



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104862756 B

(45)授权公告日 2019.05.03

(21)申请号 201510075092.4

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2015.02.12

C25D 9/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C25D 11/04(2006.01)

申请公布号 CN 104862756 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2015.08.26

US 2003230363 A1, 2003.12.18, 第[0030]–
[0034]、[0045]、[0237]和[0789]–[0790]段.

(30)优先权数据

审查员 张海平

14/188,259 2014.02.24 US

(73)专利权人 波音公司

地址 美国伊利诺伊州

(72)发明人 P·J·科伊勒 L·M·劳力仕

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限

公司 11245

代理人 赵蓉民 张全信

权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

在金属合金上直接电化学合成掺杂的导电
聚合物

(57)摘要

本发明的名称是在在金属合金上直接电化
学合成掺杂的导电聚合物。本公开一般地涉及不
使用六价铬试剂在金属和金属合金上减少腐蚀
的改进方法的发现。更具体地，本公开涉及使用
掺杂的导电聚合物例如聚苯胺(PANI)在金属合
金例如铝合金上制备耐腐蚀金属。

1. 一种用于制备耐腐蚀阳极氧化的金属表面的方法,所述方法包括:

用包含水、硫酸和苯胺-单体的浴液阳极氧化金属表面以在所述金属表面上形成掺杂的聚苯胺(PANI)的耐腐蚀涂层;

通过用去离子(DI)水冲洗阳极氧化的金属表面使所述阳极氧化的金属表面上的所述掺杂的PANI脱掺杂,使得所述掺杂的PANI的耐腐蚀涂层被脱掺杂并且成为不导电的;和

通过用由水和硫醇抑制剂组成的密封溶液密封所述阳极氧化的金属表面,再掺杂所述阳极氧化的金属表面,以便在所述耐腐蚀阳极氧化的金属表面上形成再掺杂的导电耐腐蚀PANI涂层,其中所述硫醇抑制剂用作掺杂剂以再掺杂所述导电耐腐蚀PANI涂层。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属表面包括铝或铝合金。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述铝合金金属是包铝铝合金。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属表面包括钛或钛合金。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述苯胺-单体是苯胺。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述硫醇抑制剂是2,5-巯基-1,3,4-噻二唑(DMcT)。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述硫醇抑制剂是所述密封溶液中浓度为0.01M至0.1M的DMcT。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中用于所述密封步骤的所述密封溶液具有20℃至100℃的温度。

9. 根据权利要求1所述的方法,任选地进一步包括验证所述耐腐蚀阳极氧化的金属表面的导电性的测试。

10. 一种用于在金属表面上制造掺杂的聚苯胺的方法,其包括:用包含水、硫酸和苯胺-单体的浴液在金属表面上电化学沉积苯胺-单体以在所述金属表面上形成掺杂的聚苯胺(PANI)的耐腐蚀涂层;通过用去离子(DI)水冲洗所述掺杂的金属表面使所述金属表面脱掺杂,使得所述掺杂的PANI的耐腐蚀涂层被脱掺杂并且成为不导电的;和通过用由水和硫醇抑制剂组成的密封溶液密封所述金属表面将所述金属表面上的所述脱掺杂的PANI暴露于硫醇抑制剂,再掺杂所述金属表面,以便在所述金属表面上形成再掺杂的导电耐腐蚀PANI涂层,其中所述硫醇抑制剂用作掺杂剂以再掺杂所述导电耐腐蚀PANI涂层。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述金属表面包括铝或铝合金。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述铝合金金属是包铝铝合金。

13. 根据权利要求10所述的方法,其中所述金属表面包括钛或钛合金。

14. 根据权利要求10所述的方法,其中所述苯胺-单体是苯胺。

15. 根据权利要求10所述的方法,其中所述硫醇抑制剂是DMcT。

16. 一种阳极氧化的金属组分,其包括:

至少一种阳极氧化的金属表面,其通过用包含水、硫酸和苯胺-单体的浴液在金属表面上电化学沉积苯胺-单体以在所述金属表面上形成掺杂的聚苯胺(PANI)的耐腐蚀涂层制备;

通过用去离子(DI)水冲洗所述阳极氧化的金属表面使所述阳极氧化的金属表面脱掺杂,使得所述掺杂的PANI的耐腐蚀涂层被脱掺杂并且成为不导电的;和

通过用由水和硫醇抑制剂组成的密封溶液密封所述阳极氧化的金属表面将所述金属

表面上的所述脱掺杂的PANI暴露于硫醇抑制剂,再掺杂所述金属表面,以便在所述金属表面上形成再掺杂的导电耐腐蚀PANI涂层,其中所述硫醇抑制剂用作掺杂剂以再掺杂所述导电耐腐蚀PANI涂层。

17. 根据权利要求16所述的阳极氧化的金属组分,其中所述金属表面包括铝或铝合金。
18. 根据权利要求17所述的阳极氧化的金属组分,其中所述铝合金金属是包铝铝合金。
19. 根据权利要求16所述的阳极氧化的金属组分,其中所述金属表面包括钛或钛合金。
20. 根据权利要求16所述的阳极氧化的金属组分,其中所述苯胺-单体是苯胺。
21. 根据权利要求16所述的阳极氧化的金属组分,其中所述硫醇抑制剂是DMcT。

在金属合金上直接电化学合成掺杂的导电聚合物

技术领域

[0001] 本公开一般地涉及不使用六价铬试剂在金属和金属合金上减少腐蚀的改进方法的发现。更具体地，本公开涉及使用掺杂的导电聚合物例如聚苯胺(PANI)在金属合金例如铝合金上制备耐腐蚀金属。

背景技术

[0002] 引言

[0003] 在过去的九十年航空航天工业依赖含有六价铬(Cr(VI))的底漆和预处理作为用于铝和铝合金的最有效腐蚀抑制剂。不幸地，Cr(VI)是已知的致癌物质并且暴露可具有包括肺癌的严重健康后果。美国职业安全与健康管理(U.S. Occupational Safety and Health Administration)(OSHA)建议如果可能，用不含Cr(VI)的油漆和涂料替代(“在航天与航空运输涂漆中控制暴露于六价铬(Controlling Exposure to Hexavalent Chromium in Aerospace and Air Transport Painting)”OSHA情况说明书FS-3650,2013年3月)。因此，在涂漆和维护两者中对于不含Cr(VI)的耐腐蚀油漆和涂料存在长期需要。用于耐腐蚀的Cr(VI)的有效替代物将从最初制造过程、维护周期、以及至最终处理过程减少铬使用。

[0004] 电聚合的导电聚合物涂层

[0005] 产生PANI的苯胺的电聚合是一种熟知的工艺。Pournaghi-Azar和Habibi公开了由硫酸溶液在铝和铝-铂表面上的PANI涂层(Pournaghi-Azar and Habibi *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4222-4230)。已经提出PANI作为通过钝化机理用于活性金属表面的防腐蚀系统。例如，Biallozor和Kupniewska综述了在活性金属上导电聚合物的电沉积，其包括在铝上使用PANI用于防腐蚀(Biallozor and Kupniewska *Synthetic Metals* 155 (2005) 443-449)。

[0006] 在铝合金上，已经示出以其基础或脱-掺杂形式的PANI对腐蚀起阻挡层的作用。以其利用传统硫酸掺杂剂的掺杂形式，由于金属被产生分层的膜持续氧化，未观察到防腐蚀。具体地，Conroy和Breslin公开了由甲苯磺酸(对甲苯磺酸， $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$)溶液在纯铝上制备的PANI涂层(Conroy and Breslin *Electrochimica Acta* 48 (2003) 721-732)。他们观察了氧化铝的形成，然而他们指出“几乎没有通过聚苯胺涂层的任何防腐蚀的证据”。

[0007] 美国专利号6,328,874(Kinlen等人)公开了用聚苯乙烯磺酸(PSSA)和硫酸PSSA混合物在铝和铝合金上电沉积PANI以及表征通过该方法形成的氧化铝涂层。

[0008] 基于溶液的导电聚合物涂层

[0009] 其他人已报导了溶液沉积PANI膜；带有聚(环氧乙烷)(PEO)的PANI接枝聚合物；并且PANI聚(乙烯氧基)-3-氨基苯甲酸酯(PEAB)共聚物与PEO接枝；以及用2,5-巯基-1,3,4-噻二唑(DMcT)掺杂的PANI用于制备电容器和固态可充电电池(Moon and Park *Solid State Ionics* 120 (1999) 1-12)。

[0010] 美国专利号6,942,899(Kendig等人)公开了在铝或铝合金上用有机酸例如DMcT或2-巯基噻唑啉掺杂的溶液沉积的PANI膜。

发明内容

[0011] 在具体的非限制性实例中,本公开提供用于制备耐腐蚀阳极氧化的金属表面的方法,其包括用包含苯胺-单体的溶液阳极氧化金属表面并且用包含硫醇抑制剂的密封溶液密封该金属表面,以便形成耐腐蚀阳极氧化的金属表面。

[0012] 根据本公开的一个方面,提供了用于在金属表面上制造掺杂的聚苯胺的方法,其包括在金属表面上电化学沉积苯胺-单体以形成基础聚苯胺,将在金属表面上的该基础聚苯胺暴露于硫醇抑制剂以便在该金属表面上形成掺杂的聚苯胺。

[0013] 根据本公开的另一个方面,提供了用于制备耐腐蚀阳极氧化的金属表面的方法,其包括:用包含苯胺-单体的溶液阳极氧化金属表面并且用包含硫醇抑制剂的密封溶液密封该金属表面,以便形成耐腐蚀阳极氧化的金属表面。

[0014] 有利地,该金属表面包括铝或铝合金。

[0015] 优选地,铝或铝合金金属是包铝铝合金(aluminum clad aluminum alloy)。

[0016] 任选地,该金属表面包含钛或钛合金。

[0017] 有利地,该苯胺-单体是苯胺。

[0018] 有利地,该硫醇抑制剂是2,5-巯基-1,3,4-噻二唑(DMcT)。

[0019] 优选地,该硫醇抑制剂是密封溶液中浓度大约0.01M和大约0.1M的DMcT。

[0020] 有利地,用于密封步骤的密封溶液具有大约20°C至大约100°C的温度。

[0021] 有利地,该方法任选地进一步包括验证耐腐蚀阳极氧化的金属表面的测试。

[0022] 根据本公开的另一个方面,提供了用于在金属表面上制造掺杂的聚苯胺的方法,其包括:在金属表面上电化学沉积苯胺-单体以形成基础聚苯胺;将在该金属表面上的该基础聚苯胺暴露于硫醇抑制剂以便在金属表面上形成掺杂的聚苯胺。

[0023] 有利地,该金属表面包括铝或铝合金。

[0024] 优选地,该铝或铝合金金属是包铝铝合金。

[0025] 有利地,该金属表面包括钛或钛合金。

[0026] 有利地,该苯胺-单体是苯胺。

[0027] 有利地,该硫醇抑制剂是DMcT。

[0028] 根据本公开的另一个方面,提供了阳极氧化的金属组分,其包括:至少一种阳极氧化的金属表面,其通过在金属表面上电化学沉积苯胺-单体以形成基础聚苯胺;将在该金属表面上的该基础聚苯胺暴露于硫醇抑制剂以便在金属表面上形成掺杂的聚苯胺。

[0029] 有利地,该金属表面包括铝或铝合金。

[0030] 优选地,该铝或铝合金金属是包铝铝合金。

[0031] 任选地,该金属表面包括钛或钛合金。

[0032] 有利地,该苯胺-单体是苯胺。

[0033] 有利地,该硫醇抑制剂是DMcT。

附图说明

[0034] 图1示出了用硫醇抑制剂DMcT掺杂的聚苯胺的示意图。其示出了抑制剂是如何通过由铝的氧化产生的聚苯胺的还原被释放的。

[0035] 图2示出了在2周暴露后的盐雾结果。图2-4使用了2024-T3裸铝面板。左边的三块

面板被阳极氧化了35分钟,然而右边的一块在密封前被阳极氧化了20分钟。

[0036] 图3示出了图2中示出的面板的背面。

[0037] 图4示出了PANI-DMcT面板的光反射率。

具体实施方式

[0038] 本公开提供了基于Cr (VI) 溶液的工艺以制备耐腐蚀金属的可选方案。更具体地,本公开涉及在金属表面上制备和掺杂聚苯胺。在一个非限制性实例中,在铝合金的阳极氧化期间成功地电聚合PANI在金属或金属氧化物表面上产生厚的PANI涂层。接下来使用硫醇抑制剂、二巯基噻二唑的脱掺杂和再掺杂步骤产生掺杂的PANI涂层。该掺杂的PANI涂层保护铝合金免受环境腐蚀。

[0039] 虽然发明人不意欲束缚于任何特定的作用机理,相信环境暴露电化学地还原掺杂的聚苯胺并且释放自由硫醇,该自由硫醇起抑制铝的氧化的作用。见在图1中的示例性示意。类似于为其他金属提出的机理,带负电荷的硫醇抑制剂可与带正电荷的金属氧化物表面静电相互作用,其被认为是在酸性条件下在阳极氧化的铝上占主导。见Bolanca和Hladnik在2000年10月15–21日罗马(意大利)第15届世界无损检测大会的“阳极氧化铝表面的一些性质(Some Properties of the Anodized Aluminum Surface)”。可选地,自由硫醇基团可与活性金属位点共价结合阻断它们用于参与腐蚀步骤的可用性。

[0040] 在具体的非限制性实施例中,本公开提供了用于制备耐腐蚀阳极氧化的金属表面的方法,其包括用包含苯胺-单体的溶液阳极氧化金属表面并且用包含硫醇抑制剂的密封溶液密封该金属表面,以便形成耐腐蚀阳极氧化的金属表面。

[0041] 本公开还提供了用于在金属表面上制造掺杂的聚苯胺的方法,其包括在金属表面上电化学沉积苯胺-单体以形成基础聚苯胺,将金属表面上的该基础聚苯胺暴露于硫醇抑制剂以便在金属表面上形成掺杂的聚苯胺。

[0042] 本公开还提供了阳极氧化的金属组分,其包括:至少一种阳极氧化的金属表面,其制备通过在金属表面上电化学沉积苯胺-单体以形成基础聚苯胺;将金属表面上的该基础聚苯胺暴露于硫醇抑制剂以便在金属表面上形成掺杂的聚苯胺。

[0043] 在以上方法或阳极氧化的金属组分中,金属表面可以是铝或包括包铝铝合金的铝合金。铝合金的非限制性实例包括2014、2024、2195、2219、2519、6013、7075或7150。其可以是合金例如2024-T3。可选地,金属表面可以是钛或钛合金例如6-4或6-6-2。

[0044] 在一个方面,苯胺-单体可以是苯胺。可选地,苯胺单体可以是烷基苯胺例如甲基苯胺、乙基苯胺和丁基苯胺。

[0045] 在一个优选的方面,硫醇抑制剂是二硫醇。该二硫醇可以是2,5-巯基-1,3,4-噻二唑(DMcT)。阳极氧化的铝合金金属组分的实例包括

[0046] 2014: (PANI) : (DMcT) ; 2014: (聚丁基苯胺) : (DMcT) ;

[0047] 2014: (聚乙基苯胺) : (DMcT) ; 2014: (聚甲基苯胺) : (DMcT) ;

[0048] 2024: (PANI) : (DMcT) ; 2024: (聚丁基苯胺) : (DMcT) ; 2024: (聚乙基苯胺) : (DMcT) ;

[0049] 2024: (聚甲基苯胺) : (DMcT) ; 2195: (PANI) : (DMcT) ;

[0050] 2195: (聚丁基苯胺) : (DMcT) ; 2195: (聚乙基苯胺) : (DMcT) ;

[0051] 2195: (聚甲基苯胺) : (DMcT) ; 2219: (PANI) : (DMcT) ;

- [0052] 2219: (聚丁基苯胺) : (DMcT) ; 2219: (聚乙基苯胺) : (DMcT) ;
- [0053] 2219: (聚甲基苯胺) : (DMcT) ; 2519: (PANI) : (DMcT) ;
- [0054] 2519: (聚丁基苯胺) : (DMcT) ; 2519: (聚乙基苯胺) : (DMcT) ;
- [0055] 2519: (聚甲基苯胺) : (DMcT) ; 6013: (PANI) : (DMcT) ;
- [0056] 6013: (聚丁基苯胺) : (DMcT) ; 6013: (聚乙基苯胺) : (DMcT) ;
- [0057] 6013: (聚甲基苯胺) : (DMcT) ; 7075: (PANI) : (DMcT) ;
- [0058] 7075: (聚丁基苯胺) : (DMcT) ; 7075: (聚乙基苯胺) : (DMcT) ;
- [0059] 7075: (聚甲基苯胺) : (DMcT) ; 7150: (PANI) : (DMcT) ;
- [0060] 7150: (聚丁基苯胺) : (DMcT) ; 7150: (聚乙基苯胺) : (DMcT) ;
- [0061] 7150: (聚甲基苯胺) : (DMcT) 。
- [0062] 在密封溶液中的DMcT可以以大约0.01M和大约0.1M的浓度呈现。用于密封步骤的密封溶液具有大约20°C至大约100°C的温度。
- [0063] 本文所公开的方法可进一步包括验证耐腐蚀阳极氧化的金属表面的测试。
- [0064] 定义
- [0065] 如本文所用，术语“苯胺单体”包括取代的和未取代的苯胺。苯胺单体的非限制性实例是2-(甲氨基)苯胺、2,3-二甲基苯胺、2,4-二甲氧基苯胺、2,5-二丁基苯胺、2,5-二甲氧基苯胺、2,5-二甲基苯胺、2,5-二氯苯胺、2-乙酰苯胺、2-溴苯胺、2-环己基苯胺、2-甲氨基苯胺、2-乙硫基苯胺、2-甲基-4-甲氧羰基苯胺、2-甲基硫代甲基苯胺、2-硫代甲基、3-(正丁磺酸)苯胺、3-乙酰胺基苯胺、3-氨基-9-甲基咔唑、3-氨基咔唑、3-溴苯胺、3-苯氧基苯胺、3-丙氧基甲基苯胺、4-(2,4-二甲基苯基)苯胺、4-乙酰胺基苯胺、4-氨基咔唑、4-氨基苯胺、4-苄基苯胺、4-溴苯胺、4-巯基苯胺、4-乙硫基苯胺、4-巯基苯胺、4-苯氧基苯胺、4-苯基硫代苯胺、4-丙醇苯胺、4-三甲基硅烷基苯胺、5-氯-2-乙氧基苯胺、5-氯-2-甲氧基-苯胺、烷基苯胺、苯胺、乙基苯胺、间丁基苯胺、间己基苯胺、间辛基苯胺、间甲苯胺、甲基苯胺、N-己基-间甲苯胺、N-(对氨基苯基)苯胺、N,N-二甲基苯胺、N-己基苯胺、N-甲基苯胺、N-甲基邻氰苯胺、N-甲基-2,4-二甲基苯胺、N-辛基间甲苯胺、N-丙基苯胺、N-丙基间甲苯胺、邻氰苯胺、邻乙氧基苯胺、邻乙基苯胺、邻甲苯胺或四氢萘基苯胺。
- [0066] 如本文所用，术语“硫醇抑制剂”包括单硫醇、二硫醇、三元醇、聚硫醇、硫醇二聚体、硫醇三聚体、硫醇聚合物及其盐。其包括通式RSH的单硫醇，其中R是有机基团并且可分解为RS-H⁺。单硫醇的非限制性实例是2-巯基噻唑。二硫醇具有通式HSRSH，其中R是任意的有机基团。二硫醇可分解为HSRS-H⁺。硫醇的非限制性实例是1-(4-羟基苯基)-1H-四唑-5-硫醇、1,3,4-噻二唑、11-全氟丁基十一硫醇、1-十二硫醇、1-苯基-2,5-二硫代亚肼基二甲酰胺、1-吡咯烷二硫代羧酸、2-巯基-5-硝基苯并咪唑、2-(6-甲基-7-[E]-苯二氮烯基)-5H-[1,2,4]三唑[3,4-b][1,3,4]噻二嗪-3-基)甲基]酞嗪-1(2H)-酮、2,1,3-苯并噻唑、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(DMcT)(铋试剂)、2-[5-巯基-4H-1,2,4-三唑-3-基)甲基]酞嗪-1(2H)-酮、2-[6-苯基-5H-[1,2,4]三唑[3,4-b][1,3,4]噻二嗪-3-基)甲基]酞嗪-1(2H)-酮、2-[7-苯胺-5H-[1,2,4]三唑[3,4-b][1,3,4]噻二嗪-3-基)甲基]酞嗪-1(2H)-酮、2-氨基-5-乙基-1,3,4-噻二唑(AETDA)、2-氨基-5-乙硫基-1,3,4-噻二唑(AETD)、2-巯基-5-甲基苯并咪唑、2-巯基苯并唑、2-巯基苯并咪唑(MBI)、2-巯基苯并噻唑(MBT)、2-巯基苯并噁唑、2-巯基乙磺酸、2-硫尿嘧啶(TUr)、3-氨基-5-甲硫基-1,2,4-三唑(AMTT)、3-氨基巯基-

1,2,4-三唑(AMT)、3-氨基硫酚(3-A-BT)、5-(3',4'二甲氧基苯亚甲基)-2,4-二氧四氢-1,3-噻唑(MBDT)、(3-巯丙基)甲氧基硅烷(MPTS)、5-(3'-噻吩亚甲基)-2,4-二氧四氢-1,3-噻唑(TDT)、5-(4'-异丙基苯亚甲基)-2,4-二氧四氢-1,3-噻唑(IPBDT)、5-(苯基)-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇(PTAT)、5-氨基-1,3,4,-噻二唑-2-硫醇、5-苯亚甲基-2,4-二氧四氢-1,3-噻唑(BDT)、5-巯基-1-甲基四唑(5Mc-1Me-T)、5-巯基-1-苯基四唑(5Mc-1Ph-T)、5-甲基硫尿嘧啶(MTUr)、6-乙氧基-2-巯基苯并噻唑、苯硫酚(BT)、苯并噻唑、二-(1-苯并三唑亚甲基)-(2,5-噻二唑)-二硫(BBTD)、半胱氨酸(Cys)、二乙基二硫代氨基甲酸、二甲基二硫代氨基甲酸、二硫尿嘧啶(DTUr)、十二硫醇、正十二硫醇(DT)、十八硫醇(ODT)、邻乙基黄原酸、邻-NH₂-2-氨基苯硫酚(2-A-BT)、对-CH(CH₃)₂-4-异丙基苯硫酚(4-IP-BT)、对-CH₃-4-甲基苯硫酚(4-M-BT)、对-F-4-氟苯硫酚(4-F-BT)、对-NH₂-4-氨基苯硫酚(4-A-BT)、对-NHCOC₂H₅-4-乙酰氨基苯硫酚(4-AA-BT)、异硫氰酸苯酯、丙烷-1,3-二硫醇(PDT)、丙硫醇、氨基硫脲以及Vanlube 829(5-[2-硫代-3H-1,3,4-噻二唑-5-基]二硫基]-3H-1,3,4-噻二唑-2-硫酮)。也见Antonijevic和Petrovic Int J Electrochem Soc 3 (2008) 1-28。

[0067] 金属和金属合金

[0068] 本公开的铝合金可以是与元素例如铜、铁、锂、镁、锰、镍、硅、银、钒、锌或锆的二元、三元、四元或其他合金。铝合金的实例包括但不限于1100、1350、2014*、2024*、2195*、2219*、2519*、3003、3104、3105、5052、5083、5182、5657、6022、6111、6013*、6061、6063、6201、7005、7075*、7150*、8079、8011(*指示在航空航天工业中的应用,见Sanders (2012) "Aluminum and Aluminum Alloys" in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, New York: John Wiley, pp.1-64)。优选的铝合金是与铜(0.8-6.5%)、锰(0.0-0.8%)和镁(0.2-2.5%)的合金。优选的钛合金包括6-4和6-6-3。在本公开中有用的其他金属或金属合金包括铪、铌、钽或锆。

[0069] 阳极氧化和密封方法

[0070] 阳极氧化溶液包括水和苯胺-单体的混合物。溶液的组合物包括水;浓度为从苯胺-单体大约0.1M至苯胺-单体饱和的苯胺单体(例如苯胺),优选地苯胺单体从大约0.2M至大约0.8M以及更优选地苯胺-单体从大约0.4M至大约0.6M。

[0071] 在操作期间,从恒压电源向电极供应直流电。在恒电位条件下进行阳极氧化,同时电压保持恒定并且随着由于在金属表面上形成涂层的槽电阻增大槽电流不断下降。优选地,槽电压初始从接近于0V上升至阳极氧化开始时的操作电压。这样的上升可在操作的最初几分钟内完成。在一些实例中,电压可以上升大约1分钟至大约2分钟。混合物的控制电势电解通常在阳极和阴极之间的电势是从大约5伏特至大约60伏特,优选地从大约10伏特至大约40伏特,以及更优选地从大约15伏特至大约25伏特下进行。优选的是,在阳极氧化期间的电流密度是从大约10至大约25毫安/平方厘米,或者更高。虽然本公开的一个实例在控制电势下实施,但是本领域技术人员将容易地认识到该方法也可以在恒定电流下或者用可变电流或电势执行。

[0072] 本公开的阳极氧化在从大约5°C至大约40°C;优选地从大约10°C至大约30°C;以及最优选地,从大约18°C至大约26°C的温度下实施。通常冷却溶液以维持期望的温度。冷却可以通过任何常规的冷却方法实施,例如在池中的冷却旋管,或者通过外部冷却池溶液的循环。在优选的实施方式中,在阳极氧化期间可以搅动溶液。然而,本公开不需要搅动。在一些

实例中,搅动可用于温度控制。在阴极氢气的放出通常为成功的阳极氧化提供充分的搅动以及混合。

[0073] 使阳极氧化进行至至少在金属表面上形成足以提供防腐蚀的厚度的涂层。这通常需要从大约5分钟至大约60分钟,并且有效涂层形成的常规时间是大约15分钟至大约40分钟。总厚度优选是从大约0.01密耳至大约1.0密耳,更优选地从大约0.1密耳至大约0.8密耳以及甚至更优选地从大约0.3密耳至大约0.5密耳。

[0074] 当完成耐腐蚀涂层的形成时,关闭槽电压并从阳极氧化池中去除涂覆的金属。在涂层形成之后,优选的是,在“密封”前不干燥。密封是通常用于完成金属部分的常规阳极氧化过程的熟知的方法。

[0075] 硫醇抑制剂密封溶液可以具有以大约 5×10^{-6} M至大约0.1M的浓度存在在硫醇抑制剂中的硫醇,优选在硫醇抑制剂中从大约 1×10^{-5} M至大约 1×10^{-2} M,以及更优选地在硫醇抑制剂中从大约 1×10^{-4} M至大约 1×10^{-3} M。在一些实例中,该溶液在硫醇抑制剂中将是饱和的。

[0076] 在一些实例中,密封是从大约20°C至大约100°C;优选地从大约80°C至大约100°C;以及最优选地从大约90°C至大约100°C。

[0077] 在一些实例中,密封溶液可具有大约5.0至大约7.5的pH。

[0078] 除非另有定义,本文所用的所有技术和科学术语具有与本公开所属领域普通技术人员通常理解的相同含义。本文所用的冠词“一(a)”和“一(an)”指冠词的语法上的对象(一个或多个)的一个或一个以上(即,至少一种)。例如,“一种元素”意为一种或多种元素。

[0079] 贯穿该说明书词“包括(comprising)”或变型例如“包括(comprises)”或者“包括(coprising)”将被理解为暗示包含陈述的元素、整数或步骤,或者元素、整数或步骤的组合,但不排除任何其他的元素、整数或步骤或元素、整数或步骤的组合。本公开可适宜地“包括(comprise)”、“由……组成(consist of)”或“基本上由……组成(consist essentially of)”权利要求书中所述的步骤、元素和/或试剂。

[0080] 还需要注意的是,权利要求书可撰写为排除任何任选的因素。因此,本陈述旨在用作这种排他术语如“单独地(solely)”、“仅仅(only)”等连同要求因素的叙述的使用或者“否定”限制的使用的引用基础。

[0081] 提供数值范围处,应当理解的是除非上下文另有明确规定在该范围的上限和下限之间每个中间数值,至下限单位的十分之一也被具体地公开。在陈述的范围中的任何陈述的数值或中间数值以及在该陈述的范围中的任何其他陈述的或中间数值之间的每个较小范围包含在本公开内。在该范围内的这些较小范围的上限和下限可独立地被包含或排除,并且其中两个端点的任一个、没有一个或两者都包括在较小范围内的每个范围也包含在本公开内,从属于陈述的范围内的任何具体排除的端点。该陈述的范围包括一个或两个端点处,排除那些包括的端点的任一个或两个的范围也包括在本公开内。

[0082] 以下实施例进一步阐述了本公开并且其不旨在限制本公开的范围。特别地,应当理解的是,本公开不限于所述的具体实施例,因此当然其可以变化。还应当理解的是,本文所用的术语仅是为了描述具体实施例的目的,并且不是旨在限制,因为本发明的范围将仅由所附的权利要求书限定。

[0083] 实施例

[0084] 实验部分

[0085] 用甲基正丙基酮(MPK)溶剂擦拭、碱清洗、脱氧化并且在含有28.6克/升(0.31M)浓度的苯胺的10%硫酸溶液中在19伏特下在不同的时间间隔阳极氧化 $3'' \times 6'' \times 0.032''$ 2024-T3裸铝面板。在阳极氧化步骤之后，在去离子水中冲洗该面板并在不同的时间间隔将其密封在于大约100°C的温度下调节至pH 6的DMcT(12.5克/升)(0.008M)饱和溶液中。无苯胺下阳极氧化对照面板并将其密封在热去离子水中或者5%重铬酸钾中。

[0086] 用Keithly高电阻测量仪测量电阻，并且使用标准方法进行电化学测量。利用标准ASTM B117盐雾与对照组相比以验证耐腐蚀性。

[0087] 结果

[0088] 表1阳极氧化/密封参数和结果

[0089]

面板 编号	阳极氧 化时间 (分钟)	阳极氧化 温度 (°F)	阳极氧 化电压	密封时间 (分钟)	密封 温度 (°F)	颜色	初始电阻 欧姆
1	30	82	19	30	212	蓝绿色(Teal Green)	未测量
2	30	94	19	30	200	蓝绿色	30-40M 欧姆
3	20	84-104	19	5	212	蓝绿色	大于 40M
4	20	84-104	19	5	212	蓝绿色	大于 40M
5	28(无苯 胺)	80-98	19	28	212	淡黄色	未测量
6	28(无苯 胺)	80-98	19	28 (只 有水)	212	无色	未测量
7	30	76-84	19	20	212	黄-绿色	12M 欧姆

[0090] 表1总结了用于阳极氧化和密封步骤的工艺参数。在利用苯胺/硫酸浴的每种情况下，获得了绿-蓝绿色(green-blue teal)涂层。当用去离子水漂洗时，涂层变为蓝色(脱-掺杂)，并且当在DMcT中密封时又变为绿色(变为掺杂的)。

[0091] 盐雾结果

[0092] 图2示出了暴露2周后的盐雾(STM B117中规定的条件)结果。在左边的三块面板被阳极氧化了35分钟，然而右边的一块在密封之前被阳极氧化了20分钟。图3示出了在图2中示出的面板的反面。

[0093] 清晰地，如图2和图3中所示，阳极氧化35分钟的面板在盐雾暴露之后维持它们的掺杂(如由绿色所指示)，而阳极氧化20分钟的面板没有维持它们的掺杂(如由蓝色所指)

示)。图2的第一块面板底部的深棕色材料是未知的。

[0094] 光反射率

[0095] 利用标准方法,分析了光反射率。图4示出了PANI-DMcT面板的光反射率分析。该光反射率除了在大约0.5微米的峰之外类似于阳极氧化的铝的文献,并且PANI-DMcT面板的光反射率大小是较低的。在连接至Nicolet 6700FTIR (Thermo Fisher Scientific, Inc) 的Labsphere Integrating Sphere (North Sutton, NH)附件上进行反射率分析。

[0096] 结论

[0097] 在2024铝合金的阳极氧化期间成功地电聚合了聚苯胺。在硫酸/苯胺阳极氧化浴中掺杂所得的涂层,并且通过用水漂洗其易于脱-掺杂。在DMcT中密封PANI涂覆的氧化物再-掺杂PANI,如由从蓝色至黄-绿色的颜色变化所指示。该涂层最初是导电的,但随着时间推移失去了其导电性。盐雾结果表明,较厚的氧化物相对于较薄的氧化物保持掺杂较长的时间段。

[0098] 应当理解的是,虽然已经结合其具体实施方式描述了本发明,但是前述描述旨在阐明而非限制本发明的范围。本发明的其他方面、优点和修改在列出的权利要求书的范围内。本说明书中引用的所有出版物、专利和专利申请通过引用并入本文,如同每个出版物或专利申请特别地和单独地被指明通过引用并入本文。

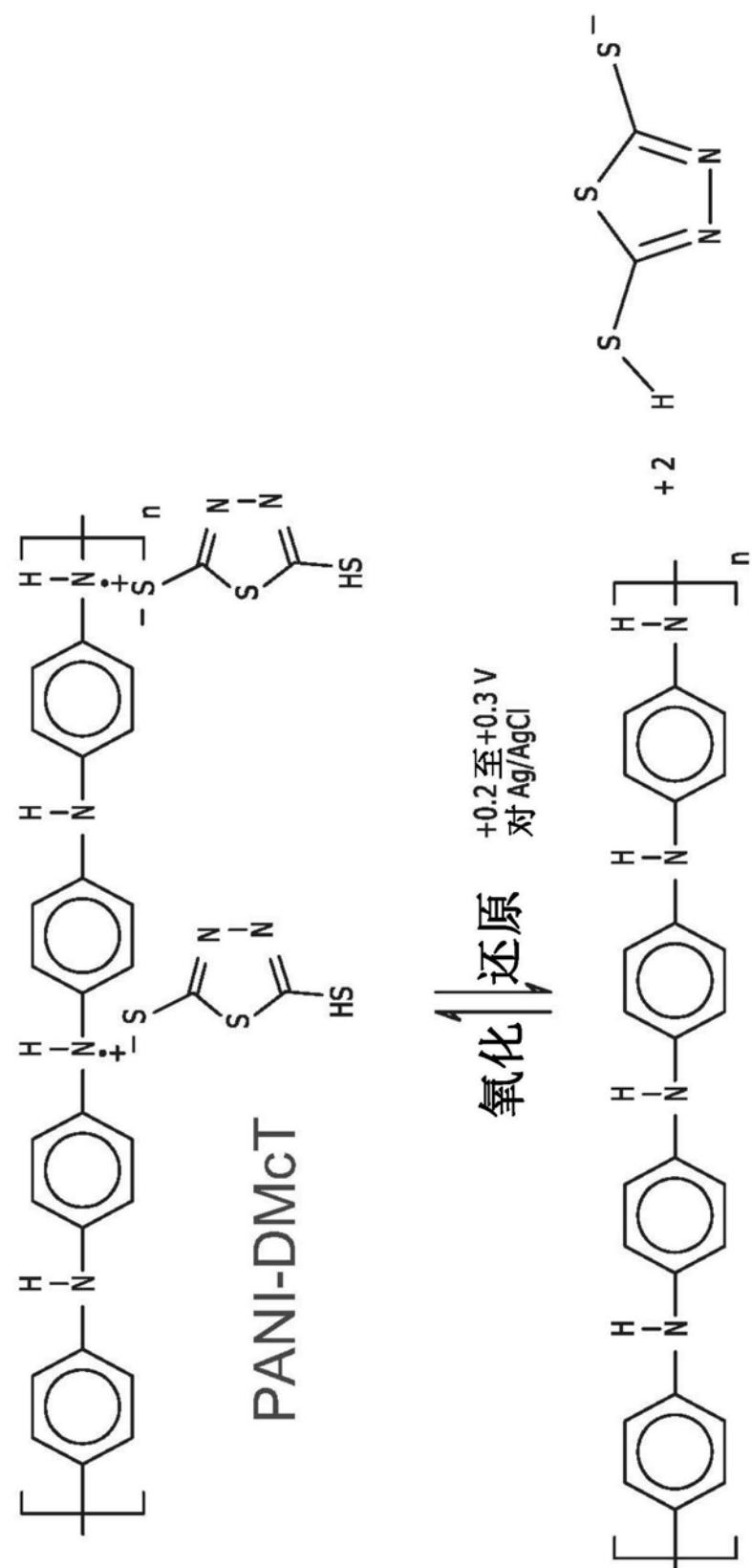


图1

2周后的盐雾结果

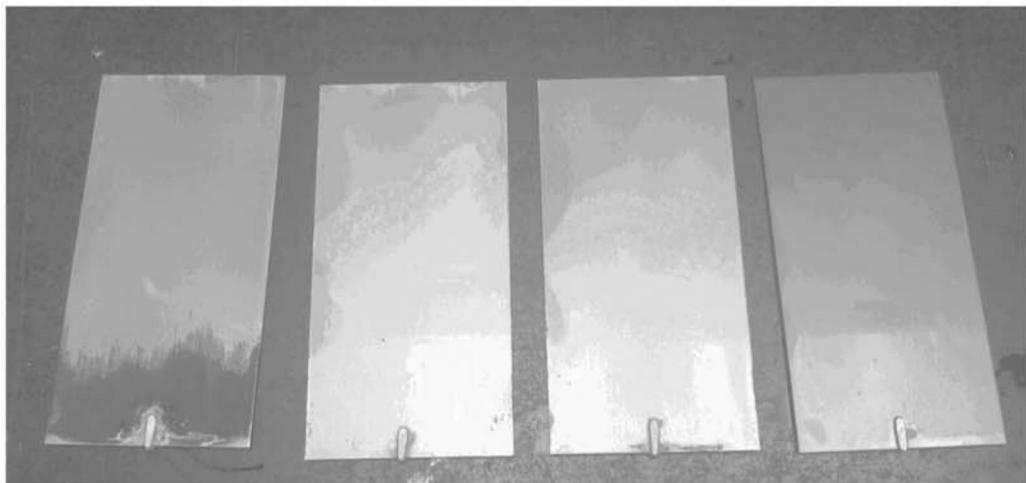


图2

2周后盐雾结果的反面



图3

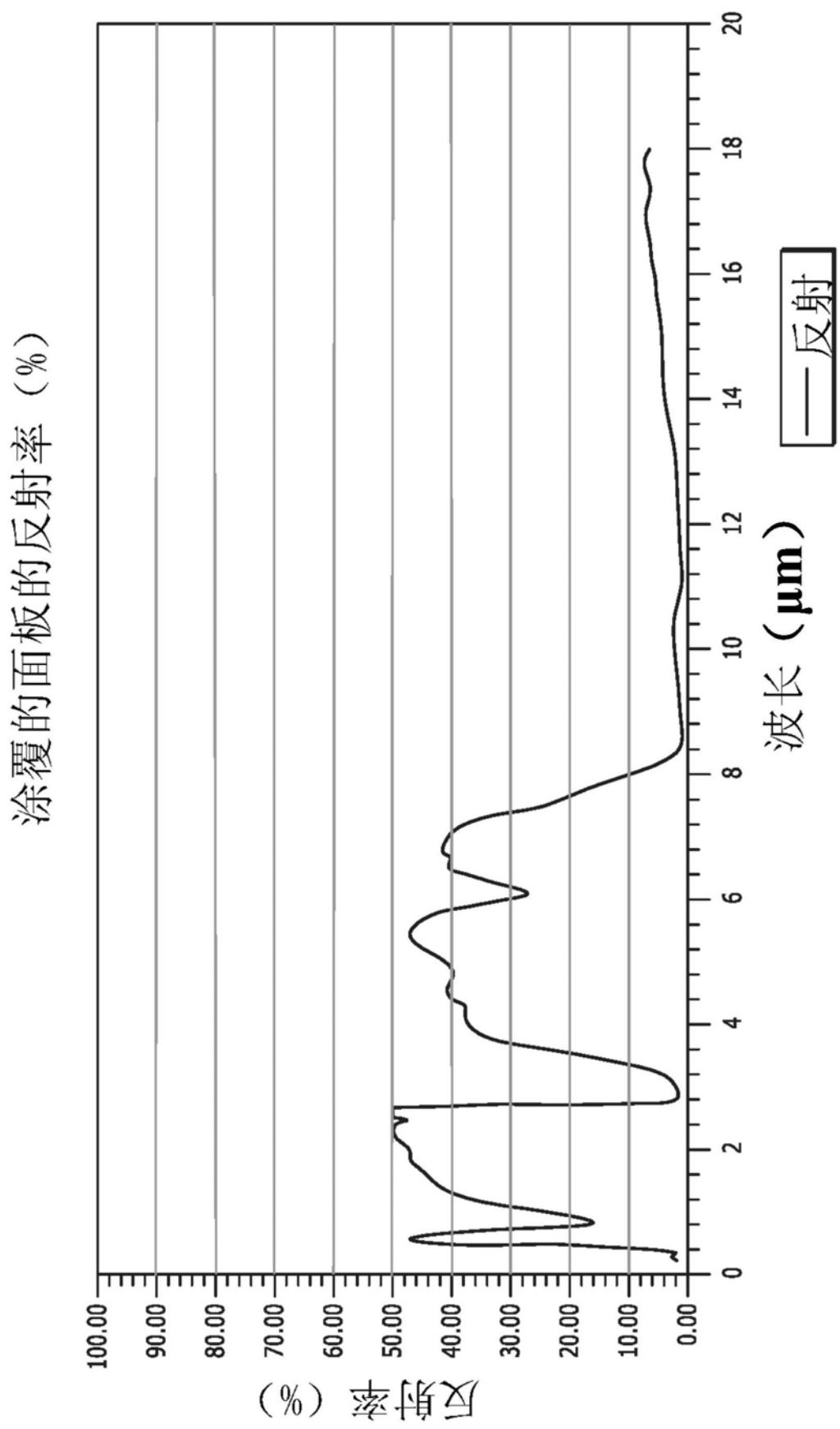


图4