

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 755**

51 Int. Cl.:

C23C 4/08 (2006.01)

C22C 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2005 PCT/FR2005/000290**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2005 WO05083139**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2005 E 05717591 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 1718779**

54 Título: **Revestimiento metálico para utensilio de cocción**

30 Prioridad:

16.02.2004 FR 0401536

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.05.2017

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPÉEN (50.0%)
"Les Miroirs", 18 Avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**RAFFY, STÉPHANE;
DUBOIS, JEAN-MARIE;
DEMANGE, VALÉRIE y
DE WEERD, MARIE-CÉCILE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 611 755 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Revestimiento metálico para utensilio de cocción

5 La presente invención se refiere a un revestimiento metálico para un utensilio de cocción.

Diversos metales o aleaciones metálicas, por ejemplo las aleaciones de aluminio, son conocidos por sus buenas propiedades mecánicas, su buena conductibilidad térmica, su ligereza, su bajo coste y han encontrado numerosas aplicaciones desde hace mucho tiempo, en particular para los utensilios y aparatos de cocción. Sin embargo, la mayoría de estos metales o aleaciones metálicas presentan unos inconvenientes relacionados con su dureza y con su resistencia al desgaste insuficientes, o a su baja resistencia a la corrosión.

Se han realizado unos intentos de obtener unas aleaciones con propiedades mejoradas, y han llevado en particular a las aleaciones cuasicristalinas. Por ejemplo el documento FR-2-744 839 describe unas aleaciones cuasicristalinas que tienen la composición atómica $Al_aX_dY_eI_g$ en la que X representa al menos un elemento seleccionado entre B, C, P, S, Ge y Si, Y representa al menos un elemento seleccionado entre V, Mo, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh y Pd, I representa las impurezas de elaboración inevitables, $0 \leq g \leq 2$, $0 \leq d \leq 5$, $18 \leq e \leq 29$, y $a+d+e+g=100\%$. La utilización de una aleación que tiene la composición $Al_{71}Cu_9Fe_{10}Cr_{10}$ como revestimiento interno de un recipiente de cocción de vidrio Pyrex® está también descrita. El documento FR-2 671 808 describe unas aleaciones cuasicristalinas que tienen la composición atómica $Al_aCu_bCo_c(B, C)_dM_eN_fI$, en la que M representa uno o varios elementos seleccionados entre Fe, Cr, Mn, Ru, Mo, Ni, Ru, Os, V, Mg, Zn, Pd, N representa uno o varios elementos seleccionados entre W, Ti, Zr, Hf, Rh, Nb, Ta, Y, Si, Ge y las tierras raras, y I representa las impurezas de elaboración inevitables, con $a \geq 50$, $0 \leq b \leq 14$, $0 \leq b' \leq 22$, $0 < b+b' \leq 30$, $0 \leq c \leq 5$, $8 \leq d \leq 30$, $0 \leq e \leq 4$, $f \leq 2$ y $a+b+b'+c+d+e+f=100\%$. Las aleaciones que tienen la composición $Al_aCu_bCo_c(B, C)_dM_eN_fI$, con $0 \leq b \leq 5$, $0 < b' < 22$, $0 < c < 5$, y M representa Mn+Fe+Cr o Fe+Cr son recomendada como revestimiento para utensilios de cocción. Según Z. Minevski, *et al.*, [Symposium MRS Fall 2003, "Electrocodeposited Quasicrystalline Coatings for Non-stick, Wear Resistant Cookware" las aleaciones cuasicristalinas tienen buenas propiedades mecánicas y unas características de superficie que las hacen particularmente útiles para diversas aplicaciones, en particular para el revestimiento de utensilios de cocción. Se cita en particular la aleación $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$.

A pesar de que las aleaciones cuasicristalinas presentan generalmente buenas propiedades mecánicas, buenas propiedades de transferencia térmica y una buena resistencia a los choques y a la abrasión, todos no son no obstante utilizables como revestimiento para los utensilios de cocción de alimentos. En esta aplicación particular, la aleación cuasicristalina está en contacto con los alimentos, que constituyen un medio salino (debido a la adición de cloruro de sodio a la mayoría de los alimentos) y eventualmente ácido. Por lo tanto, es necesario que el revestimiento cuasicristalino presente una buena resistencia a la corrosión provocada por este tipo de medio. Ahora bien, las aleaciones generalmente recomendadas contienen cobre, que es al origen de una baja resistencia a la corrosión.

40 El objetivo de la presente invención es proporcionar una aleación cuasicristalina susceptible de ser utilizada como revestimiento para la superficie de un utensilio de cocción en contacto con el alimento a cocer, que presenta buenas propiedades mecánicas, así como una buena resistencia a los arañazos y a la corrosión.

La presente invención tiene por lo tanto por objeto un revestimiento para un utensilio o un aparato de cocción de productos alimenticios, así como los utensilios y los aparatos que llevan dicho revestimiento.

Un revestimiento según la presente invención está constituido de una aleación a base de aluminio que contiene más del 80% en masa de una o varias fases cuasicristalinas o aproximantes, que tiene la composición atómica $Al_a(Fe_{1-x}X_x)_b(Cr_{1-y}Y_y)_cZ_zJ_j$, en la que:

50 * X representa uno o varios elementos isoelectrónicos de Fe, seleccionados entre Ru y Os;

* Y representa uno o varios elementos isoelectrónicos de Cr, seleccionados entre Mo y W;

55 * Z es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados entre Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Rh, Ni y Pd;

* J representa las impurezas inevitables, diferentes de Cu;

60 * $a + b + c + z = 100$

* $5 \leq b \leq 15$; $10 \leq c \leq 29$; $0 \leq z \leq 10$;

* $xb \leq 2$

65 * $yc \leq 2$

* $j < 1$.

En un modo de realización particular, la aleación cuasicristalina tiene una composición atómica $Al_aFe_bCr_cJ_j$, en la que:

5

$$* a + b + c + j = 100$$

$$* 5 \leq b \leq 15; 10 \leq c \leq 29; j < 1.$$

10 Un revestimiento según la presente invención se puede obtener a partir de un lingote pre-elaborado, o de lingotes de los elementos separados tomados como diana en un reactor de pulverización catódica o también por depósito de fase vapor producida por la fusión al vacío del material a granel, en todos los casos, a partir de materiales libres de cobre.

15 El revestimiento puede también ser obtenido por proyección térmica, por ejemplo con la ayuda de un soplete oxígeno, de un soplete supersónico o de una antorcha de plasma, a partir de un polvo constituido por una aleación que tiene la composición final deseada.

20 El revestimiento puede además ser obtenido por electrodeposición, a partir de un polvo de aleación cuasicristalina que tiene la composición deseada para el revestimiento final.

25 Una aleación destinada a ser utilizada en forma másica o en forma de polvo para la elaboración de un revestimiento según la invención se puede obtener mediante los procedimientos de elaboración metalúrgica clásicos, es decir que comprenden una fase de enfriamiento lenta (es decir $\Delta T/t$ inferior a algunos centenares de grados por minuto). Por ejemplo, unos lingotes pueden ser obtenidos por fusión de los elementos metálicos separados o de prealeaciones en un crisol de grafito brasado debajo de una cubierta de gas protector (argón, nitrógeno), de flujo de recubrimiento de uso clásico en metalurgia de elaboración, o en un crisol mantenido a vacío. Es posible también utilizar unos crisoles de cerámica refractaria o de cobre enfriado con un calentamiento por corriente de alta frecuencia. La preparación de un polvo de aleación puede entonces efectuarse por trituración mecánica. Un polvo constituido de partículas esféricas puede además ser obtenido por atomización de la aleación líquida por un chorro de argón según una técnica clásica, siendo tal polvo particularmente adecuado para la preparación de revestimientos por proyección térmica.

35 Otro objeto de la presente invención es un utensilio o un aparato de cocción de productos alimenticios, en el que la superficie en contacto con los productos alimenticios lleva un revestimiento según la presente invención.

La presente invención se ilustra mediante el ejemplo siguiente, al que no obstante no está limitada.

Ejemplo

40

Preparación de un revestimiento AlFeCr por proyección plasma

45 Se moldeó una aleación que tiene la composición atómica $Al_{\approx 70}Fe_{\approx 10}Cr_{\approx 20}$ (es decir una composición ponderal $Al_{\approx 54,2}Fe_{\approx 16,0}Cr_{\approx 29,8}$) en forma de polvo por atomización, con un diámetro capilar de 4 mm y una presión de nitrógeno de 4 bares. El polvo se ha separado en fracciones granulométricas y se han conservado los polvos que tienen una dimensión de granos entre 20 μm y 90 μm . La composición másica real del polvo después de la atomización es $Al_{53,8 \pm 0,5}Fe_{16,4 \pm 0,2}Cr_{29,9 \pm 0,3}$.

50 Con la ayuda del polvo así obtenido, se ha realizado un depósito de revestimiento sobre un sustrato de acero inoxidable 316L precalentado a 250°C, con la ayuda de una antorcha de plasma con un caudal de hidrógeno de 0,4 l/min. El revestimiento obtenido tiene un grosor de 200 a 300 μm .

55 A título comparativo, se han efectuado unos depósitos por proyección plasma sobre unos sustratos de acero inoxidable 316L, a partir de la composición $Al_{71}Cr_{10,6}Fe_{8,7}Cu_{9,7}$ («Cristome A1») relativamente rica en cobre, y de la composición $Al_{69,5}Cu_{0,54}Cr_{20,26}Fe_{9,72}$ (A11) en la que el porcentaje de cobre es muy bajo.

60 Unos ensayos de corrosión (ensayo galvánico, impedanciometría y ensayos de inmersión) se efectuaron sobre unas muestras constituidas por un disco de 25 mm de diámetro tratadas por pulido metalográfico hasta el fieltro cargado de partículas de 3 μm .

Ensayos galvanométricos

65 Los ensayos galvanométricos simulan una corrosión acelerada. Se han efectuado sobre un revestimiento según la invención del ejemplo 1, así como a título comparativo sobre los revestimientos de aleación A1 y A11, según el modo de realización siguiente. Se ha sumergido en una solución acuosa de NaCl 0,35 M a 60°C, una muestra a ensayar que servirá de electrodo de trabajo, una placa de platino que servirá de contra-electrodo y un electrodo de

referencia. Se ha impuesto un potencial creciente entre el electrodo de referencia y la muestra. ΔE representa la diferencia entre el potencial de abandono (es decir el potencial que existe intrínsecamente entre la muestra y el electrodo de referencia) y el potencial a partir del cual empieza la disolución del revestimiento. Los resultados de los ensayos galvánicos efectuados son reunidos en la tabla siguiente.

5

Mediciones de impedanciometría

10

Las mediciones de impedanciometría son efectuadas en una célula similar a la que se utiliza para los ensayos galvánicos. A partir del potencial de equilibrio, se impone a la célula un potencial sinusoidal alrededor del potencial de equilibrio, y se mide la impedancia compleja en función de la frecuencia de la sinusoide. Se traza un diagrama de Nyquist que se modeliza con la ayuda de circuitos equivalentes que dan unas capacidades interfaciales (unidas a la superficie desarrollada de la muestra) y unas resistencias de transferencia (unidas a la resistencia al paso en solución de los iones metálicos). La corriente de corrosión I_c se determina por la relación $I_c = 0,02/R_t$, siendo R_t la resistencia de transferencia.

15

Ensayos de inmersión

20

Para los ensayos de inmersión, las muestras se colocan durante 20h en una solución acuosa NaCl 0,35 M a 60°C. Después de la extracción de las muestras, se examinó el estado de la superficie y se analizaron las soluciones de inmersión.

Los resultados del conjunto de los ensayos se dan en la tabla siguiente.

Muestra	Ejemplo 1	A1	A11
Dureza Vickers (bajo 100 g)	462	400	
Ensayos de corrosión			
I_c	9	20	21
ΔE (en V)	1,36	0,40	
Resistencia de transferencia después de 2h (Ω/cm^2)	65300	15500	
Ensayo de inmersión, medición de disolución			
Al (mg/l)	0,50	1,10	
Cr (mg/l)	<0,01	0,14	
Fe (mg/l)	<0,01	0,10	
Cu (mg/l)		<0,01	

25

Estos resultados muestran que la ausencia de Cu hace la aleación menos sensible a la corrosión en medio NaCl 0,35 M y menos sensible a la disolución en agua salada. Una cantidad muy baja de Cu, del orden de 0,54% atómico, es decir un orden de tamaño que es el de las impurezas, es suficiente para disminuir de manera significativa la resistencia a la corrosión de una aleación. Parece así que es imperativo que las aleaciones utilizadas para unos revestimientos de utensilios de cocción estén totalmente libres de cobre.

30

REIVINDICACIONES

5 1. Revestimiento para utensilio o aparato para la cocción de productos alimenticios, caracterizado por que está constituido por una aleación a base de aluminio que contiene más del 80% en masa de una o varias fases cuasicristalinas o aproximantes, que tiene la composición $Al_a(Fe_{1-x}X_x)_b(Cr_{1-y}Y_y)_cZ_zJ_j$ en la que:

* X representa uno o varios elementos isoelectrónicos de Fe, seleccionados entre Ru y Os;

10 * Y representa uno o varios elementos isoelectrónicos de Cr, seleccionados entre Mo y W;

* Z es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados entre Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Rh, Ni y Pd;

* J representa las impurezas inevitables, diferentes de Cu;

15 * $a + b + c + z = 100$

* $5 \leq b \leq 15$; $10 \leq c \leq 29$; $0 \leq z \leq 10$;

20 * $xb \leq 2$

* $yc \leq 2$

* $j < 1$.

25 2. Revestimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la aleación cuasicristalina tiene una composición atómica $Al_aFe_bCr_cJ_j$, en la que:

* $a + b + c + j = 100$

30 * $5 \leq b \leq 15$; $10 \leq c \leq 29$; $j < 1$.

3. Utensilio o aparato para la cocción de productos alimenticios, caracterizado por que la superficie de dicho utensilio o aparato que está en contacto con los productos alimenticios lleva un revestimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2.