

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 497 191

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 24414

(54) Pierres artificielles colorées en bleu et procédé de fabrication de telles pierres.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 04 B 35/12.

(22) Date de dépôt 29 décembre 1981.

✓ (33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 29 décembre 1980, n° 55-188612; 26 août 1981, n° 56-132592.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 26 du 2-7-1982.

(71) Déposant : NIPPON KOKAN KABUSHIKI KAISHA, société de droit japonais, résidant au Japon.

(72) Invention de : Toshio Kamatani, Hirohisa Ishiguro, Kensei Itakura et Kazuo Yamagishi.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Malémont,
42, av. du Président-Wilson, 75116 Paris.

La présente invention concerne des pierres artificielles colorées en bleu utilisées dans le bâtiment pour des articles ornementaux, des pavages ou des usages analogues, ainsi qu'un procédé de fabrication de telles pierres.

Depuis des milliers d'années, on utilise des pierres pour construire
5 des bâtiments, diverses structures^{et}/analogues. Alors qu'on a utilisé des pierres de divers types colorées en gris, blanc, noir, rouge, brun, vert et jaune, on n'a que très rarement employé des pierres colorées en bleu du fait que les ressources naturelles d'un tel matériau sont très faibles. Bien qu'il soit possible de fabriquer des matériaux coagulés de couleur bleue en utilisant
10 pour cela un ciment coloré ou un pigment, ces matériaux coagulés sont nettement inférieurs aux pierres naturelles en ce qui concerne leur aspect esthétique. Les scories formées au moment de la fabrication de ferro-chrome comme par exemple un ferro-chrome riche en carbone et de silico-chromes, sont en général
15 mises au rebut. Par exemple, les scories d'un ferro-chrome riche en carbone sont d'une couleur noire grisâtre alors que les scories de silico-chrome ou des scories de ferro-chrome pauvre en carbone sont de couleur grise si bien que les scories en question sont inutilisables pour l'ornementation et on se contente de les utiliser pour la construction des assises de route et pour le ballast. Les scories de ferro-chrome riche en carbone et broyées servent
20 fréquemment comme un agent de polissage mais il est impossible de les employer pour l'ornementation.

La présente invention a donc pour objet des pierres artificielles colorées en bleu ayant un bel aspect et que l'on peut employer à peu de frais pour diverses applications ornementales.

25 A la suite des recherches effectuées par la Demanderesse depuis de nombreuses années, elle a trouvé que lorsqu'on refroidit lentement des scories de ferro-chrome, ces scories sont transformées en pierres d'une belle couleur bleue qu'on peut utiliser pour l'ornementation, ceci étant vrai en particulier lorsque les scories contiennent en poids 40 à 70 % de SiO_2 et 0,1 à 5 % d'un
30 oxyde de chrome à faible degré d'oxydation. Le silico-chrome est en général préparé par une technique consistant à former d'abord un ferro-chrome riche en carbone qui contient de 6 à 8 % en poids de carbone à partir d'un minerai de chrome, de coke et de minerai de fer et ensuite à ajouter SiO_2 à ce ferro-chrome riche en carbone. On prépare une autre variété de silico-chrome en
35 ajoutant de la silice à la matière brute servant à préparer le ferro-chrome riche en carbone. Le silico-chrome de cette dernière variété présente en général la composition suivante : 44 à 47 % de SiO_2 , 0,2 à 0,7 % de chrome total, 7 à 13% de CaO , 17 à 23 % de MgO et 15 à 20 % de Al_2O_3 ; alors que les scories de ferro-chrome riche en carbone présentent la composition suivante :

27 à 32 % de SiO_2 , 2 à 3 % de chrome total, 3 à 4 % de CaO , 15 à 20 % de Al_2O_3 et 18 à 23% de MgO (tous les pourcentages étant en poids). La Demanderesse a constaté que si l'on modifie les compositions de ces scories de manière à élever la teneur en SiO_2 jusqu'à 40 à 70 % et si l'on ajoute une petite
5 quantité d'un oxyde de chrome à faible degré d'oxydation, par exemple 0,1 à 5 % en poids de CrO , et qu'ensuite on refroidit lentement les scories fondues, on peut obtenir des pierres artificielles d'une belle couleur bleue. On peut aussi obtenir des pierres artificielles similaires en ajoutant non seulement aux scories de silico-chrome du type mentionné ci-dessus, mais aussi aux scories
10 de ferro-chrome riche en carbone ou pauvre en carbone, l'ingrédient indiqué en une proportion de 40 à 70 % en poids. Bien que l'emploi direct des scories de ferro-chrome obtenues dans un four servant à l'élaboration du ferro-chrome soit économique du point de vue thermique, on peut éventuellement faire fondre à nouveau les scories solidifiées et régler leur composition à l'état fondu.

15 L'expression "oxyde de chrome à faible degré d'oxydation" utilisée dans le présent mémoire désigne un oxyde de chrome dont le degré d'oxydation peut aller jusqu'à 2, donc à l'exclusion de Cr_2O_3 (degré d'oxydation 3) ou de CrO_3 (indice d'oxydation 6) par exemple. Ainsi l'oxyde de chrome à faible degré d'oxydation comprend principalement CrO . On effectue normalement le refroidissement lent par refroidissement à l'air et dans ce cas on verse les scories
20 fondues dans un récipient ou un moule pour faciliter le refroidissement lent. Si les scories fondues sont refroidies rapidement, les pierres ainsi obtenues ne sont pas cristallisées de façon satisfaisante et deviennent vitreuses ce qui influe fâcheusement aussi bien sur la résistance mécanique que sur l'aspect
25 esthétique. Si les pierres artificielles doivent être sous forme d'une plaque ou d'une feuille mince, on doit refroidir lentement les scories coulées dans un four à une vitesse inférieure à 10°C et, de préférence, inférieure à 3°C , par minute.

30 La Demanderesse a maintenant réussi à préparer des pierres artificielles d'un très bel aspect et présentant une chromaticité définie, par un choix judicieux des quantités de Cr_2O_3 et en incorporant un agent réducteur en proportions indiquées, avec un réglage de la teneur du chrome total pour atteindre l'intervalle indiqué. On peut ainsi utiliser comme matière première non seulement les scories de ferro-chrome mais aussi d'autres matières
35 minérales.

Plus particulièrement, même lorsque les quantités de SiO_2 et d'oxyde de chrome à faible degré d'oxydation (CrO) ont été choisies dans les intervalles indiqués plus haut, la chromaticité des pierres artificielles résultantes n'était pas toujours bien définie.

Ainsi, selon une modification de l'invention, on choisit les quantités de Cr_2O_3 et de l'agent réducteur dans la matière brute pour rester dans les intervalles indiqués et en outre on règle la teneur en chrome total dans le produit de façon à toujours obtenir des produits ayant la chromaticité
5 désirée.

Pour résumer ce qui vient d'être dit, selon un aspect de l'invention, cette dernière a pour objet des pierres artificielles de couleur bleue contenant en poids, 40 à 70 % de SiO_2 et 0,1 à 5% d'un oxyde de chrome à faible degré d'oxydation, le complément étant CaO , MgO et Al_2O_3 .

10 Selon un autre aspect de l'invention, cette dernière a pour objet un procédé de fabrication de pierres artificielles de couleur bleue, qui consiste à préparer une matière première choisie dans le groupe comprenant les scories de ferro-chrome riche en carbone, les scories de ferro-chrome pauvre en carbone et les scories de silico-chrome ou encore un mélange de
15 ceux-ci ; à ajouter SiO_2 à cette matière première ; à faire fondre le mélange résultant ; à régler la composition du mélange fondu de manière à ce qu'il renferme, en poids, 40 à 70 % de SiO_2 et 0,1 à 5 % d'un oxyde de chrome à faible degré d'oxydation ; puis à refroidir lentement le mélange fondu.

De préférence, on effectue le refroidissement lent à une vitesse inférieure à 10°C et, mieux encore, inférieure à 3°C , par minute.

20 Selon un autre aspect encore de l'invention, cette dernière a pour objet un procédé de fabrication de pierres artificielles de couleur bleue, qui consiste à préparer un mélange servant de matière première et comprenant un produit minéral renfermant du chrome, un produit minéral renfermant du
25 silicium et un agent réducteur, la proportion de Cr_2O_3 dans la matière première étant de 4 à 8% en poids alors que la quantité de l'agent réducteur est de 1,4 à 1,8 fois la quantité stoechiométrique nécessaire pour réduire ledit Cr_2O_3 en CrO ; à faire fondre cette matière première ; et à traiter la matière première fondue pour régler la quantité de chrome total dans le
30 produit résultant à une valeur de 0,7 à 1,9 % en poids.

D'autres buts, avantages et caractéristiques de l'invention ressortiront de la description qui va suivre en regard des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est un graphique montrant le rapport entre la chromaticité du produit et la proportion de l'agent réducteur ; et
- 35 - la figure 2 est un graphique montrant le rapport entre la chromaticité du produit et la teneur en chrome total dans le mélange fondu.

Les exemples suivants, dans lesquels toutes les proportions et tous les rapports sont en poids, servent à illustrer l'invention sans aucunement en limiter la portée.

EXEMPLE 1

A 2 000 kg de scories de ferro-chrome riche en carbone ayant la composition suivante : 30,2 % de SiO_2 , 2,5 % de Cr total, 4,0 % de CaO, et 31,0 % de Al_2O_3 , on ajoute 440 kg de scories de ferro-chrome pauvre en carbone et 1140 kg de silice, puis on fait fondre le mélange dans un four électrique. On verse le mélange fondu dans un moule ayant 150 cm de diamètre et 100 cm de profondeur, puis on refroidit lentement jusqu'à la température ambiante à l'air en 48 heures environ. Les très belles pierres artificielles résultantes ont une couleur bleu profond et leur surface présente de nombreux cristaux aciculaires fins.

Quand on découpe les pierres refroidies en plaques ayant les dimensions de 4 x 30 x 30 cm et les expose à la lumière du jour et à la pluie à l'air libre pendant 300 jours, on constate que la couleur et le toucher de ces pierres restent pratiquement inchangés.

EXEMPLE 2

A 2 000 kg de scories de silico-chrome ayant la composition suivante : 45,0 % de SiO_2 , 0,9 % de Cr total, 13,2 % de CaO, 19,4 % de Al_2O_3 et 18,0 % de MgO, on ajoute 200 kg de silice, 20 kg de minerai de chrome et 10 kg de coke, on fait fondre le mélange dans un four électrique, le coule dans un moule identique à celui utilisé dans l'exemple 1 et le refroidit lentement. Les pierres artificielles résultantes ont la même couleur et la même structure de surface que le produit de l'exemple 1.

EXEMPLE 3

A 2 000 kg d'un mélange de 60 % de scories de ferro-chrome pauvre en carbone ayant la composition suivante : 30,5 % de SiO_2 , 49,0 % de CaO, 8,0 % de Al_2O_3 , 9,0 % de MgO, 0,3 % de FeO et 60 % de silice, on ajoute 10 kg de coke et 20 kg de minerai de chrome, puis on fait fondre le mélange, le coule et le refroidit lentement en procédant comme dans l'exemple 1. Les pierres résultantes ont une couleur et une structure de surface comparables au produit des exemples 1 et 2.

EXEMPLE 4

A 20 kg de minerai de chrome, on ajoute 140 kg de silice, 6 kg de coke, 40 kg de magnésie et 20 kg de pierres à chaux, fait fondre le mélange dans un four électrique, verse le mélange fondu dans un moule identique à celui utilisé dans les exemples 1 à 3 et refroidit lentement pour obtenir des pierres artificielles d'un bleu profond ayant la composition suivante : 55% de SiO_2 , 1,5 % d'oxyde de chrome à faible degré d'oxydation (CrO), 10,0 % de CaO, 7,0 % de Al_2O_3 et 23,0 % de MgO.

Dans les exemples 1 à 3 ci-dessus, bien qu'on utilise respectivement des scories de ferro-chrome riche et pauvre en carbone et des scories de silico-chrome, il est évident qu'on pourrait employer des mélanges de ceux-ci, que les scories soit chaudes ou froides.

5 EXEMPLE 5

On prépare une matière première en mélangeant 11,03 kg de minerai de chrome, 25,35 kg de silice, 4,38 kg de chaux calcinée, 8,28 kg de Al_2O_3 et 10,95 kg de MgO . A cette matière première, on ajoute du coke à titre d'agent réducteur en une proportion égale à 1,5 fois la quantité stoechiométrique nécessaire pour réduire Cr_2O_3 et l'oxyde de fer contenus dans le minerai de chrome en CrO et Fe respectivement. On fait fondre ce mélange et on le refroidit lentement à raison de $3^\circ C$ par minute pour obtenir des pierres artificielles de couleur bleue et d'un très bel aspect dont la chromaticité est de 5. La structure et l'aspect de ces pierres ressemblent à ceux d'une pierre naturelle.

15 Les pierres artificielles de couleur bleue selon l'invention présentent un toucher au contact et une structure comparables à ceux des produits naturels, ainsi qu'une belle couleur bleue qu'il est impossible d'obtenir avec des pierres classiques. Bien que la raison de l'aspect tellement esthétique des pierres artificielles selon l'invention ne soit pas tout-à-fait claire, on pense 20 que l'oxyde de chrome à faible degré d'oxydation fond avec SiO_2 pour améliorer sa stabilité. Si la quantité de SiO_2 dans le mélange fondu est inférieure à 40 % et si ce mélange ne contient pas d'oxyde de chrome à faible degré d'oxydation, le produit présente une couleur identique à celle des scories de ferro-chrome à l'état naturel alors que si la quantité de SiO_2 est de 25 40 à 70% et que l'oxyde de chrome à faible degré d'oxydation est présent et stabilisé par formation d'une solution solide avec SiO_2 , on peut obtenir une très belle couleur bleue. Etant donné qu'une proportion de plus de 60 % de SiO_2 tend à diminuer la fragilité de la structure du produit, on pourrait éventuellement et avantageusement maintenir la quantité de SiO_2 au-dessous 30 de 62 %.

Les pierres artificielles de couleur bleue selon l'invention présentent en général la composition ci-après :

	SiO_2 :	40 à 70 % (de préférence 48 à 60%)
35	Oxyde de chrome à faible degré d'oxydation :	0,1 à 5 % (de préférence 0,3 à 3 %)
	CaO :	5 à 15 %
	MgO :	17 à 23 %
	Al_2O_3 :	6 à 20 %

Quand les scories sont formées dans une atmosphère réductrice dure, il y a lieu d'ajouter un peu de poudre ou de pastilles de minerai de chrome pour garantir la présence d'oxyde de chrome à faible degré d'oxydation.

A la figure 1, on a représenté le rapport entre la chromaticité et la proportion de l'agent réducteur alors que ^{sur} la figure 2 on a montré le rapport entre la chromaticité et la teneur en Cr total dans le mélange fondu. Pour obtenir des pierres artificielles de couleur bleue ayant une chromaticité de 5, il est avantageux que la quantité de coke soit de 1,4 à 1,6 fois la quantité stoechiométrique et que la teneur en Cr_2O_3 dans la matière première soit aussi élevée que possible (par exemple 7 à 8%), ces conditions étant indispensables pour obtenir une belle couleur bleue. De nombreux échantillons préparés à partir de scories fondues contenant 1,1 à 1,4 % de chrome total présentent sensiblement le même aspect (couleur). A la place du coke, on peut utiliser n'importe quel autre agent réducteur.

La chromaticité qui apparaît sur les figures 1 et 2 est déterminée selon la norme d'estimation indiquée dans le tableau suivant :

Tableau

	<u>Chromaticité</u>	<u>Couleur</u>
20	1	gris
	2	gris bleuâtre
	3	intermédiaire de gris et bleu
	4	bleu parfait
	5	bleu profond

25

Dans le cas illustré par les traits mixtes (symboles X) à la figure 1 et dans lequel la quantité de Cr_2O_3 dans la matière première est à sa valeur minimale dans l'intervalle indiqué, une augmentation de la quantité de l'agent réducteur de 1,2 à 1,4 fois la proportion stoechiométrique provoque une augmentation rapide de la chromaticité de la couleur bleue de sorte que dans un intervalle de 1,4 à 1,8 fois la quantité stoechiométrique, il est possible d'obtenir des pierres artificielles de couleur bleue dont la chromaticité est de 2 à 3. Il en est également ainsi dans le cas représenté en pointillé (symboles Δ), lorsque la teneur en Cr_2O_3 dans la matière première est de 6%. Dans ce cas, les pierres résultantes ont une chromaticité de 3 à 5 quand on emploie l'agent réducteur à raison de 1,4 à 1,8 fois la quantité stoechiométrique. Si l'on règle la quantité de Cr_2O_3 à 8 %, les produits ont une chromaticité de 4 à 5.

35

Quand on fait fondre la matière première et qu'on la réduit dans un four, le chrome

métallique se dépose sur la paroi intérieure du four et les pierres artificielles fondues sont alors entourées par la couche de chrome déposée. Dans tous les cas, la quantité totale de Cr dans le produit doit être ajustée
5 dans l'intervalle de 0,7 à 1,9 %. Comme il est indiqué par les symboles X à la figure 2, si la quantité de Cr_2O_3 dans la matière première est de 4%, c'est-à-dire la proportion minimale, on peut obtenir des produits ayant une chromaticité de plus de 2 avec un haut degré de probabilité. Si la teneur en Cr_2O_3 dans la matière première est de 6 % (symboles Δ) et 8 % (symboles
10 \circ), on peut obtenir des produits ayant une chromaticité de plus de 3. En particulier, si la quantité totale de Cr est de 0,88 à 1,58 %, la chromaticité du produit est supérieure à 4. Avec l'augmentation de la teneur en Cr, la chromaticité diminue au-dessous de 2 même si la teneur en Cr_2O_3 est de 8 %.

Comme il a été expliqué ci-dessus, l'invention permet de fabriquer
15 de belles pierres artificielles bleues qui possèdent la chromaticité désirée, ces pierres pouvant servir à construire des bâtiments et diverses structures ou à fabriquer des articles ornementaux, des pavés, etc. En outre, les matières premières sont des scories obtenues au cours de la préparation de nombreux types de ferro-chromes, l'utilisation de ces scories
20 étant possible sans modification ou après addition d'une petite quantité d'un additif bon marché ou de minerai de chrome naturel si bien que les pierres artificielles selon l'invention peuvent être fabriquées à peu de frais.

