(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 029 953 B1

(12) FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
09.07.2003 Bulletin 2003/28

(51) Int Cl.[7]: **C25D 13/20**, C25D 13/08, C25D 5/38

(21) Numéro de dépôt: **00400295.2**

(22) Date de dépôt: **03.02.2000**

(54) Procédé de preparation de surface et de dépôt de polyaniline pour absorber la lumière

Prozess zur Oberflächenbehandlung und zur Deponierung von Polyanilin for absorbierendes Licht

Process for surface treatment and for deposition of polyaniline for absorbing light

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

(30) Priorité: **08.02.1999 FR 9901440**

(43) Date de publication de la demande:
23.08.2000 Bulletin 2000/34

(73) Titulaire: **Aerospatiale Matra**
75116 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
- **Marchandise, Didier**
  78870 Bailly (FR)
- **Marrugat, Robert**
  92400 Courbevoie (FR)

(74) Mandataire: **Brykman, Georges**
c/o Société de Protection des Inventions,
3, rue du Docteur Lancereaux
75008 Paris (FR)

(56) Documents cités:
US-A- 5 294 694

- **JINGSHUANG Z ET AL: "A NEW PROCESS OF ELECTROPLATING ON TITANIUM AND TITANIUM ALLOY FOR AEROSPACE" TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING, vol. 74, no. PART 01, 1 janvier 1996 (1996-01-01), pages 25-27, XP000551992 ISSN: 0020-2967**
- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 8, 24 août 1992 (1992-08-24) Columbus, Ohio, US; abstract no. 78637, GESKIN, V. M.: "Electrodeposition of polyaniline onto non-noble metals. I. Titanium" XP002120668 & J. CHIM. PHYS. PHYS.-CHIM. BIOL. (1992), 89(5), 1215-20, 1992,**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 029 953 B1

Description

Domaine de l'invention

[0001] L'invention se situe dans le domaine des dispositifs comportant un revêtement absorbant les radiations, en particulier un revêtement de polyaniline absorbant les radiations dans une bande allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. Elle concerne aussi un procédé de préparation des surfaces recevant le dépôt.

Art antérieur

[0002] Une grande variété de traitements de surface ou de revêtements de surface n'ayant qu'une faible réflexion spéculaire et n'ayant qu'une faible réflexion diffuse est connue. Ces traitements ou revêtements sont recherchés en particulier pour des applications optiques ou infrarouge. Ils contribuent à ce que des éléments mécaniques tels que les supports des optiques d'entrée de dispositifs optiques ne réfléchissent pas ou peu de lumière et ainsi n'augmentent pas le rapport signal/bruit du signal optique ou infrarouge capté par les détecteurs de ces dispositifs.

[0003] Des problèmes connus relativement à ces revêtements et que l'on cherche évidemment toujours à résoudre par des améliorations des procédés de traitement de surface et/ou de dépôt de revêtements sont signalés par exemple dans la colonne 1 du brevet U.S-A-4 589 972 du 20 mai 1986 délivré à Martin Marietta. Les problèmes signalés dans ce brevet et que l'on cherche aussi à résoudre selon la présente invention sont cités ci-après.

[0004] En ce qui concerne les peintures noires, on sait qu'elles ont tendance à se craqueler ou à se détacher du substrat en particulier métallique, en raison des contraintes induites par les cycles thermiques en particulier pour les systèmes infrarouges qui travaillent souvent avec des capteurs refroidis à la température de l'hélium ou de l'azote liquide.

[0005] Ces phénomènes s'aggravent avec l'épaisseur de la couche de peinture, cette épaisseur étant en général croissante avec la longueur d'onde de la radiation que l'on veut absorber.

[0006] Un autre problème que l'on rencontre est dû au dégazage du revêtement, en particulier lorsque le matériau revêtu opère à haute altitude ou dans l'espace. Les produits issus du dégazage peuvent réagir chimiquement et endommager des composants microélectroniques ou encore se condenser sur des surfaces optiques refroidies et les obscurcir.

[0007] Ce brevet (4 589 972) de Martin Marietta propose, comme un brevet précédent de Martin Marietta n° 4 111 762 auquel il est fait référence dans le brevet 4 589 972, d'améliorer la solution à ces problèmes de deux façons. Ces deux améliorations sont applicables à des métaux anodisables, préalablement anodisés, en particulier l'aluminium et le béryllium.

[0008] Le procédé prévoit un traitement de la surface par un jet d'oxyde d'aluminium de granulométrie 100 à 200 mesh. Ce traitement initial est destiné à créer une rugosité de la surface avant anodisation.

[0009] Il est indiqué en haut de la colonne 7 de ce brevet, que la rugosité accrue de la surface traitée a un effet significatif sur l'absorption et la réflectivité de la surface. La réflexion spéculaire est réduite et la dispersion du rayonnement incident grâce au relief créé, multiplie les occasions d'absorption.

[0010] L'importance de l'état de la rugosité de la surface a été reconnue par la plupart des professionnels. On citera à titre d'exemple complémentaire, les brevets de Johnson US-A-4 233 107 et US-A-4 361 630 qui est une continuation du premier. Dans le procédé décrit dans ce brevet un substrat est tout d'abord traité au moyen d'un placage réalisé dans un alliage de nickel phosphoreux. La surface ainsi revêtue est alors rendue rugueuse au moyen d'un bain dans une solution aqueuse d'acide nitrique qui réalise une attaque acide du placage déposé. Il est ainsi obtenu une très bonne absorption dans la gamme de 320 à 2140 nanomètres

[0011] Ainsi on voit qu'il est généralement connu dans l'art qu'un traitement de rugosification de la surface à traiter, avant (cas du brevet Marietta) ou après (cas du brevet Johnson) revêtement ou autre traitement de surface est susceptible d'améliorer les qualités d'absorption. Toutefois, pour chaque gamme de longueur d'onde à absorber et pour chaque traitement et aussi en fonction du substrat, le traitement de rugosification devra être adapté.

[0012] La présente invention est sous un premier aspect dirigé vers un tel traitement de rugosification.

[0013] Sous un second aspect elle est dirigée vers un procédé de dépose d'une couche absorbante de polyaniline, ce dépôt étant effectué de préférence après que la surface ait été rugosifiée préalablement aux opérations de pose de la couche de polyaniline.

[0014] L'utilisation de la polyaniline comme absorbant de radiations électromagnétiques est en elle-même connue. On citera à ce sujet les brevets de EPSTEIN et Al n° US-A-5 079 334 et quelques unes de ses continuations notamment n° 5 147 968, 5 294 694 et 5 563 182. Dans ces différents brevets EPSTEIN explique les raisons des qualités absorbantes de la polyaniline et les applications possibles. Le brevet 5 294 694 revendique une méthode d'absorption d'ondes électromagnétiques au moyen d'une composition de polyaniline. Ce brevet envisage explicitement notamment le domaine de l'ultraviolet à l'infrarouge.

[0015] Ce brevet ne mentionne que très fugitivement les traitements à appliquer aux surfaces à revêtir et la méthode de dépose. Ainsi est-il indiqué colonne 7, lignes 55-63 de l'un quelconque de ces brevets que l'aniline peut être appliqué pratiquement par toute méthode connue. Parmi ces méthodes, il cite la déposition électrochimique sur des substrats conducteurs.

[0016] Des dépôts de films minces sont également

envisagés en colonne 8, lignes 5-20.

[0017] La demanderesse a effectué des expérimentations dans lesquelles une polyaniline était utilisée comme revêtement absorbant.

[0018] Il a été constaté que la polyaniline avait effectivement de bonnes qualités absorbantes, toutefois, la valeur de réflexion totale reste élevée dans l'infrarouge. L'adhérence au substrat n'est pas bonne. La tendance au lamellage de la couche est certaine.

[0019] Ces expérimentations ont montré qu'il existait un besoin pour un dépôt d'une couche de polyaniline absorbante de radiations électromagnétiques dans les gammes de l'ultraviolet à l'infrarouge qui adhère bien au substrat et ne présente pas de pic de réflexion dans la gamme infrarouge.

Brève description de l'invention

[0020] A toutes ces fins l'invention est relative à un procédé de préparation de la surface d'un substrat destiné à recevoir une couche de polyaniline, absorbante dans la gamme de l'ultraviolet à l'infrarouge, caractérisé en ce que la surface du substrat est rugosifiée avant que ne soit entamée les étapes de dépôt de la couche de polyaniline.

[0021] Il a été constaté que les meilleurs résultats du point de vue de l'absorption était obtenus lorsque la valeur de rugosité de la surface du substrat est comprise entre 10 et 30 μm. Il s'agit là de la valeur quadratique moyenne des écarts entre les points les plus en pointe de la surface et les points les plus profonds corrigé des ondulations lentes de la surface connue sous le nom de rugosité Ra. Avec cette rugosité initiale du substrat on obtient un bon effet de diffusion, en particulier dans la gamme de 0,25 à 16 μm. En outre, cette diffusion favorise l'absorption.

[0022] Cette valeur de Ra peut être obtenue par exemple sur un substrat de titane par sablage avec un abrasif. Cette opération peut être réalisée avec du corindon de granulométrie comprise entre 30 et 120 mesh.

[0023] Dans un mode de réalisation, le sablage a été réalisé avec un tel corindon, sous une pression de 6 bars à une distance de la surface à traiter d'environ 20 cm. Un double passage a été effectué avec un taux de recouvrement de 100 %.

[0024] Cette phase de préparation initiale du substrat est nécessaire pour diminuer, voire, supprimer le pic spéculaire de réflexion dans l'infrarouge. Le dépôt d'aniline, selon un second aspect de l'invention peut être effectué après cette phase préparatoire relative à l'obtention de la rugosité de la surface du substrat. Il peut aussi ne pas être effectué si la valeur d'absorption ou de réflexion spéculaire obtenu sans ce traitement préalable de rugosification sont jugées suffisantes.

[0025] Selon ce second aspect, l'invention est relative à un procédé de dépôt d'une couche de polyaniline sur un substrat de titane ou d'un alliage de titane, caractérisé en ce que la gamme opératoire du dépôt comprend successivement :

- un décapage fluonitrique ;
- un traitement de conversion chimique ;
- une hydrolyse ; et
- un dépôt de polyaniline par électropolymérisation.

[0026] Si le substrat n'est pas dans un état parfait de propreté, il est prudent de prévoir une étape préliminaire de nettoyage (dégraissage alcalin, solvant ou mécanique).

[0027] Un exemple de réalisation d'un revêtement de polyaniline sur un substrat et une description succincte des résultats optiques obtenus sera maintenant en regard des dessins annexés dans lesquels :

[0028] La figure 1 comprend les figures 1a, 1b, 1c, ces figures représentent des vues au microscope électronique à balayage d'une surface d'alliage TA6V revêtue d'un dépôt de polyaniline sous une inclinaison de 30° ;

- figure 1a : avec un grossissement de 40
- figure 1b : avec un grossissement de 400
- figure 1c : avec un grossissement de 2000

[0029] La figure 2 comprend les figures 2a, 2b, 2c. Ces figures représentent des vues au microscope électronique à balayage d'une surface d'alliage TA6V revêtue d'un dépôt de polyaniline, la surface ayant été préalablement rugosifié par sablage. (Inclinaison 30°) ;

- figure 2a : avec un grossissement de 40
- figure 2b : avec un grossissement de 400
- figure 2c : avec un grossissement de 2000

[0030] Les figures 3 et 4 représentent une courbe donnent une valeur de coefficient de réflexion totale pour des longueurs d'onde allant de 0,25 à 2,5 μm ;

- figure 3 pour de la polyaniline déposée selon le procédé de l'invention sans sablage préalable ;
- figure 4 avec sablage préalable.

[0031] Un dépôt de polyaniline a été réalisé sur des alliages de titane du type TA6V, les différentes étapes de la gamme opératoire sont les suivantes :

DEGRAISSAGE ALCALIN

[0032]

- Tripolyphosphate de sodium $Na_5P_3O_{10}$: 40 g/l
- Tétraborate de sodium $Na_2B_4O_7$, 10 H_2O : 40 g/l
- Tensioactif ref. 631 : 10 ml/l
- Soude NaOH : pH=9
- Température de fonctionnement : 60°C
- Durée : 10 minutes

DECAPAGE FLUONITRIQUE

[0033]

- Acide nitrique 41° Bé HNO_3 : 141 ml
- Acide fluorhydrique (48%) HF : 50 ml
- Additif F 68 : 1 g
- TA6V (métal) 1,5 g
- Eau distillée qsp : 11.
- Température de fonctionnement : 20°C
- Durée : 2 mns 15s

BAINS DE CONVERSION CHIMIQUE

[0034]

- Bifluorure de sodium NaFHF : 13 g/l
- Température de fonctionnement : 20°C
- Durée 1 min 45s

HYDROLYSE

[0035]

- eau déminéralisée
- Température de fonctionnement : 90°C
- Durée 15 minutes

ELECTROPOLYMERISATION

[0036]

- Aniline liquide 0,1 mole/litre
- Sulfate de sodium Na_2SO_4, 10 H_2O : 0,5 M
- Acide sulfurique H_2SO_4 qsp pH=1

[0037] Les durées, concentrations de produits, et natures de produits qui ont été employées et qui sont citées ci-dessus, peuvent naturellement être modifiées de façon connue dans l'art pour obtenir les mêmes résultats. Les inventeurs n'ont pas expérimenté toutes les gammes de produits utilisables et les durées nécessaires pour les traitements mais ils pensent a priori que par exemple pour le dégraissage alcalin avec les mêmes produits, les proportions ou durées ci-après pourraient être employées.

DEGRAISSAGE ALCALIN

[0038]

- Tripolyphosphate de sodium $Na_5P_3O_{10}$: 36 à 44 g/l
- Tétraborate de sodium $Na_2B_4O_7$,10 H_2O : 40 g/l
- Tensioactif ref. 631 : 10 ml/l
- Soude NaOH : pH = 8,5 à 9,5
- Température de fonctionnement : 55 à 65°C
- Durée : 10 à 15 minutes

[0039] En ce qui concerne le décapage fluonitrique, les proportions d'acide pourraient être augmentées et la durée du bain diminuée, ou encore elles pourraient être diminuées, la durée du bain restant équivalente, mais la température du bain étant augmentée.

[0040] Là encore, les durées et proportions pourraient être :

DECAPAGE FLUONITRIQUE

[0041]

- Acide nitrique 41° Bé HNO_3 : 100 à 180 ml
- Acide fluorhydrique (48%) HF : 40 à 60 ml
- Additif F 68 : 1 g
- TA6V (métal) 1,5 g
- Eau distillée qsp : 11.
- Température de fonctionnement : 18 à 22°C
- Durée : 2 à 2,5

[0042] Dans le bain d'électropolymérisation, la pièce à traiter, en laboratoire il s'agissait d'éprouvettes, est l'électrode de travail d'une cellule à trois électrodes (contre électrode en acier inoxydable et électrode de référence au calomel saturé (ECS)). L'alliage est polarisé à -0,5 V/ECS pendant 3 min, puis soumis ensuite à un balayage anodique à la vitesse de 10 mV/s jusqu'à ce que la tension imposée atteigne +2 V/ECS. Le balayage est alors stoppé, mais la polarisation maintenue pendant 20 minutes.

[0043] Les tensions indiquées sont mesurées entre l'électrode de référence au calomel et l'électrode de travail.

[0044] Après électropolymérisation, les éprouvettes peuvent être étuvées à une température comprise entre 40° et 160° pendant une durée comprise entre 30 min et 2 heures, par exemple 1 heure à 160°C.

[0045] Chaque étape de la gamme de préparation a son importance, des essais de polymérisation de polyaniline ont été réalisés après chacune de ces étapes. Il a été mis en évidence :

- qu'après un simple décapage fluonitrique, la polyaniline électropolymérisée n'adhère pas à la surface de l'alliage de titane,
- que le traitement de conversion chimique favorise l'adhérence de la polyaniline, mais la répartition de la couche est hétérogène,
- que le traitement d'hydrolyse est indispensable à la réalisation d'un film adhérent et homogène.

[0046] Le traitement de conversion NaFHF laisse à la surface de l'alliage une faible quantité de fluor que le traitement d'hydrolyse permet de diminuer mais non d'éliminer totalement. Ce traitement d'hydrolyse semble favoriser la vitesse de formation du dépôt de polyaniline.

Le temps d'induction est plus court et la quantité déposée au bout d'un temps de maintien donné plus importante.

[0047] Afin de simplifier la gamme opératoire, des essais complémentaires d'électropolymérisation ont été réalisés sur des éprouvettes en TA6V préalablement anodisées en milieu sulfurique. Il n'a pas été possible de réaliser un film de polymère adhérent.

[0048] Les essais de caractérisation optique des éprouvettes traitées ont montré de bonnes caractéristiques d'absorption et une faible réflexion spéculaire. Toutefois, il subsistait encore un pic spéculaire pour des longueurs d'onde de 10,6 µm.

[0049] Afin de supprimer ce pic, la rugosité de la surface de l'alliage de titane a été modifiée par sablage.

[0050] Ce sablage effectué préalablement aux étapes opératoires du dépôt de polyaniline a pour but d'obtenir une rugosité de surface Ra comprise entre 10 et 30 µm.

[0051] Les résultats obtenus en matière d'apparence sont représentés figures 1 et 2.

[0052] Les coefficients de réflexion hémisphérique font l'objet d'une part, des courbes représentées figures 3 et 4 et, d'autre part, des annexes 1 et 2 qui donnent les valeurs des coefficients de réflexion correspondant aux courbes 3 et 4 respectivement.

[0053] Ces courbes correspondent à des longueurs d'onde incidentes comprises entre 0,25 et 2,5 µm.

[0054] Pour les longueurs d'onde correspondant à l'infrarouge et à l'infrarouge lointain (jusqu'à 20 µm), on a mesuré des niveaux très faibles, en particulier, sur les éprouvettes rugosifiées. Par exemple à 10,6 µm un coefficient de réflexion de 0,03 pour une direction à 25° et de 0,06 pour une direction de 60°.

ANNEXE 1

[0055] Réflexion moyenne : 4 %

Nm	R
250	0,03
300	0,03
350	0,03
400	0,03
450	0,03
500	0,03
550	0,03
600	0,03
650	0,03
700	0,03
750	0,03
800	0,03
850	0,04
900	0,04
950	0,04
1000	0,04

(suite)

Nm	R
1050	0,04
1100	0,04
1150	0,04
1200	0,04
1250	0,04
1300	0,04
1350	0,04
1400	0,04
1450	0,04
1500	0,04
1550	0,04
1600	0,04
1650	0,04
1700	0,04
1750	0,04
1800	0,04
1850	0,04
1900	0,04
1950	0,04
2000	0,04
2050	0,04
2100	0,04
2150	0,04
2200	0,04
2250	0,04
2300	0,04
2350	0,04
2400	0,04
2450	0,04
2500	0,05

ANNEXE 2

[0056] Réflexion moyenne : 2 %

Nm	**R**
250	0,01
300	0,01
350	0,01
400	0,01
450	0,01
500	0,01
550	0,01
600	0,01
650	0,01
700	0,01
750	0,02
800	0,02
850	0,02

(suite)

Nm	R
900	0,02
950	0,02
1000	0,02
1050	0,02
1100	0,02
1150	0,02
1200	0,02
1250	0,02
1300	0,02
1350	0,02
1400	0,01
1450	0,01
1500	0,02
1550	0,02
1600	0,02
1650	0,02
1700	0,02
1750	0,02
1800	0,02
1850	0,02
1900	0,02
1950	0,02
2000	0,02
2050	0,02
2100	0,02
2150	0,02
2200	0,02
2250	0,02
2300	0,03
2350	0,02
2400	0,02
2450	0,02
2500	0,02

Revendications

1. Procédé de dépôt d'une couche de polyaniline sur un substrat de titane ou d'un alliage de titane, **caractérisé en ce que** la gamme opératoire du dépôt comprend successivement :

   - un décapage fluonitrique ;
   - un traitement de conversion chimique ;
   - une hydrolyse ; et
   - un dépôt de polyaniline par électropolymérisation.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le décapage fluonitrique est effectué dans un bain dont les ingrédients et proportions sont définis par les quantités ci-après :

   - Acide nitrique 41° Bé HNO_3 : 100 à 180 ml
   - Acide fluorhydrique (48%) HF : 40 à 60 ml
   - Additif F 68 : 1 g
   - TA6V (métal) 1,5 g
   - Eau distillée gsp : 11

   pour une durée comprise entre 2 et 2,5 minutes et une température de fonctionnement comprise entre 18 et 22°C.

3. Procédé de dépôt d'une couche de polyaniline sur un substrat de titane ou d'un alliage de titane, selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la gamme opératoire du dépôt comprend une étape préliminaire de nettoyage.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** l'étape préliminaire de nettoyage est un dégraissage alcalin.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** les proportions et ingrédients du dégraissage sont définis par les quantités ci-après :

   - Tripolyphosphate de sodium $Na_5P_3O_{10}$: 36 à 44 g/l
   - Tétraborate de sodium $Na_2B_4O_7,10\,H_2O$: 40 g/l
   - Tensioactif Ref. 631 : 10 ml/l
   - Soude NaOH : pH = 8,5 à 9,5

   pour une durée comprise entre 10 et 15 minutes et une température de fonctionnement comprise entre 55 et 65°C.

6. Procédé de dépôt d'une couche de polyaniline sur un substrat de titane ou d'un alliage de titane, selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la gamme opératoire du dépôt comprend une étape terminale d'étuvage à une température comprise entre 40 et 160°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 2 heures.

7. Procédé de dépôt d'une couche de polyaniline sur un substrat de titane ou d'un alliage de titane, selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la gamme opératoire du dépôt comprend une étape de rugosification de la surface préalable au décapage fluonitrique.

8. Procédé de dépôt selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la rugosité en fin d'étape de rugosification est comprise entre 10 et 30 µm.

9. Procédé de dépôt selon la revendication 7 ou 8, **caractérisé en ce que** la rugosité est obtenue par sa-

blage au moyen d'une poudre abrasive dans des conditions qui permettent d'obtenir une rugosité Ra de 10 à 30 μm.

Patentansprüche

1. Verfahren der Ablagerung einer Polyanilinschicht auf einem Substrat aus Titan oder einer Titanlegierung, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Arbeitsprogramm der Ablagerung aufeinanderfolgend umfasst:

   - ein fluorsalpetersaures Beizen;
   - eine chemische Umwandlungsbehandlung;
   - eine Hydrolyse; und
   - eine Ablagerung von Polyanilin durch Elektropolymerisation.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das fluorsalpetersaure Beizen in einem Bad, dessen Bestandteile und Verhältnisse durch die folgenden Mengen festgelegt sind:

   - Salpetersäure 41° Bé HNO_3: 100 - 180 ml
   - Flusssäure (48 %) HF: 40 - 60 ml
   - Zusatzstoff F 68: 1 g
   - TA6V (Metall) 1,5 g
   - destilliertes Wasser zum Auffüllen auf 1 l während einer Dauer zwischen 2 und 2,5 min und bei einer Arbeitstemperatur zwischen 18 und 22 °C durchgeführt wird.

3. Verfahren der Ablagerung einer Polyanilinschicht auf einem Substrat aus Titan oder einer Titanlegierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Arbeitsprogramm der Ablagerung eine Reinigungsvorstufe umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsvorstufe ein alkalisches Entfetten ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verhältnisse und die Bestandteile des Entfettens durch die folgenden Mengen festgelegt sind:

   - Natriumtripolyphosphat $Na_5P_3O_{10}$: 36 - 44 g/l
   - Natriumtetraborat $Na_2B_9O_7 \cdot 10\,H_2O$: 40 g/l
   - grenzflächenaktives Mittel Ref. 631: 10 ml/l
   - Alkali NaOH: pH = 8,5 - 9,5 während einer Dauer zwischen 10 und 15 min und einer Arbeitstemperatur zwischen 55 und 65 °C.

6. Verfahren der Ablagerung einer Polyanilinschicht auf einem Substrat aus Titan oder einer Titanlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Arbeitsprogramm der Ablagerung eine Trocknungsendstufe bei einer Temperatur zwischen 40 und 160 °C während einer Dauer zwischen 30 min und 2 h umfasst.

7. Verfahren der Ablagerung einer Polyanilinschicht auf einem Substrat aus Titan oder einer Titanlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Arbeitsprogramm der Ablagerung eine Stufe des Aufrauhens der Oberfläche vor dem fluorsalpetersauren Beizen umfasst.

8. Verfahren der Ablagerung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rauhheit am Ende der Aufrauhstufe zwischen 10 und 30 μm liegt.

9. Verfahren der Ablagerung nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rauhheit durch Sandstrahlen mittels eines Schleifpulvers unter Bedingungen, durch die eine Rauheit Ra von 10 - 30 μm erhalten werden kann, erhalten wird.

Claims

1. Process for the deposition of a polyaniline coating on a titanium or titanium alloy substrate, **characterized in that** the operating range of the deposit successively comprises:

   - a fluoronitric etching,
   - a chemical conversion treatment,
   - a hydrolysis and
   - a polyaniline deposit by electropolymerization.

2. Process according to claim 1, **characterized in that** the fluoronitric etching takes place in a bath, whose ingredients and proportions are defined hereinafter:

   - nitric acid 41° Be HNO_3 : 100 to 180 ml
   - hydrofluoric acid (48%) HF : 40 to 60 ml
   - additive F 68 : 1 g
   - TA6V (metal) 1.5 g
   - distilled water ad : 1l

   for a duration between 2 and 2.5 minutes and an operating temperature between 18 and 22°C.

3. Process for depositing a polyaniline coating on a titanium or titanium alloy substrate according to either of the claims 1 and 2, **characterized in that** the operating range of the deposit comprises a preliminary cleaning stage.

4. Process according to claim 3, **characterized in that** the preliminary cleaning stage is an alkaline cleaning.

5. Process according to claim 4, **characterized in that** the cleaning proportions and ingredients are given below:

   - sodium tripolyphosphate $Na_5P_3O_{10}$: 36 to 44 g/l
   - sodium tetraborate $Na_2B_4O_7$ 10 H_2O : 40 g/l
   - surfactant Ref. 631 : 10 ml/l
   - soda NaOH : pH = 8.5 to 9.5

   for a duration between 10 and 15 minutes and an operating temperature between 55 and 65°C.

6. Process for depositing a polyaniline coating on a titanium or titanium alloy substrate according to any one of the claims 1 to 5, **characterized in that** the operating range of the deposit comprises a terminal stoving stage at a temperature between 40 and 160°C for between 30 minutes and 2 hours.

7. Process for depositing a polyaniline coating on a titanium or titanium alloy substrate according to any one of the claims 1 to 6, **characterized in that** the operating range of the deposit comprises a surface roughening stage prior to fluoronitric etching.

8. Process for deposition according to claim 7, **characterized in that** the roughness at the end of the roughening stage is between 10 and 30 μm.

9. Process for deposition according to claim 7 or 8, **characterized in that** the roughness is obtained by sandblasting by means of an abrasive powder under conditions making it possible to obtain a roughness Ra of 10 to 30 μm.

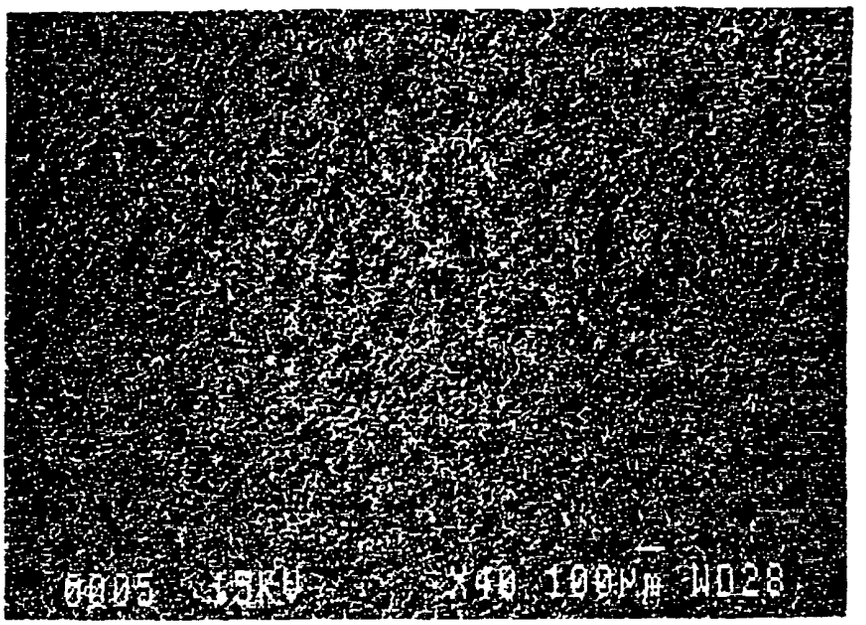

FIG. 1a

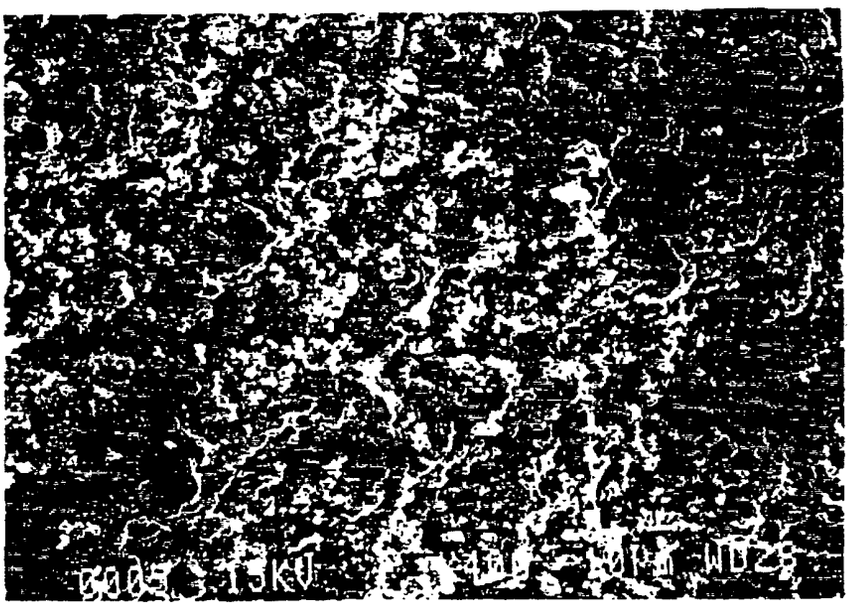

FIG. 1b

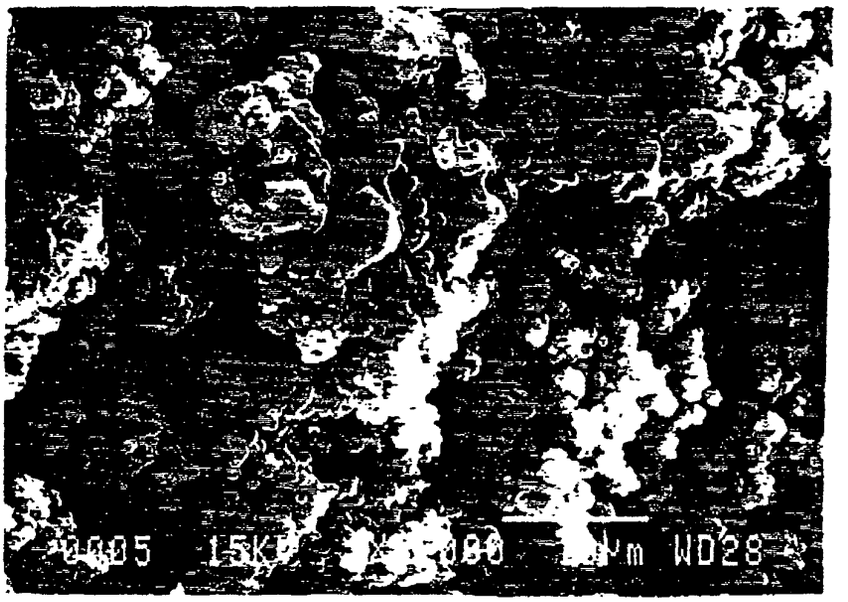

FIG. 1c

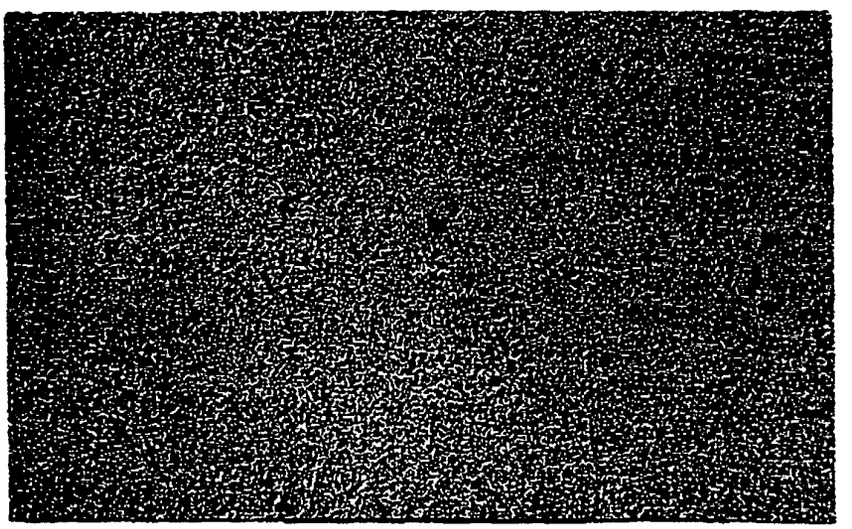

FIG. 2a

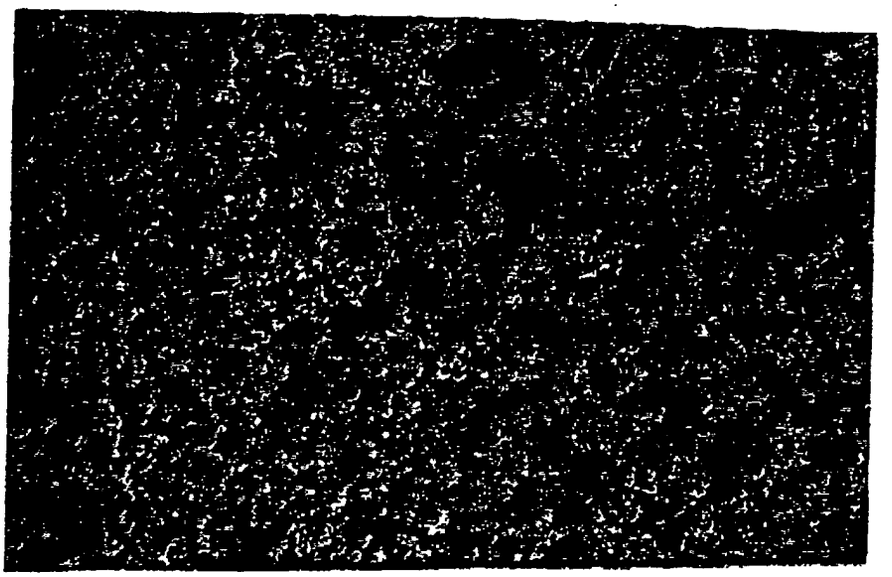

FIG. 2b

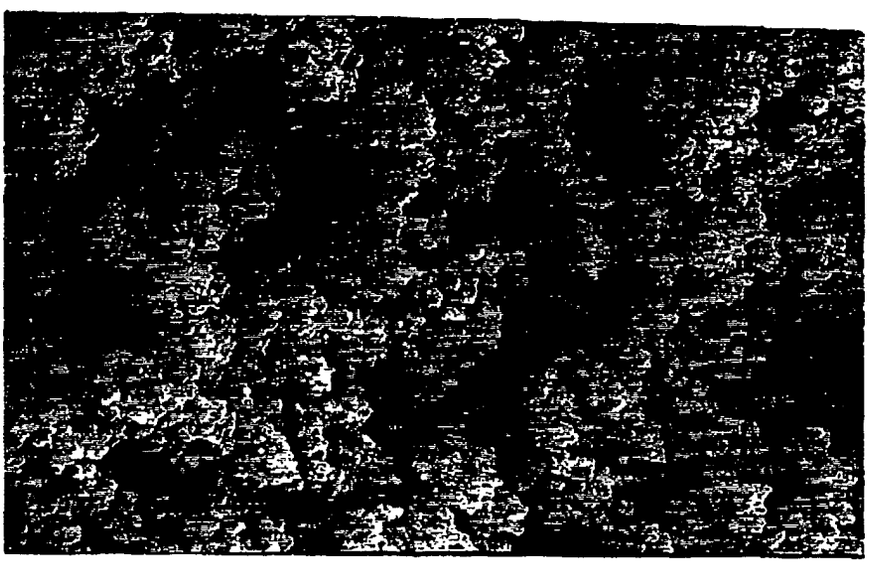

FIG. 2c

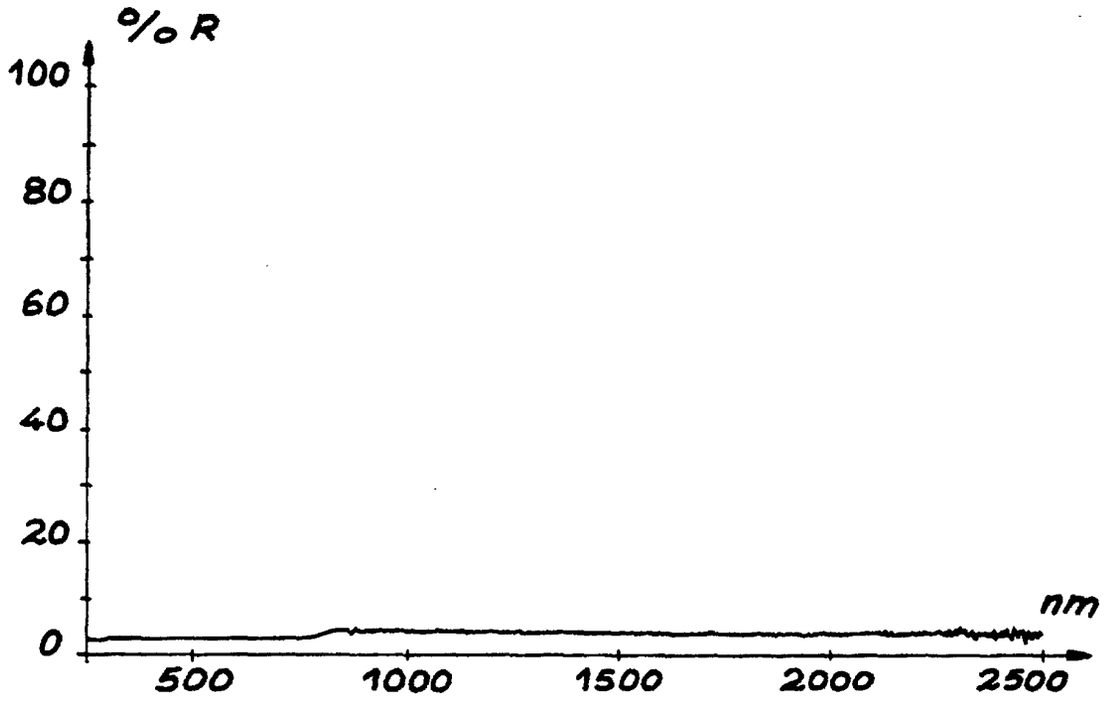
%o R
100
80
60
40
20
0
nm
500
1000
1500
2000
2500

FIG. 3

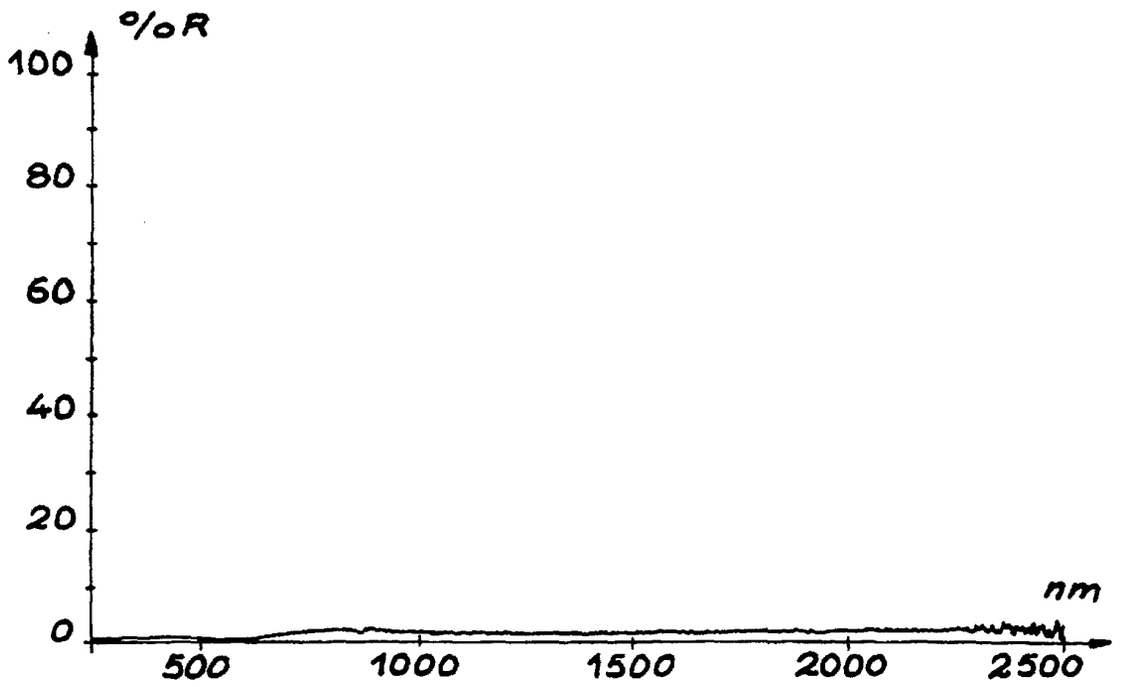
%o R
100
80
60
40
20
0
nm
500
1000
1500
2000
2500

FIG. 4