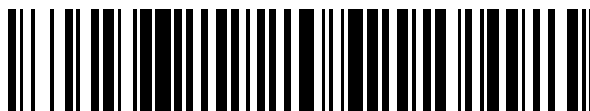


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 876**

51 Int. Cl.:

<b>C23C 8/26</b>	(2006.01)
<b>C23C 8/32</b>	(2006.01)
<b>C23C 8/36</b>	(2006.01)
<b>C23C 8/56</b>	(2006.01)
<b>C23C 8/76</b>	(2006.01)
<b>C23C 8/80</b>	(2006.01)
<b>A47J 47/00</b>	(2006.01)
<b>C21D 1/06</b>	(2006.01)
<b>C21D 9/18</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2010 PCT/FR2010/050274**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.08.2010 WO10094891**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2010 E 10710876 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2459765**

54 Título: **Método de tratamiento de piezas para utensilios de cocina**

30 Prioridad:

**18.02.2009 FR 0951064**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.02.2019**

73 Titular/es:

**H.E.F. (100.0%)  
Rue Benoît Fourneyron  
42160 Andrezieux-Boutheon, FR**

72 Inventor/es:

**CHAVANNE, HERVÉ y  
MAURIN-PERRIER, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 700 876 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**

Método de tratamiento de piezas para utensilios de cocina

5 La invención se refiere a un método para tratar piezas para utensilios de cocina de aleación ferrosa, antiadherentes, antiarañazos y resistente a la corrosión, y piezas tratadas por el método.

10 Hay diferentes materiales, o apilamiento de materiales, para hacer utensilios de cocina: acero (en aleación o no), aluminio, acero inoxidable (es decir, que generalmente contiene más de un 11 % de cromo), cobre o aleaciones de plata en particular, con o sin un revestimiento de la superficie, tal como capas de polímeros a base de politetrafluoroetileno (PTFE, distribuido especialmente con la marca registrada de teflón). Cada material tiene sus propias ventajas e inconvenientes para este tipo de aplicación.

15 El aluminio es altamente resistente a la corrosión durante las etapas de lavado de los utensilios, incluido en el lavavajillas con detergentes, pero, por otro lado, se puede arañar fácilmente y sus propiedades antiadherentes son mediocres. Por esto, a menudo se asocia a un recubrimiento del tipo politetrafluoroetileno.

20 El acero inoxidable austenítico (que contiene aproximadamente un 18 % de cromo y un 10 % de níquel) también resiste bien a la corrosión y es algo mejor que el aluminio frente a los arañazos. Sin embargo, es un mal conductor térmico que no facilita la homogeneización de la temperatura de utensilios de cocina tales como woks, sartenes, planchas de cocina, cacerolas, ollas, parrillas, sartenes para saltear, parrillas (barbacoas), moldes o cazos.

25 El cobre es un muy buen conductor térmico conocido por garantizar una buena calidad de cocción. Por otro lado, es un material costoso reservado para los utensilios de gama alta.

30 Los aceros no inoxidables tienen una gran ventaja sobre todos los demás materiales mencionados anteriormente, que es su precio. De hecho, los aceros, especialmente los aceros sin alear (sin elemento de adición) o los aceros de baja aleación (es decir, que ningún elemento de adición excede de un 5 % en peso) están disponibles de manera fácil y abundante, su precio es bajo y fluctúa poco en comparación con el de los aceros inoxidables o el cobre. Por eso, los aceros no inoxidables se usan ampliamente como material básico para los utensilios de cocina de gama baja.

35 Por otro lado, estos aceros tienen una resistencia muy baja a la corrosión, especialmente al limpiar utensilios con detergentes (el lavado en lavavajillas está prohibido), su superficie se araña fácilmente y las propiedades antiadherentes son mediocres.

40 De las enseñanzas de la patente US 2008/0118763 A1 se desprende que la nitrocarburation ferrítica se puede aplicar a los utensilios de cocina a una temperatura de 1060° F (571° C) durante 3 horas en una atmósfera de un 55 % de nitrógeno, un 41 % de amoníaco y un 4 % de CO<sub>2</sub>. Se procede a continuación a una oxidación gaseosa (oxidación posterior) a temperaturas inferiores a 800° F (~427° C) y a una protección temporal vitrificada 500° F (260° C) durante 45 minutos usando un aceite de cocina. De acuerdo con este documento, las superficies tratadas tienen una dureza potenciada y una mejor resistencia a la corrosión.

45 Los tratamientos de nitruración, nitrocarburation, oxinitruración y oxinitrocarburation (donde el prefijo oxi significa que después de la nitruración o nitrocarburation se lleva a cabo una etapa de oxidación) se usan en la industria mecánica (en el automóvil: válvulas, amortiguadores de gases, unión de rótulas; en máquinas de obras públicas: juntas, cilindros hidráulicos...).

50 Estos tratamientos se llevan a cabo industrialmente ya sea por vía gaseosa (atmósferas con base de amoníaco), por plasma (descarga luminiscente a baja presión) o por vía líquida (medios líquidos iónicos, véase, por ejemplo, el documento US2003084963).

55 En la industria, los tratamientos de nitruración y nitrocarburation, oxinitruración y oxinitrocarburation se realizan convencionalmente en la fase ferrítica (en el diagrama de hierro-nitrógeno), es decir, a temperaturas inferiores a 592° C.

Se forma una capa de nitruro de hierro y la capa inferior se denomina capa de difusión.

60 Por encima de 592° C, hay una formación de la fase γN (austenita en nitrógeno, generalmente llamada γN) entre la capa de nitruro y la capa de difusión. La austenita en nitrógeno es una microestructura particular del acero. La temperatura precisa a partir de la cual se forma la fase γN depende de la composición exacta del acero. Si incluye muchos elementos de aleación, este valor límite de la temperatura puede variar hasta los 600° C.

65 Esta capa de austenita en nitrógeno se transforma en braunita en nitrógeno, otra microestructura particular del acero, bajo el efecto de la temperatura durante la etapa de oxidación que se realiza convencionalmente después de la etapa de nitruración o nitrocarburation. Sin embargo, en el campo de las piezas mecánicas, la etapa de oxidación

se realiza generalmente porque se desea que las piezas sean resistentes a la corrosión, la nitruración potencia la resistencia al desgaste y la oxidación, la resistencia a la corrosión.

5 Esta retransformación en braunita generalmente no es deseable debido a que, para las aplicaciones mecánicas a las que comúnmente está destinada la nitrocarburation, la presencia de una capa de braunita en el nitrógeno induce fragilidad durante los choques.

10 De hecho, las tensiones mecánicas típicas que típicamente se requieren para limitar el efecto de la nitrocarburation son las tensiones cíclicas y/o alternas que se reproducirán con una gran cantidad de ciclos, como por ejemplo la fatiga superficial o el choque.

15 Por lo tanto, la presencia de una capa de braunita generalmente está prohibida porque la fragilidad de esta capa puede provocar desconchadura o agrietamiento de la capa de nitruro bajo el efecto de un choque (gran transferencia de energía, corta y localizada entre dos piezas que se mueven una con respecto a la otra). Por lo tanto, las nitrocarburationes y nitruraciones se realizan de manera convencional en la fase ferrítica. En caso de que se realice una nitruración austenítica, la etapa posterior a la oxidación generalmente se lleva a una temperatura inferior a 200° C para evitar la retransformación de la austenita en el nitrógeno en braunita (véase, por ejemplo, la patente EP1180552).

20 Además, en lo que respecta a las enseñanzas de la patente US 2008/0118763 A1, la solicitante ha constatado que, durante la etapa posterior a la oxidación realizada inmediatamente después de la nitrocarburation, las altas temperaturas usadas (superiores a 200° C) generan un templado en el nivel del área de emisión. La consecuencia de este recocido es una caída en la dureza de la zona de difusión que es perjudicial para la resistencia a los arañazos de los utensilios de cocina tratados.

25 En consecuencia, cuando se aplica una carga que sobrecarga el material en su peso y no solo la capa dura en la superficie, el sustrato se deforma y la capa dura en la superficie se agrieta y se desconcha.

30 Ocurre lo mismo durante la etapa de cocción del agente de protección temporal que se realiza entre 150° C y 260° C, así como durante la vida útil de los utensilios, con cada uso a más de 200° C de estos utensilios de cocina.

Esto es particularmente perjudicial en el caso de los aceros con bajo contenido de carbono que se usan generalmente para los utensilios de cocina.

35 También se debe tener en cuenta que los métodos de nitrocarburation requieren un alto aporte de energía y que es interesante controlar los tiempos de tratamiento para limitar los costes finales. Uno de los inconvenientes de la gama de tratamiento presentada por el documento US 2008/0118763 A1 es su duración, que es prolongada (3 horas).

40 En este contexto, el problema que se propone resolver con la invención es dar a la superficie de los utensilios de cocina de acero (no aleados o débilmente aleados) propiedades antiadherentes, antiarañazos y de resistencia a la corrosión mejoradas, con mejores costes de producción.

45 Para resolver este problema, se proporciona un método para tratar piezas de aleaciones ferrosas que comprenden al menos un 80 % de hierro en peso para utensilios de cocina, caracterizado por que comprende sucesivamente

- una etapa de nitruración, que comprende finalmente una nitrocarburation, entre 592° C y 750° C para favorecer la creación de una capa de austenita en nitrógeno entre una capa de nitruro y una capa de difusión
- una etapa de tratamiento por oxidación adaptada para favorecer la conversión de al menos una parte de la austenita en el nitrógeno en una fase de una dureza potenciada, siendo esta fase de braunita o de martensita en nitrógeno, que tiene una dureza intermedia entre la dureza de la capa de difusión y la capa de nitruro.

El método es notable, ya que se implementa para proteger las piezas para utensilios de cocina contra los arañazos.

55 El endurecimiento inicial de las piezas (etapa de nitruración) se puede realizar mediante nitruración austenítica o nitrocarburation austenítica. Se especifica claramente que nitrocarburation significa un tratamiento de difusión del nitrógeno y carbono, considerado un caso particular de nitruración, término por el cual se entiende un tratamiento en un sentido amplio que implica al menos una difusión de nitrógeno. La capa de austenita creada se entierra bajo la capa de nitruro, encima de la capa de difusión.

60 La etapa de tratamiento posterior, que puede ser en particular un tratamiento térmico o un tratamiento termoquímico, tiene el efecto de potenciar la dureza de la austenita en el nitrógeno, que cambia de naturaleza. La dureza se mide de acuerdo con los protocolos estándar. A modo de ejemplo, está potenciada preferentemente al menos 200 HV<sub>0.05</sub> o posiblemente 300 HV<sub>0.05</sub>.

65 De acuerdo con un primer modo de realización, la fase con una dureza potenciada es la de braunita en el nitrógeno. En este caso, la conversión puede llevarse a cabo, en particular, por un paso a más de 200° C durante un tiempo

## ES 2 700 876 T3

superior a 10 minutos. En un ejemplo relacionado con este modo de realización, la dureza de la fase que cambia de naturaleza pasa, por lo tanto, de aproximadamente 400 HV<sub>0,05</sub> a aproximadamente 800 HV<sub>0,05</sub>.

5 La etapa de tratamiento está adaptada para permitir la conversión de la capa de austenita en el nitrógeno a braunita en el nitrógeno. Para eso, en particular, se practica con un bajo contenido de nitrógeno activado alrededor de las piezas. Por nitrógeno activado se entiende, dependiendo de la vía de nitruración usada, amoníaco gaseoso, nitrógeno ionizado o sales de nitrógeno fundido.

10 Una forma sencilla de implementar la etapa de conversión es eliminar cualquier presencia de nitrógeno activado en el medio en el que se colocan las piezas, pero solo es posible reducir la concentración de dichas especies activadas lo suficiente para detener la reacción de nitruración. La conversión se implementa a una temperatura inferior o igual a la temperatura de nitruración, por ejemplo, una temperatura inferior a 480° C.

15 Se especifica que entre la etapa de nitruración y la de conversión, las piezas se pueden desplazar o mantener en el mismo lugar.

20 Además, la etapa de conversión se puede realizar justo después de la etapa de nitruración, sin que las piezas se hayan enfriado, lo que permite obtener una cinética favorable, pero también se puede realizar después de un período de tiempo durante el cual las piezas han evolucionado a temperatura ambiente.

25 De acuerdo con un segundo modo de realización, la fase de dureza potenciada es de martensita en nitrógeno, y la conversión se puede llevar a cabo, en particular, mediante un paso a menos de -40° C durante un tiempo superior a 5 minutos. La martensita en nitrógeno es una microestructura particular del acero, diferente de la austenita en el nitrógeno y la braunita. En un ejemplo relacionado con este modo de realización, la dureza de la fase que cambia de naturaleza pasa, por lo tanto, de aproximadamente 400 HV<sub>0,05</sub> a aproximadamente 750 HV<sub>0,05</sub>.

30 Para la aplicación de los utensilios de cocina, la solicitante ha constatado que el apilamiento de capas de materiales obtenida de este modo con el método tiene una mejor resistencia a los arañazos hechos por los utensilios puntiagudos (tenedores, cuchillos) que un apilamiento obtenido por nitruración ferrítica. Parecería que la capa de braunita o de martensita formada durante la etapa de conversión sirve como soporte de la capa de nitruro situada encima.

35 De hecho, parece que, durante las tensiones mecánicas de las superficies típicas de un uso de un utensilio de cocina (elaboración de cerveza, corte de alimentos), el área de contacto entre los utensilios de cocina y los utensilios puntiagudos es muy pequeña.

40 Con una nitruración o una nitrocarburation ferrítica, la solicitante ha constatado, como se menciona anteriormente, que la capa de nitruro se hunde localmente porque la capa de difusión no es lo suficientemente dura (200-250 HV<sub>0,05</sub> para aceros de baja sin aleación con carbono) para soportarla. Se produce una deformación localizada de la pieza y de la capa de nitruro que se agrieta y desconcha.

45 Aunque no deseamos estar limitados por una explicación particular, parece que, con la nitrocarburation austenítica, la capa de austenita en el nitrógeno retrotransformada en braunita o en martensita proporciona un soporte mecánico de la capa de nitruro que es mucho más eficaz que la que hace la capa de difusión sola en las piezas que no se han tratado de acuerdo con la invención. La capa de nitruro ya no se deforma bajo las fuerzas mecánicas típicas de los utensilios de cocina, lo que elimina el fenómeno de los arañazos.

50 Ocurre lo mismo para la resistencia a la corrosión. Por naturaleza, las capas de nitruro y óxido son capas pasivas, es decir, no se oxidan. Sin embargo, se puede producir una corrosión de piezas oxinitruradas u oxinitrocarbureadas porque las capas de nitruro y óxido nunca están libres de defectos. El electrolito puede entonces entrar en contacto con el sustrato, que, por lo tanto, se corroe.

55 La limitación de los riesgos de arañazos de las capas de nitruro y óxido gracias al tratamiento de acuerdo con la invención preserva contra la corrosión de los utensilios de cocina tratados de acuerdo con la invención.

60 Se observa que el efecto observado está relacionado con la aplicación de los utensilios de cocina, para los cuales la frecuencia de tensión de la superficie es baja (algunos golpes con un cuchillo o espátula de vez en cuando) y generalmente no en el mismo lugar (es raro dar varias decenas o cientos de golpes con un cuchillo exactamente en el mismo lugar en una sartén). El método, por lo tanto, se aplica de forma ventajosa a utensilios tales como woks, sartenes, tablas de cocina, cacerolas, ollas, parrillas, sartenes, parrillas (barbacoas), moldes o cazos, y especialmente a sus superficies destinadas a entrar en contacto con alimentos durante la cocción. Los utensilios están adaptados para su uso para cocinar en casa, en grupo, en restauración o para la cocina industrial para la preparación de alimentos cocidos destinados, por ejemplo, a ser envasados y distribuidos.

## ES 2 700 876 T3

Parece, por lo tanto, que la naturaleza ventajosa de la presencia de la capa de braunita o martensita se debe al hecho de que esta permite evitar gradientes de dureza demasiado grandes (como es el caso entre la capa de nitruro y la zona de difusión con una nitruración convencional sobre aceros del tipo XC10-XC20).

5 La capa de braunita o martensita, que tiene una dureza intermedia entre la de la capa de nitruro y la de la zona de difusión, aparentemente reduce dicho gradiente de tal manera que se obtiene una mejor resistencia mecánica. Esto es especialmente ventajoso, ya que, como se mencionó anteriormente, la etapa de oxidación provoca una caída de la dureza en la zona de difusión.

10 Además, al usar temperaturas de tratamiento de entre 595° C y 700° C, es posible multiplicar por dos o tres las cinéticas de difusión en comparación con un tratamiento realizado entre 530° C y 590° C, lo que permite reducir el coste del tratamiento y disminuir las necesidades energéticas para realizarlo.

15 En determinados modos de realización implementados ventajosos, la etapa de tratamiento adaptada para favorecer la conversión a braunita es también una etapa de oxidación controlada, lo que permite además obtener un efecto reforzado de protección contra la corrosión.

20 De forma alternativa, o en combinación, la conversión a braunita comprende una vitrificación a más de 250° C durante un período de entre 20 minutos y 3 horas y dicha vitrificación sigue o precede a la oxidación en salmuera con ebullición entre 120° C y 160° C. La salmuera puede estar especialmente a una temperatura comprendida entre 130° C y 145° C.

25 De acuerdo con un método de implementación, el método, que implica una conversión a braunita o martensita, comprende además una oxidación por vía gaseosa entre 350° C y 550° C.

De forma alternativa, o en combinación, comprende una oxidación mediante baños de sales fundidas a 350° C y 500° C.

30 De forma alternativa, o en combinación, comprende una oxidación en salmuera en ebullición entre 120° C y 160° C, o entre 130° C y 145° C.

35 Preferentemente, la nitruración comprende una fase de nitrocarburation. También puede comprender una fase de nitruración sola seguida o precedida por una fase de nitrocarburation. Por lo tanto, la fase de nitrocarburation se puede completar finalmente con una fase de difusión de nitrógeno sin difusión de carbono.

La nitrocarburation es ventajosa porque permite obtener capas de nitruro monofásicas, lo que mejora la resistencia mecánica de las piezas, a los choques o a los arañazos, por ejemplo, más allá de lo que se obtiene cuando la invención se implementa con nitruración sin nitrocarburation.

40 De acuerdo con un modo de realización, la nitruración comprende una nitruración en fase gaseosa que comprende finalmente una nitrocarburation en fase gaseosa. De acuerdo con otro modo de realización, comprende una nitruración por plasma que comprende finalmente una nitrocarburation por plasma.

45 De acuerdo con un tercer modo de realización, comprende nitruración en un medio líquido iónico que comprende finalmente nitrocarburation en un medio líquido iónico.

De acuerdo con una característica ventajosa, la nitruración se lleva a cabo durante un período de entre 10 minutos y 3 horas, y preferentemente entre 10 minutos y 1 hora.

50 Se puede llevar a cabo preferentemente a una temperatura de entre 610° C y 650° C.

El método se completa de forma ventajosa mediante un desengrasado previo de las piezas.

55 El método comprende además de forma ventajosa una etapa de precalentamiento de las piezas que se van a tratar entre 200° C y 450° C en un horno durante un período de entre 15 y 45 minutos, después del desengrasado y antes de la nitruración, para preparar las piezas para la nitruración. Esto ahorra tiempo en la implementación del método, en particular porque las piezas no enfrían el medio de reacción cuando se introducen.

60 De acuerdo con otra característica ventajosa, las piezas reciben una protección temporal oleosa al final del tratamiento, para potenciar su resistencia a la corrosión, más allá del efecto protector ya obtenido con el tratamiento de acuerdo con la invención sin dicha protección adicional.

Finalmente, el método es ventajoso porque confiere además a las piezas tratadas propiedades de resistencia al desgaste y propiedades de resistencia a la adherencia.

65

## ES 2 700 876 T3

Se especifica que el método se aplica en particular a piezas de aleaciones ferrosas que comprenden al menos un 80 % de hierro en peso, o incluso piezas de acero sin alear o de baja aleación.

La invención también proporciona utensilios de cocina tratados por un método de acuerdo con la invención.

La invención se va a describir ahora en detalle, con referencia a las figuras adjuntas, en particular

- la figura 1, que representa un perfil de dureza medido en un utensilio de cocina similar tratado por un método de la técnica anterior,
- la figura 2, que representa un perfil de dureza medido en un utensilio de cocina tratado de acuerdo con una modo de realización preferente de la invención,
- la figura 3 que muestra una superposición de los dos perfiles anteriores.

La gama de tratamiento se puede dividir en varias etapas: En primer lugar, se lleva a cabo un desengrasado de las piezas para eliminar cualquier rastro de compuestos orgánicos en la superficie que podrían dificultar la difusión de nitrógeno y/o carbono.

A continuación, las piezas se llevan a una temperatura de nitruración o nitrocarburation austenítica (entre 592° C y 750° C), pero preferentemente a temperaturas entre 610° C y 650° C. El tratamiento de nitruración o nitrocarburation tiene una duración comprendida entre 10 minutos y 3 horas, preferentemente de 10 minutos a 1 hora.

En un tercer tiempo, las piezas se oxidan a una temperatura comprendida entre 350° C y 550° C, preferentemente de 410° C a 440° C;

De forma alternativa, se puede realizar una oxidación a una temperatura comprendida entre 120° C y 160° C en salmuera hasta ebullición, preferentemente entre 130° C y 145° C.

En este caso, es necesario vitrificar las piezas a una temperatura superior a 250° C durante un período comprendido entre 20 minutos y 3 horas, preferentemente 1 hora para convertir la capa  $\gamma$ N en braunita.

Finalmente, las piezas reciben una protección temporal en forma de aceite alimentario para potenciar su resistencia a la corrosión, más allá del efecto protector ya obtenido con el tratamiento de acuerdo con la invención sin dicha protección adicional.

Las pruebas han permitido destacar las importantes ventajas obtenidas por la gama de tratamiento propuesta por la invención. La nitrocarburation austenítica se llevó a cabo a 640° C durante 45 minutos en un medio líquido iónico que contenía un 15 % en peso de cianatos, un 1 % de cianuros y un 40 % de carbonatos.

Las piezas se enfriaron directamente en un baño de oxidación a 430° C durante 15 minutos. Luego, las piezas se enfriaron con agua, se enjuagaron y se secaron. Al final, se aplicó un aceite alimentario (aceite de girasol) a la superficie para potenciar la resistencia a la corrosión.

La morfología de la capa de óxido actúa como una esponja para la película de aceite que queda atrapada en la microporosidad de la capa. Aunque no es necesario realizar una etapa de cocción final, se puede realizar para favorecer la retención del aceite por la capa de óxido.

El tratamiento tiene el efecto de potenciar considerablemente la dureza de la capa que soporta la capa de nitruro, en comparación con un tratamiento de acuerdo con la técnica anterior.

La figura 1 representa el perfil de dureza (medido según el protocolo estándar de Vickers) para una pieza tratada (acero XC10) de acuerdo con la técnica anterior (nitrocarburation y oxidación ferrítica). La dureza se mide en una sección transversal. La capa de nitruro 100 tiene una dureza del orden de 1000 HV<sub>0,05</sub>, mientras que la capa de difusión 110 tiene una dureza del orden de 180 HV<sub>0,05</sub>. La transición entre las durezas de las dos capas es abrupta, de menos de 3 micrones, de alrededor de 20 micrones de profundidad.

En la figura 2, se representa el perfil de dureza para una pieza idéntica, tratada de acuerdo con el modo de realización descrito de la invención. La dureza también se mide en una sección transversal. La dureza de la capa de nitruro es del orden de 1000 HV<sub>0,05</sub> y la de la capa de difusión es del orden de 180 HV<sub>0,05</sub>. Dos transiciones son visibles en el perfil de dureza: una a 20 micrones y la otra a 28 micrones. La dureza de la capa intermedia, denominada capa de braunita en nitrógeno, es del orden de 820 HV<sub>0,05</sub>. El gradiente general es más bajo que en la figura 1.

La figura 3 muestra la comparación entre los perfiles de dureza observados después del tratamiento de acuerdo con la invención, y después del tratamiento de nitrocarburation ferrítica y oxidación.

## ES 2 700 876 T3

La dureza de la capa intermedia 205 está comprendida entre la de la capa de difusión 210 y la de la capa de nitruro 200.

5 Además, la gama producida de este modo dura solo una hora en temperatura, lo que demuestra la eficacia de la invención en términos de energía.

Los utensilios obtenidos presentan propiedades antiadherentes reforzadas, como demuestra la facilidad de limpieza de los alimentos quemados después de su uso.

10 Ahora se especifican alternativas al tratamiento presentado. El tratamiento de nitrocarburo se puede llevar a cabo en fase gaseosa con atmósferas a base de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) y uno o más gases combustibles, tales como metano, etano, propano, butano, pentano, acetileno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, gas endotérmico, gas exotérmico.

15 El tratamiento de nitrocarburo también se puede llevar a cabo con plasma: en una cámara a presión reducida (típicamente 5-7 mbar), las piezas se polarizan a alta tensión. A continuación se crea una descarga luminiscente y la mezcla de gases (típicamente un 79,5 % de  $\text{N}_2$  + un 20 % de  $\text{H}_2$  + un 0,5 % de  $\text{CH}_4$ ) se disocia, lo que permite que el nitrógeno y el carbono activados se difundan.

20 El tratamiento de nitrocarburo también se puede llevar a cabo por vía líquida (medio líquido iónico), como se menciona, en un baño de carbonatos, cianatos y cianuros fundidos. Los iones de cianatos ( $\text{CNO}^-$ ) se utilizan como fuente de nitrógeno mientras que trazas de cianuros ( $\text{CN}^-$ ) se utilizan como fuente de carbono.

25 La etapa de oxidación se debe controlar y se puede llevar a cabo por vía gaseosa con atmósferas oxidantes tales como aire, mezclas controladas de  $\text{N}_2/\text{O}_2$ , vapor de agua, óxido nitroso... En cualquier caso, el objetivo es formar a temperaturas comprendidas entre 350° C y 550° C una capa de óxido de hierro negro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que es un óxido pasivo que una vez formado evita la formación de óxido (óxido de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que es rojo).

30 La oxidación también se puede llevar a cabo en medios líquidos iónicos a temperaturas comprendidas entre 380° C y 470° C, durante tiempos que varían entre 5 y 40 minutos.

La oxidación finalmente se puede llevar a cabo en una salmuera (mezcla de agua, nitratos, hidróxidos) a una temperatura comprendida entre 100° C y 160° C durante tiempos que varían entre 5 y 40 minutos.

35 En este caso, es necesario un templado posterior a una temperatura superior a 250° C para retransformar la capa de  $\gamma\text{N}$  en braunita.

40 De acuerdo con un segundo modo de realización, la austenita en el nitrógeno se retransforma en martensita en el nitrógeno mediante tratamiento criogénico entre -40° C y -200° C durante un período comprendido entre 5 minutos y 3 horas, preferentemente entre 1 hora y 2 horas.

La martensita en nitrógeno es una estructura cuya dureza está próxima a la de la braunita en nitrógeno. La solicitante ha constatado que se garantiza el efecto de soporte mecánico de la capa de nitruro de hierro.

45 De acuerdo con este modo de realización, la gama de tratamiento es la siguiente:

- desengrasado para eliminar cualquier traza de producto orgánico
- precalentado a una temperatura comprendida entre 250° C y 400° C,
- nitrocarburo austenítico entre 592° C y 650° C,
- 50 - enfriamiento a temperatura ambiente
- tratamiento criogénico a una temperatura entre -40° C y -200° C,
- oxidación por vía gaseosa, sea mediante baños de sales o en salmuera hasta ebullición.

55 En este modo de realización, la solicitante ha constatado que la oxidación por salmuera en ebullición es ventajosa porque permite obtener una dureza de la martensita en el nitrógeno superior en 100 Vickers a la obtenida con una oxidación a alta temperatura (más de 300° C por vía gaseosa en particular).

60 La invención no se limita a los modos de realización descritos, sino que abarca todos los modos de realización al alcance de los expertos en la técnica.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método de tratamiento de piezas en aleaciones ferrosas que comprenden al menos un 80 % de hierro en peso para utensilios de cocina para proteger dichas piezas contra los arañazos, **caracterizado por que** comprende sucesivamente
- una etapa de nitruración, que comprende finalmente una nitrocarburation, entre 592° C y 750° C para favorecer la creación de una capa de austenita en nitrógeno entre una capa de nitruro y una capa de difusión
  - una etapa de tratamiento por oxidación adaptada para favorecer la conversión de al menos una parte de la austenita en el nitrógeno en una fase de una dureza potenciada, siendo esta fase de braunita o de martensita en nitrógeno, que tiene una dureza intermedia entre la dureza de la capa de difusión y la capa de nitruro.
- 10
- 15 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** la fase de dureza reforzada es braunita en nitrógeno.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 2 **caracterizado por que** la conversión se lleva a cabo a más de 200° C durante un período de tiempo superior a 10 minutos.
- 20 4. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado por que** la etapa de tratamiento adaptada para favorecer la conversión es también una etapa de oxidación controlada.
5. Método de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** la fase de dureza reforzada es martensita en nitrógeno.
- 25 6. Método de acuerdo con la reivindicación 5 **caracterizado por que** la conversión se lleva a cabo a menos de -40°C durante un período de tiempo superior a 5 minutos.
- 30 7. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizado por que** la nitruración comprende una fase de nitrocarburation, finalmente completada por una fase de difusión de nitrógeno sin difusión de carbono.
8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizado por que** la nitruración se lleva a cabo durante un período comprendido entre 10 minutos y 3 horas, y preferentemente entre 10 minutos y 1 hora.
- 35 9. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado por que** la nitruración se realiza a una temperatura comprendida entre 610° C y 650°C.
- 40 10. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 **caracterizado por que** comprende además una etapa de precalentamiento de las piezas que se van a tratar entre 200° C y 450° C en un horno durante un período comprendido entre 15 y 45 minutos.
- 45 11. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 **caracterizado por que** las piezas reciben una protección temporal oleosa al final del tratamiento.
12. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 **caracterizado por que** se aplica a piezas de aleaciones ferrosas que comprenden al menos un 80 % de hierro en peso y, por ejemplo, a piezas de acero no inoxidable.
- 50 13. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 **caracterizado por que** dicha dureza reforzada es intermedia entre la de una capa de nitruro y la de una zona de difusión.
14. Utensilios de cocina de aleación ferrosa que comprenden al menos un 80 % de hierro en peso tratados mediante un proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13.



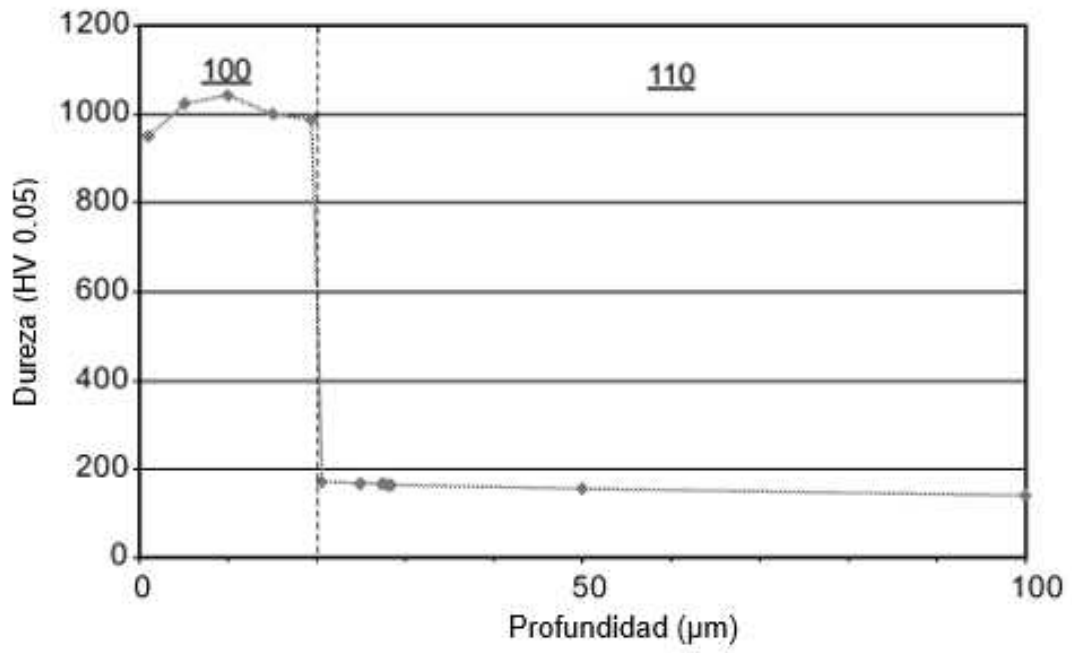


Fig. 1

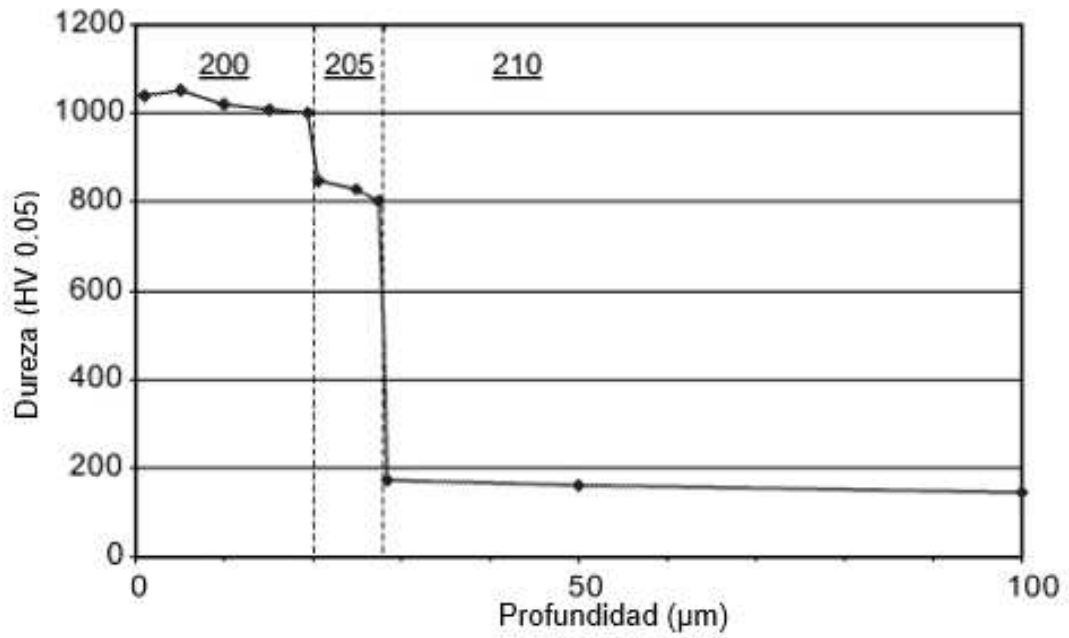


Fig. 2

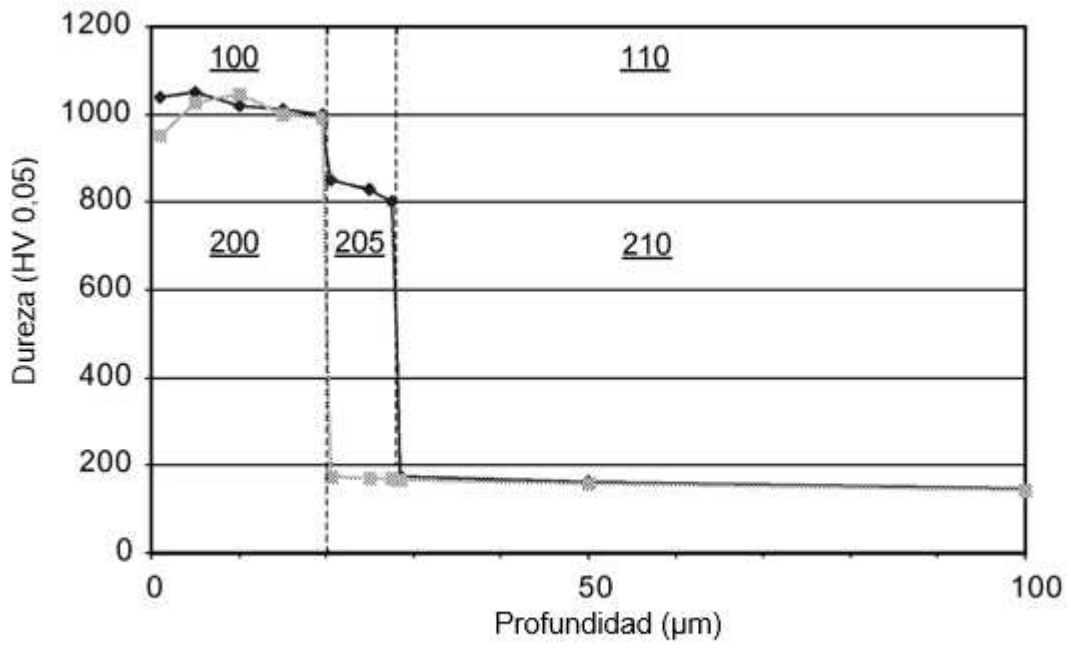


Fig. 3