



(11)

EP 1 718 779 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
09.11.2016 Bulletin 2016/45

(51) Int Cl.:
C23C 4/08 (2006.01) C22C 21/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **05717591.1**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2005/000290

(22) Date de dépôt: **09.02.2005**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2005/083139 (09.09.2005 Gazette 2005/36)

(54) REVETEMENT METALLIQUE POUR USTENSILE DE CUISSON

METALLBESCHICHTUNG FÜR EIN KÜCHENUTENSIL

METAL COATING FOR A KITCHEN UTENSIL

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorité: **16.02.2004 FR 0401536**

(43) Date de publication de la demande:
08.11.2006 Bulletin 2006/45

(73) Titulaires:
• **Saint-Gobain Centre de Recherches et d'Etudes
Européen
92400 Courbevoie (FR)**
• **Centre National de la Recherche Scientifique
(C.N.R.S.)
75016 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **RAFFY, Stéphane
F-84300 Cavaillon (FR)**
• **DUBOIS, Jean-Marie
F-54340 Pompey (FR)**
• **DEMANGE, Valérie
F-54000 Nancy (FR)**

• **DE WEERD, Marie-Cécile
F-54600 Villiers Les Nancy (FR)**

(74) Mandataire: **Goulard, Sophie et al
Ipsilon
Le Centralis
63, avenue du Général Leclerc
92340 Bourg-la-Reine (FR)**

(56) Documents cités:
**EP-A- 0 356 287 EP-A- 0 675 209
EP-A- 0 821 072 FR-A- 2 671 808
FR-A- 2 744 839 US-A- 5 571 344**

• **SADOC A ET AL: "STRUCTURAL
RELATIONSHIPS BETWEEN
NON-CRYSTALLINE PHASES IN ALMN AND
ALFECD SYSTEMS THROUGH EXAFS
MEASUREMENTS" JOURNAL OF PHYSICS:
CONDENSED MATTER, BRISTOL, GB, vol. 1, no.
27, 10 juillet 1989 (1989-07-10), pages 4283-4296,
XP008035837**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un revêtement métallique pour un ustensile de cuisson.

[0002] Divers métaux ou alliages métalliques, par exemple les alliages d'aluminium, sont connus pour leurs bonnes propriétés mécaniques, leur bonne conductibilité thermique, leur légèreté, leur faible coût et ils ont trouvé de nombreuses applications depuis longtemps, notamment pour les ustensiles et appareils de cuisson. Toutefois la plupart de ces métaux ou alliages métalliques présentent des inconvénients liés à leur dureté et leur résistance à l'usure insuffisantes, ou à leur faible résistance à la corrosion.

[0003] Des tentatives pour obtenir des alliages aux propriétés améliorées ont été faites, et elles ont abouti notamment aux alliages quasicristallins. Par exemple FR-2 744 839 décrit des alliages quasicristallins ayant la composition atomique $Al_aX_dY_eI_g$ dans laquelle X représente au moins un élément choisi parmi B, C, P, S, Ge et Si, Y représente au moins un élément choisi parmi V, Mo, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh et Pd, I représente les impuretés d'élaboration inévitables, $0 \leq g \leq 2$, $0 \leq d \leq 5$, $18 \leq e \leq 29$, et $a + d + e + g = 100\%$. L'utilisation d'un alliage ayant la composition $Al_{71}Cu_9Fe_{10}Cr_{10}$ comme revêtement interne d'un récipient de cuisson en verre Pyrex® est également décrite. FR-2 671 808 décrit des alliages quasicristallins ayant la composition atomique $Al_aCu_bCo_c(B, C)_dM_eN_fI_f$, dans laquelle M représente un ou plusieurs éléments choisis parmi Fe, Cr, Mn, Ru, Mo, Ni, Ru, Os, V, Mg, Zn, Pd, N représente un ou plusieurs éléments choisis parmi W, Ti, Zr, Hf, Rh, Nb, Ta, Y, Si, Ge et les terres rares, et I représente les impuretés d'élaboration inévitables, avec $a \geq 50$, $0 \leq b \leq 14$, $0 \leq b' \leq 22$, $0 < b + b' \leq 30$, $0 \leq c \leq 5$, $8 \leq d \leq 30$, $0 \leq e \leq 4$, $f \leq 2$ et $a + b + b' + c + d + e + f = 100\%$. Les alliages ayant la composition $Al_aCu_bCo_c(B, C)_dM_eN_fI_f$, avec $0 \leq b \leq 5$, $0 < b' < 22$, $0 < c < 5$, et M représente Mn+Fe+Cr ou Fe+Cr sont recommandés comme revêtement pour des ustensiles de cuisson. Selon Z. Minevski, et al., [Symposium MRS Fall 2003, "Electroco-deposited Quasicrystalline Coatings for Non-stick, Wear Resistant Cookware"] les alliages quasicristallins ont de bonnes propriétés mécaniques et des caractéristiques de surface qui les rendent particulièrement utiles pour diverses applications, notamment pour le revêtement d'ustensiles de cuisson. L'alliage $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ est cité en particulier.

[0004] Bien que les alliages quasicristallins présentent de manière générale de bonnes propriétés mécaniques, de bonnes propriétés de transfert thermique et une bonne résistance aux chocs et à l'abrasion, tous ne sont cependant pas utilisables comme revêtement pour les ustensiles de cuisson d'aliments. Dans cette application particulière, l'alliage quasicristallin est en contact avec les aliments, qui constituent un milieu salin (du fait de l'addition de chlorure de sodium à la plupart des aliments) et éventuellement acide. Il est donc nécessaire que le revêtement quasicristallin présente une bonne résistance à la corrosion provoquée par ce type de milieu. Or les alliages généralement recommandés contiennent du cuivre, qui est à l'origine d'une faible résistance à la corrosion.

[0005] Le but de la présente invention est de fournir un alliage quasicristallin susceptible d'être utilisé comme revêtement pour la surface d'un ustensile de cuisson en contact avec l'aliment à cuire, qui présente de bonnes propriétés mécaniques, ainsi qu'une bonne résistance à la rayure et à la corrosion.

[0006] La présente invention a donc pour objet un revêtement pour un ustensile ou un appareil de cuisson de produits alimentaires, ainsi que les ustensiles et les appareils portant ledit revêtement.

[0007] Un revêtement selon la présente invention est constitué par un alliage à base d'aluminium contenant plus de 80% en masse d'une ou plusieurs phases quasicristallines ou approximantes, ayant la composition atomique $Al_a(Fe_{1-x}X_x)_b(Cr_{1-y}Y_y)_cZ_zJ_j$ dans laquelle :

- X représente un ou plusieurs éléments isoélectroniques de Fe, choisis parmi Ru et Os ;
- Y représente un ou plusieurs éléments isoélectroniques de Cr, choisis parmi Mo et W ;
- Z est un élément ou un mélange d'éléments choisis parmi Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Rh, Ni et Pd ;
- J représente les impuretés inévitables, autres que Cu ;
- $a + b + c + z = 100$
- $5 \leq b \leq 15$; $10 \leq c \leq 29$; $0 \leq z \leq 10$;
- $xb \leq 2$
- $yc \leq 2$
- $j < 1$.

[0008] Dans un mode de réalisation particulier, l'alliage quasicristallin a une composition atomique $Al_aFe_bCr_cJ_j$, dans laquelle :

- $a + b + c + j = 100$
- $5 \leq b \leq 15$; $10 \leq c \leq 29$; $j < 1$.

[0009] Un revêtement selon la présente invention peut être obtenu à partir d'un lingot pré-élaboré, ou de lingots des éléments séparés pris comme cibles dans un réacteur de pulvérisation cathodique ou encore par dépôt de phase vapeur produite par la fusion sous vide du matériau massif, dans tous les cas à partir de matériaux exempts de cuivre.

[0010] Le revêtement peut également être obtenu par projection thermique, par exemple à l'aide d'un chalumeau oxy-gaz, d'un chalumeau supersonique ou d'une torche à plasma, à partir d'une poudre constituée par un alliage ayant la composition finale souhaitée.

[0011] Le revêtement peut en outre être obtenu par électro-déposition, à partir d'une poudre d'alliage quasicristallin ayant la composition souhaitée pour le revêtement final.

[0012] Un alliage destiné à être utilisé sous forme massique ou sous forme de poudre pour l'élaboration d'un revêtement selon l'invention peut être obtenu par les procédés d'élaboration métallurgique classiques, c'est-à-dire qui comportent une phase de refroidissement lent (soit $\Delta T/t$ inférieur à quelques centaines de degrés par minute). Par exemple, des lingots peuvent être obtenus par fusion des éléments métalliques séparés ou de préalliage dans un creuset en graphite brasqué sous une couverture de gaz protecteur (argon, azote), de flux de couverture d'usage classique en métallurgie d'élaboration, ou dans un creuset maintenu sous vide. Il est possible aussi d'utiliser des creusets en céramique réfractaire ou en cuivre refroidi avec un chauffage par courant haute fréquence. La préparation d'une poudre d'alliage peut alors s'effectuer par broyage mécanique. Une poudre constituée de particules sphériques peut en outre être obtenue par atomisation de l'alliage liquide par un jet d'argon selon une technique classique, une telle poudre étant particulièrement adaptée à la préparation de revêtements par projection thermique.

[0013] Un autre objet de la présente invention est un ustensile ou un appareil de cuisson de produits alimentaires, dans lequel la surface en contact avec les produits alimentaires porte un revêtement selon la présente invention.

[0014] La présente invention est illustrée par l'exemple suivant, auquel elle n'est cependant pas limitée.

Exemple

Préparation d'un revêtement AlFeCr par projection plasma

[0015] Un alliage ayant la composition atomique $Al_{\approx 70}Fe_{\approx 10}Cr_{\approx 20}$ (c'est-à-dire une composition pondérale $Al_{\approx 54,2}Fe_{\approx 16,0}Cr_{\approx 29,8}$) a été mis sous forme de poudre par atomisation, avec un diamètre de capillaire de 4 mm et une pression d'azote de 4 bars. La poudre a été séparée en tranches granulométriques et on a conservé les poudres ayant une dimension de grains entre 20 μm et 90 μm . La composition massique réelle de la poudre après atomisation est $Al_{53,8 \pm 0,5}Fe_{16,4 \pm 0,2}Cr_{29,9 \pm 0,3}$.

[0016] A l'aide de la poudre ainsi obtenue, on a réalisé un dépôt de revêtement sur un substrat en inox 316L préchauffé à 250°C, à l'aide d'une torche à plasma avec un débit d'hydrogène de 0,4 l/min. Le revêtement obtenu a une épaisseur de 200 à 300 μm .

[0017] A titre comparatif, on a effectué des dépôts par projection plasma sur des substrats en inox 316L, à partir de la composition $Al_{71}Cr_{10,6}Fe_{8,7}Cu_{9,7}$ (« Cristome A1 ») relativement riche en cuivre, et de la composition $Al_{69,5}Cu_{0,54}Cr_{20,26}Fe_{9,72}$ (A11) dans laquelle le taux de cuivre est très faible.

[0018] Des tests de corrosion (test galvanique, impédancemétrie et test d'immersion) ont été effectués sur des échantillons constitués par un disque de 25 mm de diamètre ont été traités par polissage métallographique jusqu'au feutre chargé de particules de diamant de 3 μm .

Tests galvanométriques

[0019] Les tests galvaniques simulent une corrosion accélérée. Ils ont été effectués sur un revêtement selon l'invention de l'exemple 1, ainsi qu'à titre comparatif sur les revêtements d'alliage A1 et A11 selon le mode opératoire suivant. On a immergé dans une solution aqueuse de NaCl 0,35 M à 60°C, un échantillon à tester qui servira d'électrode de travail, une plaque de platine qui servira de contre-électrode et une électrode de référence. On a imposé un potentiel croissant entre l'électrode de référence et l'échantillon. ΔE représente le décalage entre le potentiel d'abandon (c'est-à-dire le potentiel qui existe intrinsèquement entre l'échantillon et l'électrode de référence), et le potentiel à partir duquel commence la dissolution du revêtement. Les résultats des tests galvaniques effectués sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Mesures d'impédancemétrie

[0020] Les mesures d'impédancemétrie sont effectuées dans une cellule similaire à celle qui est utilisée pour les tests galvaniques. A partir du potentiel d'équilibre, on impose à la cellule un potentiel sinusoïdal autour du potentiel d'équilibre, et on mesure l'impédance complexe en fonction de la fréquence de la sinusoïde. On trace un diagramme de Nyquist qu'on modélise à l'aide de circuits équivalents qui donnent des capacités interfaciales (reliées à la surface développée de l'échantillon) et des résistances de transfert (reliées à la résistance au passage en solution des ions métalliques). Le courant de corrosion I_c est déterminé par la relation $I_c = 0,02/R_t$, R_t étant la résistance de transfert.

Tests d'immersion

[0021] Pour les tests d'immersion, les échantillons ont été placés pendant 20 h dans une solution aqueuse NaCl 0,35 M à 60°C. Après extraction des échantillons, on a examiné l'état de surface et on a analysé les solutions d'immersion.

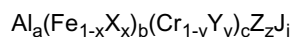
[0022] Les résultats de l'ensemble des tests sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Echantillon	Exemple 1	A1	A11
Dureté Vickers (sous 100 g)	462	400	
Tests de corrosion			
I_c	9	20	21
ΔE (en V)	1,36	0,40	
Résistance de transfert après 2 h (Ω/cm^2)	65300	15500	
Test d'immersion, mesure de dissolution			
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	

[0023] Ces résultats montrent que l'absence de Cu rend l'alliage moins sensible à la corrosion en milieu NaCl 0,35 M et moins sensible à la dissolution dans l'eau salée. Une très faible quantité de Cu, de l'ordre de 0,54% atomique, c'est-à-dire un ordre de grandeur qui est celui des impuretés, est suffisant pour diminuer de manière significative la résistance à la corrosion d'un alliage. Il apparaît ainsi qu'il est impératif que les alliages utilisés pour des revêtements d'ustensibles de cuisson sont totalement exempts de cuivre.

Revendications

1. Revêtement pour ustensile ou appareil pour la cuisson de produits alimentaires, **caractérisé en ce qu'il** est constitué par un alliage à base d'aluminium contenant plus de 80% en masse d'une ou plusieurs phases quasicristallines ou approximantes, ayant la composition



dans laquelle :

- X représente un ou plusieurs éléments isoélectronique de Fe, choisis parmi Ru et Os ;
- Y représente un ou plusieurs éléments isoélectroniques de Cr, choisis parmi Mo et W ;
- Z est un élément ou un mélange d'éléments choisis parmi Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Rh, Ni et Pd ;
- J représente les impuretés inévitables autres que le cuivre ;
- $a + b + c + z = 100$
- $5 \leq b \leq 15$; $10 \leq c \leq 29$; $0 \leq z \leq 10$;
- $xb \leq 2$
- $yc \leq 2$
- $j < 1$.

2. Revêtement selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'alliage quasicristallin a une composition atomique $\text{Al}_a\text{Fe}_b\text{Cr}_c\text{J}_j$, dans laquelle :

- $a + b + c + j = 100$
- $5 \leq b \leq 15$; $10 \leq c \leq 29$; $j < 1$

3. Ustensile ou appareil pour la cuisson de produits alimentaires, **caractérisé en ce que** la surface dudit ustensile ou

appareil qui est en contact avec les produits alimentaires porte un revêtement selon l'une des revendications 1 ou 2.

Patentansprüche

1. Beschichtung für ein Utensil oder Gerät zum Garen von Lebensmitteln, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie von einer Legierung auf der Basis von Aluminium gebildet ist, die über 80 Ma% einer oder mehrerer quasikristalliner oder approximanter Phasen enthalten, mit der Zusammensetzung $Al_a(Fe_{1-x}X_x)_b(Cr_{1-y}Y_y)_cZ_zJ_j$, wobei:

- X ein oder mehrere isoelektrische Elemente von Fe darstellt, ausgewählt aus Ru und Os;
- Y ein oder mehrere isoelektrische Elemente von Cr darstellt, ausgewählt aus Mo und W;
- Z ein Element oder ein Gemisch von Elementen ist, ausgewählt aus Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Rh, Ni und Pd;
- J die unvermeidbaren Unreinheiten darstellt, die andere als Kupfer sind;
- $a + b + c + z = 100$
- $5 \leq b \leq 15$; $10 \leq c \leq 29$; $0 \leq z \leq 10$;
- $xb \leq 2$
- $yc \leq 2$
- $j < 1$.

2. Beschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die quasikristalline Legierung eine Atomzusammensetzung $Al_aFe_bCr_cJ_j$ hat, wobei:

- $a + b + c + j = 100$
- $5 \leq b \leq 15$; $10 \leq c \leq 29$; $j < 1$.

3. Utensil oder Gerät zum Garen von Lebensmitteln, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche des Utensils oder Geräts, die mit den Lebensmitteln im Kontakt ist, eine Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 oder 2 trägt.

Claims

1. A coating for a utensil or vessel for cooking food products, **characterized in that** it consists of an aluminum-based alloy containing more than 80% by weight of one or more quasicrystalline or approximant phases, having the composition $Al_a(Fe_{1-x}X_x)_b(Cr_{1-y}Y_y)_cZ_zJ_j$ in which:

- X represents one or more elements isoelectronic with Fe, chosen from Ru and Os;
- Y represents one or more elements isoelectronic with Cr, chosen from Mo and W;
- Z is an element or a mixture of elements chosen from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Rh, Ni and Pd;
- J represents the inevitable impurities other than copper;
- $a + b + c + z = 100$
- $5 \leq b \leq 15$; $10 \leq c \leq 29$; $0 \leq z \leq 10$;
- $xb \leq 2$
- $yc \leq 2$; and
- $j < 1$.

2. The coating as claimed in claim 1, **characterized in that** the quasicrystalline alloy has an atomic composition $Al_aFe_bCr_cJ_j$, in which:

- $a + b + c + j = 100$; and
- $5 \leq b \leq 15$; $10 \leq c \leq 29$; $j < 1$.

3. A utensil or vessel for cooking food products, **characterized in that** the surface of said utensil or vessel that is in contact with the food products has a coating as claimed in either of claims 1 or 2.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2744839 [0003]
- FR 2671808 [0003]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **SELON Z. MINEVSKI et al.** Electrocodeposited Quasicrystalline Coatings for Non-stick, Wear Resistant Cookware. *Symposium MRS Fall*, 2003 [0003]