

## GRAPHITE 2015

Le graphite utilisé est à 66,7 % d'origine synthétique et à 33,3 % d'origine naturelle.

**ÉTAT NATUREL** : dans les gisements, le graphite se présente :

- Sous forme de paillettes (flakes, en anglais) de taille supérieure à 100 µm, disséminées dans des roches métamorphiques (gneiss, micaschistes). La teneur en graphite est comprise, avant enrichissement, entre 5 et 40 %. Ces gisements représentent 45 % de la production mondiale.
  - Sous forme "amorphe" (terme impropre car le graphite est cristallisé) de fines particules, inférieures à 1µm, dans des gisements, en général, plus jeunes que les précédents. La teneur est de 25 à 80 % en graphite, avant enrichissement. Ces gisements représentent 55 % de la production mondiale.
  - Sous forme de filon dans des veines (vein ou lump, en anglais) qui peuvent atteindre plusieurs mètres d'épaisseur. La teneur des veines peut varier entre 88 et 99 %. Ce type de gisement est exploité exclusivement au Sri Lanka et représente moins de 1 % de la production mondiale.
  - Les minerais, après broyage, sont enrichis par flottation, le graphite étant naturellement hydrophobe. Les concentrés mis sur le marché ont généralement une teneur de 60 à 70 % en carbone avant une purification, également par broyage et flottation, donnant une teneur d'environ 85 %.
- Des teneurs plus élevées, de 99 % jusqu'à 99,95 %, peuvent être obtenues par traitements chimiques ou thermiques.

**PRODUCTIONS** : en 2015, en milliers de t. Monde : 1 190.

Chine	780	Mexique	22
Inde	170	Russie	15
Brésil	80	Norvège	8
Turquie	32	Zimbabwe	7
Corée du Nord	30	Madagascar	5
Canada	30	Ukraine	5

Source : USGS

- La production chinoise provient, principalement, des provinces de Heilongjiang et Shandong.
- En Inde, la production provient à 61 % de l'état de Tamil Nadu, avec les mines du district de Sivaganga, 30 % de celui de Jharkhand, avec les mines de Murma, Gaura et Khamadih, 7 % de celui d'Odisha, avec les mines de Kumbhidhata. 5 des plus importantes mines, sur un total de 11, donnent 93 % de la production.
- La production brésilienne provient de l'état du Minas Gerais. Les mines sont exploitées principalement par la société [Nacional de Grafite](#), avec une capacité de production de 70 000 t/an, dans les usines de Pedra Azul, avec 36 000 t/an, Salto da Divisa, avec 12 000 t/an et Itapecerica, avec 9 000 t/an.

- La production canadienne provient de la mine du Lac-des-Iles, située au Québec, exploitée depuis 1989, par [Imerys](#). La mine, à ciel ouvert, a une capacité de production de 25 000 t/an. Dans cette province plusieurs projets sont à l'étude dont celui du Lac Knife, proche de la ville de Fermont, développé, à ciel ouvert, par [Focus Graphite](#) avec des réserves prouvées et probables de 7,9 millions de t renfermant 15,13 % de graphite et une production envisagée de 44 300 t/an.

- Madagascar produit, depuis 1907, du graphite de qualité exceptionnelle. En 1925, Madagascar était premier exportateur mondial. Exploité à ciel ouvert, la teneur, de 3 à 10 % est concentrée, par flottation, à 85 - 90 %. Les principaux producteurs sont les [Établissements Gallois](#) avec 10 000 t/an dans 3 mines situées sur la côte est, dans la région de Toamisina.

- Commerce international : en 2015, les États-Unis ont importé 65 900 t.

**Réserves mondiales** : en millions de t, en 2015. Monde (hors Corée du Nord, Canada, Russie) : 230.

Turquie	90	Inde	8
Brésil	72	Mexique	3
Chine	55	Madagascar	1

Source : USGS

**SITUATION FRANÇAISE** : en 2014.

- Pas de gisement exploité.

- Exportations : 264 t à 54 % vers le Brésil, 16 % vers l'Allemagne, 13 % la Suisse.

- Importations : 11 147 t à 67 % d'Espagne, 14 % d'Allemagne, 11 % de Chine.

**UTILISATIONS DU GRAPHITE NATUREL** :

Consommation : aux États-Unis, en 2015, 54 600 t.

Surtout utilisé pour ses qualités réfractaires (briques, creusets), lubrifiantes, de conduction électrique et sa résistance chimique.

Propriétés particulières : la structure cristalline du graphite constituée de feuillets de graphène liés entre-eux par des liaisons faibles de Van der Waals, lui confère ses propriétés originales :

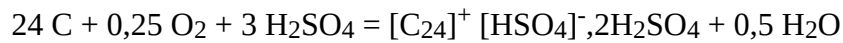
- lubrifiantes : par glissement des feuillets les uns par rapport aux autres.

- d'anisotropie électrique : la conductivité électrique est d'environ 1000 fois plus importante dans les feuillets qu'entre-eux.

- d'intercalation : diverses espèces chimiques peuvent s'insérer entre les feuillets. Cette propriété qui donne une famille de produits appelés composés d'intercalation est employée pour d'une part fabriquer le graphite expansé et d'autre part intercaler des métaux réducteurs comme le lithium pour élaborer les anodes des batteries lithium-ion.

Afin de satisfaire ses diverses utilisations, le graphite naturel peut subir des traitements variés qui donnent :

- du graphite expansé : il est obtenu par traitement de paillettes de graphite à l'aide d'un mélange d'acides sulfurique et chromique ou nitrique. On obtient ainsi un composé d'intercalation avec oxydation du carbone selon la réaction suivante :



Un chauffage brutal, vers 900-1000°C, se traduit par l'expulsion, sous forme gazeuse, des espèces intercalées et l'exfoliation des feuillets de graphène.

- du graphite sphérique : la forme arrondie des particules permet d'augmenter la compacité des anodes pour batteries. La pureté nécessaire est de plus de 99,95 % et la taille des particules doit être comprise entre 10 et 30 µm.
- des feuilles de graphite : elles sont obtenues par compression de graphite expansé. Elles sont souples et permettent l'élaboration de joints d'étanchéité pour hautes températures.

Secteurs d'utilisation : dans le monde, en 2014.

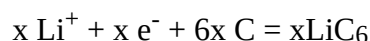
Réfractaires	52 %	Garnitures de freins	5 %
Fonderies	14 %	Lubrifiants	5 %
Batteries	8 %	Recarburation des aciers	4 %

Source : Roskill

- Comme produit réfractaire, le graphite présente l'avantage de ne pas être mouillé par les laitiers et les métaux en fusion et de posséder une bonne résistance aux chocs thermiques. Il peut être utilisé seul dans les creusets de hauts fourneaux mais il est plutôt employé associé à d'autres matériaux réfractaires, par exemple en sidérurgie sous forme de revêtements magnésie-alumine-graphite dans le fond des poches de coulée de l'acier, sous forme de magnésie-graphite dans les convertisseurs à oxygène, les fours électriques à arc, les cordons de laitier des poches d'affinage, sous forme d'alumine-graphite pour les buses de coulée continue.

- Les batteries lithium-ion utilisent des anodes en graphite sphérique obtenu à 70 % à partir de graphite synthétique et à 30 % à partir de graphite naturel. Le lithium intercalé de façon réversible entre les feuillets de graphène donne une composition correspondant au maximum à  $\text{LiC}_6$ , la distance inter-feuillet augmentant de 335 pm à 370 pm.

Lors de la décharge, à l'anode, les ions  $\text{Li}^+$  s'insèrent, en se réduisant, entre les feuillets de graphène selon l'équation :



à la cathode, le lithium est oxydé selon l'équation :



Lors de la charge, les réactions inverses ont lieu. L'électrolyte peut être un hexafluorophosphate de lithium,  $\text{LiPF}_6$ , dissous dans un solvant organique.

- Crayons : inventé par Nicolas-Jacques Conté, en 1794, le crayon graphite classique est consommé, dans le monde, au rythme de **50 millions d'unités par jour**. La mine est constituée par un mélange d'argile et de graphite. La société **Bic** qui produisait les crayons graphite de marque Conté dans son usine de Boulogne-sur-Mer au rythme de 700 000 à 800 000 crayons en bois par jour a arrêté cette production après la mise sur le marché du crayon "Évolution" dont tous les composants, y compris la mine, sont fabriqués, par extrusion, à partir du même polymère de base. La production est de **un million six cent mille unités par semaine** dans l'usine de Boulogne-sur-Mer.

## **GRAPHITE ARTIFICIEL ET MATÉRIAUX EN CARBONE :**

Ils possèdent de meilleures propriétés mécaniques que le graphite naturel (les particules de graphite sont liées entre elles par une phase vitreuse).

**Pyrolyse et graphitisation** : ces matériaux sont obtenus par pyrolyse (décomposition thermique en l'absence d'agents chimiques extérieurs) de substances organiques telles que les houilles, le [pétrole](#), les polymères, les hydrocarbures, les brais (obtenus par distillation des goudrons). La pyrolyse se traduit par le départ des matières volatiles contenues dans les matières premières, par la rupture de liaisons dans les hydrocarbures, par des polymérisations et par l'élimination de l'[hydrogène](#). De façon générale, la pyrolyse est effectuée en chauffant progressivement les matières premières jusqu'à environ 1 000°C.

Lorsque le chauffage est réalisé rapidement à haute température, en phase gazeuse, on obtient les [noirs de carbone](#) et les [pyrocarbones](#).

Lorsque la pyrolyse se traduit par un ramollissement des matières premières (par formation d'une phase liquide) on a cokéfaction : on obtient ainsi le [coke](#) et les produits carbonés aptes à la graphitisation. La formation d'une phase liquide qui facilite la mobilité des molécules permet aux molécules aromatiques polycondensées de s'orienter en couches parallèles qui faciliteront ainsi la formation de graphite tridimensionnel. Les microcristaux de graphite ont des dimensions de l'ordre de quelques nm.

La graphitisation effectuée vers 2 500 - 3 000°C se traduit par l'élimination de défauts dans les cristallites et le grossissement de celles-ci qui atteignent quelques dizaines à quelques centaines de nm.

**Matières premières** : les matériaux en graphite artificiel sont souvent utilisés dans des applications qui demandent une grande pureté du graphite. Pour cette raison, on utilise principalement comme matière première le coke de pétrole. Sur une production mondiale annuelle de l'ordre de 25 millions de t de coke de pétrole, environ 1/3 est utilisée pour élaborer des produits carbonés. Sont également utilisés les cokes de brai, l'anhracite calciné et le graphite récupéré lors de l'usinage de pièces en graphite et qui est ainsi recyclé.

**Fabrication** : les matières premières calcinées sont broyées puis mises en forme à l'aide d'un liant (goudron ou surtout brais utilisés à 150-180°C). La mise en forme est effectuée par extrusion pour des sections jusqu'à 50 mm de diamètre, par pressage hydraulique jusqu'à 1,2 m, par vibrotassage ou pilonnage pour des diamètres supérieurs. Les produits obtenus, appelés produits crus, sont comparables à des produits céramiques avant cuisson. La mise en forme peut également être réalisée par pressage isostatique à chaud.

**Cuisson** : elle consiste à réaliser la pyrolyse du liant, ce qui se traduit par un départ de matières volatiles et un retrait du produit qui peut atteindre jusqu'à 35 % en volume. Afin d'éviter, dans le matériau, des contraintes internes importantes, la vitesse de chauffage ne dépasse pas 1°C par heure lorsque les pièces ont un volume important. La cuisson est réalisée entre 800 et 1 200°C dans des fours à chambre ou à sole mobile.

**Imprégnation primaire** : après cuisson, le produit peut subir une imprégnation primaire qui a pour objet de diminuer la porosité (qui peut atteindre 30 % du volume) créée lors de la cuisson. L'imprégnant est en général du brai de houille qui par chauffage ultérieur (par exemple lors de la graphitisation) donnera un squelette carboné qui en étayant les parois des pores augmentera la

résistance mécanique du matériau. L'imprégnation est effectuée entre 150 et 180°C sous 8 à 30 bar dans des autoclaves, les pièces à imprégner ayant été préalablement dégazées sous vide.

Graphitisation : ne concerne qu'une partie de la production de produits en carbone. Elle est effectuée vers 3 000°C par chauffage par effet Joule (dans des fours Acheson ou unifilaires) ou par induction (pour les produits de faibles dimensions). Lorsque le chauffage est réalisé par effet Joule, les pièces doivent être en contact les unes aux autres ou liées par de la poudre de graphite. Le calorifugeage du four qui peut représenter de 3 à 7 fois la masse des pièces à graphitiser est assuré par de la poudre de produits en carbone. Un cycle de graphitisation dure de 1 à 3 semaines dont 8 heures à 3 jours sous tension. L'intensité mise en jeu peut atteindre 120 000 A. L'énergie consommée est de 3 000 à 6 000 kWh/t.

Après graphitisation, les produits peuvent subir, en fonction des utilisations futures, des imprégnations secondaires, par des résines, des métaux, des [verres](#), du [pyrocarbone](#) ou par du phosphate d'aluminium qui diminue l'oxydation des anodes destinées à l'[électrometallurgie de l'aluminium](#). Des purifications (élimination du vanadium, du sodium, par traitement à haute température à l'aide d'halogènes) ou le dépôt de revêtements protecteurs (en [SiC](#)...) sont également réalisés.

**Productions** : celle des États-Unis est de 118 000 t, en 2009.

**Producteurs** : en France, [Mersen](#), ex Carbone Lorraine. La société regroupe deux activités :

- Les systèmes et matériaux avancés regroupant les applications à base de graphite ou d'autres matériaux performants. Cette activité fabrique des revêtements anticorrosion en graphite pour lesquels Mersen est n°1 mondial, des pièces de graphite obtenues par pressage isostatique à chaud en vue d'applications telles que la production de silicium destiné à la fabrication de cellules photovoltaïques, des échangeurs de chaleurs pour l'industrie chimique ou pharmaceutique.
- Les applications électriques regroupent les balais d'alimentation électrique et porte-balais pour machines électriques, les frotteurs pour captage de courant par caténaire, les baguiers et systèmes de transfert de signaux. Mersen est n°1 mondial pour la fabrication de balais en graphite pour moteurs électriques industriels.

- Usines de production de produits en graphite : Gennevilliers (92) et Pagny-sur-Moselle (54) en France, Saint Marys (Pennsylvanie), Bay City (Michigan) et Salem (Virginie) aux États-Unis, Chongqing, en Chine.

**Utilisations** :

Consommation : la consommation mondiale de produit ayant subi la graphitisation, en 2014, est de 1,6 million de t.

Électrometallurgie de l'aluminium : annuellement, dans le monde, 6 millions de t d'anodes et plusieurs dizaines de milliers de t de cathodes. La consommation d'anodes est de 450 kg/t de Al. Chaque anode pèse plus de 1 t. Leur production est, en général, intégrée dans l'usine d'aluminium. Elles sont préparées par vibrotassage à partir de coke de pétrole et la cuisson est effectuée à 1 100°C dans des fours à chambres à feux tournants. Le traitement de graphitisation n'est pas nécessaire. Afin de réduire la combustion de l'anode, celle-ci est recouverte d'une couche d'aluminium obtenue par pulvérisation de métal liquide.

Les cathodes, dont les durées de vie atteignent de 8 à 10 ans, sont réalisées à partir d'antracite calciné ou de graphite recyclé. La cuisson a lieu à 1 100°C. Les éléments constituant la cathode (0,7

x 0,5 x 3,3 m) sont liés entre eux par des joints en pâte carbonée qui cuisent lors du démarrage des cuves.

Électrodes pour fours à arc : production mondiale : 1 million de t/an. L'arc électrique produit entre les électrodes apporte la chaleur destinée à fondre la charge du four (dans ce cas l'arc se forme entre les électrodes et le produit à fondre) ou à réduire la charge (dans ce cas, les électrodes s'enfoncent dans la charge).

- Fours à fusion : pour la production d'[acier](#) (25 % de la consommation totale d'électrodes), de réfractaires électrofondus, d'abrasifs ([corindon](#)...).

- Fours à réduction : électrométallurgie pour produire les ferro-alliages, le [silicium](#), le carbure de calcium, le phosphore...

Consommations : 100 kg/t de silicium, 30 kg/t de phosphore, 4 à 5 kg/t d'acier.

Les électrodes pour les fours à fusion ont subi la graphitisation. Les électrodes pour les fours à réduction sont seulement cuites à 1 000-1 150°C.

Autres utilisations :

- Balais pour moteurs électriques et générateurs : le graphite assure le contact électrique et autolubrifie la surface métallique.

- Creusets de hauts fourneaux : ils sont constitués de plus de 1 000 t de blocs de carbone, à base d'antracite calciné, cuits à 1 100°C.

- Moules : les métaux, les verres, les scories ne mouillent pas le graphite. Les moules en graphite sont utilisés pour mouler des pièces de verrerie, pour souder des rails par aluminothermie grâce à l'excellente tenue aux chocs thermiques du graphite. L'électroérosion utilise des électrodes en graphite.

- Tuyères : pour missiles tactiques, fusée Ariane, tubes d'injection de [diazote](#) dans les bains en fusion d'alliages légers.

- Disques de frein pour [avions \(Airbus\)](#), pour les TGV...

- Anticathodes : utilisées dans les tubes à rayons X de radiologie. Elles sont en graphite revêtu de [tungstène](#) par dépôt chimique en phase vapeur ou par brasage d'une feuille mince. Elles tournent à 12 à 15 000 tours/min. Le graphite permet d'évacuer la chaleur engendrée par l'impact des électrons et limiter les effets liés à la force centrifuge (faible masse volumique du carbone).

- Génie chimique : dans les échangeurs de température, dans les appareillages de synthèse de [HCl](#) (plus de 400 unités vendues par Mersen dans le monde, 75 % du marché), les pompes, les colonnes, les évaporateurs... La résistance à la corrosion du graphite est meilleure que celle de la plupart des métaux (sauf Ta, [Ti](#), Zr). La porosité du graphite est éliminée par imprégnation secondaire à l'aide de résines (phénoliques ou furaniques qui sont polymérisées "in situ") ou de [pyrocarbone](#).

- [Nucléaire](#) : les réacteurs de la filière graphite-gaz, actuellement, en France, arrêtés, contiennent 3 000 t de graphite par réacteur. Après le démantèlement de ces centrales, le graphite sera incinéré en lit fluidisé.