

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 048 751 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
27.10.2004 Patentblatt 2004/44

(51) Int Cl.7: **C23C 30/00**, C23C 28/00,
C23C 4/02, C23C 4/04,
C23C 4/10, A47J 36/02,
B05D 5/08

(21) Anmeldenummer: **00810336.8**

(22) Anmeldetag: **18.04.2000**

(54) **Verfahren zum Aufbringen einer harten Beschichtung auf einen Gegenstand und beschichteter Gegenstand**

Method for adhering a hard coating to a substrate and coated substrate

Procédé pour appliquer un revêtement dur sur un substrat et substrat revêtu

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(30) Priorität: **29.04.1999 CH 79099**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.2000 Patentblatt 2000/44

(73) Patentinhaber: **Hort Coating Center
3960 Sierre (CH)**

(72) Erfinder: **Hort, Stefan
3973 Venthône (CH)**

(74) Vertreter:
**Roshardt, Werner Alfred, Dipl.-Phys. et al
Keller & Partner
Patentanwälte AG
Schmiedenplatz 5
Postfach
3000 Bern 7 (CH)**

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 331 155	EP-A- 0 365 485
EP-A- 0 373 377	EP-A- 0 510 546
GB-A- 1 095 564	US-A- 4 735 925
US-A- 5 260 141	US-A- 5 545 255
US-A- 5 633 086	

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 1996, no. 11, 29. November 1996 (1996-11-29) & JP 08 173321 A (TOSHIBA TUNGALOY CO LTD;TOSHIBA HOME TECHNOL CORP), 9. Juli 1996 (1996-07-09)
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 1995, no. 06, 31. Juli 1995 (1995-07-31) & JP 07 067784 A (TOSHIBA HOME TECHNOL CORP;OTHERS: 01), 14. März 1995 (1995-03-14)
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 009, no. 017 (C-262), 24. Januar 1985 (1985-01-24) & JP 59 166670 A (MITSUBISHI KINZOKU KK), 20. September 1984 (1984-09-20)
- **RAMESHAM R ET AL: "SELECTIVE DIAMOND SEED DEPOSITION USING ELECTROPLATED COPPER" DIAMOND AND RELATED MATERIALS,NL,ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, Bd. 1, Nr. 8, 25. Juni 1992 (1992-06-25), Seiten 907-910, XP000349652 ISSN: 0925-9635**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 1996, no. 08, 30. August 1996 (1996-08-30) & JP 08 084899 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 2. April 1996 (1996-04-02)
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 1997, no. 03, 31. März 1997 (1997-03-31) & JP 08 309100 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 26. November 1996 (1996-11-26)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 048 751 B1

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 sowie einen beschichteten Gegenstand gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 4.

Stand der Technik

[0002] In der JP 08 173321 ist ein Küchengefäß mit einer Schicht aus "fluorocarbon resin" oder "fluororubber" beschrieben, in die ultrafeine Diamanten eingelagert waren. Die Einlagerung der Diamanten erfolgte in einer lediglich antihaftenden Schicht aus Teflon oder artverwandtem Material.

[0003] In der JP 07 067784 ist ein beschichtetes Küchengefäß mit einem Aluminiumgrundkörper beschrieben. Direkt auf der Oberfläche des Grundkörpers lag eine mit einem Flammprühverfahren aufgebraute Aluminiumoxidschicht, welche von einer "fluoro"-Schicht mit eingelagerten "ultra-super-fine" Diamant-Partikeln bedeckt war.

[0004] In der JP 59 166670 ist ein Werkzeug mit einer Diamanten enthaltenden Beschichtung erwähnt. Diese Beschichtung konnte aus Karbiden, Nitriden, Karbonitriden und Karboxynitriden der Gruppen IVa, Va und VIa, aus Silizium oder Bor bestehen. Die Diamanten wurden mittels "vapor-phase-synthesis", also einem CVD-Verfahren erzeugt.

Aufgabe der Erfindung

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, einen Gegenstand im Wesentlichen aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung mit einer Beschichtung zu versehen bzw. zu schaffen, wobei die Beschichtung vorzugsweise hart ist und die gute Wärmeleitfähigkeit des Gegenstands unterstützt, damit dieser bevorzugt als Heizgerät (Bügeleisen,...), Küchengerät zum Braten, Backen etc. sowie bei anderen Gelegenheiten verwendbar ist, bei denen eine gleichmässige Erwärmung über einen möglichst grossen Flächenbereich gewünscht bzw. gefordert ist.

Lösung der Aufgabe

[0006] Die obengenannte Aufgabe wird durch das Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Ein entsprechend hergestellter Gegenstand ist in Anspruch 4 definiert. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Ansprüchen 2,3 und 5 bis 14 beansprucht. Auf die für eine Beschichtung entsprechend vorbehandelte Oberfläche eines insbesondere im wesentlichen aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung bestehenden Gegenstands wird eine Beschichtung aufgebracht, in die Diamanten eingelagert sind. Die Diamanten sorgen insbesondere auf-

grund ihrer äußerst guten Wärmeleitfähigkeit für einen guten Wärmeübergang von einem auf der Beschichtung liegenden Gut zum ebenfalls gut wärmeleitenden Gegenstand. Hierdurch wird eine gleichmässige Erwärmung des Gutes erreicht.

[0007] Erfindungsgemäß wird man diese Beschichtung zur Unterstützung der mechanischen Härte der eingelagerten Diamanten als eine Hartschicht im wesentlichen aus Aluminiumoxid/Titandioxid-Mischschicht aufbringen. Aluminiumoxid sowie Titandioxid, in der Natur als Saphir bzw. Rutil bekannt, haben eine sehr große Härte. Diese große Härte wird in der Aluminiumoxid/Titandioxid-Mischschicht dann noch durch die eingelagerten Diamantkristalle vergrößert. Diamant hat nicht nur die höchste bekannte Härte, sondern auch die beste (größte) bekannte Wärmeleitfähigkeit. Die harte Aluminiumoxid/Titandioxid-Mischschicht als sogenanntes Bindemittel für die noch härteren Diamantkristalle ergibt somit eine sehr harte Beschichtung, welche eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit besitzt. Da auch der zu beschichtende Gegenstand aus einem gut wärmeleitenden Material nämlich im wesentlichen (zu vernachlässigende Verunreinigungen sind immer vorhanden) Aluminium bzw. einer Aluminiumlegierung besteht, kann ein derart beschichteter Gegenstand überall dort eingesetzt werden, wo es darauf ankommt, eine möglichst gleichmässige Temperatur über einen großen Flächenbereich zu erhalten. Die Diamanten enthaltende Schicht reduziert gegenüber bekannten Schichten, welche ebenfalls eine antihaftende Wirkung zeigen, die durch diese Schicht sich ergebende "Thermobarriere" wesentlich. Der erfindungsgemäße Gegenstand ist somit als Küchengerät (z.B. Bratpfanne) einsetzbar.

[0008] Wie nachfolgend ausgeführt, lässt sich die Mischschicht mit Antihafschichten versehen, was deren Einsatz als nicht "anklebende" Pfanne noch verbessert. Antihafbeschichtungen haben in der Regel eine dunkle Färbung. Wird nun eine Mischschicht mit 80 bis 40 Gewichtsprozent Aluminiumoxid (Al_2O_3) und 20 bis 60 Gewichtsprozent Titandioxid (TiO_2), bevorzugt mit etwa 60 % Aluminiumoxid und 40 % Titandioxid aufgebracht, so ist diese dunkel. Eine leichte Verletzung einer über der Mischschicht aufgebrauchten Antihaf-Schicht aus PTFE (Polytetrafluorethylen) ist somit nicht mehr sichtbar.

[0009] Die Mischschicht kann durch eine über ihr angeordnete Fluorsilanschicht, in welcher bevorzugt ebenfalls Diamantkristalle eingelagert werden, in ihrem Härteverhalten sowie in ihrer flächigen Wärmeleitfähigkeit und ihrem Antihafverhalten noch verbessert werden. Diese Schicht kann dann zusätzlich noch pigmentiert, insbesondere dunkel pigmentiert werden, wodurch ebenfalls kleine Verletzungen der darüber liegenden Antihafbeschichtung, welche deren Antihafwirkung nicht stören, kaum mehr sichtbar sind.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0010] Anschließend werden Beispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie des erfindungsgemäßen Gegenstands an Hand einer einzigen Figur erläutert.

Wege zur Ausführung der Erfindung

[0011] Die in der einzigen Figur dargestellte beispielsweise Beschichtung **1** ist auf einem Pfannenboden **3** aus Aluminium als Gegenstand aufgebracht. Die Oberfläche **5** des Pfannenbodens **3** ist für die nachfolgende Beschichtung vorbehandelt. Hierzu wird die Oberfläche **5** entfettet und mit Korundpulver sandgestrahlt. Das Korundpulver hat feine Körner, denen grobe Körner beigemischt sind. Die groben Körner erzeugen auf der zu beschichtenden Oberfläche **5** eine Rauigkeit von etwa einhundert bis zweihundert Mikrometer. Dieser grob aufgerauten Oberflächenstruktur wird eine feinere Rauigkeit durch feine Körner von etwa zehn bis dreißig Mikrometern überlagert.

[0012] Nach dem Aufrauen wird der ganze Gegenstand (Pfanne) in einem Ofen auf eine Temperatur unter 600°C gebraucht. Vorzugsweise wird eine Temperatur von 450°C gewählt. Unmittelbar nach Erreichen dieser Temperatur wird ein Gemisch mit 80 bis 40 Gewichtsprozent Aluminiumoxid (Al_2O_3) und 20 bis 60 Gewichtsprozent Titandioxid (TiO_2) aufgebracht. Es werden hier beispielsweise etwa sechzig Gewichtsprozent Aluminiumoxid und vierzig Gewichtsprozent Titandioxid mit einer Beimischung von fünf bis zehn Gewichtsprozent Aluminium-Fluorid (AlF_3) als homogenes Gemisch in einem Plasmasprühverfahren als thermisches Sprühverfahren aufgebracht. Das beigemischte Aluminium-Fluorid erzeugt eine antihafende Wirkung in der Mischschicht **7**. Die Verwendung von Aluminium-Fluorid ist nicht zwingend; es können auch andere Materialien mit antihafender Wirkung verwendet werden. Es ist jedoch auf eine Verträglichkeit mit dem Aluminiumoxid-Titandioxid-Gemisch zu achten. Auch muss das verwendete Material unter den thermischen Bedingungen des Plasmasprühens bestehen bleiben. Beim Plasmasprühen werden Diamantkristalle beigemischt, welche einen Durchmesser zwischen 0,5 µm und 10 µm haben. Das Aluminiumoxid-Titandioxid-Aluminiumfluorid-Gemisch mit eingelagerten Diamantkristallen wird als Mischschicht **7** bis zu einer Schichtdicke von 50 µm bis 150 µm auf die Oberfläche **5** aufgesprüht. Die aufgebrachte Mischschicht **7** wirkt schwarz.

[0013] Das Beimischen der Diamantkristalle hat derart zu erfolgen, dass sie keiner Temperatur ausgesetzt werden, welche über 900°C liegt. Bei 900°C kann sich nämlich Diamant in Graphit verwandeln bzw. bei Sauerstoffzutritt verbrennen. Von diesen 900°C sollte ein ausreichender temperaturmäßiger Abstand gehalten werden.

[0014] Vereinfacht ausgedrückt gibt das Aluminium-

oxid als relativ preisgünstiges Material der Schicht **7** die notwendige Härte, während Titandioxid dieser Schicht **7** die Duktilität und die dunkle bzw. schwarze Farbe gibt. Durch die Duktilität des Titandioxids ist eine gute Resistenz der Beschichtung gegenüber großen Temperaturschwankungen gegeben; wie sie nun einmal bei Bratpfannen auftreten.

[0015] Nach dem Aufsprühen des obigen Pulvergemisches lässt man den Gegenstand auf Raumtemperatur abkühlen. Auf die Mischschicht **7** kann dann, wie in der Figur gezeigt, eine weitere Schicht **9** aus Fluorsilan ebenfalls mit eingelagerten Diamantkristallen eines Durchmessers von 0,5 µm bis 10 µm als Suspension aufgebracht werden. Der Suspensivon ist vorzugsweise ein Pigment beigemischt, mit dem an den Farbton der Mischschicht **7** angeglichen wird. Es wird eine Schichtdicke von 1 bis 10 µm, bevorzugt von 2 µm bis 5 µm aufgebracht. Diese Suspension dringt in die Rauigkeit und Poren der Mischschicht **7** ein. Anschließend wird der Gegenstand in einem Ofen in mehreren Stufen (100°C, 250°C, 400°C) auf 400°C bis 430°C erhitzt und auf der Endtemperatur etwa zehn bis fünfzehn Minuten gehalten. Das Aufbringen dieser Schicht **9** ist nicht zwingend. Die antihafende Wirkung der Beschichtung ist auch ohne diese Schicht **9** gegeben; sie wird jedoch durch diese noch verbessert. Als Pigment wird beispielsweise ein Rußpigment (Carbonbasis) verwendet.

[0016] Auf die weitere Schicht **9** wird als Antihafbelag eine Deckschicht **11** mit ein bis drei Lagen eines Fluorpolymers, bevorzugt PTFE (Polytetrafluorethylen), als Suspension nach einem Abkühlen auf Raumtemperatur aufgebracht. Diese Suspension dringt ebenfalls in eine noch verbliebene Rauigkeit und in die Poren ein. Nach dem Aufbringen wird ein Erhitzungsprogramm analog demjenigen der Schicht **9** gefahren. Dadurch, dass auch hier die Endtemperatur zehn bis fünfzehn Minuten gehalten wird, erfolgt ein Einbrennen des PTFEs. Die Erweichungstemperatur des PTFE liegt bei 360°C. Die Temperatur des Gegenstands ist somit während des Einbrennens eindeutig über dieser Temperatur, so dass die Suspensionspartikel zu einer zähen und elastischen Schicht gesintert werden. Durch das Zusammensintern entsteht eine elastische PTFE-Deckschicht **11**, welche mit einer Schichtdicke von zwei bis zehn Mikrometer Dicke sich an die verbleibende Rauigkeit der darunterliegenden Schicht **9** gut anschmiegt.

[0017] Die hier beschriebene Beschichtung **1** ist sehr gut antihafend gegen auf ihr liegende zu erwärmende (zu bratende) Lebensmittel und zudem resistent gegen Verkratzen bei einer guten "Wärmeverteilung" über dem Pfannenboden. Sollte dennoch die oberste PTFE-Schicht **11** verkratzt werden, so ist diese Verkratzung auf Grund der Farbanpassung der Schicht **9** an die Farbe der Mischschicht **7** nicht sichtbar. Die antihafende Eigenschaft wird hierdurch so gut wie nicht beeinträchtigt, da die Schicht **9** ebenfalls "antihafend" ist.

[0018] Anstelle von Aluminiumoxid und Titandioxid als Material der Mischschicht **7** können auch andere ke-

ramische Oxide, Nitride, Carbide, Oxinitride oder Carbooxinitride eines oder mehrerer Elemente aus den chemischen Gruppen IVb bis VIb, des Aluminiums, des Nickels oder des Siliziums oder deren Mischungen verwendet werden. Zur Gruppe IVb gehören Titan (Ti), Zirkon (Zr) und Hafnium (Hf). Zur Gruppe Vb gehören Vanadium (V), Niob (Nb) und Tantal (Ta). Zur Gruppe VIb gehören Chrom (Cr), Molybdän (Mo) und Wolfram (W). Die oben beschriebene Mischung hat sich jedoch als besonders vorteilhaft herausgestellt.

[0019] Anstatt die Schicht 9 aufzubringen und stufenweise zu erhitzen und dann die Deckschicht 11 aufzubringen und ebenfalls stufenweise zu erhitzen, kann auch die Schicht 9 aufgebracht werden und nach deren Antrocknen sofort die Schicht 11, welche dann beide, wie oben beschrieben, stufenförmig oder annähernd kontinuierlich ansteigend erhitzt werden.

[0020] Anstelle einer Deckschicht aus PTFE können auch eine PFA-Schicht (Perfluoralcyd) bzw. eine FEP-Schicht (Fluorethylenpropylen) sowie artverwandte Materialien verwendet werden.

[0021] Anstatt den Gegenstand aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung herzustellen, kann er auch aus rostfreiem Stahl oder Eisen hergestellt werden. Aluminium bzw. dessen Legierungen haben jedoch den Vorteil einer guten Wärmeleitfähigkeit. Auch Gegenstände aus Kupfer können entsprechend beschichtet werden; es ist jedoch hierbei darauf zu achten, dass keine Oxidation der Kupferoberfläche eintritt.

[0022] Als thermisches Sprühverfahren kann ein Hochgeschwindigkeitsverfahren (HVOF = high velocity oxygen fuel) verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen einer antihaftenden Beschichtung (1) auf einem metallischen, eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisenden Gegenstand (3), wobei der Gegenstand ein Küchengerät ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf eine für die Beschichtung (1) vorbehandelte Oberfläche (5) des Gegenstands (3) eine Mischschicht (7) mit eingelagerten Diamantkristallen in einem thermischen Sprühverfahren aufgesprüht wird, wobei das Aufsprühen der Mischschicht (7) als homogenes Gemisch eines hartschichtbildenden und eines antihaftend wirkenden Materials erfolgt und als hartschichtbildendes Material im Wesentlichen eine Mischung von Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Titandioxid (TiO_2) oder im Wesentlichen ein keramisches Oxid und/oder ein keramisches Nitrid und/oder ein keramisches Carbid und/oder ein keramisches Oxinitrid und/oder ein keramisches Carbooxinitrid eines oder mehrerer Elemente aus den chemischen Gruppen IVb bis VIb, des Aluminiums, des Nickels oder des Siliziums oder deren Mischungen verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als thermisches Sprühverfahren ein Plasmasprühverfahren verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als thermisches Sprühverfahren ein Hochgeschwindigkeitsverfahren (HVOF = high velocity oxygen fuel) verwendet wird.

4. Ein eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisender metallischer Gegenstand (3) als Küchengerät beschichtet nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, **gekennzeichnet durch** eine Beschichtung mit einer in einem thermischen Sprühverfahren aufgesprühten Mischschicht (7) mit eingelagerten Diamantkristallen, wobei die Mischschicht ein hartschichtbildendes Material mit einer Beimischung eines antihaftend wirkenden Materials aufweist und das hartschichtbildende Material im Wesentlichen eine Mischung von Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Titandioxid (TiO_2) oder im Wesentlichen ein keramisches Oxid und/oder ein keramisches Nitrid und/oder ein keramisches Carbid und/oder ein keramisches Oxinitrid und/oder ein keramisches Carbooxinitrid eines oder mehrerer Elemente aus den chemischen Gruppen IVb bis VIb, des Aluminiums, des Nickels oder des Siliziums oder deren Mischungen ist.

5. Gegenstand (3) nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischschicht als hartschichtbildendes Material im Wesentlichen 97 bis 40 Gewichtsprozent Aluminiumoxid (Al_2O_3) und 3 bis 60 Gewichtsprozent Titandioxid (TiO_2), unter einer entsprechenden Reduzierung durch das zugemischte, antihaftend wirkende Material, enthält.

6. Gegenstand (3) nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischschicht als hartschichtbildendes Material im Wesentlichen 80 bis 40 Gewichtsprozent Aluminiumoxid und 20 bis 60 Gewichtsprozent Titandioxid, unter einer entsprechenden Reduzierung durch das zugemischte, antihaftend wirkende Material, enthält.

7. Gegenstand (3) nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischschicht als hartschichtbildendes Material im Wesentlichen etwa 60 Gewichtsprozent Aluminiumoxid und 40 Gewichtsprozent Titandioxid, unter einer entsprechenden Reduzierung durch das zugemischte, antihaftend wirkende Material, enthält.

8. Gegenstand (3) nach einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischschicht (7) als antihaftend wirkendes Material 5 bis 10 Gewichtsprozent Aluminium-Fluorid (AlF_3) unter entsprechender Reduzierung des hartschichtbildenden

den Materials enthält.

9. Gegenstand (3) nach einem der Ansprüche 4 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf der Diamanten enthaltenden Mischschicht (7) eine weitere Schicht (9) im Wesentlichen aus Fluorsilan liegt. 5
10. Gegenstand (3) nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die weitere Schicht (9) pigmentiert ist, um einen Schichtfarbton zu erreichen, welcher der Mischschicht (7) angeglichen ist. 10
11. Gegenstand (3) nach einem der Ansprüche 4 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Deckschicht (11) im Wesentlichen aus PTFE als die oberste Schicht der Beschichtung (1) vorhanden ist. 15
12. Gegenstand (3) nach einem der Ansprüche 4 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Diamantkristalle einen Durchmesser zwischen 0,5 µm und 10 µm haben und neben der Mischschicht (7) in der weiteren Schicht (9) eingelagert sind. 20
13. Gegenstand (3) nach einem der Ansprüche 4 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein die Beschichtung tragender Grundkörper im Wesentlichen aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung besteht. 25
14. Gegenstand (3) nach einem der Ansprüche 4 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein die Beschichtung tragender Grundkörper aus rostfreiem Stahl oder Eisen besteht. 30

Claims

1. Method for applying a non-stick coating (1) to a metal article (3) which has a high level of thermal conductivity, the article being a kitchen device, **characterised in that** a mixed layer (7) having embedded diamond crystals is sprayed in a thermal spraying operation onto a surface (5) of the article (3), which surface (5) is pretreated for the coating (1), the spraying on of the mixed layer (7) being effected as a homogeneous mixture of a material which forms a hard layer and which acts in a non-stick manner and substantially a mixture of aluminium oxide (Al_2O_3) and titanium dioxide (TiO_2) or substantially a ceramic oxide and/or a ceramic nitride and/or a ceramic carbide and/or a ceramic oxynitride and/or a ceramic carboxynitride of one or more elements from chemical groups IVb to VIb, of aluminium, nickel or silicon or mixtures thereof, is used as the material which forms a hard coat. 40
2. Method according to claim 1, **characterised in that** 45

a plasma spraying operation is used as the thermal spraying operation.

3. Method according to claim 1, **characterised in that** a high velocity oxygen fuel (HVOF) operation is used as the thermal spraying operation. 5
4. A metal article (3) in the form of a kitchen device which has a high level of thermal conductivity and which is coated according to any one of patent claims 1 to 3, **characterised by** a coating having a mixed layer (7), which is sprayed on in a thermal spraying operation and which has embedded diamond crystals, the mixed layer having a material which forms a hard layer and which has an admixture of a material which acts in a non-stick manner, and the material which forms the hard layer being substantially a mixture of aluminium oxide (Al_2O_3) and titanium dioxide (TiO_2) or substantially a ceramic oxide and/or a ceramic nitride and/or a ceramic carbide and/or a ceramic oxynitride and/or a ceramic carboxynitride of one or more elements from chemical groups IVb to VIb, of aluminium, nickel or silicon or mixtures thereof. 10
5. Article (3) according to claim 4, **characterised in that** the mixed layer substantially contains, as the material which forms the hard layer, from 97 to 40% by weight of aluminium oxide (Al_2O_3) and from 3 to 60% by weight of titanium dioxide (TiO_2), with a corresponding reduction owing to the admixed material which acts in a non-stick manner. 15
6. Article (3) according to claim 4, **characterised in that** the mixed layer substantially contains, as the material which forms the hard layer, from 80 to 40% by weight of aluminium oxide and from 20 to 60% by weight of titanium dioxide, with a corresponding reduction owing to the admixed material which acts in a non-stick manner. 20
7. Article (3) according to claim 4, **characterised in that** the mixed layer substantially contains, as the material which forms the hard layer, approximately 60% by weight of aluminium oxide and 40% by weight of titanium dioxide, with a corresponding reduction owing to the admixed material which acts in a non-stick manner. 25
8. Article (3) according to any one of claims 4 to 7, **characterised in that** the mixed layer (7) contains, as the material which acts in a non-stick manner, from 5 to 10% by weight of aluminium fluoride (AlF_3), with a corresponding reduction of the material which forms the hard layer. 30
9. Article (3) according to any one of claims 4 to 8, **characterised in that** an additional layer (9) sub- 35

stantially of fluorosilane is located on the mixed layer (7) which contains diamonds.

10. Article (3) according to claim 9, **characterised in that** the additional layer (9) is pigmented in order to obtain a layer shade which matches the mixed layer (7).
11. Article (3) according to any one of claims 4 to 10, **characterised in that** a covering layer (11) substantially of PTFE is provided as the uppermost layer of the coating (1).
12. Article (3) according to any one of claims 4 to 11, **characterised in that** the diamond crystals have a diameter of between 0.5 μm and 10 μm and are embedded in the additional layer (9) beside the mixed layer (7).
13. Article (3) according to any one of claims 4 to 12, **characterised in that** a base member which carries the coating substantially comprises aluminium or an aluminium alloy.
14. Article (3) according to any one of claims 4 to 13, **characterised in that** a base member which carries the coating comprises stainless steel or iron.

Revendications

1. Procédé de dépôt d'un revêtement anti-adhésif (1) sur un objet métallique (3) présentant une conductibilité thermique élevée, dans lequel ledit objet est un ustensile de cuisine, **caractérisé en ce qu'**une couche mixte (7) incorporant des cristaux de diamant est déposée par un procédé de pulvérisation thermique sur une surface (5) de l'objet (3) prétraitée en vue du revêtement (1), dans lequel le dépôt par pulvérisation de la couche mixte (7) se fait sous la forme d'un mélange homogène d'un matériau formant une couche dure et d'un matériau ayant un effet anti-adhérent et dans lequel on utilise essentiellement comme matériau formant une couche dure un mélange d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et de dioxyde de titane (TiO_2) ou bien essentiellement un oxyde céramique et/ou un nitrure céramique et/ou un carbure céramique et/ou un oxynitrure céramique et/ou un carboxynitrure céramique d'un ou plusieurs éléments choisis dans les groupes chimiques IVb à VIb, de l'aluminium, du nickel ou du silicium, ou des mélanges de ceux-ci.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le procédé de pulvérisation thermique utilisé est un procédé de pulvérisation de plasma.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en**

ce que le procédé de pulvérisation thermique utilisé est un procédé à grande vitesse (HVOF = *high velocity oxygen fuel*).

4. Objet métallique (3) présentant une conductibilité thermique élevée en tant qu'ustensile de cuisine, revêtu selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé par** un revêtement avec une couche mixte (7) incorporant des cristaux de diamant et déposée par un procédé de pulvérisation thermique, dans lequel la couche mixte présente un matériau formant une couche dure mélangé à un matériau présentant un effet anti-adhésif et le matériau formant une couche dure est essentiellement un mélange d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et de dioxyde de titane (TiO_2) ou bien essentiellement un oxyde céramique et/ou un nitrure céramique et/ou un carbure céramique et/ou un oxynitrure céramique et/ou un carboxynitrure céramique d'un ou plusieurs éléments choisis dans les groupes chimiques IVb à VIb, de l'aluminium, du nickel ou du silicium, ou des mélanges de ceux-ci.
5. Objet (3) selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la couche mixte contient essentiellement, comme matériau formant une couche dure, 97 à 40 % en poids d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et 3 à 60 % en poids de dioxyde de titane (TiO_2), avec une réduction correspondant à l'ajout du matériau ayant un effet anti-adhésif.
6. Objet (3) selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la couche mixte contient essentiellement, comme matériau formant une couche dure, 80 à 40 % en poids d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et 20 à 60 % en poids de dioxyde de titane (TiO_2), avec une réduction correspondant à l'ajout du matériau ayant un effet anti-adhésif.
7. Objet (3) selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la couche mixte contient essentiellement, comme matériau formant une couche dure, environ 60 % en poids d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et de 40 % en poids de dioxyde de titane (TiO_2), avec une réduction correspondant à l'ajout du matériau ayant un effet anti-adhésif.
8. Objet (3) selon l'une des revendications 4 à 7, **caractérisé en ce que** la couche mixte (7) contient, comme matériau ayant un effet anti-adhésif, 5 à 10 % en poids de fluorure d'aluminium (AlF_3), avec une réduction correspondante du matériau formant une couche dure.
9. Objet (3) selon l'une des revendications 4 à 8, **caractérisé en ce qu'**une autre couche (9) essentiellement en fluorosilane se trouve sur la couche mixte contenant du diamant (7).

10. Objet (3) selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** l'autre couche (9) est pigmentée afin d'obtenir une teinte de couche équivalente à celle de la couche mixte (7).
5
11. Objet (3) selon l'une des revendications 4 à 10, **caractérisé en ce qu'une** couche de recouvrement (11) essentiellement en PTFE est présente en tant que couche supérieure du revêtement (1).
10
12. Objet (3) selon l'une des revendications 4 à 11, **caractérisé en ce que** les cristaux de diamant ont un diamètre situé entre 0,5 μm à 10 μm et sont incorporés, en plus de la couche mixte (7), dans l'autre couche (9).
15
13. Objet (3) selon l'une des revendications 4 à 12, **caractérisé en ce que** l'élément de base portant le revêtement se compose essentiellement d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium.
20
14. Objet (3) selon l'une des revendications 4 à 13, **caractérisé en ce que** l'élément de base portant le revêtement se compose essentiellement d'acier inoxydable ou de fer.
25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

