



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

 (51) Int. Cl.³: C 22 C
// C 23 D

 21/02
5/00

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
 Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



(12) FASCICULE DU BREVET A5

(11)

631 742

(21) Numéro de la demande: 5548/78

 (73) Titulaire(s):
 Forges de Crans Cran Gevrier, Annecy (FR)

(22) Date de dépôt: 22.05.1978

(30) Priorité(s): 24.05.1977 FR 77 16631

 (72) Inventeur(s):
 Michel Deleuze, Annecy (FR)
 François-Régis Boutin, Virieu-sur-Bourbre (FR)
 Daniel Marchive, Coublevie (FR)

(24) Brevet délivré le: 31.08.1982

 (45) Fascicule du brevet
 publié le: 31.08.1982

 (74) Mandataire:
 William Blanc & Cie conseils en propriété
 industrielle S.A., Genève

(54) Alliage d'aluminium pour articles émaillés.

(57) On décrit un alliage d'aluminium ayant de bonnes caractéristiques mécaniques à l'état recuit et assurant une excellente tenue d'une couche d'émail déposée sur cet alliage, tout en évitant l'adjonction d'éléments dangereux au contact des substances alimentaires.

A cet effet, l'alliage a la composition suivante :

- Si : 0,7 à 1,5 %
- l'un au moins des éléments du groupe Fe-Ni-Co en quantité totale comprise entre 0,3 et 2 %
- l'un au moins des éléments du groupe Mo-Nb-Ta en quantité totale comprise entre 0,05 à 1 %
- au moins un élément, choisi parmi le chrome et le zirconium, en quantités respectives suivantes :
- Cr : 0,05 à 0,2 %
- Zr : 0 à 0,5 %
- Cu : < 0,02 %
- Mg : < 0,01 %
- le reste étant de l'aluminium avec les impuretés habituelles.

Cet alliage peut être utilisé pour la fabrication d'ustensiles culinaires émaillés.

REVENDEICATION

Alliage à base d'aluminium, destiné notamment à la fabrication d'articles émaillés, caractérisé par la composition suivante, en poids:

- Si: 1 à 1,5%
- l'un au moins des éléments du groupe Fe-Ni-Co, en quantité totale comprise entre 0,3 et 2%
- l'un au moins des éléments du groupe Mo-Nb-Ta en quantité totale comprise entre 0,05 et 1%
- au moins un élément, choisi parmi le chrome et le zirconium, en quantités respectives suivantes:
Cr : 0,05 à 0,2%
Zr : 0 à 0,5%
- Cu : < 0,2%
- Mg : < 0,01%
- le reste étant de l'aluminium et des impuretés.

La présente invention est relative à un alliage d'aluminium destiné notamment à la fabrication d'articles émaillés, par exemple des ustensiles culinaires.

Les alliages utilisés jusqu'à présent pour l'émaillage sont essentiellement le 1050 (aluminium à 99,5%) et le 3003 (alliage aluminium-manganèse à 1% de Mn) selon les désignations de l'Aluminium Association.

L'utilisation de l'aluminium 1050 assure une bonne tenue de l'émail mise en évidence par les différents tests auxquels les articles émaillés sont habituellement soumis. Mais, comme il est nécessaire de recuire l'article pour l'émaillage, sa faible résistance mécanique à l'état recuit ne permet pas la fabrication d'articles robustes, sauf à utiliser des épaisseurs fortes, ce qui conduit à un coût prohibitif.

L'utilisation d'un alliage aluminium-manganèse tel que le 3003 assure une meilleure rigidité aux articles émaillés après recuit, mais cela se fait au détriment de la tenue en service de l'émail déposé. De plus, la transformation de cet alliage nécessite des traitements thermiques appropriés, en particulier, une homogénéisation et un recuit intermédiaire qui sont compliqués et coûteux.

Le but de la présente invention est d'éviter ces inconvénients et de procurer un alliage ayant des caractéristiques satisfaisantes à l'état recuit et assurant une excellente tenue à l'émail déposé, tout en évitant l'adjonction d'éléments dangereux ou interdits par les normes en vigueur au contact des substances alimentaires.

L'alliage pour émaillage selon l'invention a la composition suivante (en poids):

- Si : 1 à 1,5%
- l'un au moins des éléments du groupe Fe-Ni-Co en quantité totale comprise entre 0,3 et 2%

Alliage	Si	Fe	Ni	Mo	Cr	Cu	Mg	Ti	Zr
1	1,18	0,74	—	—	0,15	<0,01	<0,01	<0,02	—
2	1,19	0,71	—	0,51	0,15	<0,01	<0,01	<0,02	—
3	1,18	0,73	0,75	0,20	0,15	<0,01	<0,01	<0,02	—
4	1,26	0,75	—	0,52	0,15	0,18	<0,01	<0,02	0,16

Le premier alliage ne comporte que du fer mais pas de molybdène et il est donné à titre de comparaison. Les trois autres alliages sont conformes à l'invention.

Les alliages étudiés ont été en plaques de 70 × 380 × 1000 mm.

La gamme de transformation a été la suivante:

- réchauffage: 8 h à 500 °C
- laminage à chaud jusqu'à 12 mm
- laminage à froid jusqu'à 3 mm
- recuit: 6 h à 450 °C.

- l'un au moins des éléments du groupe Mo-Nb-Ta en quantité totale comprise entre 0,05 et 1%
- au moins un élément, choisi parmi le chrome et le zirconium, en quantités respectives suivantes:

- Cr : 0,05 à 0,2%
- Zr : 0 à 0,5%
- Cu : < 0,2%
- Mg : < 0,01%
- le reste étant de l'aluminium avec les impuretés habituelles.

L'addition de silicium confère à l'alliage une bonne rigidité à l'état recuit. Cette addition est préférable à celle de magnésium car cet élément a un rôle défavorable pour l'accrochage de la couche d'émail sauf à effectuer un traitement chromatant qui n'est pas autorisé pour les articles culinaires. De même le cuivre est proscrit par les normes françaises relatives aux articles ménagers.

L'addition de silicium doit être limitée. En effet, les alliages classiques aluminium-silicium dans lesquels la teneur en silicium varie entre 5 et 13% ne se prêtent pas à l'emboutissage et ne pourraient être utilisés que pour certains accessoires non emboutis tels que manches, pièces de jonction, etc. . .

Les recherches entreprises par la requérante ont mis en évidence le rôle favorable, quant à l'adhérence de l'émail, des éléments Fe, Ni et Co d'une part, et des éléments Mo, Nb et Ta, d'autre part, la combinaison entre les éléments de l'un et de l'autre groupe étant particulièrement favorable.

La combinaison Fe-Mo est la plus intéressante tant pour des raisons économiques que pour les caractéristiques mécaniques des alliages à l'état recuit.

Le chrome et le zirconium n'ont pas d'effet sensible sur l'adhérence de l'émail mais améliorent les caractéristiques mécaniques.

Il est assez fréquent dans les ustensiles culinaires d'associer une couche d'émail à l'extérieur et une couche anti-adhésive à l'intérieur, par exemple du PTFE. Aucun des éléments mentionnés n'a d'effet défavorable sur l'adhérence de la couche de PTFE. Il faut simplement éviter le titane ou maintenir cet élément à une teneur très faible, car il peut nuire à l'adhérence du PTFE.

L'élaboration des alliages suivant l'invention ne pose aucun problème particulier à l'inverse des alliages Al-Mn, pour lesquels l'introduction du manganèse est toujours délicate. La transformation, en particulier le laminage en tôles et feuillards, est tout à fait comparable à celle d'un alliage 1050.

Exemple

On a élaboré les quatre alliages suivants avec les compositions indiquées au tableau I:

On a effectué sur une face un émaillage après décapage en bain alcalin (immersion pendant 5 mn dans du phosphate trisodique à 5% à 75 °C), rinçage et séchage. La fritte a été séchée 2 mn dans une étuve à 150 °C puis l'échantillon a été porté à 560 °C pendant 30 mn.

Après refroidissement des échantillons, un pliage de la tôle sur elle-même a été réalisé et l'aspect, après pliage, a été comparé à des échantillons étalons.

Pour l'échantillon 1, l'émail après pliage couvre bien le mé-

tal sauf dans quelques zones très petites, de surface inférieure à 1 mm² (qualité bonne).

Pour les trois autres échantillons, le métal est encore entièrement recouvert par de l'émail (qualité très bonne).

Les échantillons émaillés ont été également soumis aux tests normalisés d'écaillage, en particulier le SPALL TEST selon la spécification ASTM C 486, consistant dans une immersion prolongée dans une solution aqueuse à 5 % d de chlorure d'ammonium ou à 1 % de chlorure d'antimoine avec des résultats excellents.

On a préparé également des échantillons revêtus d'une couche d'émail, d'une couche de PTFE et des échantillons revêtus d'une couche d'émail sur une face et d'une couche de PTFE sur l'autre face.

On a mesuré les caractéristiques de traction:

- après recuit
- après émaillage seul
- après revêtement de PTFE seul
- après émaillage + revêtement de PTFE

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II:

Alliage	Etat recuit			Après émaillage			Après revêtement PTFE			Après émaillage + PTFE		
	E _{0,2}	R	A	E _{0,2}	R	A	E _{0,2}	R	A	E _{0,2}	R	A
1	4,7	12,0	44,1	4,6	14,5	37,3	4,4	12,1	43,5	4,3	12,8	42,8
2	5,2	12,6	45,0	5,8	15,1	36,9	5,4	12,9	45,6	5,0	13,5	42,6
3	4,8	12,4	40,7	5,2	16,0	33,6	4,9	13,0	40,5	5,0	13,5	37,5
4	6,2	14,6	34,5	6,8	17,4	31,7	6,4	14,9	32,9	6,4	15,2	31,5

La limite élastique à 0,2 %, E_{0,2} et la résistance à la rupture R sont mesurées en hectobars. L'allongement A est mesuré en %. Les résultats mettent en évidence l'intérêt de l'addition de molybdène qui permet à la fois une amélioration de caractéristiques mécaniques, en particulier après les traitements thermiques d'émaillage et de revêtement de PTFE, et de la tenue de

l'émail.

Enfin, on peut ajouter que les articles fabriqués à l'aide de ces alliages présentent une bonne résistance à la déformation mise en évidence par les tests d'ovalisation et de secouage selon la norme française NF D 21 501. Cette résistance à la déformation est supérieure à celle de l'alliage 3003.