

Le noir de carbone

La fabrication du noir de carbone [1], ou « carbon black », remonte à des temps très anciens : en 1 500 avant notre ère, les Chinois produisaient déjà ces pigments à partir d'huiles végétales. Ce procédé, appelé noir de lampe ou « lampblack », consistait en la pyrolyse des vapeurs d'hydrocarbures issues de ces huiles dans une chambre fermée où une quantité contrôlée d'air était admise. Le noir de carbone était produit à partir des gaz et se déposait sur les parois de la chambre où il était récupéré.

Ce type de procédé a perduré sous des formes plus évoluées, mais du fait d'un temps de séjour trop grand et difficile à contrôler, on obtenait des produits avec une distribution de tailles de particules très étalée.

Au début du XX^e siècle, démarre le « noir au tunnel » fait à partir de gaz naturel, qui donne des produits plus fins, mais avec un rendement de 3-5 % ! Ces noirs de carbone s'imposèrent dans l'industrie de l'imprimerie et contribuèrent à la découverte du rôle du renforcement dans les caoutchoucs naturels, puis dans les pneumatiques.

Cette découverte se conjugue avec la période qui correspond au début de la production de masse des automobiles. La demande en gaz naturel croît très vite et ses fournisseurs tiennent le marché. Mais un dénommé Thomas Cabot, dont la famille possédait une petite usine de noir de carbone en Pennsylvanie, découvre que le gaz de torchère des champs pétroliers est aussi performant et moins cher que le gaz naturel. De 1925 à 1930, la société Cabot construit neuf usines de ce type, devenant un leader dans la technologie du noir de carbone, ce qui est toujours le cas [2].

Malgré de nombreuses améliorations, au début de la Seconde Guerre mondiale, le faible rendement inhérent à ce procédé pousse les ingénieurs à développer un nouveau procédé, appelé le procédé au fourneau, très majoritairement utilisé aujourd'hui.

Le procédé au fourneau

Ce procédé consiste en la décomposition thermique en continu d'une matière première carbonée (des huiles aromatiques résiduelles obtenues au cours des opérations de raffinage, issues du FCC⁽¹⁾, du cracking d'éthylène, etc.) en utilisant la chaleur produite par la combustion complète d'un combustible par de l'air (figure 1). Cette combustion, qui permet d'obtenir des températures de l'ordre de 1 300 °C, s'effectue dans une section spécifique où les parois sont tapissées de matériaux réfractaires. Lorsque cette atmosphère à haute température est établie, la matière première carbonée est atomisée en continue pour subir une décomposition thermique. Le gaz à haute température contenant le noir de carbone, formé en aval de la zone d'atomisation, est refroidi très rapidement à 1 000 °C par une pulvérisation d'eau, ce qui a pour effet d'arrêter la réaction. Le temps entre la formation du noir de carbone et la fin de la réaction est d'environ 2 s. Un réglage fin de la température et du temps de réaction permet de contrôler la taille des particules élémentaires et leur texture.

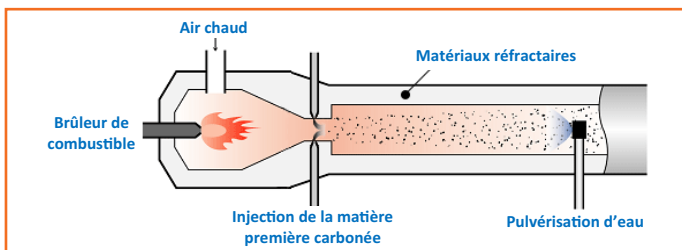


Figure 1 - Principe du procédé au fourneau (d'après [1b]).
© Asahi Carbon Co., Ltd.

Caractéristiques du noir de carbone

Le noir de carbone – à ne pas confondre avec les charbons actifs qui feront l'objet d'une prochaine fiche – se présente sous la forme

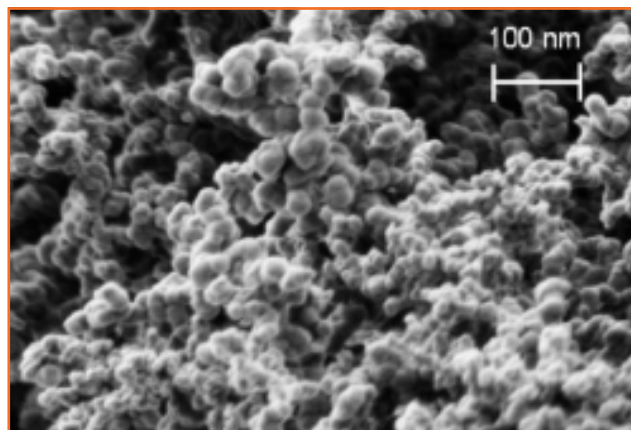


Figure 2 - Poudre de noir de carbone [3].

d'une poudre constituée d'agglomérats d'agrégats de particules primaires (figure 2) [3]. À l'échelle nanométrique, ces particules primaires sont des masses sphériques denses constituées par des atomes de carbone ayant une organisation plus ou moins graphitique. Elles sont liées entre elles par des liaisons covalentes et s'organisent pour former des entités tridimensionnelles complexes denses appelées agrégats. Ces derniers s'assemblent à leur tour en amas par l'action des forces attractives du type van der Waals pour former des agglomérats (figure 3).

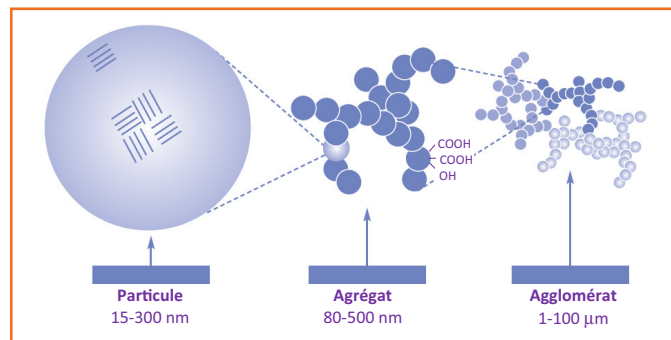


Figure 3 - Le noir de carbone : des particules aux agglomérats (adapté de [4]).

Les particules primaires sont typiques des produits issus de la conversion de gaz en solides. Leurs tailles peuvent varier dans une large gamme, généralement de 20 à 120 nm, et leurs surfaces spécifiques⁽²⁾, qui varient corrélativement entre 15 et 150 m²/g, sont riches en groupements hydroxyles et carboxyliques. Les agrégats denses de ces particules se retrouvent dans des agglomérats poreux.

En fonction des conditions d'utilisation, la nature des composés de surface peut être modifiée par adsorption de groupes fonctionnels adéquats.

La taille des agrégats et leur répartition sont des critères importants d'applicabilité, notamment en ce qui concerne l'indice d'adsorption d'huile (capacité du noir de carbone à absorber des liquides du fait d'une porosité ouverte [5]). En effet, autant on peut désagglomérer les agglomérats, autant on ne peut pas modifier les agrégats. La texture des noirs de carbone relève de l'empilement poreux de ces derniers [1b]. Elle fixe la valeur de l'indice d'huile, qui se situe entre 0,7 et 2 cm³/g. Ceci correspond à des porosités très élevées, entre 56 et 78 %, soit des fractions volumiques de solide faibles, entre 22 et 44 %⁽³⁾ !

Corrélativement, le seuil de percolation⁽⁴⁾ est obtenu pour de faibles pourcentages de noir de carbone.

Le noir de carbone est vendu sous forme de poudre ou de billes. La solidité des billes (résistance à l'écrasement) mesurée sur une fraction de 1,4 à 1,7 mm est de l'ordre d'une dizaine de grammes, ce qui est faible. Ceci est cohérent avec leur très forte porosité !

La densité de remplissage tassée (DRT) varie de 0,020 à 0,380 pour les poudres. Elle va de 0,2 à 0,68 pour les billes, ce qui correspond à une densité de grain maximale de 1,13, et donc à un volume poreux minimum de $0,335 \text{ cm}^3/\text{g}$ ⁽⁵⁾.

Production et principales applications

Le marché mondial du noir de carbone est de l'ordre de 12 Mt [6]. Près de 60 % provient d'Asie-Pacifique, 15 % d'Amérique du nord, 12 % d'Europe et 16 % du reste du monde. La plupart des nombreux acteurs sont réunis dans l'« International Carbon Black Association » (ICBA) [1b]. Selon la consultante Kalpana Verma, le classement des dix principaux producteurs est le suivant [7] : Cabot Corporation, The Orion Engineered Carbons GmbH, Zaozhuang Xinyuan Chemical Industry Co. Ltd., Birla Carbon, Asia Carbon Industries Inc., Continental Carbon, Sid Richardson Carbon & Energy Co., Cancarb Limited, China Synthetic Rubber Corporation, Phillips Carbon Black Limited Imerys.

Environ 90 % du noir de carbone produit sont utilisés dans l'industrie du caoutchouc pour le renfort dans divers produits, notamment les pneus et les chambres à air (pour 65 %) et d'autres pièces mécaniques comme les bandes transporteuses, les câbles et les courroies.

Une proportion additionnelle de 9 % sert de pigment noir dans les encres, les peintures et les revêtements, les plastiques, les fibres et les céramiques. Le 1 % restant est utilisé dans la fabrication de centaines de produits différents, notamment des batteries, des isolants pour températures élevées et des épaississants destinés aux produits noirs et aux graisses synthétiques à haute température. En outre, le noir de carbone est utilisé pour permettre la transmission de la conductivité électrique dans le caoutchouc et les plastiques [1, 8-10].



Figure 4 - Quelques applications du noir de carbone.

Pneus et élastomères [11]

Apparu en 1915, le noir de carbone, une fois incorporé dans le mélange de gomme, décuple la résistance à l'usure des pneus. Il représente 25 à 30 % de la composition de la gomme et donne sa couleur au pneu, couleur qui a par ailleurs un réel pouvoir contre le rayonnement des ultraviolets pour s'opposer à la fissuration et au craquelage de la gomme.

Conductivité

Actuellement, le noir de carbone est la particule conductrice la plus utilisée dans l'élaboration des composites et des polymères conducteurs en raison de son prix de revient relativement faible et de sa faible densité. Moyennant un broyage à haut cisaillement, on obtient de fortes conductivités (1,9 S/m) avec 25 % de noir de carbone. Ce niveau de conductivité à d'aussi faibles taux peut s'expliquer par le fait que le graphite est un excellent conducteur et que vue la forme des agrégats, le seuil de percolation est très bas. Ceci résulte

du fait de la structure du noir de carbone où, entre les particules en contact les unes avec les autres, s'établit un effet tunnel où les électrons « sautent » entre les particules de noir de carbone dispersées [12].

Pigmentation

Le noir de carbone, comme le TiO_2 , n'adsorbe pas dans le visible mais dans l'ultraviolet. Sous réserve d'avoir une granulométrie proche des longueurs d'onde de la lumière visible, il apportera sa teinte noire, utilisée dans l'encre d'imprimerie.

Propriété de prévention contre la dégradation par les ultraviolets

Comme signalé dans le cas du pneu, du fait de l'adsorption du noir de carbone dans l'ultraviolet, incorporé dans un plastique, il empêche sa dégradation, notamment les fissures sous l'effet d'une contrainte.

Notes et références

- (1) FCC, ou « fluid catalyst cracking » : le craquage catalytique en lit fluidisé est un procédé de raffinage qui a pour but de transformer, en présence d'un catalyseur, les coupes lourdes à longues chaînes d'hydrocarbures en coupes légères pour les utiliser dans la fabrication du carburant.
- (2) La relation entre le diamètre de la particule Φ (nm) et la surface spécifique SS est $SS = 6/(\rho \Phi)$, où ρ , la masse volumique, est prise égale à $1,8 \text{ g/cm}^3$. Donc $SS = 3333/\Phi \text{ (m}^2/\text{g)}$. Cependant, *stricto sensu*, dans ce calcul, on ne doit pas prendre en compte la taille des particules mais celle des agrégats denses qui sont plus gros par définition.
- (3) La densité absolue du noir de carbone est prise égale à 1,8. On compte donc 1 g pour $0,55 \text{ cm}^3$. Pour un volume poreux de $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ d'huile par gramme de noir de carbone, cela correspond à une porosité ou fraction volumique de vide $FVV = 0,7/(0,7 + 0,55)$, soit 0,56, donc une fraction volumique de solide FVS de 44 %. Pour 2 cm^3 , $FVV = 2/(2 + 0,55) = 0,78$, et donc FVS = 0,22 !
- (4) Le seuil de percolation correspond aux conditions ou aux proportions dans lesquelles un effet (propriété renforçante ou de conductivité électrique) se produit.
- (5) Pour décrire un solide poreux, on doit prendre en compte trois notions : la densité absolue d_A (prise égale à 1,8), qui est la densité cristallographique des agrégats, la densité de grain d_G (empilements poreux d'agrégats), et la densité de remplissage tassée DRT de la poudre, qui correspond à l'empilement des grains poreux. Le volume poreux V_p est donné par $V_p = 1/d_G - 1/d_A$, la porosité volumique par $1 - (d_G/d_A)$ et la densité de remplissage tassée par $DRT = 0,6 \cdot d_G$ par définition. Si $DRT = 0,68$, alors $d_G = 1,13$ et $V_p = 0,335 \text{ cm}^3/\text{g}$. La porosité volumique est alors de 37 %.
- [1] a) Pratsinis S.E., History of manufacture of fine particles in high-temperature aerosol reactors, in *Aerosol Science and Technology: History and Reviews* (chap. 18), D.S. Ensor (ed), RTI Press, 2011 ; b) www.carbon-black.org ; c) www.asahicarbon.co.jp/global_site/product/cb ; d) www.atousante.com/risques-professionnels/nanoparticules-particules-ultra-fines/particules-base-carbone/particules-ultra-fines-noirs-carbone
- [2] Cabot T.D., *Beggar on Horseback. The Autobiography of Thomas D. Cabot*, David R. Godine Pub., 1979.
- [3] Hassar M., *Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites : application au blindage électromagnétique*, Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, 2013, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00878994/document>.
- [4] *Carbon Black User's Guide, Safety, Health, & Environmental Information*, International Carbon Black Association, 2004, www.carbon-black.org/files/carbonblackusersguide.pdf.
- [5] www.iso.org/iso/fr/catalogue_detail.htm?csnumber=61211
- [6] <http://carbonblacksales.com/worldwide-carbon-black-market-12-million-metric-tons-2015>
- [7] <https://www.linkedin.com/pulse/20140701060442-165796846-global-specialty-carbon-black-market-forecast-and-opportunities-2018>
- [8] www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=Fr&n=2cf34283-1
- [9] Wang M.J., Gray C.A., Reznick S.A., Mahmud K., Kutsovsky Y., Carbon black, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Toxicology*, vol. 4, John Wiley & Sons, 2003, p. 761-803.
- [10] McCunney R., Muranko H., Valberg P., Carbon black, in *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*, John Wiley & Sons, 2001.
- [11] <http://toutsurlepneu.michelin.com/le-pneu-cet-inconnu-les-matériaux>
- [12] Mdarhri A., *Propriétés électromagnétiques de matériaux hétérogènes : approche expérimentale et modélisation*, Thèse de l'Université Bordeaux 1 et de l'Université Ibn Tofail, 2007, http://grenet.drimm.u-bordeaux1.fr/pdf/2007/MDARHRI_AHMED_2007.pdf.

Cette fiche a été réalisée par **Régis Poisson** (regis.poisson@aetv-balard.com), retraité, qui a consacré sa carrière à la R & D et à l'innovation dans l'industrie chimique. Membre de l'EIRMA (à titre individuel), il dirige la société de conseil en innovation AETV-Balard. Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.