastanza comune nell'esercizio industriale.

b) Cella a ridotta distanza interpolare e senza metallo liquido.

$$b) 1) d = 2 \text{ cm}$$

$$V = 3,34 \text{ V}$$

con gli altri parametri invariati. La (2.1.) porta ad un valore negativo di $Q_3 + Q_4$. La cella quindi per essere esercitata dovrebbe ricevere calore dall'esterno (quello sviluppato per effetto Joule non è sufficiente per mantenerla in esercizio).

b) 2) Effettuando una riduzione del flusso laterale del 20% (ipotesi abbastanza corretta se si pensa che non esiste nella cella modificata deposito di alluminio e che, quindi, è ostacolato lo smaltimento di calore), diminuendo con una coibentazione migliore i flussi dalla sommità e dal fondo della cella del 40%, ed ipotizzando una distanza interpolare di 2 cm, a parità di corrente si ottiene per l'altezza dell'anello solido $l = 23$ cm: in queste condizioni un valore ottimale dovrebbe appunto essere intorno a $20 \div 25$ cm (altezza del bagno nella tecnologia tradizionale d'elettrolisi). Per un rendimento di corrente pari a 0,90 e per la tensione totale di 3,34 V ricavata sulla base delle cadute ohmiche considerate nel calcolo, il consumo specifico di energia risulta di 11 kWh/kg Al.

È evidente che, migliorando ulteriormente la coibentazione, il valore del consumo specifico di energia calcolato può ancora abbassarsi; ciò che bisogna valutare è il limite oltre il quale le ipotesi di questo tipo non sono più valide. È chiaro che, come si è detto all'inizio del paragrafo, un calcolo meno approssimato richiede l'elaborazione al calcolatore di un modello matematico valido, adeguato alla configurazione modificata della cella.

La situazione oggetto del calcolo non è affatto trasferibile ad una cella a catodi in MRS. Si può dedurre tuttavia che, riducendo la distanza interpolare alla metà dei valori realizzati attualmente, è possibile disporre del calore necessario alla esercitabilità della cella a condizione di migliorarne la coibentazione, oppure di incrementare la densità di corrente. Quest'ultimo incremento dovrebbe essere però abbastanza piccolo per non aumentare nel contempo il consumo specifico di energia. La situa-

zione per una cella a catodi in MRS rimane, comunque, tutta da valutare.

3. I materiali

3.1. Problemi connessi alla gestione

I materiali impongono limiti tecnologici senza il cui superamento anche gli sviluppi più promettenti rimangono praticamente inattuabili. La tecnologia di produzione di alluminio non può sottrarsi a tali limiti e non è difficile immaginare che essa sarebbe diversa se l'inventario dei materiali a disposizione fosse stato a sua volta diverso. Si può affermare con certezza che l'efficienza complessiva del processo elettrolitico sarebbe ben più elevata se per gli elettrodi ed il crogiolo della cella esistesse un materiale che soddisfacesse meglio del carbone alle seguenti condizioni:

- stabilità termomeccanica sino a circa 1000 °C;
- stabilità chimica e fisica ad alta temperatura rispetto ai fusi (alluminio e bagno criolitico) ed ai gas di reazione;
- buona conducibilità elettrica e bassa conducibilità termica (anche se generalmente queste proprietà variano in senso opposto);
- buona bagnabilità da parte dell'alluminio fuso;
- possibilità di ottenimento nei formati richiesti a costi accettabili dall'economia industriale del settore.

Un materiale capace di rispondere a tutti questi requisiti, in pratica, non esiste. Solo il carbone, con modifiche più o meno rilevanti nella composizione e nel trattamento delle miscele utilizzate, sembra aver fornito, per quasi un secolo, un compromesso accettabile.

Benché le condizioni sopra elencate rispecchino le necessità specifiche dell'industria dell'alluminio, si può dire che esse abbiano un carattere ben più generale. Infatti, l'esistenza di materiali stabili alle alte temperature ed economicamente accessibili, renderebbe possibili numerosi sviluppi tecnologici del più alto interesse e consentirebbe miglioramenti notevoli di tecnologie esistenti. Il fatto che i materiali potenzialmente adatti siano rari, costosi, e comunque scarsamente utilizzati, è una chiara prova che il loro ottenimento nelle forme appropriate, ed anche il loro uso effettivo presentano delle difficoltà rilevanti che ancora oggi non sono state superate. Sotto un profilo puramente tecnico tali difficoltà potrebbero essere superate, ma dal punto di vista economico le alternative potenzialmente valide sarebbero, nel migliore dei casi, accettabili solo da settori molto particolari (ad es. spaziale, difesa), che non possono in nessun modo essere ritenuti rappresentativi dell'insieme dei settori di qualsiasi sistema economico. Lo sviluppo di materiali idonei dipende sostanzialmente dalla possibilità di ampliare un mercato, che permetta l'abbassamento dei costi sia a livello di produzione che a livello di uso (tecnologie di ricoprimento, lavorazioni varie). L'industria dell'alluminio potrebbe contribuire con una domanda potenziale di grande rilievo, sia sotto il profilo delle quantità che sotto quello della qualità e delle modalità di impiego. Tutto ciò consente di prevedere realisticamente importanti ricadute in molti altri settori.

3.1.1. Il problema particolare per la produzione di alluminio

Nel capitolo 2 si sono sollevati numerosi interrogativi sulle possibili alterazioni del processo Hall-Héroult in celle a catodi in MRS. Tuttavia, i materiali costituiscono la barriera più importante allo sviluppo di tali celle, senza il superamento della quale anche gli esperimenti in scala ridotta che consentano in qualche modo di dare risposta a quegli interrogativi, sono seriamente ostacolati. Il problema si può considerare secondo tre aspetti: 1. la definizione dei materiali più idonei; 2. la disponibilità; 3. l'uso effettivo.

3.1.1.1. La definizione dei materiali più idonei

Più di trent'anni fa si è riconosciuto che il carburo di titanio costituiva un materiale adatto a fare crogioli di laboratorio per la sua inerzia chimica e per l'alto punto di fusione. In esperimenti con alluminio fuso si è osservato che, contrariamente alla grafite, il TiC era ben bagnato dal metallo liquido. Questo fatto, unito alla buona conducibilità elettrica del TiC, ha fatto pensare alla possibilità di sostituirlo vantaggiosamente ai materiali carboniosi dei catodi nelle celle di elettrolisi per alluminio. Prendendo spunto da queste osservazioni, Ransley ha iniziato lo studio riportato nella sua classica memoria del 1962 (17), in cui analizza le alternative offerte dalla famiglia dei materiali da lui stesso denominati RHM (Refractory Hard Metals), soffermandosi particolarmente sul TiC, sul TiB₂ e su miscele dei due. Nella stessa memoria viene fatto un cenno anche al carburo ed al boruro di zirconio. Come risultato dell'analisi si propone l'uso del TiB₂ come conduttore di corrente e come catodo (v. par. 2.1.). Dalla pubblicazione della memoria di Ransley fino ad oggi sono stati condotti numerosi studi su questi materiali e depositati altrettanti brevetti (34). Una recensione dell'informazione bibliografica e brevettuale viene presentata nel secondo paragrafo di questo stesso capitolo. Nel seguito si riepilogano le principali conclusioni.

a) Dal lavoro di Ransley ad oggi il TiB₂ continua ad essere ritenuto il materiale più favorevole per sostituire il carbone dei catodi; l'uso di altri materiali non è tuttavia da escludersi: in particolare, oltre al TiB₂, anche il TiC, ZrC e ZrB₂ o miscele di questi materiali hanno proprietà adatte. Le proprietà di interesse, tra l'altro, variano sensibilmente in funzione della porosità e degli additivi, e sono quindi numerose le variabili in gioco. Il fattore costo, che è senz'altro determinante, può variare in funzione di altre applicazioni che contribuiscano ad ampliare il mercato.

b) Sotto il solo profilo delle loro proprietà, si può affermare che tutti i MRS hanno vantaggi e svantaggi più o meno equivalenti. Ad es. il TiB₂ ed il ZrB₂ sono quelli che presentano la resistività elettrica più bassa; il TiC è il più bagnabile alla temperatura di esercizio; dal punto di vista dell'inerzia chimica (tra l'altro mai osservata per periodi abbastanza lunghi per una valutazione industriale), il TiB₂ e il ZrB₂ sembrano resistere bene alla criolite fusa, ma presentano una certa reattività nei confronti dell'alluminio liquido, mentre il TiC presenta

maggior tendenza all'infiltrazione intercristallina da alluminio liquido; miscele opportune di MRS mostrano una miglior resistenza allo shock termico, ma la resistività elettrica risulta peggiorata, ecc.

c) La maggior parte dei risultati brevettati o comunque pubblicati contribuisce ad una migliore caratterizzazione delle proprietà dei materiali in funzione di variabili chimico-fisiche e strutturali (ad es. modalità di ottenimento, promotori di sinterizzazione, additivi, porosità), nell'ottica di facilitare la sinterizzazione. Non sembra che tali studi abbiano per ora contribuito a ridurre sostanzialmente i costi di questi materiali, nè a sviluppare un mercato significativo. Forse l'aspetto più innovativo contenuto nei lavori recensiti è dato dai compositi costituiti da un materiale di supporto (carbone o metallo) e da un ricoprimento superficiale in MRS. Questi compositi aprono una nuova strada per l'impiego di tali materiali, ma sembra per il momento che la loro impostazione industriale sia ancora più lontana rispetto a quella dei formati massicci.

3.1.1.2. La disponibilità

I materiali potenzialmente utili per fungere efficacemente da catodi non costituiscono prodotti ad ampio mercato. Si trovano con relativa facilità in forma di polvere o, nel migliore dei casi, come formati di dimensioni abbastanza ridotte e comunque sempre a costi molto elevati. Per questi ultimi esistono solo pochissimi fornitori, praticamente tutti negli USA. La possibilità di scelta del prodotto è quindi estremamente limitata. Su questo, tra l'altro, non si fornisce all'utente un'informazione completa riguardante l'uso di additivi e le modalità di ottenimento, che come si è detto influiscono sulle proprietà dei materiali.

È ben chiaro che l'applicazione potenziale dei materiali in questione su larga scala in una industria di base come quella dell'alluminio, sarà praticamente impossibile senza un approvvigionamento affidabile, sia per la qualità che per la quantità ed i costi; reciprocamente, la possibilità di una produzione adeguata degli stessi materiali dipende dallo sviluppo della domanda.

Diverse organizzazioni industriali hanno prospettato questo mercato di notevole potenzialità, nell'ambito più ampio dei materiali ceramici per alte temperature. Tuttavia, l'industria dell'alluminio non è ancora in grado di precisare la sua domanda potenziale (ad esempio, l'uso dei formati massicci o invece l'adozione di ricoprimenti di sottile spessore su substrati adeguati potrebbe condurre a due tipi di domanda qualitativamente e quantitativamente diversi).

Fino ad oggi, gli esperimenti condotti nelle industrie di alluminio si sono basati su materiali prodotti nei propri laboratori (v. ad esempio (17)). Per prove in scala pilota è necessario stabilire accordi particolari con possibili fornitori (v. ad esempio (26, 36, 37)). Ciò è ancora oggi più facile negli USA che in Europa, dove i produttori potenziali sono più scarsi. Sembra indispensabile comunque lo sviluppo simultaneo ed effettivamente coordinato dei materiali e delle celle di elettrolisi nelle quali si vuole utilizzarli.

3.1.1.3. L'uso effettivo

La sostituzione di un materiale con un altro presenta difficoltà (che necessariamente si traducono nei costi) associate alla mancanza di conoscenze sul complesso delle prestazioni del nuovo materiale nonché sulle operazioni necessarie al suo impiego. Nella fattispecie, il carbone è stato utilizzato nelle celle di elettrolisi per quasi un secolo, si conoscono bene i suoi vantaggi e anche le sue limitazioni (ad esempio si ha una valutazione abbastanza buona del suo ruolo nella vita utile di una cella industriale); si sa come lavorarlo, come saldare i contatti, come unire un pezzo con un altro, ecc. Un nuovo materiale, anche se fosse disponibile sul mercato ed anche se si adattasse bene al processo, non potrebbe essere utilizzato effettivamente senza una conoscenza equivalente delle prestazioni complessive e delle operazioni necessarie all'impiego.

Un fattore determinante sarà la vita utile della cella. Sembra chiaro che il materiale ceramico sarà notevolmente più costoso dei materiali carboniosi attualmente utilizzati. Un fattore che contribuirà in modo sensibile ad equilibrare questo incremento di costo sarà dunque la durata della cella. Ciò imporrà quindi al materiale requisiti che andranno ben oltre la bagnabilità o la conducibilità elettrica.

Per quanto riguarda le operazioni necessarie per poter utilizzare materiali come quelli sopra elencati è da tener presente la loro estrema durezza e fragilità, la ridotta tenuta allo shock termico e l'ossidabilità in aria. Per questi motivi la possibilità di lavorazione (taglio, perforazione, tornitura, aggiustaggio, saldatura) è piuttosto scarsa. Un aspetto di particolare rilievo è rappresentato dai contatti elettrici, dove le cadute di tensione devono essere minimizzate e si deve ottenere un'ottima tenuta

anche ad alta temperatura. Questo aspetto è uno di quelli che hanno presentato considerevoli difficoltà nel progetto Kaiser (v. par. 2.1.1.3. ed anche (25, 26, 35-37)). Senza dubbio le prestazioni complessive e la facilità delle operazioni sopra menzionate costituiranno dei vincoli che condizioneranno necessariamente la scelta del nuovo materiale catodico.

3.2. Proprietà e metodi di ottenimento di materiali potenzialmente utilizzabili come catodi

I materiali refrattari speciali sono costituiti dai boruri, carburi e nitruri dei metalli di transizione dal IV al VI gruppo del sistema periodico. Tali composti generalmente possiedono alti punti di fusione, un'elevata durezza, buona conducibilità elettrica e termica, sono bagnati dal metallo fuso e presentano buona resistenza chimica all'alluminio e al bagno criolitico fusi; possiedono inoltre soddisfacenti proprietà meccaniche, ma sono fragili e sensibili allo shock termico. Si parlerà nel seguito soprattutto dei boruri e dei carburi (e loro miscele) di titanio e zirconio, dato che, oltre a possedere proprietà tali da poter essere impiegati come catodi, essi sono economicamente più convenienti di altri composti della stessa famiglia per quanto riguarda l'applicazione industriale.

3.2.1. Carburi e boruri

Nella Tabella IV (38) sono riportate alcune proprietà fisiche dei principali carburi e boruri: i valori numerici possono variare a seconda della bibliografia consultata, ma tali differenze si spiegano tenendo presente che esse

TABELLA IV - Proprietà di materiali refrattari speciali.

Proprietà	Carburi					Boruri					Carbone catodico*	Grafite*
	HfC	TaC	ZrC	TiC	SiC*	B ₄ C*	HfB ₂	TaB ₂	ZrB ₂	TiB ₂		
Densità teorica (g/cm ³)	12,67	14,47	6,56	4,92	3,21	2,51	11,2	12,60	6,10	4,50	1,92	2,23
Temperatura di fusione (°C)	3900	3900	3400	3250	2700	2450	3250	3100	3060	2980	3500	3500(subl.)
Resistività elettrica** (μΩcm)	37 ÷ 65(20) 70(1000)	30 ÷ 41(20) 80(1000)	42 ÷ 67(20) 136(980)	60(20) 125(1000)	≈ 10 ⁵ (20)	≈ 10 ⁶ (25)	12(25)	68(25)	9 ÷ 16(25) 58(1000)	10 ÷ 30(25) 60(1000)	3500(25) 1500(1000)	1100(25)
Conducibilità termica** (W/cm°C)	0,22(25)	0,22(25)	0,20(25) 0,38(1000)	0,17(25) 0,40(1000)	0,41(25)	0,27(25)	0,75(1000) 0,58(1600)	1,15(260)	0,44(260) 0,30(1000)	0,59(50) 0,45(1000)	0,11(25)	1,00(25)
Coefficiente di espansione termica*** (°C ⁻¹ × 10 ⁶)	6,6 (25 ÷ 612)	5,5 (20 ÷ 2200)	9,1 (20 ÷ 2000)	10,2 (20 ÷ 2000)	5,9 (20 ÷ 2000)	4,5 (20 ÷ 800)	5,5 (25 ÷ 1000)	5,72 (25 ÷ 2200)	7,5 (25 ÷ 1350)	6,4 (25 ÷ 1250)	2,4 (25 ÷ 1000)	2 (25 ÷ 1000)
Durezza Knoop, HK****	2500	1800	2600	3200	2500	2880		2530	1915	3370		
Modulo di rottura**, **** (MPa)	234(25) 172(1090)	214(25) 121(2000)	207(25) 31(1750)	855(25) 93(2000)	248(25) 186(1090)	345(25) 159(1425)			200(25)	241(25)		
Modulo di elasticità** (GPa)	317(25)	283(25)	476(25) 352(1000)	310(25)	469(25) 338(1500)	448(25)		255(25)	345(25)	414(25)		13,7(25)

* Considerati per confronto, anche se non si tratta di MRS. Per il carbone catodico i dati riportati sono le specifiche fornite dalla società SERS, Parigi.

** Alla temperatura indicata in parentesi in °C. *** Nell'intervallo di temperatura indicato in parentesi in °C. **** In kgf/mm². ***** Resistenza a flessione.

sono strettamente legate alla densità e alla purezza dei campioni esaminati.

3.2.1.1. Resistenza all'ossidazione (³⁹⁻⁴¹)

a) *Carburi*. La resistenza all'ossidazione dei carburi non è generalmente di buon livello: la maggioranza di essi si ossida velocemente a ca. 1000 °C, per cui sono necessari rivestimenti protettivi per un uso continuo a queste temperature. Unica eccezione è SiC, il cui prodotto di ossidazione SiO₂ serve come rivestimento protettivo: tale carburo è praticamente stabile fino a circa 980 °C e da 1150 a 1600 °C, mentre da 980 a 1150 °C è soggetto a un'ossidazione rapida a causa dell'alta viscosità e quindi dello scarso potere ricoprente del film vetroso. Nei confronti di ZrC e HfC, TiC sembra avere la migliore resistenza all'ossidazione a 1000 °C grazie all'aderente film di rutilo, mentre per ZrC e HfC si ha già a 580 °C la formazione di un film poroso superficiale con liberazione di CO₂.

b) *Boruri*. La velocità di ossidazione dei boruri è bassa alle basse temperature, con formazione di una soluzione solida di B₂O₃ e ossido metallico allo stato amorfo fino a circa 400 °C; da tale temperatura fino a circa 600 °C si ha poi la cristallizzazione dell'ossido e la fusione della B₂O₃, fenomeni che contribuiscono a proteggere la massa sottostante. Salendo ulteriormente con la temperatura, la B₂O₃ fusa comincia ad evaporare e l'ossigeno penetra progressivamente all'interno della struttura; a temperature maggiori di 1100 °C o in presenza di vapore acqueo la velocità di ossidazione aumenta rapidamente. Di tutti i boruri, quelli di titanio e di zirconio presentano la migliore resistenza all'ossidazione, fino a 1450 °C il primo e fino a 1350 °C il secondo, anche se la capacità del primo di formare uno strato protettivo è limitata dalla tendenza alla formazione di un subossido volatile.

3.2.1.2. Attacco chimico da parte dei fusi

Gropyanov et al. (⁴²) hanno condotto un'indagine teorica e sperimentale sull'interazione di carburi e boruri di titanio e zirconio con i prodotti presenti allo stato fuso nelle celle di elettrolisi, vale a dire bagno criolitico e alluminio. Dal punto di vista teorico è stato eseguito lo studio termodinamico delle reazioni di interazione a due temperature, 1200 e 1400 °K, di TiC, ZrC, TiB₂ e ZrB₂ con i prodotti suddetti: è stata dimostrata l'inerzia chimica di tutti e quattro i materiali rispetto al bagno criolitico e la possibilità di una loro debole reazione con l'alluminio fuso. Sperimentalmente si è osservato, facendo fondere sotto vuoto a 1000 °C dell'alluminio in un crogiolo rispettivamente fatto di TiC, ZrC, TiB₂ e ZrB₂, ed eseguendo analisi roentgenografiche e metallografiche, che TiC non dà alcun prodotto di reazione, anche se si rileva una infiltrazione di alluminio fra i grani; ZrC invece reagisce nella zona di contatto formando il composto intermetallico ZrAl₃; TiB₂ reagisce dando il composto intermetallico TiAl₃ che si dispone a strati paralleli alla zona di contatto, e βAlB₁₂; ZrB₂ reagisce anch'esso dando il composto intermetallico ZrAl₃ e βAlB₁₂.

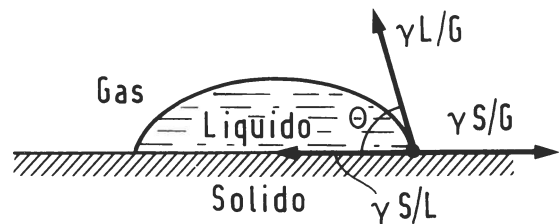


Fig. 10 - Condizioni di equilibrio di una goccia su di una superficie solida orizzontale.

Fig. 10 - Sessile drop at equilibrium.

Ransley (¹⁷) ha trovato, da esperimenti di dissoluzione di TiB₂ pressato a caldo in alluminio fuso sotto vuoto o in atmosfera inerte, che il prodotto di solubilità [Ti] × [B]² è costante per ogni data temperatura nell'intervallo fra 850 e 1100 °C e vale (con le concentrazioni espresse in % in peso): 2 · 10⁻⁹ a 850 °C, 1 · 10⁻⁸ a 970 °C, 6 · 10⁻⁸ a 1100 °C. Aggiungendo quindi piccole quantità di boro al bagno criolitico si può far regredire la dissoluzione del diboruro; inoltre il titanio è normalmente presente nell'alluminio di purezza commerciale, ed anche questo abbassa la velocità di dissoluzione del diboruro.

3.2.1.3. Bagnabilità da parte dell'alluminio fuso

È noto che la tendenza al bagnamento di una superficie solida (disposta orizzontalmente) da parte di un liquido può essere espressa mediante il valore dell'angolo di contatto θ rappresentato in Fig. 10, a sua volta legato alle tensioni interfacciali γ fra le tre fasi presenti: solido (S), liquido (L) e gas (G), tramite la relazione (di equilibrio):

$$\cos \theta = \frac{\gamma^{S/G} - \gamma^{S/L}}{\gamma^{L/G}}$$

Se $\cos \theta > 0$ ($\theta < 90^\circ$) il solido è bagnato dal liquido (e la bagnabilità aumenta al diminuire di θ); se $\cos \theta < 0$ ($\theta > 90^\circ$) la superficie solida è scarsamente o per nulla bagnata dal liquido.

La bagnabilità di TiB₂ e TiC da parte dell'alluminio fuso è stata studiata mediante la tecnica della goccia sessile sotto vuoto da Rhee (⁴³), il quale ha osservato che l'angolo di contatto diminuisce con l'aumentare della temperatura, con bagnabilità intorno a 1000 °C buona e crescente nell'ordine TiB₂, TiC.

3.2.2. Miscela di MRS

Sono state studiate miscele di soli MRS e miscele di MRS ed altri composti per migliorare le caratteristiche di TiB₂ e ZrB₂. Voronin et al. (^{44, 45}) hanno studiato la resistenza alla corrosione in alluminio fuso di catodi massicci fatti con miscele pressate a caldo di ZrB₂ + 5% Mo, o con miscele costituite da 60 ÷ 80% di TiB₂ e da 40 ÷ 20% di TiC, osservando una velocità di corrosione, dipendente dalla porosità (1 ÷ 2%), di 2 ÷ 3 μm/h in test condotti in laboratorio, e di 0,2 ÷ 0,3 μm/h in prove su impianto pilota. Inoltre lo stesso Voronin ha realizzato degli strati sottili con una miscela costituita da 15 ÷ 37% di ZrC, 5 ÷ 3% di B₄C come promotore di

sinterizzazione e 80 ÷ 60% di ZrB₂ in atmosfera inerte o sotto vuoto a 2200 °C: in tale maniera si hanno prodotti di elevata densità (0,5 ÷ 1% di porosità) grazie a polveri molto fini con superficie specifica di 3 ÷ 4 m²/g. Murata e Miccioli (⁴⁶) hanno studiato la soluzione solida (Nb, Ti) B₂ prodotta per sinterizzazione di una miscela equimolare di boruri singoli, trovando che essa ha una velocità di ossidazione più bassa di quella dei componenti di partenza, ed inoltre è molto resistente all'alluminio fuso. Gli stessi autori hanno anche studiato la sinterizzazione di corpi massicci di NbB₂, osservando che aggiunte di TiN, ed in misura minore di TiB₂ e TiC, ne aumentano le proprietà meccaniche riducendo la porosità e la dimensione dei grani ed eliminando le microcricche.

Un grosso inconveniente dei composti MRS è che sono fragili e sensibili allo shock termico: Payne (¹⁸) afferma che tali composti non dovrebbero essere sottoposti a differenze di temperatura superiori a 200 °C. Per cercare di ovviare a tali problemi sono stati proposti parecchi materiali misti a base di TiB₂ o ZrB₂ con AlN e/o BN ed anche con Al o B, con l'inconveniente che composti non conduttori possono migliorare le proprietà meccaniche, ma aumentano anche la resistività elettrica.

In particolare (^{47, 48}) sono state fabbricate delle barre con elevate caratteristiche meccaniche ed un'ottima resistenza all'alluminio fuso aggiungendo 1 ÷ 3% di B e 0,5 ÷ 5% di BN a TiB₂ o ZrB₂ in polvere di dimensioni di 3 ÷ 5 µm. Un'altra serie di brevetti (⁴⁹) riguarda un materiale costituito da 70% di TiB₂ e 30% di BN con le seguenti caratteristiche: resistività elettrica 50 ÷ 150 µΩ cm, coefficiente di dilatazione termica 8 · 10⁻⁶ °C⁻¹, densità 89% della teorica, resistenza a flessione 69 MPa a 25 °C e 83 MPa a 1000 °C. Miscele di 58% TiB₂ e 42% AlN e di 52% TiB₂, 37% AlN e 11% Al (^{50, 51}) hanno resistività elettriche di 142 e 110 µΩcm rispettivamente, con densità di circa il 98% della teorica. Altre miscele formate da TiC più TiB₂ e/o ZrB₂ ed Al, presente da solo o con TiAl o TiAl₃ secondo le condizioni di preparazione (^{52, 53}), presentano resistività elettrica di 5 ÷ 50 µΩ cm, una resistenza a flessione di almeno 138 MPa a 25 °C ed una capacità di sopportare differenze di temperatura dell'ordine di 400 °C.

3.2.3. Metodi di ottenimento di MRS in polvere

Esistono diversi metodi per la preparazione di MRS sotto forma di polvere (⁵⁴), pronta in uno stadio successivo per essere sottoposta al processo di sinterizzazione:

- sintesi diretta dagli elementi;
- riduzione di ossidi metallici ed altri composti mediante non metalli e loro composti;
- elettrolisi in sali fusi;
- preparazione da soluzioni in sali fusi;
- riduzione metallotermica di ossidi;
- preparazione da fase vapore.

Le Tabelle V, VI e VII riassumono i principali metodi.

3.2.4. Metodi di ottenimento di catodi massicci

I sistemi per ottenere catodi massicci di soddisfacente densità a partire da MRS in polvere sono sostanzialmente due:

- sinterizzazione ad alta temperatura preceduta da una pressatura a freddo;
- pressatura a caldo.

Il primo sistema non è molto valido, perché i composti MRS posseggono scarse caratteristiche di sinterizzabilità (Tabella VIII (⁵⁵)) e quindi i pezzi così ottenuti hanno basse densità e scadenti proprietà meccaniche. Però in alcuni brevetti (⁵⁶⁻⁵⁸) si dichiara che si raggiungono densità del 98 ÷ 99,5% di quella teorica adoperando polveri di dimensioni inferiori al µm con alta superficie specifica (3 ÷ 15 m²/g) e servendosi dei cosiddetti promotori di sinterizzazione, efficaci in quanto formano piccole quantità di fase liquida che aumenta la reazione fra i grani di polvere solida ed agisce da legante (⁵⁹).

Il processo di pressatura a caldo presenta il vantaggio di far raggiungere elevate densità a temperature tali da non creare una eccessiva crescita dei grani, il che incide positivamente sulle proprietà meccaniche. Inoltre, mentre la sinterizzazione senza promotori porta a pezzi con porosità di ca. 10 ÷ 20% in volume, a causa della

TABELLA V - Ottenimento di materiali refrattari speciali per sintesi diretta dagli elementi.

Composti	Processo	Reazione schematica*	Condizioni operative			
			Temperatura (°C)	Tempo (min)	Ambiente	Pressione (bar)
Carburi	Fusione	$M_L + Nm_S = MNm_{S,L}$	2000 ÷ 3000	Da alcuni fino a 60	H ₂	
	Sinterizzazione	$M_S + Nm_S = MNm_S$	1700 ÷ 2000	30	H ₂	
	Estrusione a caldo	$M_{S,L} + Nm_S = MNm_S$	< Temp. fusione	Non precisato	Aria	100
Boruri	Fusione	$M_L + Nm_{L,S} = MNm_L$	2000 ÷ 3000	5 ÷ 30	Vuoto	
	Sinterizzazione	$M_S + Nm_S = MNm_S$	1300 ÷ 2050	10 ÷ 30	Ar, H ₂ , vuoto	
	Estrusione a caldo	$M_{S,L} + Nm_{S,L} = MNm_S$	1350 ÷ 2850	1	Aria	200

* M = metallo (di transizione), Nm = non metallo (C, B, ecc.), S = solido, L = liquido.

difficoltà di raggiungere temperature sufficientemente alte da ottenere una completa densificazione, la pressatura a caldo fa raggiungere elevate densità migliorando quindi anche la resistenza agli shock termici. Praticamente il processo consiste nell'applicare ad una pressa a doppio effetto uno stampo fatto interamente di grafite, riscaldato ad induzione tramite un generatore ad alta frequenza.

3.2.5. Ottenimento di strati sottili di MRS

Un metodo alternativo all'ottenimento di catodi massicci in MRS è la deposizione di tali composti sotto forma di strati sottili su superfici di diversi materiali. Si hanno brevetti (60, 61) di deposizione con varie tecniche sia su metallo che su carbone di film di MRS, in cui si dichiara che non vi sono problemi per spessori fino ad 1 mm. Le tecniche di deposizione di tali film sono sostanzialmente tre:

- elettrodeposizione da bagno di sali fusi;
- deposizione da fase vapore (CVD);
- plasma spray.

La prima tecnica consiste nel far depositare, su un substrato che funge da catodo (nichel, Inconel, molibdeno od acciaio (62-65)), un film di TiB_2 , usando una cella in cui una miscela di sali fusi a base di $LiBO_2$ e $NaBO_2$ e contenente Li_2TiO_3 , Na_2TiO_3 , TiO_2 e Ti (spugna) costituisce l'elettrolita e l'anodo è una barretta di TiB_2 . Tale film presenta buone caratteristiche di aderenza su tutti i substrati ed una resistenza all'usura comparabile con quella dell'allumina soprattutto nelle applicazioni ad alta velocità senza lubrificazione.

Il secondo metodo consiste nella riduzione con H_2 di vapori misti di tricloruro di boro e cloruro del metallo su una superficie riscaldata; in Tabella IX (40) si danno

TABELLA VI - Ottenimento di materiali refrattari speciali per riduzione di ossidi mediante non metalli e loro composti.

Composti	Processo	Reazione schematica*
Carburi	Riduzione di ossidi metallici con non metalli	$MO + C = MC + CO$
	Riduzione di ossidi metallici con composti di non metalli	$MO + CH_4 + H_2 = MC + H_2O$ $MO + CCl_4 + H_2 = MC + HCl + H_2O$
Boruri	Riduzione di ossidi con non metalli	$MO + B = MB + BO$ $MO + B_2O_3 + C = MB + CO$
	Riduzione di ossidi con composti di non metalli con C ed altri elementi	$MO(M) + B_4C + C + (B_2O_3) = MB + CO$

* M = metallo (di transizione).

TABELLA VII - Preparazione di materiali refrattari speciali da fase vapore.

Composti	Miscela gassosa*	Reazione schematica*
Carburi	$MA_n + C_xH_y + H_2$	$MCl_n + C_xH_y + H_2 = MC + HCl$
	$M(CO)_n + H_2$	$M(CO)_n + H_2 = MC + (C, H_2O)$
Boruri	$MA_n + BA_3 + H_2$	$MCl_n + BCl_3 + H_2 = MB + HCl$

* M = metallo (di transizione), A = alogeno (F, Cl, Br, I).

le condizioni per la deposizione dei principali boruri. Pierson e Randich (66) descrivono tale tipo di deposizione di TiB_2 su substrati metallici di varia natura; il rivestimento ha una composizione stechiometrica con un

TABELLA VIII - Caratteristiche di sinterizzazione di materiali refrattari speciali.

Composto	Dimensione media dei grani (μm)	Natura del legante e suo contenuto (% in peso)	Pressione di compat-tazione (kbar)	Temperatura di sinteriz-zazione ($^{\circ}C$)	Tempo (min)	Atmosfera e pressione (torr)	Densità relativa (% della teorica)
TiB_2	2 ÷ 3	$FeCl_3$ + alcool: Fe 1%	3	1800	60	Vuoto: 10^{-1}	74,5
TiB_2	2 ÷ 3	$FeCl_3$ + alcool: Fe 1%	3	2400	60	Vuoto: 10^{-1}	90,9
TiB_2	< 250	Poliestere: 7%	1	1900	360	H_2 : 760	57,5
TiB_2	5 ÷ 20	Amido + acqua (300 g/l): 15 ÷ 20%	*	2250	15	H_2 : 760	92 ÷ 95
TiB_2		Soluzione acq. PVA 10% **	10,1	2200	45	Vuoto: 10^{-4}	81
TiB_2		Resina epossidica + acetone: 3%	1,5	2130	180	Ar: 760	85,6
ZrB_2		Soluzione acq. PVA 5% **	*	2100	80	H_2 : 760	88 ÷ 94
ZrB_2	5,2	Soluzione acq. PVA 5% **	1	2100	240	Ar: 760	69
ZrB_2	5,2	Idem + ZrB_{12}	1	2100	240	Ar: 760	90

* Estrusione a freddo. ** PVA = alcool polivinilico.

basso contenuto di impurezze, una durezza Knoop di circa 3300 ed un'ottima resistenza all'abrasione. Pierson, Randich e Mattox (⁶⁷) hanno studiato la deposizione di TiB₂ su grafite, osservando che era necessario inserire uno strato di materiale con coefficiente di dilatazione intermedio per evitare fratture nel riscaldamento, ed inoltre che l'adesione aumentava con l'aumentare della rugosità superficiale della grafite.

Per quanto riguarda il terzo metodo, si ricorda che si definisce plasma lo stato di un gas che ha ricevuto sufficiente energia da ionizzarsi (se gas monoatomico) o da dissociarsi ed ionizzarsi (se gas biatomico). Il plasma quindi possiede una grande quantità di energia ad un alto livello di temperatura (≈ 10.000 °C); tale energia può essere rilasciata in un tempo molto breve quando il gas si ricombina e perciò può fondere i materiali più refrattari. Durante il processo di spruzzatura con plasma, del materiale in polvere è posto dentro un plasma creato da un arco elettrico, dove è riscaldato in maniera tale da pervenire a fusione; le gocce di materiale fuso raggiungono un'alta velocità nel getto e colpiscono il materiale che deve essere rivestito (⁶⁸). Bentz, Provost e Urban (⁶⁹) hanno studiato la deposizione di una serie di boruri e nitrucci, paragonando alcune proprietà fisiche e chimiche dei campioni così rivestiti subito dopo il trattamento e dopo una ricottura ad alta temperatura per annullare le tensioni instauratesi a causa del veloce raffreddamento dello strato: in generale, con l'aumentare del tempo di ricottura, le proprietà del rivestimento tendono ad assumere i valori propri del composto sinterizzato in forma massiccia. Tale sistema di ricoprimento è oggetto di alcuni brevetti (⁷⁰⁻⁶⁰).

Conclusioni

1. La tecnologia di produzione dell'alluminio primario, basata sul processo elettrolitico Hall-Héroult, è maturata per quasi un secolo attraverso cambiamenti di tipo sostanzialmente incrementale, che hanno portato a ridurre notevolmente il consumo di energia ed a migliorare in modo rilevante l'economia complessiva della produzione del metallo. Il consumo specifico di energia, infatti, è passato da 40 kWh/kg Al all'inizio del secolo, a 15,5 kWh/kg in stabilimenti costruiti negli anni '70.

2. Nell'attuale stato di maturità tecnologica, il settore dell'alluminio primario, caratterizzato da alta intensità

di energia e di capitale, ha dovuto reagire alla stretta energetica ed economica iniziata nell'ultimo decennio con l'introduzione di alcuni cambiamenti, ancora in corso (riprogettazione dei conduttori di corrente per ottenere un miglior equilibrio dei campi magnetici, alimentazione continua di allumina, automazione più spinta), mediante i quali sono raggiungibili consumi dell'ordine di 13,5 kWh/kg. Ciò rappresenta un notevole risparmio rispetto ai valori realizzati negli stabilimenti più moderni degli anni '70 (su una produzione di 130.000 t/anno si risparmierebbero oltre 250 milioni di kWh/anno, cioè circa 60.000 t/anno di olio combustibile). D'altra parte, gli investimenti necessari per mettere uno stabilimento relativamente moderno in grado di conseguire un tale risparmio, potrebbero essere ammortizzati in breve tempo (il periodo di «pay back» dipende ovviamente dal prezzo dell'energia elettrica).

3. Esiste oggi un consenso pressoché unanime sul fatto che il consumo specifico di energia non possa essere portato molto al di sotto di 13 kWh/kg ricorrendo a ulteriori perfezionamenti della tecnologia attuale. Tuttavia, poiché il limite teorico per decomporre l'allumina a 1000 °C è di 6,3 kWh/kg Al utilizzando anodi in carbone, rimane uno spazio potenziale per ulteriori riduzioni del consumo di energia; queste però sarebbero realizzabili solo mediante cambiamenti tecnologici radicali.

4. Non si conosce attualmente un processo alternativo che abbia sufficienti vantaggi sul processo classico Hall-Héroult da farne prevedere la sostituzione industriale nel medio termine. Una tale sostituzione richiederebbe, tra l'altro, un cambiamento nelle modalità operative e nelle materie prime. Gli impianti dovrebbero essere sostanzialmente diversi da quelli attuali, con scarsa possibilità di utilizzare gli investimenti già fatti.

5. La sostituzione del carbone catodico, utilizzato usualmente nelle celle elettrolitiche, mediante materiali refrattari speciali (MRS) consentirebbe di realizzare una riduzione sostanziale del consumo di energia, confrontabile con quella potenzialmente ottenibile attraverso un cambiamento radicale del processo. La base concettuale dell'elettrolisi Hall-Héroult rimarrebbe però inalterata. Valutazioni preliminari, da verificare sperimentalmente, fanno supporre che il consumo specifico raggiungibile sarebbe dell'ordine di 10 kWh/kg, cioè del 25% ca. inferiore a quello realizzato negli impianti industriali attualmente più avanzati. Il risparmio deriverebbe dal fatto che i MRS, contrariamente al carbo-

TABELLA IX - Condizioni per la deposizione da fase vapore di materiali refrattari speciali.

Boruro di M	Temperatura del substrato (°C)	Composto di M utilizzato	Temperatura di vaporizzazione (°C)	Composto del B utilizzato	Temperatura di vaporizzazione (°C)
Al	1000	AlCl ₃	155	BCl ₃	-22
Si	1000 ÷ 1300	SiCl ₄	0	BCl ₃	-22
Ti	1100 ÷ 1300	TiCl ₄	20	BBr ₃	20
Zr	1700 ÷ 2500	ZrCl ₄	350	BBr ₃	20
Hf	1900 ÷ 2700	HfCl ₄	350	BBr ₃	20
V	900 ÷ 1300	VCl ₄	20	BBr ₃	20
Ta	1300 ÷ 1700	TaCl ₅	190	BBr ₃	20
W	800 ÷ 1200	WCl ₆	235	BCl ₃	-22

ne, sono bagnabili dall'alluminio liquido, per cui si potrebbe ridurre l'altezza del metallo nelle celle (che è di ca. 30 ÷ 35 cm) ad uno strato sottile di superficie regolare; si eviterebbe così la notevole agitazione dell'alluminio liquido, dovuta ad effetti elettromagnetici, che per essere contrastata porta ad operare con un'alta distanza interpolare e quindi con un alto consumo di energia. Si potrebbe in questo modo gestire la cella elettrolitica a ridotta distanza interpolare e realizzare, di conseguenza, un minor consumo specifico di energia.

6. La fattibilità tecnica e la convenienza economica delle celle a catodi in MRS deve essere ancora valutata in base ad un lavoro di sviluppo che includa i tre aspetti seguenti:

6.1. *Il processo.* Benché si mantenga invariata la base concettuale del processo Hall-Héroult, esso potrà subire notevoli alterazioni derivanti dalla ridotta distanza interpolare, dall'assenza di uno spessore significativo di metallo liquido nella cella e quindi dell'agitazione di origine elettromagnetica. In quest'ambito i principali interrogativi riguardano:

a) l'eventualità che il fenomeno delle nebbie metalliche, uno dei principali responsabili dell'abbassamento del rendimento di corrente, generi effetti negativi più rilevanti in condizioni di ridotta distanza interpolare;

b) la possibilità che si abbia, nelle nuove condizioni, una diversa ripartizione dei processi catodici, più favorevole alla concorrente scarica di sodio, come conseguenza del diminuito apporto diffusivo di donatori di alluminio al catodo in assenza dei moti di natura elettromagnetica;

c) l'eventualità che si riscontri un rallentamento nella velocità di dissoluzione dell'allumina nel bagno, come effetto della riduzione dei moti di origine elettromagnetica e delle mutate condizioni operative;

d) la possibilità di realizzare un adeguato bilancio termico in celle marcianti a ridotta distanza interpolare e quindi con necessità diverse per quanto riguarda la coibentazione ed eventualmente la composizione del bagno e altri parametri di marcia come la densità di corrente.

Da questi interrogativi deriva l'esigenza di condurre una sperimentazione adeguata in scala pilota, non essendo possibile ottenere una risposta valida ai problemi elencati operando solo su celle di laboratorio.

6.2. *L'ingegneria della cella.* Le celle ed i sistemi che consentono la loro normale gestione saranno diversi dalle celle attuali. La cella dovrà svilupparsi tenendo conto, tra l'altro, dei formati in cui il materiale catodico potrà essere ottenuto (geometria e dimensione dei formati massicci, ricoprimenti di materiale refrattario su opportuni substrati, ecc.) e rispettando i pesanti vincoli derivanti dalle difficoltà di lavorazione dei MRS (taglio, perforazione, saldatura, ecc.).

6.3. *I materiali.* I carburi e boruri di titanio e di zirconio e particolarmente il TiB₂ sono stati considerati, fino ad oggi, i materiali più adatti per la sostituzione del carbone catodico. La definizione del materiale più idoneo rimane tuttavia una questione aperta. Oltre ai criteri di scelta basati sulle risposte alle prestazioni richieste, esistono altri criteri che riguardano la sicurezza dell'ap-

provvisionamento e l'accettabilità dei costi. Questi dipendono anche da fattori esterni, come ad esempio l'esistenza di altri campi di applicazione di un certo materiale, che contribuiscano a sviluppare il mercato. Di fatto, la scarsa disponibilità di un materiale idoneo costituisce oggi la barriera principale allo sviluppo delle celle con catodi in MRS, senza il superamento della quale sono seriamente ostacolate anche le prove sperimentali in scala pilota.

7. L'introduzione dei catodi in MRS rappresenta una modifica profonda della tecnologia di produzione dell'alluminio e pertanto la sua eventuale impostazione industriale non è prevedibile nel futuro immediato (meno di dieci anni). Sembra chiaro, comunque, che lo sviluppo di una cella a catodi in MRS sarà estremamente difficile senza lo sforzo coordinato da parte dell'industria dell'alluminio e di organizzazioni ad alta capacità di sviluppo di materiali refrattari speciali. Inoltre, poiché non esiste un modello collaudato di cella con nuovi catodi, la sua progettazione e lo sviluppo dei materiali potranno condizionarsi a vicenda nella ricerca di una soluzione soddisfacente.

8. Lo sviluppo dei MRS va inquadrato nell'ambito più vasto dello sviluppo dei materiali speciali impiegabili in mezzi fortemente corrosivi e ad alta temperatura. In questo campo, di vasto interesse tecnologico, l'industria dell'alluminio potrebbe contribuire con una domanda potenziale di grande rilievo. Si può prevedere quindi una positiva ricaduta in diversi settori.

Bibliografia

17. C.E. RANSLEY: The application of the refractory carbides and borides to aluminium reduction cells, *TMS-AIME international symposium on extractive metallurgy of aluminium*, New York, February 1962, Vol. 2, *Interscience*, New York (1963) pag. 487; *Journal of Metals* 14, n. 2 (1962), pag. 129.
18. J.R. PAYNE (Kaiser Aluminium and Chemical Corp.): U.S. Pat. 4.093.524 (1978).
19. G. DE VARDA, A. VAJNA DE PAVA: Primary aluminium production in a multicell electrolytic furnace, *96th AIME annual meeting*, Los Angeles, February 1967.
20. G. DE VARDA: Report on recent developments in the field of multicell furnaces for aluminium, *ICSOBA international meeting on anode problems in aluminium electrolysis*, Milan, June 1971, *Travaux de l'ICSOBA No. 10*, ICSOBA, Budapest (1973), pag. 145.
21. K. BILLEHAUG, H.A. ØYE: Inert anodes for aluminium electrolysis in Hall-Héroult cells, Part I, *Aluminium* 57, n. 2 (1981), pag. 146; Part II, *Aluminium* 57, n. 3 (1981), pag. 228.
22. ALCOA: Inert anodes for aluminium smelting, *Contract Alcoa-U.S. Department of Energy DE-FC07-80CS40158*.
23. R.C. DORWARD, J.R. PAYNE: Energy savings through the use of an improved aluminium reduction cell cathode, *Contract Kaiser Aluminium and Chemical Corp. - U.S. Department of Energy DE-AC03-76CS40215*, *Technical Progress Report* for the Period July 1 - September 30, 1980.
24. Id., *Technical Progress Report* for the Period October 1 - December 31, 1980.
25. Id., *Technical Progress Report* for the Period January 1 - March 31, 1981.
26. Id., *Technical Progress Report* for the Period April 1 - June 30, 1981.
27. G.J. JANZ, R.P.T. TOMKINS: Physical properties data compilation relevant to energy storage, IV Molten Salt, *U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standard*, Washington (1981).
28. H. LATREILLE: Diffusion de l'alumine dans la cryolithe fondue, *Electrochimica Metallorum* 3, n. 4 (1968), pag. 369.

29. M. ROLIN: La physicochimie des bains d'électrolyse de l'aluminium, *Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, Villeurbanne (1975).
30. R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI: The anodic processes in aluminium cells, *Electrochimica Acta* 10, n. 11 (1965), pag. 1117.
31. B. MAZZA, P. PEDEFERRI, A. TOGNONI: Ricerche sull'effetto anodico nelle celle per alluminio, *La Chimica e l'Industria* 53, n. 2 (1971), pag. 123.
32. R. PIONTELLI, A. BERBENNI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI: Indagine con tecniche cinematografiche ultraveloci sullo svolgimento anodico di cloro da sali fusi e da soluzioni acquose, *Electrochimica Metallorum* 1, n. 3 (1966), pag. 279.
33. B. MAZZA, P. PEDEFERRI, R. PIONTELLI, A. TOGNONI: Ricerche sullo sviluppo elettrodico di gas e sugli effetti anomali che lo accompagnano, Parte I, *Electrochimica Metallorum* 2, n. 3 (1967), pag. 257; Parte II, *Electrochimica Metallorum* 2, n. 4 (1967), pag. 377; Parte III, *Electrochimica Metallorum* 2, n. 4 (1967), pag. 385.
34. K. BILLEHAUG, H.A. ØYE: Inert cathodes for aluminium electrolysis in Hall-Héroult cells, Part I, *Aluminium* 56, n. 10 (1980), pag. 642; Part. II, *Aluminium* 56, n. 11 (1980), pag. 713.
35. Id. Rif. (23), *Technical Progress Report* for the Period July 1 - September 30, 1981.
36. Id., *Technical Progress Report* for the Period October 1 - December 31, 1981.
37. Id., *Technical Progress Report* for the Period January 1 - March 31, 1982.
38. J.E. HOVE, W.C. RILEY (Eds.): *Ceramics for advanced technologies*, Wiley, New York (1965).
39. A.K. KURIAKOSE, J.L. MARGRAVE: The oxidation kinetics of zirconium diboride and zirconium carbide at high temperatures, *Journal Electrochemical Society* 111, n. 7 (1964), pag. 827.
40. I.E. CAMPBELL (Ed.): *High temperature technology*, Wiley, New York (1956).
41. A. LEBUGLE, G. MONTEL: Étude comparée de l'oxydation des diborures de zirconium, d'hafnium et de titane, *Rev. Int. H. tes Temp. et Réfract.* n. 3 (1974), pag. 231.
42. V.M. GROPYANOV, B.F. YUDIN, V.I. MOGILENSKII: Studio dei processi di interazione di alcuni composti refrattari con i componenti di una fusione elettrolitica di un elettrolizzatore per alluminio, *Tr. Vses. In-ta M-i Proekt. Rabot Ogneuporn. Prom-Sti* 41 (1969), pag. 57.
43. S.K. RHEE: Wetting of ceramics by liquid aluminium, *Journal American Ceramic Society* 53, n. 7 (1970), pag. 386.
44. N.I. VORONIN, N.I. KRASOTKINA et al.: *Tsvetn. Met.* 40 (1967), pag. 63.
45. N.I. VORONIN, V.M. GROPYANOV et al.: *Tsvetn. Met.* 41 (1968), pag. 59.
46. Y. MURATA, B.R. MICCIOLI: Inhibition of grain growth in niobium diboride, *American Ceramic Society Bulletin* 50 (1971), pag. 182.
47. A.A.R. WOOD, J.T. ALLSOPP, D. STIBBS (United States Borax and Chemical Corp.): Brit. Pat. 1.010.492 (1965), Ger. Pat. 1.246.513.
48. D. STIBBS (United States Borax and Chemical Corp.): U.S. Pat. 3.649.312 (1972).
49. P.A. FOSTER, S.C. JACOBS (Alcoa, Aluminium Company of America): U.S. Pat. 4.071.420 (1978), Brit. Pat. 1.520.960, Fed. Rep. of Ger. 130.360, French Pat. 2.337.210, Ger. Offen. 2.656.579, Japan Kokai 77 85.009, Neth. Pat. 76 13.839, Norw. Pat. 76 4.014, South Afr. Pat. 76 07.171, Span. Pat. 454.191, Swiss Pat. 601.499.
50. N.E. RICHARDS, J.S. BERRY, T.J. JOHNSTON (Reynolds Metals Co.): U.S. Pat. 3.328.280 (1967), Brit. Pat. 1.083.401, Brit. Pat. 1.097.000.
51. N.E. RICHARDS, J.S. BERRY, T.J. JOHNSTON (Reynolds Metals Co.): U.S. Pat. 3.408.312 (1968).
52. O.R. BERGMANN (E.I. Du Pont de Nemours and Co.): Belg. Pat. 644.066 (1964).
53. O.R. BERGMANN (E.I. Du Pont de Nemours and Co.): U.S. Pat. 3.459.515 (1969), Belg. Pat. 661.802 (1965), Brit. Pat. 1.074.318.
54. V.N. GURIN: Methods for the preparation of refractory compounds of transition metals and prospects for their development, *Russian Chemical Reviews* 41, n. 4 (1972), pag. 323.
55. V.I. MATKOVICH (Ed.): *Boron and refractory borides*, Springer Verlag, Berlin (1977).
56. N.I. VORONIN, V.M. GROPYANOV, V.I. MOGILENSKII (All Union Institute of Refractory Materials): USSR Pat. 220.810 (1968).
57. R.A. STEIGER, H.H. HOEKJE (PPG Industries, Inc.): Brit. Pat. 1.526.443 (1978), Austral. Pat. 82.632/75, French Pat. 2.324.590, Ger. Offen. 2.523.423, Japan Kokai 76 100.997, Neth. Pat. 75 0787, Norw. Pat. 75 04.387, U.S. Pat. Appl. 546.835 (1975), 546.838 (1975).
58. R.A. STEIGER, F.G. STROKE (PPG Industries, Inc.): U.S. Pat. 4.180.670 (1978).
59. W.D. KINGERY (Ed.): *Ceramic fabrication processes*, The Technology Press of Massachusetts Institute of Technology (1958), pag. 120.
60. T. KUGLER, H.W. RIEGER (Swiss Aluminium Ltd): U.S. Pat. 3.856.650 (1974), Ger. Offen. 2.312.439, French Pat. 2.177.009, South Afr. Pat. 73 01.980, Swiss Pat. 576.005.
61. R. THOMPSON (Borax Consolidated Ltd.): Ger. Offen. 2.305.281 (1973), French Pat. 2.170.188.
62. D. SCHLAIN, F.X. MCCAWLEY, G.R. SMITH: Electrodeposition of titanium diboride coatings, *Bureau of Mines Report of Investigations 8146*, U.S. Department of the Interior (1976).
63. D.R. FLINN, F.X. MCCAWLEY, G.R. SMITH, P.B. NEEDHAM: Electrodeposition of erosion-resistant titanium diboride coatings, *Bureau of Mines Report of Investigations 8332*, U.S. Department of the Interior (1979).
64. D.R. FLINN, J.A. KIRK, M.J. LYNCH, B.G. VAN STRATUM: Wear properties of electrodeposited titanium diboride coatings, *Bureau of Mines Report of Investigations 8537*, U.S. Department of the Interior (1981).
65. J.A. KIRK, D.R. FLINN, M.J. LYNCH: Wear of TiB₂ coatings, *Wear* 72 (1981), pag. 315.
66. H.O. PIERSON, E. RANDICH: *Proceedings Electrochemical Society Vol. 77*, n. 5 (1977), pag. 304.
67. H.O. PIERSON, E. RANDICH, D.M. MATTOX: *Sandia Lab. Report SAND-78-1794C*, USA (1978).
68. J.L. BESSON, M. VARDELLE: Projection au plasma d'arc de dépôts céramiques, *L'Industrie Céramique* n. 4 (1979), pag. 248.
69. G. BENTZ, G. PROVOST, C. URBAN: Étude de la projection des borures et des nitrures au chalumeau à plasma, *Bull. Soc. Franc. Céram.* 78 (1968), pag. 5; 79 (1968), pag. 1; 81 (1968), pag. 23.
70. K. YAMADA, T. HASHIMOTO, K. HORINOCHI (Sumitomo Chemical Co., Ltd.): Japan Kokai 77 153.816 (1977).

Testo pervenuto il 13.12.1982

DIPARTIMENTO
DI CHIMICA FISICA APPLICATA

P.zza Leonardo da Vinci, 32
20133 MILANO (Italy)