

current. At the beginning, a low current density must be applied (between 1-2 A/dm², but, after 6-8 hours, we can apply higher current densities (up to 5 A/dm²) until the desired thickness of copper is obtained. The process takes between 6 to 8 days to obtain 1 mm thickness of copper on hollow parts and 5 mm thickness of copper on external parts of the negative pattern.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Operating under the mentioned conditions a suitable coppered negative pattern, which can be used as copper tool-electrode, as been obtained. This electrode has the properties that are shown in Table IV.

Table IV. Copper tool-electrode properties.

Density	8,7-8,9 g/cm ³
Thermal conductivity	0,735 cal/cm.s.°C
Electrical conductivity (with respect to Ag)...	98%
Hardness	170 HV
Ductility	21%
Internal stress	800 pounds/inch ²
Thickness (internal zones).....	1 mm
Thickness (external zones).....	4-5 mm

These characteristics are good enough in order to utilize this coppered negative pattern as proper tool-electrode in Electric-Discharge Machining.

In order to test it, as "galvano", this tool-electrode was placed as cathode in an EDM machine. It was an ONA machine model BA-T.

The results obtained were excellent.

On the other hand, copper electrodeposited through the mentioned electrolyte was bright, with good crystalline structure and exempt of dendritic or powdery growth, as well as exempt of internal stress.

BIBLIOGRAPHY.

1. E. Julve, Corros. y Protec., 11, (3), 7 (1980).

MESURES ÉLECTROCHIMIQUES POUR L'ÉVALUATION DES INHIBITEURS DE LA CORROSION

Juan de Damborenea et A.J. Vázquez

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)
Avenida de Gregorio del Amo, 8. 28040 MADRID (ESPAÑA)

1.- INTRODUCTION

Les inhibiteurs organiques de corrosion agissent, en général, par adsorption sur la surface des métaux que l'on désire protéger. Le processus d'adsorption des inhibiteurs s'accompagne d'une série de transformations sur la zone de contact du métal et de la solution, ce qui fait le mécanisme de corrosion complexe. Cette complexité limite, parfois, l'emploi de techniques pour son évaluation.

Dans le présent travail on étudie le mécanisme d'une famille d'inhibiteurs organiques avec différents degrés de substitution, à l'aide de techniques électrochimiques.

2.- Procédé Expérimental

Les échantillons employés sont en acier doux avec une surface utile de travail de 10 cm². Le milieu se composait d'acide chlorhydrique 2 M, et les inhibiteurs étaient une série des amines alifatiques: butylamine, dibutylamine et tributylamine. Les concentrations essayées ont varié entre 10⁻⁴ et 1 M. La durée des essais a été de 96 heures et la température de 288 K. Les Techniques électrochimiques employés furent celles d'impédance, la méthode de résistance de polarisation et les courbes de polarisation.

2.-Résultats et discussion

Les diagrammes d'impédance, représentés comme diagrammes de Nyquist, ont été obtenus par un intervalle de fréquences de 55 kHz à 5 kHz. La figure 1 montre un de ces diagrammes pour les échantillons plongés dans une solution inhibée à butylamine. Ni dans ce cas là, ni dans le cas où l'inhibiteur a été la dibutil ou la tributylamine ne sont apparus des écarts par rapport au circuit équivalent de Randles.

La mesure de la résistance de polarisation a été faite en appliquant un échelon de tension, et en prenant note de la réponse en intensité après un certain délai.

Les courbes courant-tension, montrées pour la dibutilamine dans la figure 2, ont été faites en appliquant un échantillon de potentiel de -60 à +60 mV; les paramètres électrochimiques b_a , b_c et B ont été fixés à l'aide d'un programme de réglage approprié (1).

A partir des diagrammes de la figure 2 on a calculé

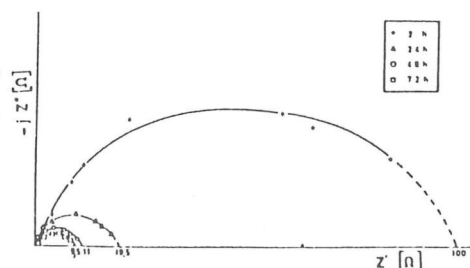


Fig. 1.- Diagramme d'impédance au potentiel de corrosion de l'acier en solution avec l'inhibiteur butylamine $10^{-1}M$.

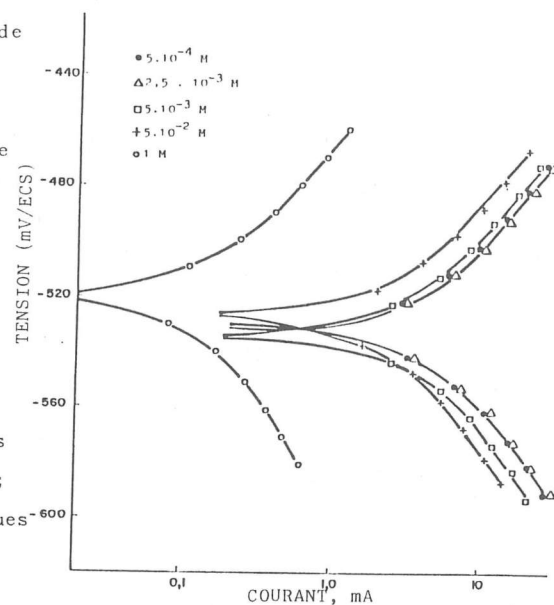


Fig.2.- Courbes courant-tension potentiocinetiques. $V=1$ mV/s, avec dibutilamine à différentes concentrations.

la valeur des constantes de Tafel, le résultat étant une moyenne de 79 mV pour l'anodique et de 82 pour la cathodique; ce qui offre une valeur moyenne de 18 ± 1 mV pour la constante B , de même que si on emploie la butil ou la tributylamine. Cette similitude entre les pentes anodique et cathodique et le fait qu'elle subisse une petite déclinaison avec la concentration d'inhibiteur, nous fait penser à une étape d'adsorption de l'inhibiteur sur des places actives déterminées de la

surface métallique. Ce phénomène de réduction de la réactivité du métal se met aussi en évidence dans les diagrammes d'impédance qui montrent un processus sous contrôle de transférence de la charge. En outre, on a calculé la capacité du maximum du semi-cercle; elle était $30-40 \mu F/cm^2$, selon le cas, qui correspond à la valeur habituelle de la capacité de la double couche électrochimique. Cette donnée-ci, et celle-là dérivée de l'analyse des courbes courant-tension, nous a amenés à penser à l'adsorption sélective de l'inhibiteur et non pas à la formation d'une pellicule continue de couverture totale de la surface du métal (3). D'autre part, il est intéressant de souligner la concordance entre la résistance de polarisation et de transférence de charge -figure 3- que peut être considérée comme très satisfaisante.

Pour conclure, nous voulons remarquer, non seulement l'adéquation des techniques employées pour l'étude des systèmes sous contrôle de transférence de charge, mais aussi et le mécanisme d'adsorption sélective que présentent ces inhibiteurs.

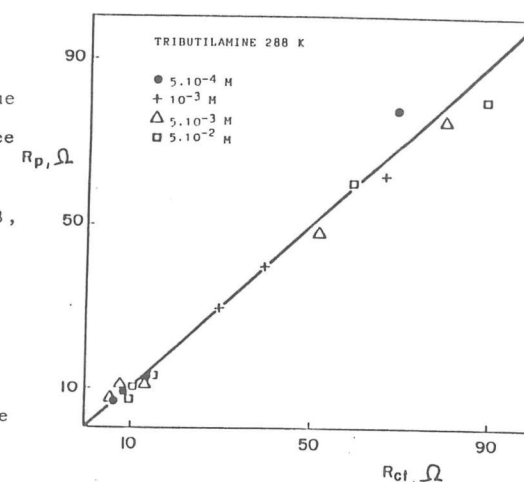


Figure 3.- Relation entre les valeurs de la résistance de polarisation et la résistance de transfert pour la tributylamine.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. de Damborenea, J. Ruiz et A.J. Vázquez. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors: 859-871, Ferrara 1985.
- (2) J. de Damborenea, A.J. Vázquez. Rev. Metal. Madrid, 22 (5): 283-287, 1986.

SOLAR SELECTIVE BLACK Ni-Cd ALLOY COATINGS FOR ELECTRO DEPOSITION

PEREZ RODA, Julio, SOTO FERNANDEZ, Fernando and TRUJILLO ESPINOSA Francisco.

ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERIA TECNICA INDUSTRIAL. ALGECIRAS

INTRODUCTION.- Electrodeposited black coatings have generally been used for decorative purposes, however, the application of these black electrodeposits as solar selective coatings has been of great interest in the past 6 to 8 years. A variety of black coating such as black Ni, black Cr¹⁻³, alloy coatings have been studied by many authors.

In this paper the authors report the development of black nickel-cadmium coatings as a selective surface for solar energy utilization. The effect of composition of the electrolyte and operating conditions on the appearance and performance of the coating has been studied.

EXPERIMENTAL.- The samples plated were 35x100 mm. metal pieces. Steel substrate were nickel plated to a thickness of 10 micras prior to deposition of black Ni-Cd. Nickel plating was carried out from a low concentration Ni electrolyte used in our previous studies.

Nickel sulfate	100	g/l
Cadmium sulfate	15	"
Ammonium thiocyanate	10	"
Coumarin	0,1	"
Formaldehyde	0,1	ml/l

All the Chemicals used were of laboratory reagent grade.

Electrolytic nickel anodes were used for both Hull cell studies and plating. To judge the quality of the coating under a spectrum of current densities, Hull cell experiments were carried out with standard 267 ml cell.

Hull cell studies were carried out changing the concentration of nickel, cadmium, thiocyanate, addition agents and operating parameters such as temperature, pH, current density and acid etching time on the appearance of the coating. The code for recording Hull cell is shown in Fig. 1.

The plated samples were subjected to thermal cycling tests corrosion studies were made with 5% sodium chloride neutral salt spray test.