

Graphites naturels et synthétiques pulvérulents

Production et principales utilisations industrielles

Henri-Albert Wilhelm et Jean L'Heureux

Résumé	D'importants tonnages de poudres de graphite naturel et synthétique sont utilisés chaque année à l'échelle mondiale pour des domaines aussi divers que les piles alcalines, les batteries à ion lithium, les réfractaires, les lubrifiants et les balais pour moteurs électriques... Après une brève description des procédés conventionnels d'obtention de ces poudres, le rôle du graphite dans quelques applications choisies est détaillé.
Mots-clés	Graphite naturel, graphite synthétique primaire, poudres, applications.
Abstract	Natural and synthetic graphite powders: production and main industrial uses Large volumes of natural and synthetic graphite powders are yearly used worldwide in applications as different as alkaline and lithium-ion batteries, refractory, lubricant and carbon brushes for instance... After a short description of the conventional processes used to obtain these powders, the role of graphite material into chosen applications is detailed.
Keywords	Natural graphite, primary synthetic graphite, powders, applications.

Les poudres de graphites sont utilisées dans de nombreux domaines de l'industrie. Elles interviennent notamment dans la fabrication des piles et des batteries, des pièces pour l'industrie automobile (balais de moteurs électriques, joints d'étanchéité), dans l'industrie des lubrifiants, de la métallurgie des poudres ou des réfractaires. On distingue deux grandes familles de poudres commerciales : les graphites d'origine naturelle et les graphites synthétiques.

Le graphite naturel est produit par extraction puis concentration de minerais riches en graphite. Les « pâtes » de graphite obtenues peuvent présenter des tailles de grains et des puretés diverses. Une purification chimique ou thermique subséquente permet l'obtention des puretés les plus élevées. Le graphite synthétique, également appelé graphite artificiel, est obtenu par transformation d'un précurseur carboné en graphite lors d'une opération industrielle appelée graphitisation.

Après avoir brièvement rappelé les propriétés physiques et chimiques du graphite, nous décrivons les principales étapes industrielles conduisant aux produits finis, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique. Nous montrerons ensuite comment ces grandes catégories de poudres interviennent dans différentes applications et décrivons leur mise en œuvre dans quelques applications choisies.

Le graphite, sa structure et ses propriétés

Le graphite est un solide cristallin de couleur noire à l'éclat métallique dont la structure, décrite par Hull [1], correspond à un empilement de plans d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons covalentes d'hybridation sp^2 . Dans un plan, les atomes sont arrangés suivant un « pavage » hexagonal et constituent ainsi ce que l'on nomme un « plan de graphène ». Dans ces feuillets bidimensionnels,

les électrons π délocalisés assurent une excellente conductibilité électrique. A titre d'exemple, un monocristal est caractérisé par une conductivité électrique transversale (suivant ses plans de graphène) proche de 25 000 S.cm [2].

Les interactions entre les plans de graphite sont en revanche faibles (forces de Van der Waals), facilitant ainsi le « glissement » des plans les uns sur les autres par application d'une contrainte mécanique. Cette faculté du graphite à se laisser aisément cliver lui confère entre autres ses propriétés lubrifiantes.

Avec des liaisons fortes dans les plans et des interactions faibles entre les plans, le graphite démontre une forte anisotropie de ses propriétés physiques (trois ordres de grandeur pour la conductibilité électrique).

L'organisation structurale suivant la direction de l'empilement des plans de graphène est de type ABAB. Cette structure correspond à la forme hexagonale du graphite. Notons qu'il est possible d'introduire par application de contraintes de cisaillement sur le cristal des fautes d'empilement de type ABC dans les domaines ABABAB : on parle de faute d'empilement de type rhomboédrique. Lorsque ces fautes se répètent un grand nombre de fois, elles forment une phase cristalline appelée phase rhomboédrique [3].

Le caractère fortement lamellaire du graphite combiné à sa structure de bande électronique particulière fait également de ce matériau un hôte idéal pour l'intercalation de certains métaux réducteurs (alcalins et alcalinoterreux) [4] ou des molécules acides ou oxydantes entre ses feuillets [5]. On parle alors de « composés d'intercalation » dans le premier cas et de « sels de graphite » dans le second. Le graphite est donc un matériau « amphotère » qui intercale aussi bien des donneurs que des accepteurs d'électrons entre ses plans graphitiques. Outre sa réactivité particulière avec les composés cités ci-dessus, le graphite est généralement très stable dans les milieux acides et alcalins.

Le graphite présente d'autre part une bonne résistance à l'oxydation. Exposé à une forte température en atmosphère oxydante, il « brûle » essentiellement par ses bords de feuillets (sites les plus réactifs) [6].

Le graphite naturel : de la mine au produit fini

Le graphite naturel résulte de la transformation de dépôts de matières organiques soumis aux effets de très fortes pressions métamorphiques combinées à des températures élevées. Certains gisements, suffisamment riches, permettent une exploitation rentable.

Après localisation des zones riches, le minage sélectif débute. Des opérations de forage et de dynamitage peuvent être nécessaires à l'extraction du minerai dont la teneur en graphite varie généralement entre 3 et 20 %, selon le gisement.

Le minerai, concassé si nécessaire, est ensuite enrichi par des phases successives de broyage mécanique en phase humide. Cette étape a pour but de libérer la plus grande quantité possible de paillettes de graphite tout en tentant de préserver au mieux l'intégrité des paillettes de grandes dimensions dont la valeur est plus élevée.

Les paillettes ainsi libérées sont séparées des grains de gangue par flottation. Ce procédé, répété plusieurs fois, permet d'atteindre jusqu'à 99 % de pureté en carbone.

Les paillettes recueillies sont filtrées, puis séchées et séparées en classes granulométriques selon les besoins des différentes applications. Pour atteindre un degré de pureté supérieur, des traitements de purification chimique sont nécessaires. Les deux méthodes utilisées sont la lixiviation à l'acide fluorhydrique et à l'acide chlorhydrique, ou l'hydratation du graphite par la soude caustique suivie d'une lixiviation à l'acide chlorhydrique. Notons qu'un traitement thermique à haute température permet également la purification du graphite naturel.

Il existe des dénominations différentes pour désigner certains types de graphites naturels : par exemple, le graphite microcristallin (faussement connu sous le nom de graphite amorphe) correspond à un produit dont les flocons sont de relativement petite taille. Le « vein » graphite, appelé aussi « lump » graphite, est une appellation strictement réservée au graphite de provenance du Sri Lanka.

Le graphite synthétique : graphitisation et conditionnement des poudres

Le graphite peut être obtenu par synthèse grâce à un traitement à haute température appelée « graphitisation » de matériaux carbonés dits « graphitisables ». Cette transformation de précurseurs choisis (tels que des coques tendres de pétrole, de brai...) en graphite polycristallin est réalisée industriellement dans des fours de grandes dimensions selon un procédé breveté par E.G. Acheson à la fin du XIX^e siècle. Ces fours sont constitués de deux électrodes entre lesquelles est chargé le précurseur à graphitiser, ce dernier étant ensuite recouvert d'un matériau réfractaire assurant l'isolation thermique mais aussi une protection contre l'oxydation. La graphitisation s'effectue par le passage d'un courant électrique à travers le précurseur chauffé jusqu'à 3 000°C par effet Joule.

Intéressons-nous à l'évolution structurale du précurseur lors de sa graphitisation. Les coques tendres présentent un certain niveau d'organisation structurale correspondant à

des unités structurales de base dont les surfaces latérales ont coalescé. Ce sont de grandes entités moléculaires constituées essentiellement de cycles aromatiques, empilées de manière turbostratique (couches espacées de 0,345 nm et désorientées les unes par rapport aux autres). Lors du traitement thermique et à partir de 1 600 °C, ces entités commencent à s'organiser suivant la direction normale à leurs couches et l'on peut alors définir un taux de graphitisation [7-8]. L'ordre tridimensionnel est totalement établi pour des températures de traitement supérieures à 2 800 °C.

Une fois ces transformations structurales réalisées, la phase de refroidissement du barreau de graphite massif obtenu peut alors commencer comme l'illustrent les figures 1a et b correspondant respectivement au début (retrait du matériau réfractaire) et à la fin du refroidissement. Ce matériau polycristallin est caractérisé par une haute pureté. On parle de graphite synthétique primaire, par opposition aux graphites synthétiques secondaires obtenus par broyage d'électrodes (ou de morceaux d'électrodes) de graphites destinés à la fabrication de l'aluminium (dont la « qualité » est beaucoup plus sujette à fluctuation).



Figure 1 - a) Début et b) fin de la phase de refroidissement suivant le traitement de graphitisation.

Le graphite massif, déchargé, échantillonné puis analysé, est ensuite réduit en poudre suivant une technique de broyage appropriée.

De par la solidité des liaisons covalentes, le graphite est un solide difficile à diviser malgré une valeur de dureté peu élevée (0,5-1 sur l'échelle de Mohs) [9]. Le choix du broyeur se doit d'être judicieux et sera fait suivant la distribution de

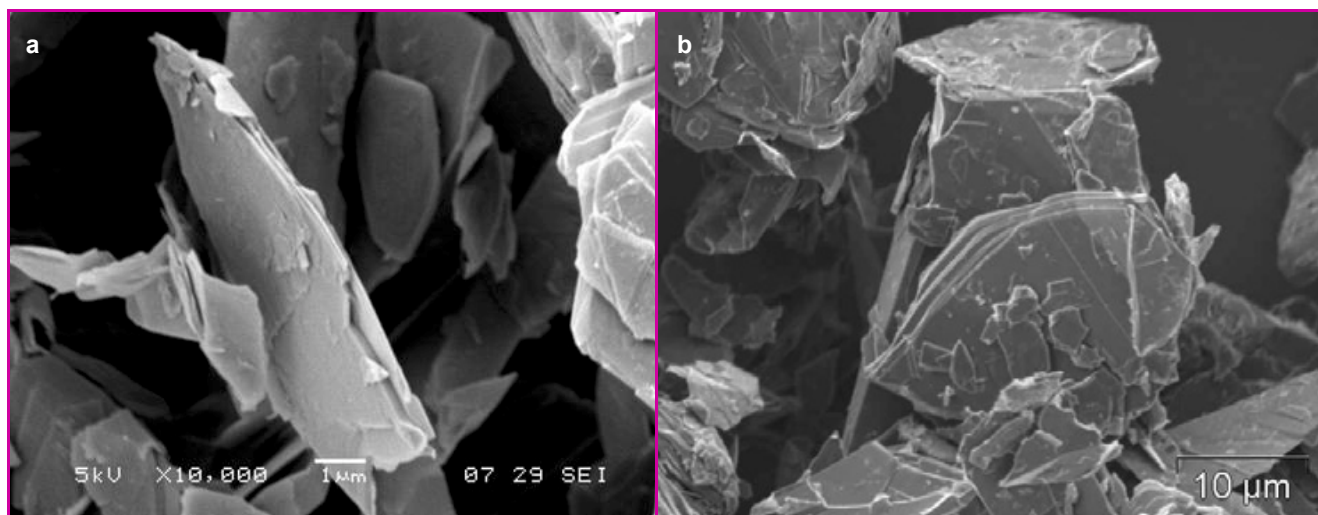


Figure 2 - Grains de graphite a) synthétique et b) naturel.

tailles des grains recherchée, la pureté ou même la forme de grain désirée. Parmi les techniques utilisées, on distingue :

- le broyage à jet d'air où les particules se divisent suite à des collisions, soit les unes contre les autres (broyage autogène), soit contre une cible ;
- le broyage à marteau faisant intervenir des chocs entre des particules et des organes de broyage de formes diverses animés d'un mouvement de rotation ;
- le broyage à boulet permettant la réduction en taille des particules grâce à l'énergie fournie par la chute des boulets lors de la rotation d'un caisson cylindrique les contenant.

Poudres de graphites et champs d'application

Nous avons classé les principales applications par « familles » : applications liées à « l'énergie portable » (piles, batteries rechargeables et piles à combustible), au domaine de l'automobile, à la tribologie, à la métallurgie.

Applications liées à « l'énergie portable »

• **Piles alcalines** : le graphite est utilisé comme additif dans la formulation des cathodes dont la matière électro-active est généralement du dioxyde de manganèse électrolytique en poudre (EMD). Ce dernier étant un mauvais conducteur des charges électriques, il est nécessaire d'y ajouter du graphite en quantité suffisante pour former un réseau percolant du courant électrique à travers toute la masse cathodique. On préfère évidemment des poudres très cristallines, très conductrices, et de haute pureté pour éviter des réactions parasites indésirables. L'électrolyte utilisé étant de la potasse très concentrée, la stabilité chimique du graphite est également primordiale dans cette application.

Pour cette application, on utilise aussi bien des graphites synthétiques que naturels (figure 2). La dernière évolution technologique date du milieu des années 1990 et préconise l'utilisation d'un graphite dit « expansé » [10-11]. Pour fabriquer ce matériau, on utilise généralement un graphite naturel contenant un intercalat de type acide oxydant. On fait alors subir à ce « sel de graphite » un violent choc thermique produisant une vaporisation des molécules d'acide contenues entre les plans graphitiques. Leur départ violent des espaces interplanaires écarte les feuillets au point de les désolidariser

les uns des autres. La poudre résultante a l'aspect d'une mousse et présente un très grand volume apparent. Ses grains, de forme vermiculaire, lorsqu'ils sont observés au microscope, révèlent une structure en accordéon constituée de paquets de plans atomiques, comme l'illustre la figure 3.

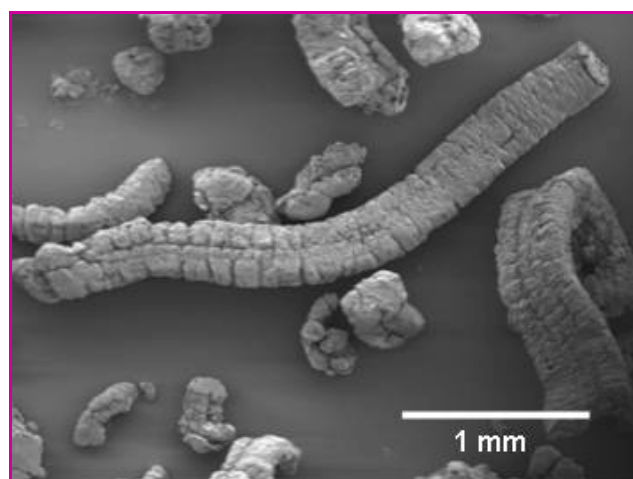


Figure 3 - «Vermicules» de graphite expansé.

Pris individuellement, ces paquets de plans ont une forme très anisométrique (grand rapport diamètre sur épaisseur) qui leur permet, lorsqu'ils sont mélangés de manière homogène au dioxyde de manganèse, de former le réseau percolant à une concentration bien plus faible que lorsqu'on utilise une poudre de graphite non expansée. L'obtention d'un mélange homogène EMD/graphite expansé est très difficile à réaliser (car les deux poudres ont des densités apparentes très différentes) sans altérer la « qualité » des grains de graphite expansé. Pour éviter ce problème, il est possible d'utiliser des « composites » graphite expansé/graphite non expansé dans lesquels l'intégrité des grains de graphite expansé est préservée lors de l'étape de mélange [12].

• **Batteries rechargeables à ion lithium** : le graphite est largement utilisé comme matériau électro-actif, constituant majoritaire de l'électrode négative. La poudre doit démontrer une capacité d'intercalation et de désintercalation du lithium élevée ainsi que des propriétés telles que, par exemple, une



Figure 4 - Particules de graphite synthétique « arrondies ».

densité apparente élevée permettant un empilement compact des grains dans l'électrode, favorable à la fabrication de batteries à haute densité d'énergie. De telles densités peuvent être obtenues en « arrondissant » des grains de graphites naturel ou synthétique (figure 4) [13].

• **Piles à combustible** : certaines plaques bipolaires sont fabriquées par compaction d'un mélange poudre de graphite/résine liante, traité thermiquement par la suite. La plaque obtenue est étanche au gaz alimentant la pile à combustible et possède une bonne conductivité électronique. Notons que cette application pourrait être également classée dans la section suivante.

Applications liées à l'automobile

- **Pièces de friction** : le graphite est utilisé dans la fabrication des revêtements de pièces de frein (sabots et plaquettes des automobiles) et des garnitures d'embrayage. Le choix du type de graphite utilisé permet d'ajuster le coefficient de frottement, la dissipation de l'énergie et la résistance à l'usure.
- **Balais électriques** : le graphite, composant majoritaire des balais employés dans les moteurs électriques, permet d'ajuster leur pouvoir lubrifiant, leur compressibilité, leur usure et leur conductivité électrique.
- **Joints d'étanchéité en graphite** : le graphite expansé est utilisé depuis longtemps pour la réalisation de joints d'étanchéité sous forme de feuilles pressées ou de plaques laminées en rouleaux. Ces feuilles d'épaisseurs variables servent à la fabrication des joints de culasse dans l'industrie automobile et de joints de soupapes et de brides dans l'industrie chimique. Les avantages des joints en graphite sont leur stabilité chimique et thermique, leur flexibilité et leur résistance au vieillissement.

Applications liées à la tribologie

• **Lubrifiant** : le graphite peut être utilisé comme lubrifiant en poudre solide. A titre d'exemple, il est aggloméré en pains pour la lubrification des roues de train. Son pouvoir lubrifiant est également exploité dans les suspensions à bases d'huiles et de graisses. Dispersé dans l'eau en présence de divers additifs (surfactants), il assure la lubrification haute température des mandrins lors de la production de tubes métalliques sans soudure. Mélangé comme additif aux boues de forage, il permet de rendre étanche la paroi des puits, diminuant ainsi les pertes des boues pompées à la

base du puits pour évacuer les débris. Cela permet aussi une réduction de l'usure du trépan et des tiges de forage.

Applications liées à l'industrie métallurgique

L'industrie réfractaire est probablement la plus grande consommatrice de graphite naturel, devenu au fil des ans un additif essentiel grâce à son caractère d'excellent conducteur thermique, lubrifiant, et de matériau inerte et hydrophobe. L'addition de graphite dans certains produits réfractaires augmente de façon notable la résistance aux chocs thermiques et à la corrosion. En sidérurgie, l'application la plus répandue est sans doute celle des briques magnésie-carbone résistantes à la corrosion causée par la couche d'impuretés flottant à la surface du bain d'acier (lignes de laitier).

Enfin, le graphite est utilisé comme couche protectrice lors de la fusion du cuivre et d'autres alliages non ferreux. Il isole le bain de fusion du contact avec l'air ambiant, évitant ainsi l'oxydation des métaux très réactifs.

La liste des applications évoquées ci-dessus et dans lesquelles interviennent les poudres de graphites n'est pas exhaustive (il faudrait citer le crayon de papier, la métallurgie des poudres...). Cependant, elle permet de prendre conscience de la diversité des marchés desservis, chacun imposant son « cahier des charges » technique et économique. Le fabricant de graphite se doit donc, en tout temps, de respecter ces contingences et de toujours viser à développer des produits pour des applications technologiques à forte valeur ajoutée. C'est seulement en proposant aux marchés des produits performants et des solutions innovantes et rentables qu'il pourra assurer sa pérennité.

Références

- [1] Hull A.W., A new method of X-ray crystal analysis, *Phys. Rev.*, **1917**, *10*, p. 661.
- [2] Primak W., Fuchs L.H., Electrical conductivities of natural graphite crystals, *Phys. Rev.*, **1954**, *95*, p. 22.
- [3] Lipsen H., Stokes A.R., A new structure of carbon, *Nature*, **1942**, *149*, p. 328.
- [4] Hérolde A., Recherche sur les composés d'insertion du graphite, *Bull. Soc. Chim.*, **1955**, *187*, p. 999.
- [5] Thiele H., The swelling of graphite at the anode and the mechanical disintegration of carbon anodes, *Z. Elektrochem.*, **1934**, *40*, p. 26.
- [6] Bonnetain L., Hoynant G., *Les Carbones*, tome 2, Masson et Cie, **1965**, chap. XVII, p. 298-306.
- [7] Méring J., Maire J., Le processus de la graphitisation, *J. Chim. Phys. Fr.*, **1960**, *97*, p. 803.
- [8] Oberlin A., Terrière G., Graphitizability of carbonaceous materials as studied by TEM and X-ray diffraction, *J. of Microscopy*, **1973**, *18*, p. 247.
- [9] *Handbook of Chemistry & Physics*, Weast R.C. (ed.), 70th ed., CRC Press, **1989-1990**.
- [10] Mototani Y., Asaoka J., Tanaka H., Alkaline manganese battery, Brevet EP 0'675'556, Matsushita Electric Ind. Co Ltd., **1995**.
- [11] Furdin G., Maréché J.-F., Hérolde A., Flat micronic graphite, process for its preparation and its applications, brevet WO 93/08123, **1993**.
- [12] Spahr M.E., Wilhelm H., Electrochemical cell, brevet WO 03/032415, Timcal Ltd., **2003**.
- [13] Spahr M.E., Cattaneo D., Streb K., Method for producing graphite powder with an increased bulk density, brevet WO 01/38220, Timcal Ltd., **2001**.



Henri-Albert Wilhelm

est chef de projets « Applications électrochimiques » chez TIMCAL Graphite & Carbon*.

Jean L'Heureux

est chef de produits « Réfractaires et métallurgie » chez TIMCAL Graphite & Carbon**.



J. L'Heureux

* TIMCAL Graphite & Carbon, Via Industriale 1, Bodio, CH-6743 Suisse.
Tél. : + 41 91 873 20 10. Fax : + 41 91 873 20 09.
Courriel : h.wilhelm@ch.timcal.com

** TIMCAL Graphite & Carbon, 990 rue Fernand-Poitras, Terrebonne (Québec), Canada J6Y 1V1.
Tél. : + 1 450 622 9191. Fax : + 1 450 622 8692.