

Paweł NOWAK
Ewa FRANKS
Andrzej POMIAKOWSKI

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Kraków

EKSPERYMENTALNE BADAŃ KOROZJI MINERAŁÓW W KRÓTKOZWARTYCH MODELOWYCH OGNIWACH LOKALNYCH

Wstęp

Korozja materiałów jest zagadnieniem, któremu ze względu na praktyczne znaczenie poświęca się wiele uwagi. Do badania korozji materiałów przewodzących stosuje się bardzo często metody elektrochemiczne, w szczególności metodę krzywych polaryzacyjnych [1]. Wyniki pomiarów opracowuje się przeważnie stosując podejście zaproponowane przez Sterna i Geary'ego [2], a rozszerzone przez Mansfelda i Oldhama [3,4]. Istotnym minusem metody krzywych polaryzacyjnych jest możliwość zachodzenia zmian we własnościach powierzchni materiału elektrody pod wpływem narzuconej polaryzacji. Wyznaczona charakterystyka nie odpowiada więc nie-naruszonej, oryginalnej powierzchni badanej elektrody.

Zagadnienie to w odniesieniu do korozji metali omówione zostało szeroko w pracy Schwabego [5]. Sytuacja staje się jeszcze bardziej złożona w przypadku korozji minerałów, gdyż charakterystyka elektrochemiczna elektrod mineralnych zmienia się silnie w trakcie polaryzacji elektrody. Również poszczególne okazy tego samego minerału różnią się znacznie pomiędzy sobą pod względem własności elektrochemicznych.

Szczególnym przypadkiem korozji jest korozja galwaniczna, przebiegająca według mechanizmu ogniw lokalnych. Ten rodzaj korozji ma duże znaczenie w procesach ługowania hydrometalurgicznego minerałów siarczkowych. Roli ogniw lokalnych w procesach korozji minerałów poświęcono sporo prac [6-15]. W większości jednak prac autorzy ograniczają się do wykazania istnienia ogniw lokalnych i jakościowego opisu ich roli. Dopiero ostatnio ukazały się publikacje [13-15], których autorzy próbują charakteryzować pracę ogniw lokalnych na powierzchni minerałów w sposób ilościowy. Główną przyczyną słabego zaawansowania studiów mechanizmu działania ogniw lokalnych na powierzchni minerałów jest brak odpowiedniej metodyki badania takich układów.

W naszym laboratorium od wielu lat prowadzone są prace mające na celu wyjaśnienie mechanizmu działania ogniw lokalnych na powierzchni minerałów. Ostatnio do badania procesów korozji w modelowych ogniwach lokalnych zastosowana została metoda, która, jak się wydaje, może dostarczyć nowych informacji o pracy takich układów. Metodę tę zilustrujemy na przykładzie modelowego ogniw lokalnego. Przez modelowe ogniwo lokalne należy rozumieć układ, składający się z dwóch kawałków minerałów, zanurzonych w roztworze elektrolitu i zwartych poprzez obwód zewnętrzny. Założymy, że układ spełnia następujące warunki;

1. Stężenie elektrolitu jest tak duże, że oporność roztworu można pominać jako znikomo małą.
2. Roztwór mieszany jest na tyle intensywnie, że procesy transportu reagentów do i od powierzchni elektrody można uznać za bardzo szybkie w porównaniu z szybkością procesów przebiegających na powierzchni.
3. Oba minerały odznaczają się doskonałym przewodnictwem elektrycznym i nie tworzą styków prostujących z doprowadzeniami prądu.
4. Jeden z minerałów jest pasywny elektrochemicznie i w badanym zakresie potencjałów nie ulega anodowemu ani katodowemu rozkładowi, a na jego powierzchni zachodzić może ze znaczną szybkością tylko reakcja redukcji utleniacza znajdującego się w roztworze (np. rozpuszczonego tlenu).
5. Drugi minerał charakteryzuje się małą aktywnością katalityczną w reakcji redukcji utleniacza, może jednak ulegać łatwo reakcji anodowego roztwarzania.
6. Potencjały spoczynkowe obu minerałów w roztworze różnią się znacznie od siebie ($E_1 \text{ spocz.} \gg E_2 \text{ spocz.}$).

Po zwarceniu obu minerałów ze sobą poprzez obwód zewnętrzny, przyjmą one jakiś potencjał E_{zw} , którego wartość będzie leżała pomiędzy wartościami potencjałów spoczynkowych obu minerałów. Równocześnie popłynie pomiędzy tak utworzonymi elektrodami prąd I_{zw} , przy czym na elektrodzie 1 będzie następowała redukcja utleniacza znajdującego się w roztworze, a elektroda 2 będzie ulegała anodowemu roztwarzaniu.

Jeśli obie reakcje elektrodowe można opisać w pobliżu potencjału zwarcia równaniem Tafela, a potencjał E_{zw} jest na tyle daleki od odpowiednich potencjałów równowagowych, że można zaniedbać prądy reakcji odwrotnych, to:

$$E_1 = a_1 - b_1 \lg i_1 = a_1 + b_1 \lg S_1 - b_1 \lg I_F \quad (1)$$

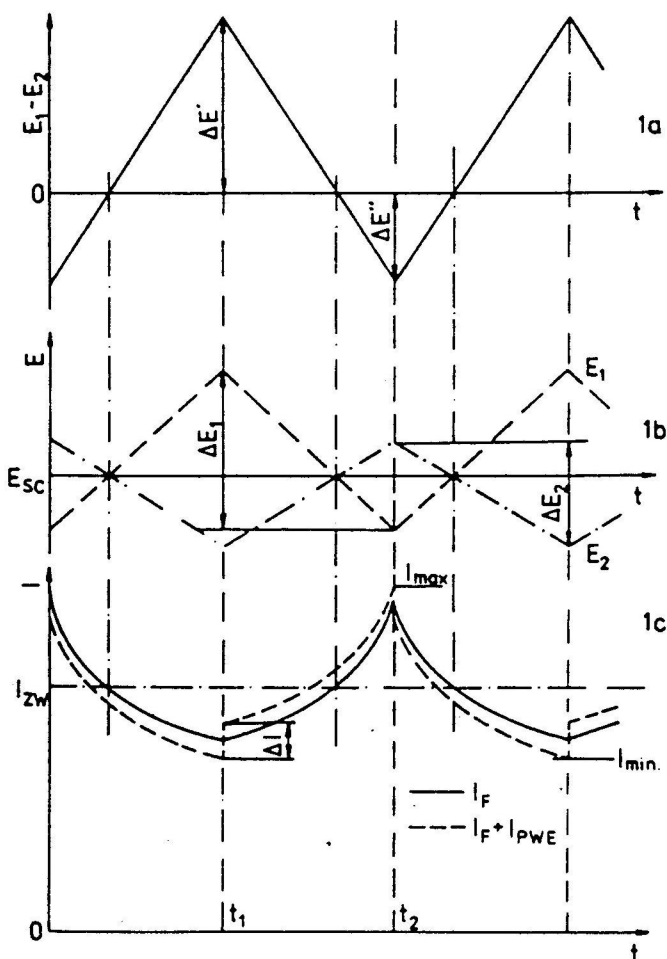
$$E_2 = a_2 + b_2 \lg i_2 = a_2 - b_2 \lg S_2 + b_2 \lg I_F \quad (2)$$

Proponowana metoda polega na tym, że pomiędzy obu elektrodami wy-

muszana jest przy użyciu zewnętrznego źródła prądu (np. potencjostatu) różnica potencjałów zmieniająca się liniowo w czasie od wartości: $E_1 - E_2 = \Delta E'$ do wartości: $E_1 - E_2 = -\Delta E''$ i z powrotem (rys. 1a), przy czym zmiany potencjału są tak powolne, że można zaniedbać prąd ładowania PWE. Ponieważ przez obie elektrody płynie taki sam prąd I , to z równań (1) i (2) uwzględniając, że maksymalny prąd popłynie w momencie, w którym: $E_1 - E_2 = -\Delta E''$, a minimalny, gdy: $E_1 - E_2 = \Delta E'$ (rys. 1c) otrzymuje się:

$$\lg \frac{I_{\max}}{I_{\min}} = \frac{\Delta E}{b_1 + b_2} \quad (3)$$

gdzie: $\Delta E = \Delta E' + \Delta E''$.



Rys. 1. Graficzne przedstawienie zastosowanej metody pomiarowej

Potencjały obu elektrod (względem elektrody odniesienia) również zmieniają się według przebiegu trójkątnego (rys. 1b), przy czym stosunek amplitudy zmian potencjałów obu elektrod równy jest stosunkowi stałych przedlogarytmicznych równania Tafela. Na podstawie tego, oraz korzystając z zależności: $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2$, można z równania (3) otrzymać:

$$b_1 = \frac{\Delta E_1}{\lg \frac{I_{\max}}{I_{\min}}} \quad \text{oraz} \quad b_2 = \frac{\Delta E_2}{\lg \frac{I_{\max}}{I_{\min}}} \quad (4)$$

Z równań (1) i (2) znając I_{zw} i E_{zw} można wyznaczyć stałe "a" równania Tafela. Wymuszając więc pomiędzy elektrodami piłokształtne zmiany różnicy potencjałów i mierząc zmiany prądu i potencjału jednej z elektrod w czasie, można wyznaczyć stałe równania Tafela, opisującego każdą z rozpatrywanych reakcji elektrodowych.

Zależność pomiędzy prądem płynącym w obwodzie a różnicą potencjałów między elektrodami jest nieliniowa - gdyby więc potencjały elektrod oscylowały symetrycznie wokół potencjału zwarcia ($\Delta E' = \Delta E''$) poprzez układ płynąłby średni prąd, różny od prądu zwarcia I_{zw} . Można tego uniknąć dobierając wielkości $\Delta E'$ i $\Delta E''$ tak, by spełniony był warunek (patrz rys. 1c):

$$\int_{t_1}^{t_2} I_F dt = \int_{t_1}^{t_2} I_{zw} dt$$

Można łatwo wykazać, że warunek ten jest spełniony, gdy:

$$\Delta E' = (b_1 + b_2) \lg \left[\left(\frac{\Delta E}{10^{b_1+b_2}} - 1 \right) \left(\frac{b_1 + b_2}{2.3 \ln 10} \right) \right]$$

oczywiście $\Delta E'' = \Delta E - \Delta E'$

Jeżeli różnica potencjałów elektrod jest w sposób ciągły zmieniana, to ani I_{zw} ani E_{zw} nie mogą być bezpośrednio odczytane z wykresu. Łatwo wykazać, że:

$$\lg I_{zw} = \frac{1}{2} \lg (I_{\max} \cdot I_{\min}) + \frac{\Delta E' - \Delta E''}{2 \Delta E} \lg \frac{I_{\max}}{I_{\min}}$$

oraz:

$$E_{zw} = \frac{E_1 \Delta E_2 + E_2 \Delta E_1}{\Delta E}$$

Szybkość zmiany różnicy potencjałów z czasem: $\frac{d(E_1 - E_2)}{dt}$ nie może być dowolnie mała, ze względu na dość szybkie, w przypadku ogniw lokalnych na minerałach, zmiany prądu i potencjału zwarcia w czasie. W związku z tym prądy ładowania podwójnej warstwy elektrycznej mogą mieć dość duży udział w prądzie płynącym w układzie. Prąd ładowania PWE wynosi:

$$i_{PWE} = C_r \cdot \frac{dE}{dt}$$

Typowa wartość pojemności różniczkowej PWE dla powierzchni minerału wynosi 150 - 250 $\mu F/cm^2$ [16]. Ponieważ pojemności warstw podwójnych obu elektrod połączone są szeregowo, to dla szybkości zmiany potencjału pojedynczej elektrody równej 1 mV/s prąd ładowania PWE będzie wynosił 0,15 - 0,25 $\mu A/cm^2$ - a więc przy niewielkich prądach zwarcia może wprowadzić znaczny błąd. W literaturze brak jest danych co do pojemności PWE na powierzchni minerałów w szerokim zakresie potencjałów. W przypadku zmian liniowej potencjału w czasie, można jednak wartość tego prądu ocenić na podstawie wykresu $I = f(t)$. W punktach, w których następuje zmiana kierunku narastania potencjału (punkty t_1 i t_2 na rys. 1c), zmienia się kierunek przepływu prądu ładowania PWE i następuje jego skokowa zmiana [17]

$$\Delta I = 2 C_2 \cdot \frac{dE}{dt}$$

Wielkość ΔI można odczytać z wykresu (rys. 1c) - we wzorach (3) i (4) należy zatem wielkość

$$\lg \frac{I_{max}}{I_{min}}$$

zastąpić wielkością

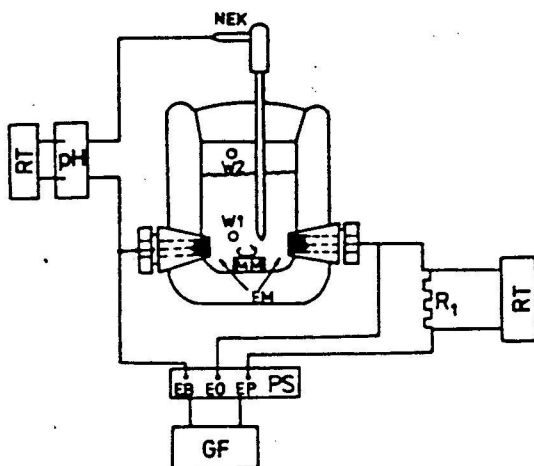
$$\lg \frac{I_{max} - \Delta I/2}{I_{min} + \Delta I/2}$$

Jeżeli warunek, że potencjał zwarcia powinien być dostatecznie oddalony od potencjałów spoczynkowych obu elektrod nie jest spełniony, to oczywiście nie można wyznaczyć stałych "b" w równaniu Tafela dla obu elektrod według wzoru (3). Zakładając jednak wartości stałych b_1 i b_2 można stosując przybliżenie Sterna i Geary'ego [2-4] ocenić wielkość prądów korozyjnych płynących na obu elektrodach. Wymaga to graficznego lub numerycznego oszacowania pochodnej dI/dE .

Część eksperymentalna

W doświadczeniach użyto naturalnych minerałów: galeny pochodzącej z kopalni Olkusz, pirytu ze złoża Raul w Peru i chalkopirytu pochodzącego ze złoża w ZSRR. Wszystkie minerały poddane zostały analizie mineralogicznej, która wykazała, że są to czyste minerały, ze śladowymi jedynie wtrąceniami obcych ciał. Chalkozyn użyty w doświadczeniach syntezowany był przez stopienie miedzi i siarki w odpowiednich proporcjach. Analiza rentgenograficzna wykazała, że jest to chalkozyn z niewielką domieszką djurleitu.

Wybrane kawałki minerałów cięto piłą diamentową i obrabiano następnie ręcznie na papierach ściernych do postaci walca o długości kilku milimetrów i średnicy $4,3 \pm 0,1$ mm. Minerały mocowano w specjalnych korkach teflonowych przy pomocy odcinka wężyka z polietylenu. Kontakt elektryczny uzyskiwano przez ostrze metalowe dociskane sprężyną do minerału. Pomiar oporności tak uzyskanych złącz wykazały, że przy największych występujących w doświadczeniach wartościach prądu, spadek napięcia na złączach był znacznie poniżej 0,5 mV. Bezpośrednio przed pomiarem powierzchnie minerału polerowano na papierach ściernych o uziarnieniu: 400, 600 i 800, a następnie na bibule filtracyjnej. Korki teflonowe z minerałami osadzano w otworach termostatowanego naczynia szklanego (rys. 2). W naczyniu umieszczano mieszadło mechaniczne oraz nasyoną elektrodę kalomelową. Wszystkie doświadczenia przeprowadzano w temperaturze 25°C . Potencjały mierzono i podano w pracy względem nasyczonej elektrody kalomelowej (NEK). Naczynie, w którym przeprowadzano doświadczenia miało wlot i wylot gazu, co umożliwiało przedmuchiwanie gazem roztworu w czasie trwania doświadczenia. Roztwór przed pomiarem przedmuchiowano tlenem przez 30 minut. Tlen, pobierany z butli oczyszczano przepuszczając przez płuczki zawierające H_2SO_4 , KOH i wodę. Doświadczenia prowadzono w roztworach zawierających KNO_3 o stężeniu 1 mol/dm^3 i zakwaszonych kwasem azotowym do $\text{pH} = 2$. Pomiar przeprowadzano w następujący sposób. Po zamocowaniu korków teflonowych z minerałami w naczyniu wprowadzano do naczynia roztwór i przepuszczano tlen z szybkością $15 \text{ dm}^3/\text{h}$. Następnie notowano potencjały obu elektrod aż do ustalenia się ich wartości - zwykle 60 minut. Elektrody mineralne podłączano pomiędzy zaciski potencjostatu jak na rys. 2. Jeśli wartość zadana potencjostatu wynosiła 0, to w obwodzie elektrody pomocniczej można było mierzyć prąd zwartego ogniwa, natomiast pomiar potencjału jednej z elektrod względem elektrody odniesienia dawał wartość potencjału elektrod ogniwa w stanie zwarcia. Sterując potencjostatem z generatora programującego, można było wymusić odpowiedni przebieg różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami w czasie. W doświadczeniach używany był potencjostat typu TE-1b prod. IChF PAN



Rys. 2. Schemat układu pomiarowego:

PS - potencjostat, EO, EB, EP - zaciski potencjostatu, GF - generator funkcyjny, RT - rejestrator, pH - pH-metr, R1 - opornica, EM - elektrody mineralne, MM - mieszadło, W₁, W₂ - wlot i wylot gazu, NEK - nasycona elektroda kalomelowa.

oraz generator programujący typ 711 prod. Unipan. Stosowano modulację potencjału zwarcia napięciem trójkątnym o amplitudzie $\Delta E = 20 \text{ mV}$ i szybkości narastania potencjału 2 mV/s .

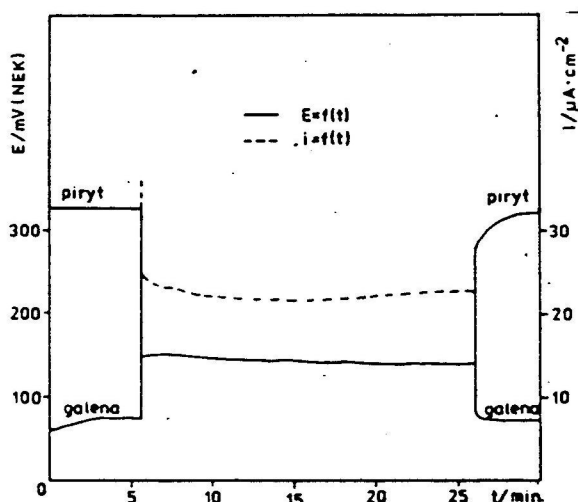
Doświadczenia w każdym układzie rozpoczynano od serii pomiarów wykonanych przy różnej intensywności mieszania. Wszystkie doświadczenia, których wyniki prezentowane są w pracy, wykonano przy takiej intensywności mieszania, przy której nie obserwowano już wpływu mieszania na przebieg procesu.

Prowadzono również pomiary charakterystyk polaryzacyjnych badanych minerałów, stosując metodę wirującej elektrody dyskowej z liniowo zmieniającym się w czasie potencjałem. Stosowano w tym przypadku typowy zestaw pomiarowy w układzie trójelektrodowym.

Wyniki pomiarów i dyskusja

a) Układ piryt - galena

Na rysunku 3 pokazano przebiegi: potencjałów spoczynkowych na krótko przed zwarciem ogniwa, prądu i potencjału zwarcia oraz potencjałów spoczynkowych po rozwarciu ogniwa w układzie piryt-galena. Dla czterech różnych doświadczeń otrzymano dość duży rozrzut wielkości prądów zwarcia po ustalonym czasie 12 min ($32 \pm 10 \mu\text{A/cm}^2$) oraz potencjałów zwarcia.



Rys. 3. Przykładowe przebiegi; potencjałów elektrod przed ich zwarciem i po rozwarciu oraz prądu i potencjału zwarcia dla układu piryt - chalkozyn

(100 ± 30 mV). Wynikało to zapewne z różnic we własnościach elektrody galenowej, gdyż stosowano dwie różne próbki galeny. Każdą z nich przed pomiarem szlifowano przez dość długi okres czasu, co powodowało zdjęcie pewnej warstwy materiału i dla minerału naturalnego, który zawsze wykazuje pewne różnice składu w objętości, mogło powodować zmiany we własnościach powierzchni. Natomiast wartości stałych b wyznaczonych dla różnych próbek pirytu i galeny, po ustalonym czasie 12 min zmieniały się nieznacznie ($b_1 = 130 \pm 10$ mV, $b_2 = 80 \pm 5$ mV), w granicy dokładności metody pomiarowej.

Wartość stałej przedlogarytmicznej b_1 zgadza się doskonale z danymi wyznaczonymi przez Bieglera i współpracowników [18, 19] dla reakcji katodowej redukcji tlenu na pirycie w obszarze ograniczonym aktywacyjnie (autorzy ci podają dla 6 różnych elektrod pirytowych wartości w zakresie 120–160 mV). Również wartość stałej b_2 , dla elektrody galenowej zgadza się z danymi podawanymi w literaturze dla reakcji anodowej roztwierzania galeny [20, 21] i z wynikami naszych własnych pomiarów.

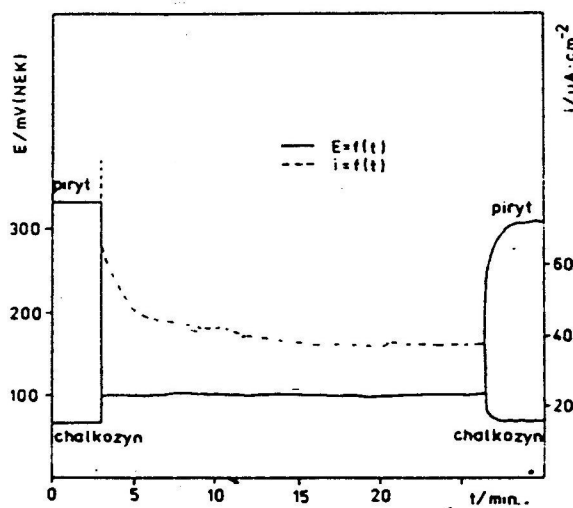
Można więc wysunąć wniosek, że układ ten spełnia założenia poczynione w stosowanej metodzie, to znaczy piryt i galena tworzą ogniwo lokalne, w którym wartość prądu korozji galwanicznej przewyższa znacznie wartość prądu korozji samorzutnej minerałów. Należy tu zwrócić uwagę na zachodzenie ciągłych zmian parametrów b_1 i b_2 w trakcie pracy ogniwa.

W momencie zwarcia potencjał elektrody galenowej wzrastał o 40–50 mV, natomiast potencjał elektrody pirytowej zmniejszał się o 212–237 mV, co

świadczy, że prąd wymiany dla reakcji redukcji tlenu na elektrodzie pirytowej jest dużo niższy, niż dla reakcji anodowego roztwarzania galeny.

b) Układ piryt - chalkozyn

W układzie tym uzyskano - w porównaniu z opisanym wcześniej - znacznie lepszą powtarzalność wartości prądu zwarcia. Dla 5 doświadczeń prąd zwarcia po ustalonym czasie 12 minut mieścił się w granicach 40-45 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (dla 2 różnych elektrod). Wiąże się to niewątpliwie z faktem, że stosowano minerał syntetyczny, bardziej jednorodny od minerałów naturalnych. Większy rozrzut miała wartość potencjału zwarcia (80-100 mV względem NEK). Przykładowy przebieg doświadczenia przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Przykładowe przebiegi: potencjałów elektrod przed ich zwarciem i po rozwarciu oraz prądu i potencjału zwarcia dla układu piryt - chalkozyn

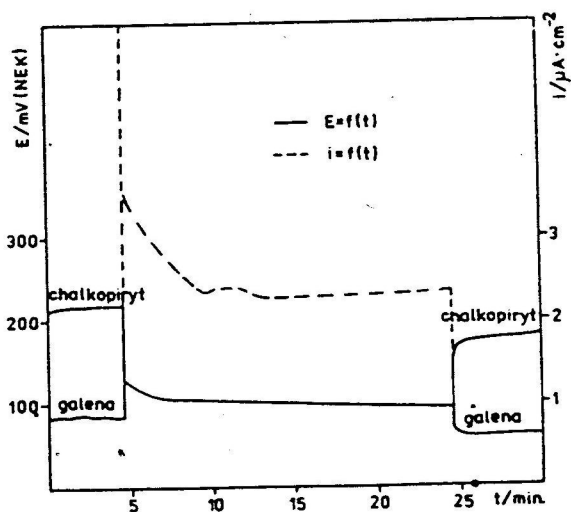
Wartości czynnika przedlogarytmicznego dla elektrody pirytowej zgadza się, podobnie jak w przypadku galeny, z danymi dla reakcji redukcji tlenu. Natomiast dla elektrody chalkozynowej otrzymuje się wartość około 35 mV, a więc zaniżoną w stosunku do danych literaturowych [22]. Dla tej samej próbki chalkozynu wyznaczono wartość współczynnika b_p z pomiarów polaryzacyjnych, przy niewielkich nad napięciach. Wartość ta zmieniała się w zależności od szybkości zmiany potencjału, zakresu nad napięć oraz czasu polaryzacji i wynosiła około 50 mV. Powodem rozbieżności może być tu fakt znacznego prądu korozji elektrody chalkozynowej. Jak wiadomo z literatury [23, 24] chalkozyn odznacza się dużo większą aktywnością katalityczną w reakcji redukcji tlenu niż galena - w pobliżu potencjału zwarcia mogą więc płynąć znaczne prądy związane z reakcją re-

dukcji tlenu na chalkozynie.

Przyjmując dla reakcji anodowego roztworzenia minerału wartość stałej b w równaniu Tarela równą 50 mV, a dla redukcji tlenu na chalkozynie wartość tej stałej taką jak dla pirytu (ok. 120 mV) można ocenić, że wartość obliczonego w ten sposób prądu korozyjnego jest tego samego rzędu, co wartość prądu korozji galwanicznej. W pracy ogniwa galwanicznego chalkozyn-piryt roztworzenie chalkozynu zachodzi więc po części według mechanizmu korozji galwanicznej, a po części wskutek korozji samego chalkozynu.

c) Układ chalkopiryt - galena

Na rysunku 5 przedstawiono typowy przebieg doświadczenia w tym układzie.



Rys. 5. Przykładowe przebiegi; potencjału elektrod przed ich zwarciem i po rozwarciu oraz prądu i potencjału zwarcia dla układu chalkopiryt - galena

Stałe b_1 i b_2 wyznaczone według opisanej metody, są znacznie niższe, niż można by oczekiwać dla tego układu - szczególnie stała b_1 . Prawdopodobnie w przypadku chalkopirytu, obok reakcji redukcji tlenu przebiega równocześnie reakcja redukcji powierzchni minerału. Jest to bardzo prawdopodobnie, ponieważ chalkopiryt, w porównaniu z innymi minerałami ulega stosunkowo łatwo redukcji. Dla elektrody galenowej oceniono wielkość prądu korozji posługując się przybliżeniem Sterna i Geary'ego - podobnie jak w przypadku chalkozynu prąd korozji jest w tym układzie tego samego rzędu, co prąd korozji galwanicznej.

Podsumowanie i wnioski końcowe

W części eksperymentalnej pracy przedstawiono wyniki doświadczeń w trzech układach, modelujących pracę ogniwa lokalnego na powierzchni ziarna rudy, w którym składniki nie zostały uwolnione. Z trzech przedstawionych układów para: galena-piryt dobrze spełnia założenia poczynione przy opisie metody stosowanej w badaniach. Dla układu tego uzyskano wartości stałych przedlogarytmicznych w równaniu Tafela zgodnie z danymi z innych metod. Można stwierdzić, że w przypadku występujących w układach praktycznych ogniw lokalnych piryt-galena roztwarzanie galeny zachodzić będzie głównie wskutek efektu galwanicznego. Wyniki uzyskane w układzie chalkozyn-piryt wskazują, że układ ten częściowo tylko spełnia założenia proponowanej metody. Wyniki zgodne z danymi literaturowymi otrzymano jedynie dla elektrody pirytowej. Wyniki pomiarów sugerują, że w przypadku ogniwa lokalnego piryt-chalkozyn roztwarzanie chalkozynu tylko częściowo przebiegać będzie na skutek efektu galwanicznego, częściowo zaś w skutek korozji samorzutnej chalkozynu. Wreszcie w układzie chalkopiryt-galena otrzymano dane, z których wynika, że obie elektrody nie stosują się do założeń proponowanej metody - prądy korozji własnej obu minerałów są znaczne w porównaniu z prądem pracującego ogniwa lokalnego.

Zarówno przedstawione, jak też nie prezentowane w pracy wyniki doświadczeń w różnych układach wskazują, że procesem ograniczającym możliwości zachodzenia korozji galwanicznej w układach mineralnych jest mała szybkość reakcji redukcji tlenu na elektrodach mineralnych. Potencjały zwarcia ogniw ustalają się zwykle w pobliżu potencjału spoczynkowego elektrody, która w ogniwie lokalnym pełni funkcję anody. Wynika stąd, że reakcja redukcji tlenu wymaga znacznie wyższego nad napięcia niż reakcja anodowego roztwarzania minerału. Istotnym spostrzeżeniem jest zaobserwowana zmienność parametrów b_1 i b_2 wraz z upływem czasu w trakcie pracy ogniwa. Już w ciągu pierwszych kilkunastu minut pracy ogniwa następują istotne zmiany wartości tych parametrów, co świadczy o zachodzeniu zmian w stanie powierzchni elektrod w trakcie pracy ogniwa.

Wykaz użytych symboli

- $a_1, (a_2)$ - stała w równaniu Tafela dla reakcji 1 (2), (patrz wzór nr 1),
 $b_1, (b_2)$ - stała w równaniu Tafela dla reakcji 1 (2), (patrz wzór nr 1),

C_r	- pojemność różniczkowa PWE
$E_1, (E_2)$	- potencjał elektrody 1 (2),
$E_{1spocz.}, (E_{2spocz.})$	- potencjał spoczynkowy elektrody 1 (2) w danym roztworze,
E_{zw}	- potencjał elektrod ogniwa po zwarciu,
$\Delta E'$	- maksymalna różnica potencjałów pomiędzy elektrodami, w obszarze gdzie $E_1 > E_2$ (patrz rys. 1a),
$\Delta E''$	- maksymalna różnica potencjałów pomiędzy elektrodami, w obszarze gdzie $E_1 < E_2$ (patrz rys. 1a),
$\Delta E_1, (E_2)$	- amplituda zmian potencjału elektrody 1 (2), (patrz rys. 1b)
i	- gęstość prądowa
i_{zw}	- gęstość prądowa na elektrodach po zwarcie układu,
I	- natężenie prądu,
I_F	- prąd faradajowski płynący w obwodzie (patrz rys. 1c),
I_m	- prąd płynący w obwodzie (suma prądu faradajowskiego i prądu ładowania PWE),
I_{max}	- maksymalny prąd płynący w układzie (patrz rys. 1c),
I_{min}	- minimalny prąd płynący w układzie (patrz rys. 1c),
I_{zw}	- prąd płynący między zwartymi elektrodami,
ΔI	- zmiana prądu ładowania PWE w momencie zmiany kierunku narastania potencjału (patrz rys. 1c),
PWE	- podwójna warstwa elektryczna
$S_1, (S_2)$	- powierzchnia elektrody 1 (2)

LITERATURA

- [1] Pourbaix M., Wykłady z korozji elektrochemicznej, PWN, Warszawa 1978.
- [2] Stern M., Geary A.L., J. Electrochem. Soc., 104, (1957), 56.
- [3] Mansfield F., Oldham K.B., Corrosion Sci., 11, (1971), 787.
- [4] Oldham K.B., Mansfield F., Corrosion Sci., 13, (1973), 813.
- [5] Schwabe K., J. Electroanal. Chem., 100, (1979), 927.
- [6] Plaksin I.N., Sha'eev R.Sh., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 125, (1959), 599.
- [7] Plaksin I.N., Sha'eev R.Sh., Trans. Inst. Min. Metall. (London), 72, (1963), 715.
- [8] Szegłowski Z., Roczniki Chem., 34, (1960), 1809.
- [9] Szegłowski Z., Roczniki Chem., 46, (1972), 1397.
- [10] Rao S.R., Moon P., Leja J., "Flotation - A.M. Gaudin Memorial Volume", vol. 1, New York 1976, 396.

- [11] Glembockij O.W., Klimienko N.G., Shafeev R.Sh., *Izv. V. U. Z. Tsvetn. Metallurgya*, 2, (1969), 8.
- [12] Berry V.K., Murr L.E., Hiskey J.B., *Hydrometallurgy*, 3, (1978), 309.
- [13] Ahmed S.M., *Int. J. Mineral. Process.*, 5, (1978), 163.
- [14] Makarov G.V., Naspikal'eva Sh.K., Buketov E.A., Minaeva V.A., *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSSR, Ser. Khim.*, 29, (1979), 31.
- [15] Hepel T., Hepel M., Pomianowski A., *Hydrometallurgy*, in press.
- [16] Kowal A., *Praca doktorska, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Kraków 1979*.
- [17] Kemula W., Strojek J., *Chemie Anal. (Warsaw)*, 10, (1965), 1327.
- [18] Biegler T., Rand D.A.J., Woods R., *J. Electroanal. Chem.*, 60, (1975), 151.
- [19] Biegler T., *J. Electroanal. Chem.*, 70, (1976), 265.
- [20] Paul R.L., Nicol M.I., Diggle J.W., Saunders A.P., *Electrochim. Acta*, 23, (1978), 625.
- [21] Johnson J.W., Chang J., Narasagoudar R.A., O'Keefe T.J., *J. Appl. Electrochem.*, 8, (1978), 25.
- [22] Hepel M., *Praca doktorska, Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1976*.
- [23] Rand D.A.J., *J. Electroanal. Chem.*, 83, (1977), 19.
- [24] Biegler T., Rand D.A.J., Woods R., w "Trends in Electrochemistry (1977)" pod redakcją: Bockris I.O.M., Rand D.A.J., Welch B.J., Plenum Publ. Corp., New York 1977.

EXPERIMENTAL STUDIES OF THE GALVANIC CORROSION OF MINERALS IN THE SHORT-CIRCUITED MODEL LOCAL-CELLS

Galvanic corrosion of minerals was investigated in cells consisting of two pieces of different minerals in solution, short-circuited through the external circuit. The triangular voltage sweep potential difference was imposed between the two electrodes, and the current flowing in the circuit was recorded. The method used enables the estimation of the corrosion currents between the electrodes and, in some cases, the evaluation of the Tafel's constants for the electrochemical processes occurring on the electrodes. On the basis of the results of experiments carried out in some selected systems the factors determining the action of the local cell on the surface of an ore grain are discussed.