



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101443421 B

(45) 授权公告日 2011.05.25

(21) 申请号 200780016555.3

(22) 申请日 2007.05.10

(30) 优先权数据

11/382,499 2006.05.10 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.11.07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/011397 2007.05.10

(87) PCT申请的公布数据

W02007/133679 EN 2007.11.22

(73) 专利权人 波音公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 马丁·W·肯迪格 梅利塔·杭

莱斯利·F·沃伦

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

代理人 赵蓉民

(51) Int. Cl.

C09D 5/08 (2006.01)

C23F 11/16 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1625588 A, 2005.06.08, 说明书第3页第17行至第6页第30行.

EP 1382721 A1, 2004.01.21, 说明书第[0001]-[0014]段, 实施例1.

CN 1172135 A, 1998.02.04, 说明书实施例1-6.

CN 1243852 A, 2000.02.09, 说明书第1页第3行至第2页倒数第8行.

US 5645890 A, 1997.07.08, 说明书第2栏第29行至第5栏第41行.

审查员 周为

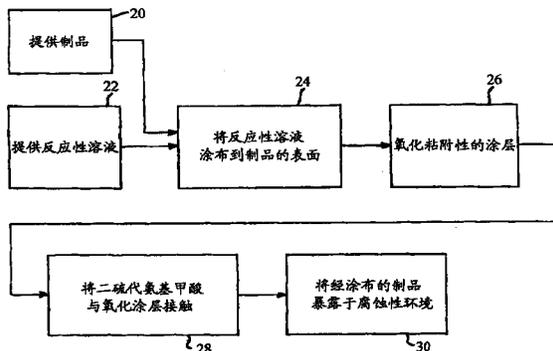
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 5 页

(54) 发明名称

其上具有不含六价铬的腐蚀抑制性有机转化型涂层的制品及其制备

(57) 摘要

一种保护制品表面的方法,包括:制备或者以其它方式提供一种形式的聚苯胺和酸的反应性溶液,此后将该反应性溶液涂布到制品的表面以在该表面上形成粘附性的转化型涂层,此后氧化该粘附性的转化型涂层以形成氧化涂层,并且此后将不含铬酸盐的腐蚀抑制性有机化合物如二硫代氨基甲酸盐或者二巯基噻二唑的盐与该氧化涂层接触以在该制品的表面上形成固定的转化型涂层。所得制品具有粘附到该制品表面上的固定的转化型涂层。该固定的转化型涂层具有如下物质的混合物:还原聚苯胺盐、以及固定的二硫连接的二硫代氨基甲酸盐聚合物或者二聚物。



CN 101443421 B

1. 一种保护金属制品表面的方法,包括如下步骤:
提供氧化形式的导电聚合物和酸的反应性溶液;此后
将该反应性溶液涂布到制品的表面以在该表面上形成粘附性的转化型涂层;此后
氧化该粘附性的转化型涂层以形成氧化涂层;和此后
将非铬酸盐、能可逆氧化的抑制剂与该氧化涂层接触以引起在该制品的表面上形成固定的转化型涂层的固定反应,使得该固定的转化型涂层在被破坏时通过该固定反应的逆反应释放出抑制剂。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述提供步骤的反应性溶液包含一种形式的聚苯胺作为导电聚合物;所述反应性溶液进一步包含甲酸作为所述酸的组分,所述酸包含甲酸和二氯乙酸的混合物。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述聚苯胺是翠绿亚胺碱。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述接触步骤包括将二硫代氨基甲酸的盐或者二巯基噻二唑的盐与所述氧化涂层接触的步骤。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述接触步骤包括将 1-吡咯烷二硫代氨基甲酸与与所述氧化涂层接触的步骤。

6. 权利要求 1 的方法,其包括在所述接触步骤之后的将其上具有所述固定的转化型涂层的制品暴露于腐蚀性环境的额外步骤。

7. 权利要求 1 的方法,其包括在所述接触步骤之后的将其上具有所述固定的转化型涂层的制品暴露于腐蚀性环境的额外步骤,并且

其中在涂布步骤期间或者其后以及暴露步骤之前,不有意将所述制品加热至大于 25°C 的温度。

8. 一种保护制品表面的方法,包括如下步骤:

提供翠绿亚胺碱形式的聚苯胺和包括甲酸的酸的反应性溶液;此后

将所述反应性溶液涂布到包含铝的制品的表面上以在该表面上形成粘附性的转化型涂层;此后

通过将该粘附性的转化型涂层暴露于空气而氧化该粘附性的转化型涂层以形成氧化涂层;和此后

将二硫代氨基甲酸的盐或者二巯基噻二唑的盐与该氧化涂层接触以在该制品的表面上形成固定的转化型涂层。

9. 权利要求 8 的方法,其中所述提供步骤包括提供具有包含甲酸和二氯乙酸的混合物的酸的反应性溶液的步骤。

10. 权利要求 8 的方法,其包括在所述接触步骤之后的将其上具有所述固定的转化型涂层的制品暴露于腐蚀性环境的额外步骤。

11. 权利要求 8 的方法,其包括在所述接触步骤之后的将其上具有所述固定的转化型涂层的制品暴露于腐蚀性环境的额外步骤,并且

其中在涂布步骤期间或者其后以及暴露步骤之前,不有意将所述制品加热至大于 25°C 的温度。

12. 一种表面通过权利要求 1 的方法保护的制品,包括:

制品;和

粘附到该制品表面上的固定的转化型涂层,其中该固定的转化型涂层包括如下物质的混合物:

还原聚苯胺盐,和

非铬酸盐、能可逆氧化的腐蚀抑制性有机化合物。

13. 权利要求 12 的制品,其中该固定的转化型涂层具有 0.25 微米~1 微米的厚度。

其上具有不含六价铬的腐蚀抑制性有机转化型涂层的制品 及其制备

技术领域

[0001] 本发明涉及制品的腐蚀防护,并且更具体而言,涉及以涂布到制品表面上的不含六价铬的腐蚀抑制性有机转化型涂层 (conversion coating) 实现的这种防护。

背景技术

[0002] 金属可被存在于该金属工作的环境中的腐蚀剂所侵蚀。例如,接触含盐环境的铝制品可在其表面处通常被大面积侵蚀或者在有限区域中(例如在表面上的焊缝处、螺栓孔处、或者小的夹杂物 (inclusion) 或者凹陷处) 被局部侵蚀。随着时间的推移和持续的暴露,腐蚀破坏增加,最终可能导致这样的严重腐蚀:在与原本没有腐蚀破坏的情况相比,在较早时刻过早引发制品的失效。大量金钱花费在腐蚀防护上,然而腐蚀破坏和腐蚀引起的过早失效仍旧普遍。

[0003] 涂层广泛地用于保护表面免受腐蚀破坏。一些最有效的涂层使用具有 +6 氧化态铬离子 (Cr^{+6}) 的六价铬(通常以铬酸离子 CrO_4^{2-} 形式) 作为涂层的一部分以赋予表面耐腐蚀性。铬酸盐转化型涂层在暴露于室温下时以化学方式与制品的表面牢固结合,并且由此抑制在表面处的腐蚀。

[0004] 期望减少在涂层和其它应用中使用的铬酸盐的量,很大程度上因为六价铬离子可具有不利的环境影响和不利的健康影响。预期将来的规定强制大量减少可在大多数应用(包括用于降低制品腐蚀的涂层)中使用的六价铬酸盐的量。

[0005] 目前,含铬酸盐的涂层没有有效的替代品。某些非铬酸盐涂层可用于改进涂料底漆和涂料对表面的粘附性,但是非铬酸盐涂层自身具有很少的或者不具有耐腐蚀性质。如果将腐蚀抑制剂添加到非铬酸盐涂层中以赋予耐腐蚀性,则通常需要高温固化。对于许多应用,使用高温固化是不切实际和不经济的。其它非铬酸盐涂层在腐蚀性介质和下层金属的表面之间仅起屏障作用,而不起活性腐蚀抑制剂作用。如果这些涂层的屏障被例如延伸穿过屏障涂层的孔或划痕破坏,则对所导致的潜在腐蚀没有化学形式的抑制。

[0006] 存在对改进的涂层途径的需求,该途径保护制品免受腐蚀侵蚀同时使用很少或者不使用六价铬。在此描述了满足该需求的方法并且进一步提供相关优点。

发明内容

[0007] 本途径提供由不含六价铬和铬酸离子的转化型涂层保护的金属制品、以及使用该不含六价铬的转化型涂层涂布和防护这种制品的方法。该技术避免了在涂层中使用铬酸离子,同时实现制品的优异的腐蚀防护。本途径关注于对金属制品进行反应性涂布的氧化形式的聚合物的反应性甲酸溶液。所得涂层趋向于与阴离子反应以固定腐蚀抑制性的硫化物连接的聚合物,所述聚合物在腐蚀条件的存在下解聚以产生起氧还原反应 (ORR) 抑制剂作用的腐蚀抑制剂。本转化型涂层还提供可涂布底漆和涂料并由此粘附到金属制品的表面上的粘附基底。

[0008] 根据本发明,保护金属制品表面的方法包括如下步骤:提供氧化形式的导电聚合物(优选聚苯胺)和酸的反应性溶液,此后将该反应性溶液涂布到制品的表面以在该表面上形成粘附性的转化型涂层,此后氧化该粘附性的转化型涂层以形成氧化涂层,并且此后将非铬酸盐、能可逆氧化的抑制剂(优选二硫代氨基甲酸的盐或者二巯基噻二唑的盐)与氧化涂层接触以引起在制品的表面上形成固定的转化型涂层的固定反应。固定的转化型涂层在破坏时通过固定反应的逆转而释放出抑制剂。

[0009] 在该优选的途径中,该聚苯胺优选为翠绿亚胺碱(emeraldine base)。该反应性聚苯胺溶液优选地含有有机酸如甲酸,且最优选为甲酸和二氯乙酸的混合物。该反应性溶液可通过任何可行技术例如喷涂、刷涂或者旋涂涂布。氧化优选地通过在室温下将粘附性的转化型涂层暴露于空气而实现。二硫代氨基甲酸的盐或者二巯基噻二唑的盐是任何可行的类型,并且实例包括1-吡咯烷二硫代氨基甲酸的铵盐、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的二钾盐、二乙基二硫代氨基甲酸的钠盐、和二甲基二硫代氨基甲酸的钠盐。不含六价铬的腐蚀抑制性有机化合物的选择可取决于防护所需的腐蚀剂的具体类型。

[0010] 在典型的应用中,其上具有固定的转化型涂层的制品暴露于腐蚀性环境例如含盐环境。优选的是,在涂布步骤期间或者其后以及暴露步骤之前,不有意将制品加热至大于约室温(即,约25°C)的温度作为处理的一部分。也就是说,加热对于处理途径的成功不是需要的。例如由于在温暖的日子环境温度的升高或者制品为太阳加热的结果,无意地加热至高于室温的温度是可接受的。

[0011] 因此,在优选的实施方式中,保护制品表面的方法包括下列步骤:提供翠绿亚胺碱和包含甲酸的酸的反应性溶液,此后将该反应性溶液涂布到包含铝的制品的表面以在该表面上形成粘附性的转化型涂层,此后通过将该粘附性的转化型涂层暴露于空气而氧化该粘附性的转化型涂层以形成氧化涂层,以及此后将二硫代氨基甲酸的盐或者二巯基噻二唑的盐与该氧化涂层接触以在制品的表面上形成固定的转化型涂层。本文中所述的其它可行的处理步骤可与该实施方式一起使用。

[0012] 表面被保护的制品包括该制品以及粘附到该制品表面上的固定的转化型涂层。该固定的转化型涂层包括如下物质的混合物:化学还原的聚苯胺盐、和不含六价铬(即不含铬酸盐)的能可逆氧化的固定的腐蚀抑制性有机化合物例如二硫连接的二硫代氨基甲酸或者二巯基噻二唑聚合物或者二聚物。本文中所述的任何可行的材料或者组分可与该实施方式一起使用。

[0013] 在本途径中,制备或者以其它方式提供聚苯胺和酸的反应性溶液并涂布在制品的表面。该反应性溶液与制品的表面反应以形成还原的聚苯胺盐和与该表面结合的氧化物。该还原的聚苯胺盐最容易通过暴露于空气而氧化,形成氧化涂层。二硫代氨基甲酸或者二巯基噻二唑的盐与该氧化涂层可逆反应以在该制品的表面上形成固定的转化型涂层。该固定的转化型涂层含有与聚苯胺混合的聚合或者二聚的不溶性二硫代氨基甲酸或者二巯基噻二唑。该二硫代氨基甲酸或者二巯基噻二唑通过二硫化物连接氧化性地聚合或者二聚。

[0014] 当稍后将其上具有转化型涂层的金属制品的表面暴露于腐蚀性环境时,聚合的转化型涂层在表面处电化学解聚并释放不含铬酸盐(即,不含六价铬)的腐蚀抑制性有机化合物,例如二硫代氨基甲酸或者二巯基噻二唑氧还原反应(ORR)抑制剂,所述腐蚀性环境通过电化学反应在潜在腐蚀部位(例如在金属制品表面上自然产生的氧化物涂层中由破

裂引起的破坏)处引起腐蚀。二硫代氨基甲酸或者二巯基噻二唑 ORR 抑制剂使得金属表面上的金属间相对腐蚀反应的氧还原半反应失活,由此抑制整个腐蚀过程。

[0015] 因此,本途径以不存在任何六价铬和 / 或铬酸盐的转化型涂层实现了电化学腐蚀过程的抑制。其容易使用,不需要在处理期间暴露于特殊气氛,并且不需要加热使各组分固定、聚合或者以其它方式反应。该过程是环境友好的,并且不涉及任何有毒或者有害的组分。本途径可在最初的制造操作中使用以保护制品的表面。本途径还可用于保护性的固定转化型涂层的野外修理或恢复;因为其不需要加热或者使用在野外环境中可能不能获得的专业设备的其它步骤。

[0016] 本发明的其它特征和优点将从与附图结合的优选实施方式的下列更详细描述中更加明晰,该附图以示例方式图解了本发明的原理。然而,本发明的范围不限于该优选实施方式。

附图说明

[0017] 图 1 为涂布和使用本途径的表面保护的工艺的方框流程图;

[0018] 图 2A-2E 为一组图解在图 1 中所示的表面防护处理步骤期间的结构的示意图;

[0019] 图 3 为二烷基二硫代氨基甲酸的可逆电化学二聚反应的示意图;

[0020] 图 4 为 1-吡咯烷二硫代氨基甲酸(1-pyrrolidinedithiocarbamate)的可逆电化学二聚反应的示意图;

[0021] 图 5 为 2,5-二巯基噻二唑的可逆电化学二聚反应的示意图;

[0022] 图 6 为图解本途径保护机理的正视图;和

[0023] 图 7 为图解还原固定的抑制剂在明确限定的阴极处抑制氧还原反应中的效率的图。

具体实施方式

[0024] 图 1 描述了用于保护制品表面的工艺中的步骤,而图 2A-2E 显示在不同的处理阶段下的结构和化学状态。(图 2A-2E 和 6 未按比例绘制)。该方法包括:首先提供具有表面 42 的制品 40,即图 1 的步骤 20 和图 2A。制品 40 可为任何可行的类型或者材料的制品。优选的材料为铝制品 40。本文中所述的“铝”当用于描述制品时可指纯铝、含铝的合金、和铝基合金。铝基合金含有比任何其它元素更多的铝。

[0025] 该制品可为具有表面 42 的任何物理形状的制品。该制品 40 不需要在本文中所述的处理之前专门准备,只要确保表面 42 不脏或者未被有机物质如油或油脂的物理屏障完全或者部分地覆盖。如果是脏的或者屏障,则在步骤 20 中通过物理清洁将其除去。

[0026] 步骤 22 提供反应性溶液。该反应性溶液含有酸和翠绿亚胺形式的聚苯胺(PANI)或者其它可溶于有机酸的氧化形式的导电聚合物。聚苯胺的优选形式为翠绿亚胺碱,其与其它形式的聚苯胺相比较稳定,其可转变为导电的盐形式,并且呈现出必需的强氧化和还原态。酸可为与所选形式的聚苯胺形成溶液的任何可行类型的酸,但是优选包含有机酸如甲酸。最优选该酸为甲酸和另一种酸如二氯乙酸的混合物,例如以比例为 80 体积份甲酸和 20 体积份二氯乙酸的混合物。可使用聚苯胺和该酸的任何可行比例。在优选的实施方式中,在反应性溶液中氧化的翠绿亚胺碱与 80:20 无水甲酸:二氯乙酸的比为约 4 重量%。

可调节存在的水的量以控制反应性溶液的粘度,以适合于所选择的涂布途径。反应性溶液内的化学反应产生导电聚苯胺盐,在这种情况下为导电翠绿亚胺盐。

[0027] 此后,将该反应性溶液涂布到制品 40 的表面 42 并且在室温下干燥以在表面 42 上形成粘附性的转化型涂层 44,即步骤 24。涂布步骤 24 可通过任何可行途径完成,其实例为喷涂、刷涂或者旋涂涂布。粘附性的转化型涂层 44 的厚度取决于该反应性溶液的反应性和粘度以及涂布技术。然而,在干燥转化层后,通常该粘附性的转化型涂层 44 为约 0.25 ~ 约 1 微米厚,并且通常为约 0.4 微米厚。图 2B 描述了在制品 40 的表面 42 上的该粘附性的转化型涂层 44。尽管在工艺的不同阶段,涂层的相对厚度、物理外观以及涂层的颜色可变化,但是在整个处理中保持该相同的大致总体物理外观。

[0028] 在涂布步骤 24 中,聚苯胺盐与制品 40 的金属反应以还原该盐并在制品 40 的表面 42 处形成金属氧化物层 46。图 2B 未按比例绘制,并且实际上该金属氧化物层 46 的厚度是远低于 1 微米薄的,使得就其厚度而言不能容易地看见。然而,由于该金属氧化物层 46 的颜色以及在处理过程中发生的颜色变化,其可为可见的。

[0029] 聚苯胺溶液的颜色为最初的深绿至几乎黑色。当涂布到铝表面 42 上时,聚苯胺溶液先变为浅绿色,然后当其与表面 42 化学反应以形成薄的氧化铝层 46 时变为浅黄色。颜色变化证明,聚苯胺的还原和铝 42 的氧化在金属制品 40 的表面上形成了氧化物 46。由此形成的该层为引入了还原聚苯胺的转化层并且薄的金属铝层转化为氧化铝。因此,该涂层提供了对表面的坚固粘附性。

[0030] 此后,在步骤 26 中,氧化该粘附性的转化型涂层 44,以形成仍由标记 44 表示的氧化涂层,为处理的下一步骤作准备。图 2C 图解了氧化的粘附性转化型涂层 44。该氧化 26 可通过任何可行技术进行,但是优选简单地通过在室温下将该粘附性的转化型涂层 44 暴露于空气和空气中的氧而进行。该氧化 26 的化学效果是,在涂布步骤 24 中所产生的还原聚苯胺盐被氧化为聚苯胺盐。该再氧化的证据是,在涂布后当曝露于空气时,该涂层颜色又变暗了。在该优选的实施方式中,涂布步骤 24 的还原翠绿亚胺盐被氧化为翠绿亚胺盐。氧化聚苯胺(例如,翠绿亚胺)盐的氧化涂层 44 保持与表面 42 粘附性结合。

[0031] 此后,在步骤 28 中,将含有聚苯胺盐,优选翠绿亚胺盐的氧化涂层 44 与可行的不含六价铬的腐蚀抑制性化合物例如二硫代氨基甲酸的优选盐或者二巯基噻二唑的盐接触,以在制品 40 的表面 42 上形成仍由标记 44 表示的固定的转化型涂层。(腐蚀抑制性的化合物不含六价铬是指其也必须不含铬酸根 CrO_4^{2-} 离子。)可行的不含六价铬的腐蚀抑制性化合物的实例包括:1-吡咯烷二硫代氨基甲酸的铵盐(CAS 号 5108-96-3, Beilstein 号 3730472)、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的二钾盐(CAS 号 4628-94-8, Beilstein 号 4917786)、二乙基二硫代氨基甲酸的钠盐(CAS 号 207233-95-2, Beilstein 号 3569024)、以及二甲基二硫代氨基甲酸的钠盐(CAS 号 20624-25-3, Beilstein 号 3920507)。如示意性地示于图 2D 中的,当与制品 40 的表面 42 接触时,二硫代氨基甲酸的优选盐或者二巯基噻二唑的盐优选为在含水溶液中。

[0032] 如图 2E 中所示,在步骤 28 中,聚苯胺盐(优选翠绿亚胺盐)和二硫代氨基甲酸之间的反应产生了粘附结合到表面 42 上固定的转化型涂层 44,所述固定的转化型涂层 44 含有还原聚苯胺和硫连接的固定的不溶于水的二硫代氨基甲酸聚合物或者二聚物。二硫代氨基甲酸固定在该转化型涂层 44 中作为在表面 42 上和该转化型涂层 44 内的二硫化物连接

的不溶性二硫代氨基甲酸聚合物或者二硫代氨基甲酸的二聚物。

[0033] 该固定的转化型涂层包含如下物质的混合物：化学还原的聚苯胺盐和固定的二硫连接的二硫代氨基甲酸聚合物或者二聚物例如通过图 3-5 中所描述的可逆电化学反应产生的物质。这些反应描述了下列物质的氧化：二烷基二硫代氨基甲酸（图 3）、1-吡咯烷硫代羟酸（图 4）、和二巯基噻二唑（图 5）。在各种情况下，反应物在当产物在溶液中时起到氧化还原反应（ORR）抑制剂作用的水溶性形式（图 3-5 的每一个中的反应的左侧）和混合到粘附性的转化型涂层 44 中的不溶形式（图 3-5 的每一个中的反应的右侧）之间可电化学反应转变。噻二唑形成不溶性聚合物，而其它化合物形成不溶性二聚体。这样，该粘附性的转化型涂层 44 以不溶形式存储抑制剂，直至环境的腐蚀性条件和涂层的条件需要其以可溶的 ORR- 抑制剂形式释放。

[0034] 此后，在步骤 30 中，通常将其上具有固定的转化型涂层 44 的被保护制品 40 暴露于腐蚀性环境，该腐蚀性环境的实例为含盐环境例如含水盐雾。该转化型涂层 44 和下层金属氧化物层 46 在表面 42 的宽广区域上提供屏障型腐蚀防护。然而，由该转化型涂层 44 和金属氧化物层 46 提供的屏障型防护可被例如穿透该转化型涂层 44 和金属氧化物层 46 至制品 40 的金属的划痕 60 所破坏并且由此破裂，见图 6。在该区域中屏障防护机理不再有效。本途径通过下列机理在被破坏的区域中提供腐蚀防护。制品 40 的金属原子（图 6 中的 Al^{3+} 离子）在破裂位置处溶解，产生通过金属迁移进入到转化型涂层 44 中的电子。电子与聚合或者二聚的且二硫化物连接的不溶性二硫代氨基甲酸或者二巯基噻二唑聚合物或者二聚物（在该优选的实施方式中）反应，迫使图 3-5 中所描述的反应向左。根据可逆电化学反应，该二硫化物连接的不溶性二硫代氨基甲酸聚合物或者二聚物解聚并且释放到溶液中以产生可溶性的二硫代氨基甲酸或者二巯基噻二唑单体。该二硫代氨基甲酸单体起到氧化还原反应的水溶性抑制剂的作用，由此抑制在破裂部位处的进一步的腐蚀性侵蚀，所述氧化还原反应与在金属制品 40 的表面 42 上的腐蚀性侵蚀有关。该腐蚀防护仅根据需要和在需要时、并且在需要的部位释放，在图示的情况下为在划痕 60 附近处释放。

[0035] 本途径的一个重要特征是，在本文中所描述的涂层和保护性处理期间、在涂布步骤期间和之后、以及在暴露于腐蚀性气氛之前，不需要有意地将制品和其涂层加热到高于约室温（即，约 $25^{\circ}C$ ）。也就是说，加热对于处理途径的成功不是需要的。例如由于在暖和的日子里环境温度的升高或者制品为太阳加热而无意地加热至高于室温的温度是可接受的。该固定的转化型涂层在稍微升高的温度例如最高达约 $100^{\circ}C$ 下是稳定的，使得在使用中所保护的制品可在这种稍微升高的温度下存储或者使用，而没有固定的转化型涂层的降解。

[0036] 已将本途径用图 1 中所图解的途径的优选实施方式具体实践。将一块铝合金 Al2024-T3 用作制品 40。反应性溶液为前述的 80:20（体积比）甲酸：二氯乙酸溶液与翠绿亚胺的含水混合物。通过喷涂，将该反应性溶液的粘附性的转化型涂层涂布在这块铝合金的表面上，并让其干燥。在室温下将所干燥的粘附性转化型涂层暴露于空气两小时以将其氧化。在室温下将氧化涂层与 0.5 摩尔浓度的 1-吡咯烷二硫代氨基甲酸的含水溶液接触 24 小时以形成固定的转化型涂层，从而完成所保护的金属制品的制备。

[0037] 根据 ASTM B117 标准测试，测试所完成的被保护的金属制品对盐雾腐蚀的抵抗力 168 小时。未密封的涂布聚苯胺的 AA 2024-T3 样品在暴露 72 小时后被白色的腐蚀产物完

全地覆盖。这与空白板在暴露 24 小时后具有的外观相同。用固定的 1-吡咯烷二硫代氨基甲酸转化型涂层密封的面板在暴露 168 小时后实际上未显示出腐蚀。

[0038] 图 7 为显示 1-吡咯烷二硫代氨基甲酸的铵盐抑制 ORR 的效率的转盘评价结果的图。图 7 表示作为转速的函数在偏压至 -0.7 伏下的转盘阴极处的 ORR 电流与参照物的线图。铜阴极作为合金中催化性金属间相的模型。在高的转速下,如果不阻止 ORR,则流出高电流。在 ORR 的抑制剂的存在下,实际上在任何转速下均没有电流流出。

[0039] 虽然为了说明已描述了本发明的具体实施方式,然而可进行各种改进和增加,而不偏离本发明的精神和范围。因此,本发明不受除了所附权利要求之外的限制。

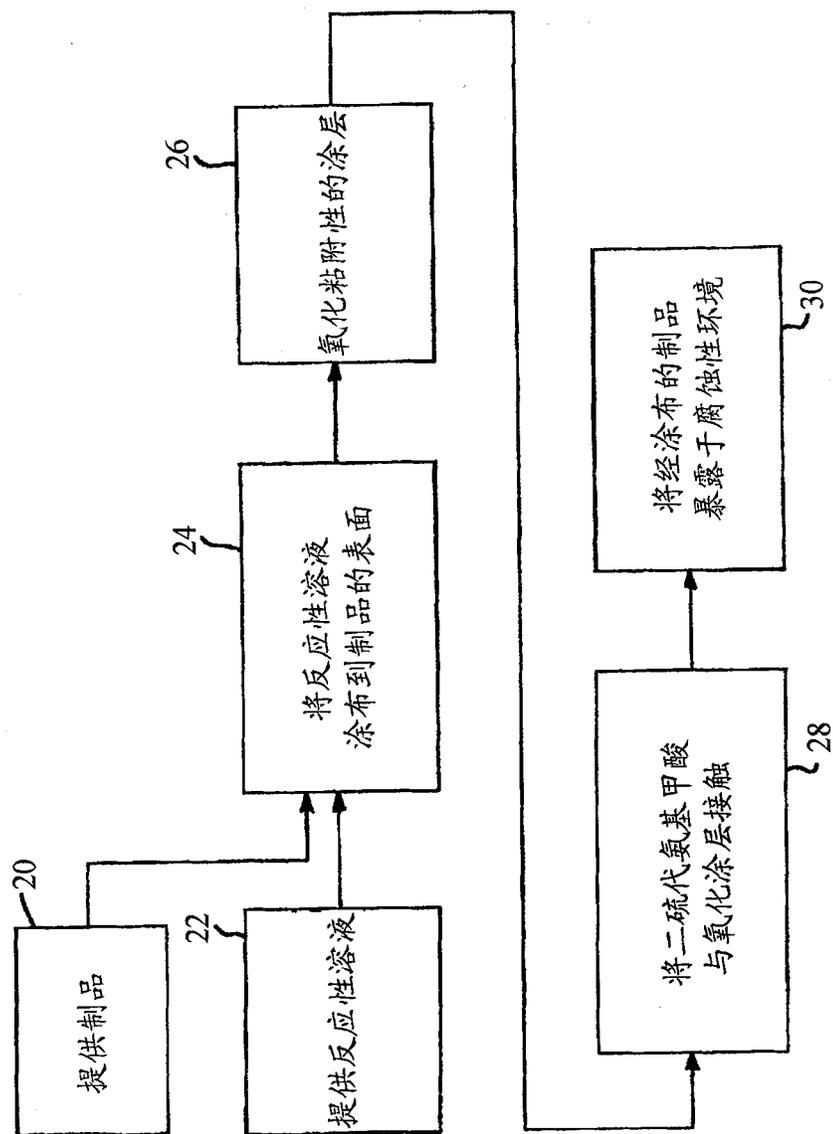
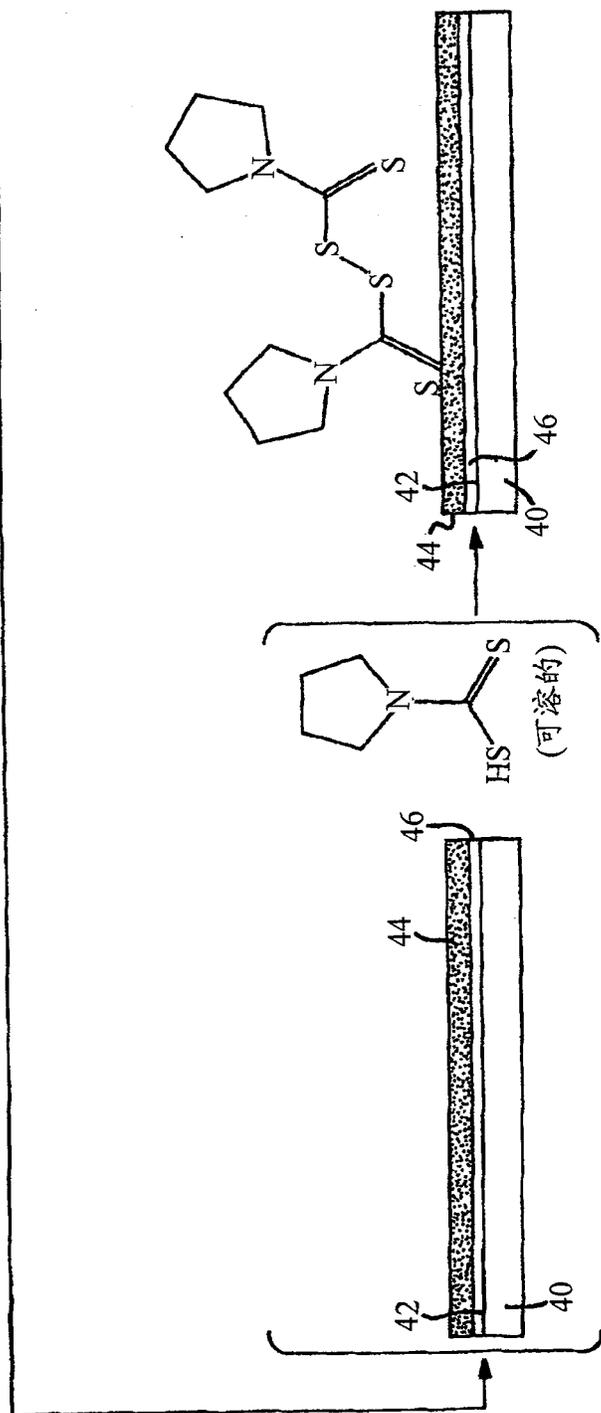
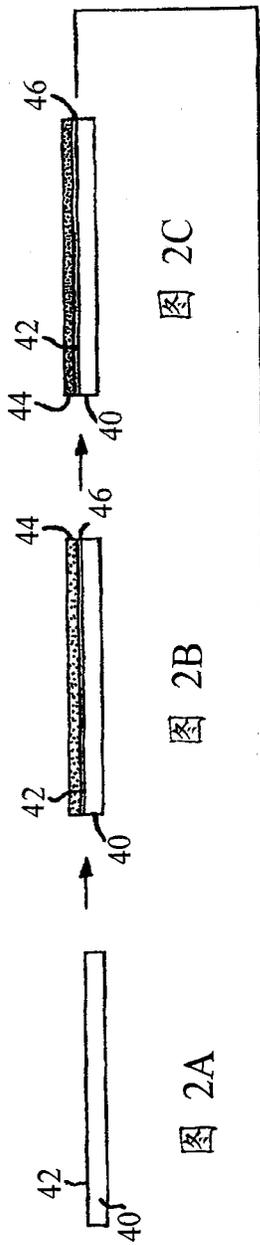


图 1



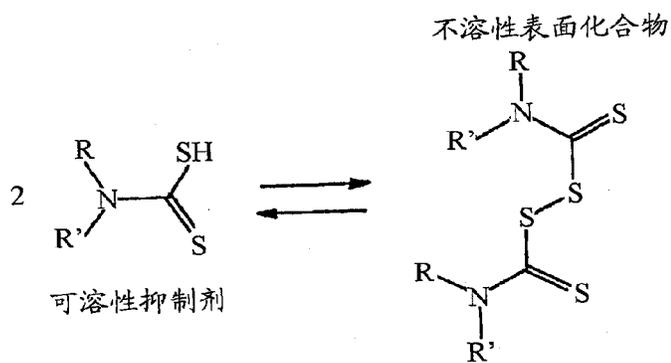


图 3

$+2H^+ + 2e^-$

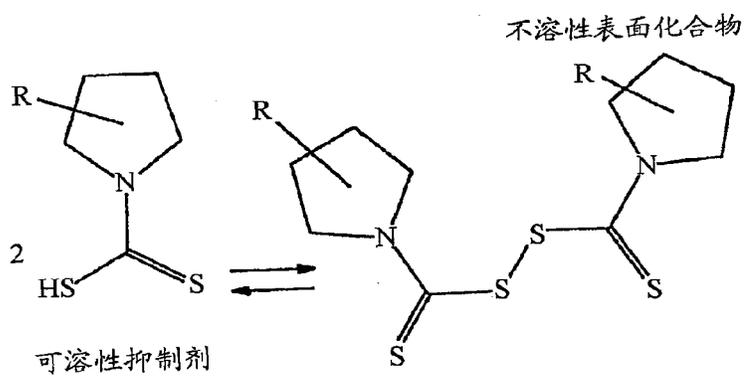


图 4

$+2H^+ + 2e^-$

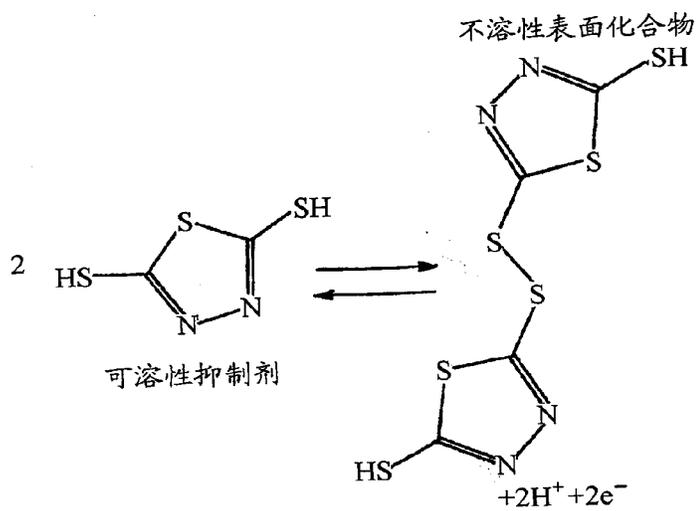


图 5

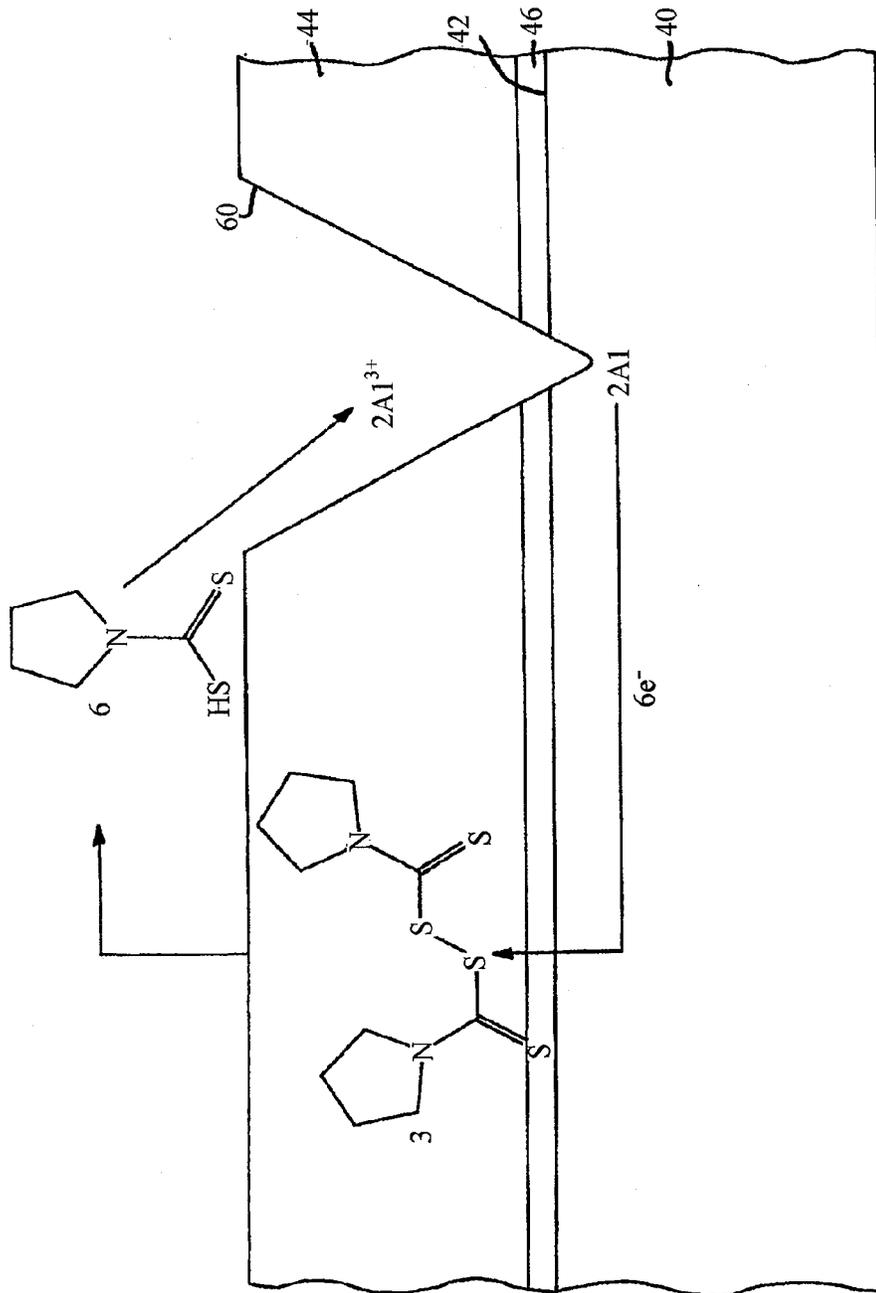


图 6

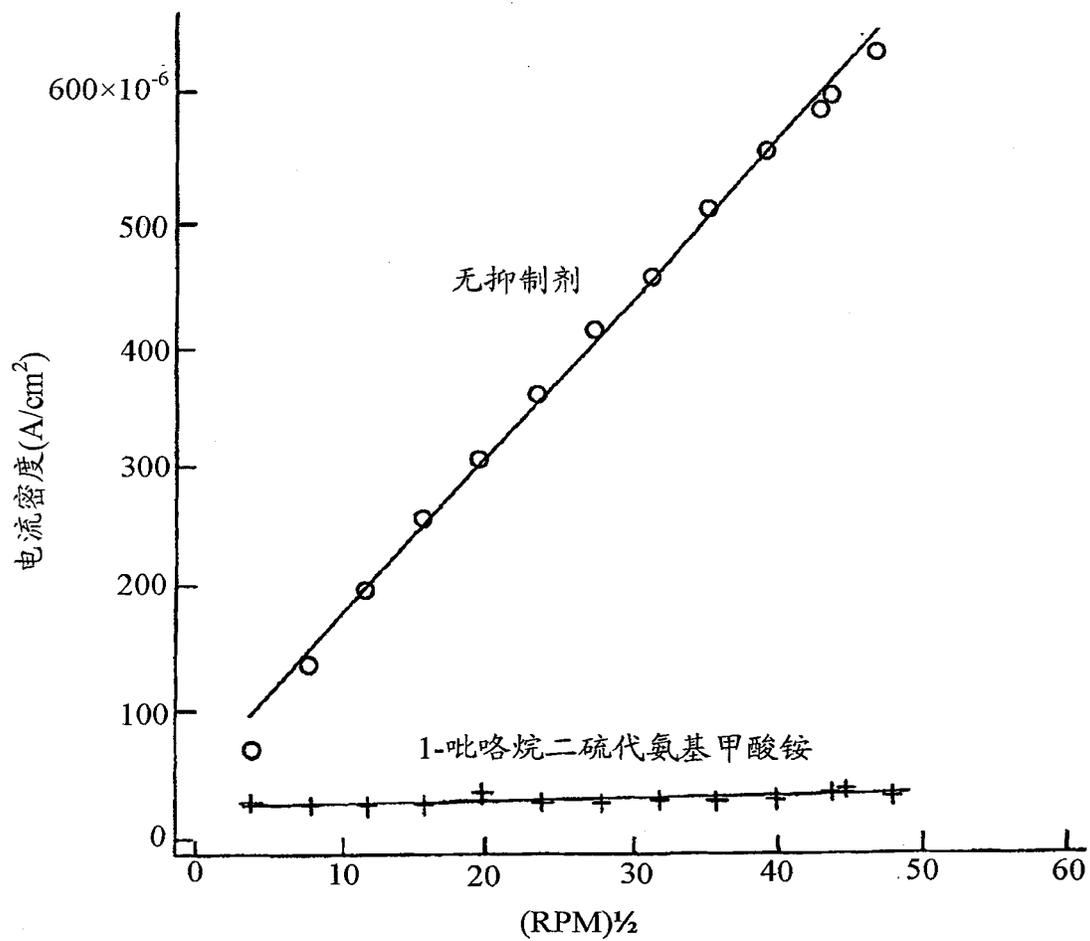


图 7