

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

(10) FI 895784 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **895784**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C23C 8/10
A47J 36/02**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **04.12.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **04.12.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **09.06.1990**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

08.12.1988 NO 885472

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Hackman Housewares Oy Ab, Industrigatan 29, 00510 Helsingfors, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Eide, Svein, Norge, NORJA, (NO)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä teräsesineiden päällystämiseksi

Förfarande för beläggning av stålföremål

Menetelmä teräsesineiden päällystämiseksi

5 Käsiteltävänä oleva keksintö koskee menetelmää teräsesineiden, esim. talousvälineiden kuten kattiloiden, paistinpannujen, paistovuokien, paistivatien tai vastaa-

10 vien pinnoittamiseksi. Esineiden pinnoituksessa PTEE-pinnoitteella (PTEE = polytetrafluorieteeni) tai silikonipinnoitteella teräksen pinnan ja pinnoitteen välinen adheesio vaikuttaa suuresti pinnoitteen naarmutuksenkestävyyteen ja tart-

15 tumisominaisuuksiin. PTEE-pinnoite, jonka tyyppinen on kuvattu GB-patenteissa n:o 820 441 ja 1 451 229, voi enintään saavuttaa tarttumislujuuden, joka on suunnilleen sama kuin muovipin-

20 noitteiden vetolujuus. PTEE on pehmeä muovi ja siten tämäntyyppinen pinnoite, jonka adheesio alustaan perustuu syövytykseen tai hiekkapuhallukseen ja yhteen tai kahteen pohjusteeseen, voidaan poistaa helposti raaputtamalla. Tartuttavuutta ja naarmutuksen kestävyyttä voidaan

25 parantaa levittämällä ensin yksi tai useampi kova kiinnityspinnoite. Tämä voidaan suorittaa sintraamalla tai lämpöruiskuttamalla. Metallitai metallioksidihiekkaset tarttuvat alustaan ja muodostavat karheen ja huokoisen pinnan, joka kiinnittää PTEE-pinnoitteen. Tämäntyyppisiä kulutus-

30 pinnoitteita on kuvattu SE-patenttihakemuksessa n:o 389 967, EP-patenttihakemuksessa n:o 0 206 121 ja US-patentissa nro 3 211 325. Lämpöruiskutettujen pinnoitteiden yhtenä haittana on se, että on välttämätöntä käyttää molybdeenistä tai nikkelialumiinista muodostuvaa sidekerrosta kelvollisen tart-

35 tumisen saavuttamiseksi alustaan. Jos esim. ruostumaton teräs tai titaanioksidi liekkiruiskutetaan suoraan hiekkapuhalletulle alustalle, kerros on irtonainen ja se on helpposti poistettavissa raaputtamalla pöytäveitsellä. Nikkeli- ja molybdeenipitoisen sidekerrokset ovat lisäksi

myrkyllisiä. Siten näitä sisältävät huokoiset pinnoitteet ovat terveyden kannalta arveluttavia.

5 Lämpöruiskuttamalla levitetyn kiinnityspinnoitteen varjopuolena on myös kalleus. Plasmaruiskutusjauheen tavallinen hinta on n. 1000 kr/kg.

10 Toinen vaihtoehto PTEE-kulutuspinnoitteen kiinnittämiseksi on kiinnittäminen huokoiseen emaliin, joka tapa tunnetaan DK-kuulutusjulkaisusta 146 963 ja GB-patentista n:o 1 042 012. Emali estää myös ruosteenmuodostuksen PTEE-pinnoitteen alla. Tätä tapaa käytetään valurauta- ja alumiinialustoilla. Mutta raaputuskokeet osoittavat kuitenkin, että tämäntyyppisen alustan huokoisuus on vähäinen. PTEE-pinnoite on enimmäkseen emalin pinnalla ja irtotaa levyinä jatkettaessa raaputtamista. Alla oleva emali ei
15 muodosta hyvää paistopintaa.

Tämän keksinnön tehtävänä on tarjota yksinkertainen ja halpa menetelmä PREE- tai silikonipinnoitteen aikaansaamiseksi, johon ei liity mainittuja varjopuolia ja joka myös ilman PTEE:tä tai kun tämä on kulunut puhki muodostaa hyvän paistopinnan.
20

Keksinnössä on siten uutta se, että mekaanisen PTEE-kiinnittämisen lisäksi oksidikerrokseen siinä käytetään hyväksi oksidikerroksen alla olevan kerroksen ominaisuuksia. Tämä kerros, jonka rakenne on interkriteinen, omaa harvinaisen suuren pintajännityksen ja hyvän kostu-
25 miskyvyn. PTFE:n pintajännitys on hyvin pieni ja tästä syystä metallipinnan ja PTEE-pinnoitteen väliset adhesiovoimat tulevat suuremmiksi kuin koheesiovoimat, jotka pitävät PTEE-kerroksen koossa. Tästä seuraa, että muovipinnoite alustan rajapinnassa tulee kovemaksi ja vah-
30 vemmaksi.

Keksinnön mukaisten tuotteiden lähtöaineiksena alumiinipinnoitteinen, niukasti hiiltä sisältävä siniteräs, esim. valssit ^{PTEE-KATTU} teräslevy, joka sisältää vähemmän kuin
35 0,1 % C ja jonka molemmat puolet on päällystetty 5:llä

tai 6:lla prosentilla 99-prosenttista alumiinia. Tätä ainesta on helppo muovata tunnetuin tekniikoin.

Muovaamisen ja rasvanpoiston jälkeen tuotteita lämpökäsitellään siten, että alumiinikerrokset häviävät.

5 Kerrokset diffundoituvat täysin teräkseen ja muodostavat teräksen sisässä useita kerroksia, joiden yhteinen paksuus on 1 mm:iin saakka. Uloimpana muodostuu 0,2 - 5,um paksu harmaanmusta oksidikerros. Tämä on kiteinen ja huokoinen ja sen absorptiokyky on suuri. Sileävalssattu alumiinipinta on muuttunut karheaksi pinnaksi n. 5 Ra_{um}.

Oksidikerroksen alla on useita muita diffuusiokerroksia. Kerrosten lukumäärä, paksuus, kovuus ja muut ominaisuudet ovat suorassa suhteessa hehkutusaikaan ja hehkutuslämpötilaan. Keksinnön mukaisesti edullinen hehkutus-
15 aika on 10-30 minuuttia ja edullinen lämpötila on 600-800°C, tyypillisesti 650°C 25 minuutin aikana. Välittömästi oksidikerroksen alla olevasta diffuusiokerroksesta voi tulla harvinaisen kova, 800-1200 H_V. Vertailun vuoksi mainittakoon, että alumiinin kovuus on 35 H_V.

20 Adheesiotutkimuksista tiedetään, että oksidikerroksen luonteella on huomattava vaikutus sitoutumisominaisuuksiin sitoutumisessa orgaaniseen pinnoitteeseen. Tekijät kuten raekoko, kristallografinen orientoituminen ja huokoisuus vaikuttavat voimakkaasti näihin ominaisuuksiin.

25 PTEE- ja silikonisuspensioiden raekoko voi vaihdella ja siten myös mahdollisuus tunkeutua huokosiin pintoihin.

Keksinnön mukaisesti PTEE:n ja silikoninen kiinnitys-kulumisalustan yhtenä etuna on se, että ominaisuuksia
30 voidaan säädellä, kunnes saavutetaan optimaalinen sitoutuminen ja naarmutuksenkestävyys. Tämä tapahtuu säätelemällä hehkutusaikaa ja hehkutuslämpötilaa. Lämpökäsittely tässä kyseessä olevassa lämpötilassa ja aikana aikaansaaa myös teräksen päästöhehkutuksen, joka muodostaa keksinnön lisä-
35 edun.

Oheisesta patenttivaatimuksesta 1 ilmenevät tunnusmerkit määrittelevät tarkemmin keksinnön. Epäitsenäisistä patenttivaatimuksista 2-4 ilmenee keksinnön edullisia tunnusmerkkejä.

5 Keksintöä kuvataan nyt tarkemmin esimerkkien avulla ja viittaamalla kuvioihin, joista

 kuvio 1 esittää suurennettuna osaa paistinpannusta pannun valmistusprosessin ensimmäisen vaiheen jälkeen,

10 kuvio 2 esittää samaa paistinpannuosaa kuin kuvio 1, mutta tässä kuviossa lämpökäsittelyn jälkeen,

 kuvio 3 esittää samaa lämpökäsitellyn paistinpannun osaa kuin kuvio 2, mutta tässä kuviossa PTEE:llä pinnoittamisen jälkeen,

15 kuvio 4 esittää samaa lämpökäsitellyn paistinpannun osaa kuin kuvio 2, mutta tässä kuviossa sen jälkeen, kun sisäpuolen paistopinta on poistettu hiomalla.

 Kuviossa 1 nähdään pieni osa paistinpannun 1 pohjasta ja reunasta, joka pannu on muotoiltu 3,0 mm paksusta valssitaotusta laminaattikiekosta, jossa on siniteräksestä muodostuva ydin 3, jonka molemmiin puolin on 5 prosenttia alumiinia 2.

 Kuviossa 2 nähdään paistinpannu, joka on valmistettu samasta materiaalista kuin kuvion 1 pannu, mutta joka on kuumennettu 25 minuuttia 650 °C:ssa. Alkuperäiset alumiinikerrokset 2 ovat nyt kadonneet. Ne ovat diffundoituneet teräkseen ja muuttuneet ulommaksi rautaoksidista ja alumiinioksidista muodostuvaksi oksidikerrokseksi 5. Tämä kerros on harmaanmustan värinen. Oksidikerroksen 5
25
30 alla on intermetallinen diffuusiokerros 7, joka muodostuu raudan ja alumiinin, $\text{Al}_3\text{Fe:n}$, $\text{Al}_3\text{Fe}_3\text{:n}$ jne. sekakiteistä. Ydin 3 on jatkuvasti niukkahiilistä siniterästä.

 Kuviossa 3 nähdään suurennettu osa kuvion 2 paistinpannusta, mutta tässä kuviossa varustettuna PTFE-kerroksella 8, joka on sintrattu tunnettuun tapaan.

Kuviossa 4 nähdään suurennettu osa kuvion 2 pais-
tinpannusta, mutta tässä kuviossa sillä erolla, että oksi-
dikerros 5 on poistettu hiomalla sisäpuolen paistipinnal-
ta 10.

5

Esimerkit

Pala 1 mm:n alumiinilla päällystettyä teräslevyä
kuumennettiin 25 minuuttia 650°C:ssa ja jäädytettiin.
Oksidikerros poistettiin hiomalla osasta pintaa smirge-
likankaalla Korning 60. Pala ruostumatonta terästä hiot-
tiin samalla tavoin. Hiotut pinnat pinnoitettiin PTFE:llä
ja sintrattiin. Raaputettaessa pinnoite ruostumatonta te-
rästä olevalla palalla irtosi levyinä, mutta pinnoite pysyi
kiinni ferroalumiinipinalla.

Suoritettiin toinen samanlainen koe, mutta sintraa-
matta PTFE-pinnoitteita. Ne huuhdeltiin puhtaiksi pesemäl-
lä perusteellisesti lämpimällä vedellä ja tensidillä ja
pestiin sitten NaOH-liuoksella. Tämän käsittelyn jälkeen
ruostumaton teräspala oli veden kostuttama. Näin tapahtui
myös hiotulle palalle, jonka pinta oli keksinnön mukainen,
mutta joka ei ollut kosketuksessa PTFE:n kanssa. Pala, jo-
ka oli ollut kosketuksessa PTFE:n kanssa ja sen jälkeen
pesty, ei kostunut vedessä.

Kolmannessa kokeessa testattiin naarmutuksen kes-
tävyys. Vertailussa keksinnön mukaiseen pannuun käytettiin
markkinoilla olevaa alumiinipaistinpannua, joka oli varus-
tettu tunnettuimerkkisellä PTFE-pinnoitteella kiinnitettynä
liekkiruiskutettuun ruostumatonta terästä olevaan kerrok-
seen. Kumpikin PTFE-pinnoite muodostui pohjakerroksesta
ja päällyskerroksesta, joiden yhteinen paksuus oli
n. 45,um. Alumiinipannu harjattiin porakoneeseen kiinni-
tetyllä kuppimaisella teräsharjalla. Harjan läpimitta oli
65 mm ja sen pyörimisnopeus oli 3000 kierr/min, paine
24,5 kg. Harjaus suoritettiin huoneen lämpötilassa ilman
voiteluainetta ja samasta kohdasta. Neljän minuutin kulut-
tua sekä PTFE-pinnoitteet että ruostumatonta terästä oleva

5 kiinnityskerros olivat kuluneet pois renkaanmuotoisena alueena, jonka leveys kehällä oli 6 mm. Teräsharja oli tunkeutunut rouhimalla alumiinialustaan. Keskellä oleva alue, jonka läpimitta oli 16 mm, oli rouhiintunut samalla tavoin.

10 Keksinnön mukaista pintaa harjattiin 10 minuuttia samalla kuormituksella. Pinta ei mistään kohdin rouhiintunut rikki. Renkaanmuotoinen, 6 mm leveä alue oli hio-
tunut kiiltävän mustaksi ja muistutti grafiittia. Paisto-
ominaisuudet olivat tällä alueella hieman huonontuneet, mutta jatkuvasti hyviä.

15 Voitiin yllättäen todeta, että poistotulos on hyvä ferro-alumiinipinnalla ilman oksidikerrosta ja ilman PTFE:tä tai silikonია. Ohut paistoöljykerros on riittävä. Tämä osoittaa, että hiomalla oksidikerros pois, pitämällä pinta kiiltävänä, välttämällä ylikuumennus ja rasvan kiin-
nipalaminen eli pitämällä lämpötila alle 250 °C, voidaan saavuttaa irtoamisominaisuuksia, jotka vastaavat parhaita PTFE-laatuja.

20 Raudan ja alumiinin sekakiteistä muodostuvalla interkriteisellä kerroksella on harvinaisen voimakas affi-
nitetti soijaöljyyn. Kerros on yhtä huokoinen kuin valu-
rauta eikä siten välitä makua. Se sietää korkeita lämpöti-
loja ja sen lämmönjohtokyky on 10 % parempi kuin valurau-
dan. Lämmön varastointikapasiteetti on hyvä ja mahdollis-
25 taa paremmat paisto-ominaisuudet kuin alumiini. Tiheys
on 10 % pienempi kuin teräksellä ja valuraudalla ja veto-
lujuus on suurempi kuin näillä. Pinta on pesukoneenkes-
tävä, se kestää naarmutusta ja se on neljä kertaa kovempi
30 kuin ruostumaton teräs. Keksinnön mukaisia paistinpannuja
voidaan lisäksi kuumentaa induktiovirralla.

35 On huomattava, että patenttivaatimuksissa määri-
telty keksintö ei rajoitu kuvien mukaisiin ja yllä kuvat-
tuihin paistinpannuihin. Niinpä keksintö on sovellettavis-
sa kaikenlaisiin keittiövälineisiin kuten kattiloihin,

paistivateihin tai muihin teräsesineisiin, joiden pinnoil-
ta vaaditaan määrättyjä ominaisuuksia irtoamisen, lämmön-
kestävyyden, naarmutuksen kestävyiden ja korroosion suh-
teen.

5

Keksintö ei myöskään rajoitu valssitaottuihin te-
räsesineisiin, jotka on päällystetty ulkoisella alumiini-
kerroksella, vaan se käsittää kaikentyypiset alumiinilla
päällystetyt teräsesineet, joissa kerros on levitetty vals-
saamalla, valamalla tai ruiskuttamalla.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä teräsesineiden, edullisesti talous-
välineiden kuten kattiloiden, paistinpannujen, paistovuokien, paistinvatien ja vastaavien pinnoittamiseksi,
5 t u n n e t t u siitä, että esineet päällystetään alumiinikerroksella ja lämpökäsitellään sitten lämpötilassa edullisesti 600-800 °C edullisesti 10-30 minuuttia siten, että muodostuu vähintään yksi ulompi kalvo tai kerros (5),
10 joka koostuu $Al_2O_3:n$, $Al_2O_3FeO:n$ ja $FeO:n$ metallioksidiseoksesta, ja vähintään yksi sen alla oleva kerros (7), joka koostuu $Al_3Fe:n$, $Al_3Fe_2:n$, $Al_2Fe:n$, $Al_5Fe:n$ intermetallisista sekakiteistä ja mahdollisesti muista Al_xFe_y -sekakiteistä.
- 15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ulompi oksidikerros (5) hiotaan pois osasta pintaa (10), esim. paistinpannun sisäpohjan pinnalta.
- 20 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiotulle pinnalle levitetään ennen käyttöä kerros paistorasvaa.
- 25 4. Patenttivaatimusten 1 ja 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oksidikerroksella ja/tai intermetallikerrokselle levitetään yksi tai useampi PTFE- tai silikonilakkakerros.

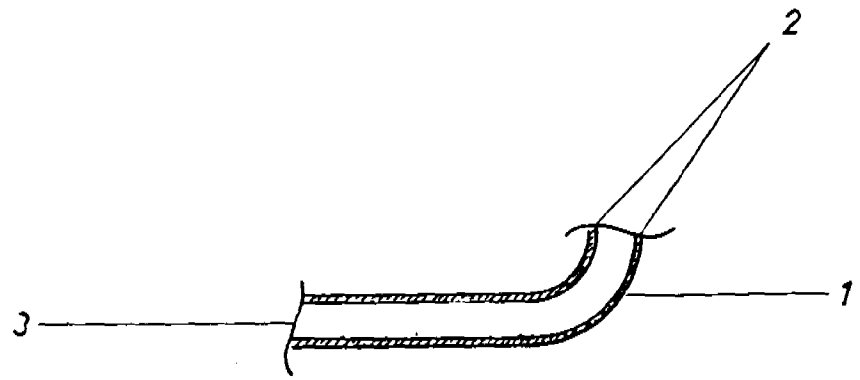


FIG 1

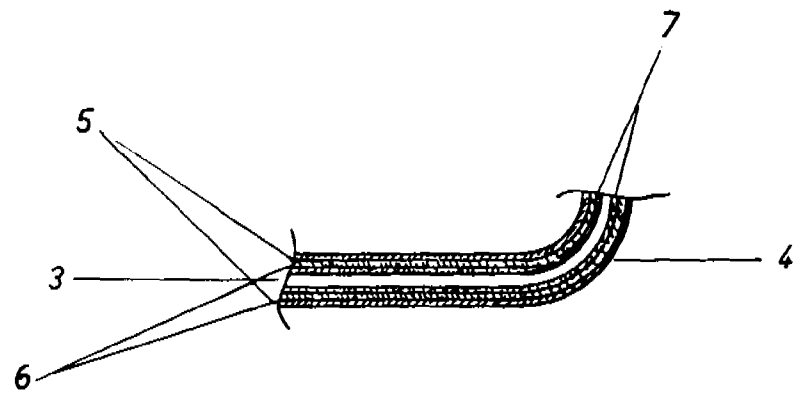


FIG 2

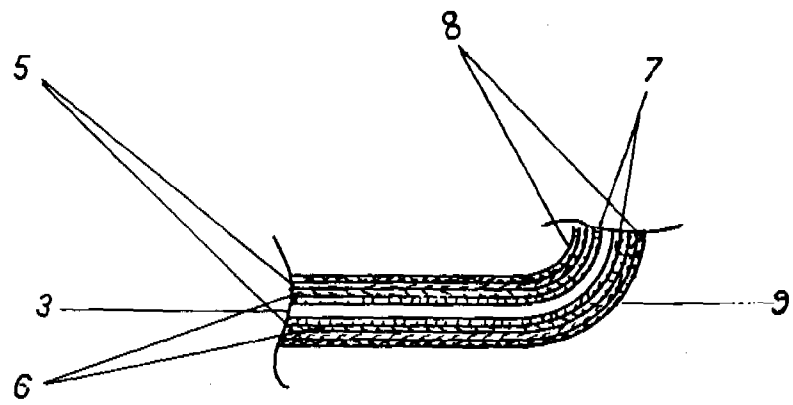


FIG 3

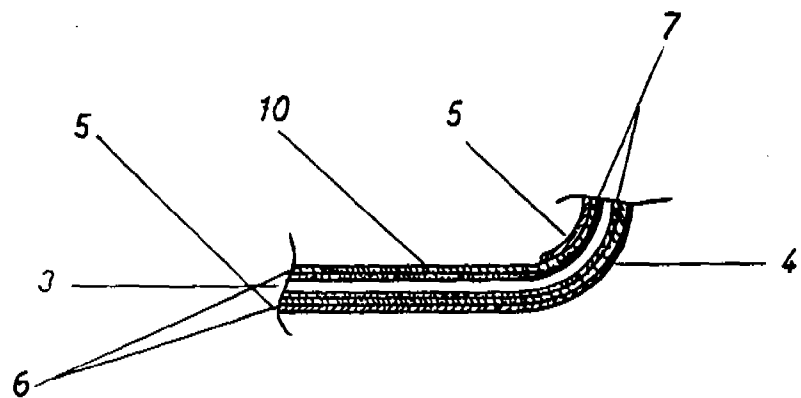


FIG 4

TUTKIMUSRAPORTTI[illegible]

PATENTTIVIRAS- TOJEN JULK.	LUOKKA	TYYPPI **)	HUOM!
10)			
11)			
12)			
13)			
14)			
15)			
16)			
17)			
18)			
19)			

MUITA JULKAISUJA / ON-LINE TUTKIMUS, JOS TEHTY (TIETOKANTA,
HAKUSANAT YM.)

HELSINKI

12.10.92

PÄIVÄYS

Jonkka

ALLEKIRJOITUS