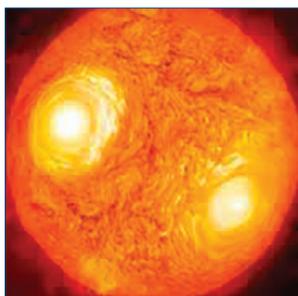




RICCARDO POLINI
DIPARTIMENTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE CHIMICHE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA "TOR VERGATA"
polini@uniroma2.it

IL TUNGSTENO (dalle stelle al WC, e non è uno scherzo!) Parte 1

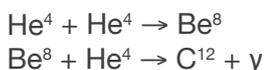


Era proprio idrogeno, dunque: lo stesso che brucia nel sole e nelle stelle, e dalla cui condensazione si formano in eterno silenzio gli universi.
Primo Levi (1973)

...sono in corso esperimenti per produrre trafilati di carburo di tungsteno mediante un processo di sinterizzazione aggiungendo piccole quantità di metalli (ferro, nickel, cobalto)...
K. Schroeter (1922)

La nascita del tungsteno nelle stelle

Durante la loro vita le stelle "bruciano" (mediante fusione) dapprima idrogeno. A mano a mano che l'idrogeno si consuma, si va formando un nucleo di elio, e la stella si trasforma in una gigante rossa, ovvero una stella gigante di massa piccola o intermedia (circa 0,3-8 volte la massa del Sole) al cui interno avviene la sintesi di elementi più pesanti per fusione di nuclei di elio:



Il C¹² può catturare un'altra particella α per dare O¹⁶, continuando così la sintesi degli elementi. La "combustione" dell'elio porta alla formazione di C¹², O¹⁶, Ne²⁰, e minime quantità di Mg²⁴ [1].

Ora, in base alla massa della stella, abbiamo due possibili scenari "evolutivi" per le giganti rosse.

Le stelle più leggere evolvono emettendo *vento stellare* dalla propria atmosfera, formando una nebulosa planetaria; He, C e O vengono così sparsi e ridistribuiti nello spazio interstellare per essere incorporati in altre stelle.

Nel caso delle stelle più pesanti, le reazioni di fusione possono continuare fino alla formazione di ferro (Fe). Il ferro è *speciale* in quanto il suo nucleo ha la massima energia di legame per nucleone (8,8 MeV/nucleone) (Fig. 1).

Di conseguenza, la formazione per fusione di nuclei più pesanti risulta energeticamente sfavorita. La vita di queste stelle termina in modo spettacolare, con l'esplosione di una supernova.

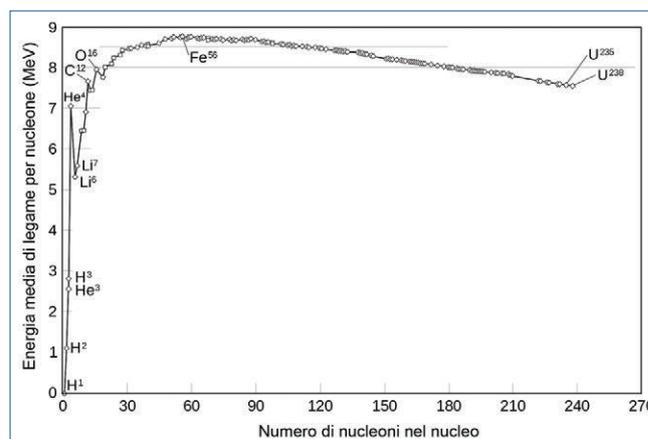
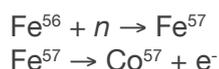


Fig. 1 - Energia di legame per nucleone (neutroni e protoni) per i vari elementi

Se i processi di fusione si fermano al ferro, come si sono formati gli elementi più pesanti? La risposta è oggi nota: per aggiunta di neutroni ai nuclei pre-esistenti.

I neutroni possono essere aggiunti *uno alla volta* (*S-process*, dove S sta per *slow*, lento), o *più di uno alla volta* (*R-process*, dove R sta per *rapid*, veloce), prima del decadimento beta con cui un neutrone si trasforma in protone ed elettrone (e un antineutrino, come dimostrò Enrico Fermi).

L'aggiunta di un neutrone (*S-process*) produce un isotopo più pesante di un particolare elemento. Però, se viene emesso un elettrone (mediante decadimento beta), il nucleo compie un passo in avanti nel sistema periodico:



Se si ha invece l'aggiunta rapida di più neutroni al nucleo già esistente, si ha la formazione di un isotopo molto pesante e, a mano a mano che il decadimento beta procede, il nucleo diventa quello di un atomo con numero atomico via via crescente: è questo il processo più importante per la sintesi dei nuclei degli elementi con $Z > 26$. Per aggiungere neutroni ai nuclei occorre che si realizzino delle condizioni piuttosto estreme, quali quelle dell'esplosione delle supernove, dove - oltre a temperature di 100 miliardi di gradi Celsius - abbiamo flussi di neutroni molto elevati.

A seguito dell'esplosione delle supernove, si sono formati, e sparsi per l'Universo, tutti gli elementi più pesanti del ferro (Fig. 2).

Circa 4,6 miliardi di anni fa, il nostro sistema solare iniziò a formarsi da una nube interstellare che, oltre a H e He, conteneva "cenere" proveniente da una o più esplosioni di supernova e, quindi, anche il tungsteno ($Z = 74$).

La scoperta del tungsteno

Sappiamo che il tungsteno ha simbolo chimico W e che ha anche nome "wolframio".

Il nome wolframio deriva dal minerale *wolframite*. Nel XVI secolo i minatori delle miniere di stagno della Sassonia (Germania) descrissero un minerale che accompagnava spesso la cassiterite (SnO_2). La presenza di questo minerale non era vista di buon'occhio in quanto diminuiva la resa di estrazione dello stagno metallico. Sullo stagno fuso si formava infatti una schiuma, che inglobava il metallo rendendone difficile il recupero. I minatori diedero a quel fastidioso minerale il soprannome "wolfram", dalle parole tedesche *wolf* (lupo) e *rahm* (bava): la schiuma che si formava e tratteneva lo stagno fuso era come la bava di un lupo quando divora le pecore!

Il nome tungsteno deriva invece dal tungstato di calcio (CaWO_4), minerale che chiamiamo *scheelite*, per i motivi che andiamo ad illustrare. Nel 1750, questo minerale, dalla densità insolitamente elevata, fu scoperto in una miniera di ferro in Svezia. Proprio a causa della sua densità (pari a circa 6 g/cm^3), il minerale fu chiamato *tungsten* dall'unione di due parole svedesi: *tung* (pesante) e *sten* (pietra). Nel 1781, il chimico svedese Carl Wilhelm Scheele (Fig. 3) riportò i risultati delle sue prove effettuate su questo minerale. Nel saggio intitolato "Sui Costituenti del *Lapis Ponderosus* o *Tungsten*", egli mostrò che il minerale conteneva calce (CaO) e un acido all'epoca sconosciuto, a cui diede il nome di *acido tungstico*.

Un paio d'anni dopo, nel 1783, Juan José de D'Elhuyar e suo fratello Fausto analizzarono un campione di wolfram (cioè di wolframite) proveniente da una miniera di Zinnwald, in Sassonia.

I due fratelli spagnoli trovarono che la composizione era $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{WO}_4$, cioè si trattava di un sale di ferro e manganese dello stesso acido che C.W. Scheele aveva ottenuto dal *tung sten*.

I due fratelli seguirono il consiglio del Prof. Bergman dell'Università di Uppsala di isolare il metallo contenuto nell'acido tungstico mediante riduzione con carbone. Isolarono così per primi il tungsteno metallico. Per questa ragione, i fratelli D'Elhuyar sono ricordati come gli scopritori di questo elemento.



Fig. 2 - La Nebulosa del Granchio, resto di supernova visibile nella costellazione del Toro (fonte: NASA)

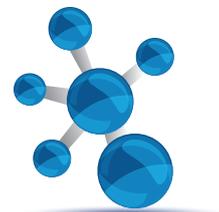


Fig. 3 - Carl W. Scheele

Alla fine del XVIII secolo la nomenclatura chimica era ancora incerta.

Nel 1787 Lavoisier aveva scelto il nome francese *tungsténe*, seguendo solo in parte la proposta dello stesso Scheele che, nel 1784, aveva dato all'elemento il nome *tungsten regulus*. Lavoisier però non accettava il termine *regulus* per i metalli; da qui la sua scelta. Alcuni chiamavano il metallo wolframio perché era stato isolato dalla wolframite. Altri proposero, come riconoscimento a C.W. Scheele, il nome latino *scheelium* per l'elemento e *scheelite* per il minerale "*tungsten*" studiato dal chimico svedese.

Alcuni dizionari tedeschi riportavano il nome wolframio, altri consideravano sinonimi i termini tungsteno, wolframio e scheelium!

Quando, verso il 1814, Berzelius introdusse i simboli degli elementi chimici usando una o due lettere al posto del simbolismo degli alchimisti, nonostante la sua predilezione per i nomi latini (*Natrium* per sodio, *Kalium* per potassio, ecc.), egli decise che *scheelium* mal si addiceva ad un'origine svedese e che il nome immortale del suo connazionale C.W. Scheele non aveva bisogno di questo ulteriore aiuto. Propose dunque il simbolo W, e optò per il nome *Wolframium*, che fu così adottato dalle comunità dei chimici tedeschi e svedesi. Il nome tungsteno veniva invece usato dai francesi, con il simbolo "Tu", e dagli inglesi. Pertanto, possiamo dire che tungsteno è il nome scelto da Scheele (*tungsten regulus*), preso "con modifiche" da Lavoisier (*tungsténe*) e poi tradotto in inglese (*tungstein*); wolframio è il nome "tedesco", tant'è che l'azienda austriaca che tutt'oggi lavora il minerale di tungsteno, ottenendo il metallo e altri derivati, ha nome Wolfram Bergbau & Hütten AG [3]. Oggi siamo tutti d'accordo sul simbolo W, originariamente usato da Berzelius, e nel 1961 la IUPAC ha dichiarato ammissibili entrambi i nomi.

L'ingresso del tungsteno nella produzione industriale

Le vicende storiche che qui andiamo narrando si svolgono, non a caso, in piena rivoluzione industriale. In quegli anni si assistette, in Europa e negli Stati Uniti, alla transizione verso nuovi processi manifatturieri. Dai metodi di produzione manuale si passò alle macchine sfruttando la potenza del vapore, a nuove produzioni chimiche e alla produzione dell'acciaio; si assistette, in sostanza, alla nascita del moderno sistema capitalista-industrializzato. Gli eventi riportati di seguito sono dunque la conseguenza, potremmo dire "naturale", di questo processo storico.

Nel 1847 l'ingegnere Robert Oxland brevettò una procedura schematizzabile in tre fasi: i) preparazione del tungstato di sodio, ii) formazione dell'acido tungstico, e iii) riduzione a metallo con olio, catrame o carbone. Tale brevetto rappresentò un passo importante nella chimica del tungsteno in quanto aprì di fatto la strada alla produzione su vasta scala di questo metallo.

Nel 1858 furono brevettati gli acciai autotemperanti contenenti tungsteno tra gli elementi di lega [4].

I cosiddetti *acciai rapidi* furono presentati per la prima volta all'esposizione universale di Parigi del 1900. Sono acciai nella cui formulazione si impiega tungsteno fino al 20% per conferire un'alta durezza e resistenza fino a temperature di 500 °C. Questi acciai sono tuttora impiegati per la fabbricazione di utensili. Le prime lampadine a filamento di tungsteno furono brevettate nel 1904 e sostituirono rapidamente le meno efficienti lampade con filamento di carbonio. Nel 1909 William D. Coolidge brevettò un procedimento che permetteva di rendere duttile il tungsteno a temperatura ambiente. Ciò consentiva di trafilare il tungsteno con maggiore facilità per produrre filamenti. A quel tempo, il diamante era l'unico materiale sufficientemente duro, resistente e a basso attrito, per la trafilatura del tungsteno.

La nascita del carburo di tungsteno

Negli stessi anni che vedevano le prime importanti applicazioni del tungsteno, il francese Henri Moissan (1852-1907) isolava il fluoro e inventava il forno elettrico ad arco. Per questi risultati vinse nel 1906 il Premio Nobel per la Chimica (sottraendolo a Mendeleev).

leev!) [5]. Ma è importante ricordare qui Moissan per alcuni suoi studi “minori”, per i quali avrebbe forse meritato un altro Premio Nobel. Purtroppo morì pochi mesi dopo la consegna del Nobel, il 20 febbraio del 1907, per le complicazioni di un’appendicite.

Il forno ad arco da egli sviluppato era potenzialmente in grado di arrivare a temperature molto elevate, fino ad oltre 3000 °C! Nel 1896 Moissan mise a reagire nel suo forno elettrico (50 V; 900 A) 800 g di acido tungstico (H_2WO_4) e 80 g di carbone di legna ottenendo un metallo fuso che all’analisi dava 99,87 % di W. In presenza di un eccesso di carbonio, o per fusione prolungata a contatto con il crogiuolo di grafite, si formava un composto sino ad allora sconosciuto, di formula W_2C (anzi, da buon francese lo chiamò CTu_2 ...), le cui analisi davano un contenuto di carbonio tra 3,05 e 3,22%. Moissan focalizzò la sua attenzione su questo nuovo composto, di cui studiò le proprietà. Durissimo (era in grado di rigare il corindone), di colore grigio, con densità elevata. Nel 1898, P. Williams del Laboratorio di Alte Temperature diretto da H. Moissan, sintetizzò un nuovo carburo di tungsteno facendo reagire ad altissima temperatura e per un’ora una miscela contenente 120 g di acido tungstico, 20 g di coke di petrolio e 150 g di ferro. I prodotti ottenuti furono trattati chimicamente e si isolò un nuovo carburo di tungsteno, che all’analisi diede un tenore di carbonio compreso tra 5,87 e 6,20%, e la cui formula era dunque WC ($C_{teorico} = 6,13\%$). I risultati furono ufficialmente presentati da Moissan all’Accademia delle Scienze [6]. Il forno elettrico permise a H. Moissan di scoprire e studiare circa 50 composti tra carburi, boruri e siliciuri.

L’ottimismo dei primi anni del Novecento, derivante dagli incredibili progressi della scienza e della tecnica, andò ben presto a cozzare contro la catastrofe della I Guerra Mondiale. Come scriverà lo storico Eric J. Hobsbawm, “prima del 1914 le sole quantità misurate in milioni, a parte quelle dell’astronomia, erano le popolazioni dei vari paesi e i dati sulla produzione, del commercio e della finanza; dal 1914 ci siamo abituati a misurare

con questo ordine di grandezza il numero delle vittime” [7]. Terminata la strage, il Trattato di Versailles impose una pace punitiva alla Germania, che aveva come unico scopo quello di indebolire permanentemente lo stato tedesco.

La Germania perse le colonie, tra cui l’Africa Tedesca del Sud Ovest (l’attuale Namibia), e fu soggetta a restrizioni sulle importazioni; pertanto, ebbe problemi di approvvigionamento di diamanti, soprattutto diamanti per uso industriale. Tra gli usi industriali, abbiamo già detto delle trafilature per il tungsteno.

Grazie alla scoperta di Moissan, i tedeschi producevano, al posto di quelle in diamante, trafilature in carburo di tungsteno sinterizzato [8] che però risultavano assai fragili, e quindi richiedevano una sostituzione frequente.

Il carburo di tungsteno cementato (WC-Co)

Dopo la guerra, il Dott. Schroeter della Osram di Berlino studiò la sinterizzazione del carburo di tungsteno in miscela con vari metalli di transizione. Schroeter trovò (e brevettò, nel 1923) che mescolando polvere di monocarburo di tungsteno (WC) con cobalto metallico si otteneva, dopo sinterizzazione, un materiale dalle proprietà eccezionali: assenza di porosità residua, resistenza all’usura, elevata durezza e tenacità (ovvero capacità di assorbire energia, ad esempio a seguito di un urto, senza andare incontro a rottura) [9]. Il materiale che ottenne (indicato anche con WC-Co) rappresentava il primo carburo cementato e fu chiamato *hartmetall*, ovvero “metallo duro” in virtù delle sue proprietà e del suo aspetto metallico. Era a tutti gli effetti un composito metallo-ceramica in cui la durezza e la resistenza del carburo si abbinavano alla plasticità e tenacità del metallo.

In Fig. 4 è riportata la micrografia al microscopio elettronico a scansione della microstruttura di un carburo di tungsteno cementato contenente 6% in peso di cobalto (fase scura in Fig. 4), e con granulometria media del WC (fase chiara) pari a 1 μm .

Possiamo considerare tale materiale composito come costituito da una matrice di cobalto [10] in

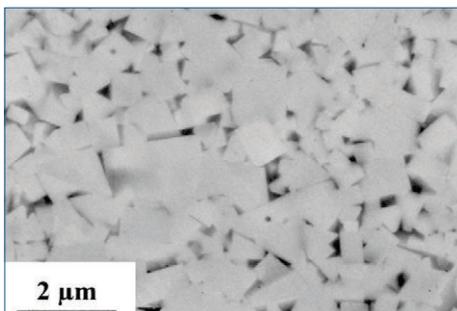


Fig. 4 - Microstruttura di WC-6%Co con grano fine (1 μm); il carburo di tungsteno è la fase più chiara

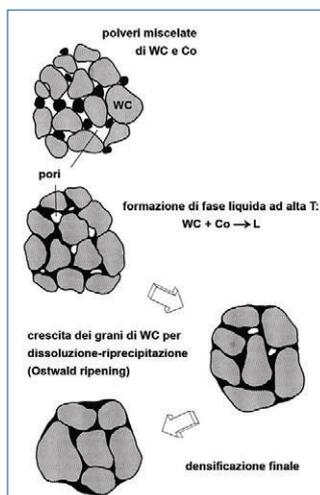
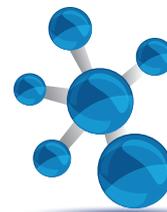


Fig. 5 - Schema del processo di sinterizzazione del WC-Co con formazione di fase liquida (L)

cui sono dispersi i grani di carburo di tungsteno. Il processo di sinterizzazione messo a punto da Schroeter avviene mediante formazione di una fase liquida contenente W, Co e C, per reazione eutettica tra WC e Co solidi.

La Fig. 5 illustra schematicamente le fasi che avvengono durante il trattamento termico di sinterizzazione, tipicamente condotto a 1450 °C, in atmosfera controllata. Tale processo

rappresenta, nella sua essenza, il metodo ancora oggi impiegato per la produzione del “metallo duro” e ha segnato l’inizio di una nuova industria che successivamente si è sviluppata in tutto il mondo. Benché l’obiettivo di Schroeter e dei suoi collaboratori alla Osram fosse quello di trovare un sostituto del diamante per realizzare le trafilate necessarie alla produzione dei filamenti di tungsteno, fu però ben presto compreso che, oltre ad aver raggiunto questo obiettivo, i ricercatori della Osram avevano inventato - andando oltre gli scopi iniziali - un materiale che avrebbe da lì a poco rivoluzionato, in virtù

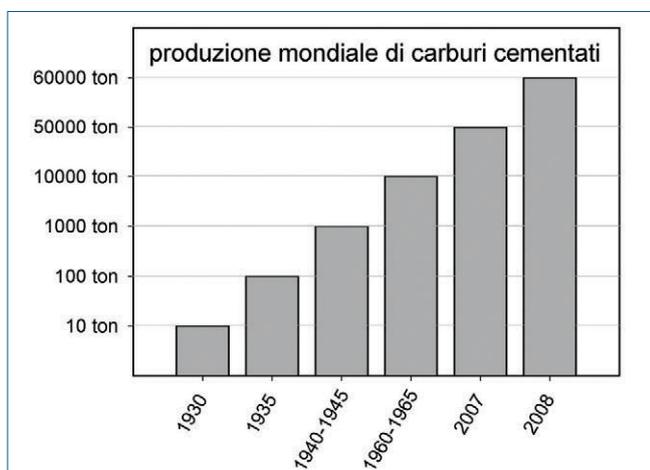


Fig. 6 - Evoluzione temporale della produzione mondiale di carburi cementati

delle sue proprietà uniche, ampi settori delle industrie manifatturiera, estrattiva e delle costruzioni. La Fig. 6 illustra meglio di qualsiasi parola la rapida e costante crescita della produzione mondiale del “metallo duro”.

Il carburo di tungsteno cementato (WC-Co) è un limpido esempio di come un’attività di ricerca e sviluppo, finalizzata a trovare una soluzione ad un problema specifico, possa inaspettatamente portare a risultati ben più rilevanti e importanti e che esulano dal proposito originale.

In un successivo articolo analizzeremo più in dettaglio gli aspetti geopolitici e l’importanza strategica di questo elemento e scopriremo come il tungsteno sia tra gli elementi più riciclati. Infine, vedremo come il suo composto più importante per rilevanza economica e volumi di utilizzo (il WC) possa essere prodotto direttamente dal minerale, con un processo che promette risparmi energetici e ambientali rispetto all’attuale via idrometallurgica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Margaret Burbidge, G.R. Burbidge *et al.*, *Reviews of Modern Physics*, 1957, **29**, 547.
- [2] W.B. Jensen, *J. Chem. Educ.*, 2008, **85**, 488.
- [3] <http://www.wolfram.at/en/>
- [4] Sono autotemperanti quegli acciai che assumono una struttura di tempra, ossia martensitica, per semplice raffreddamento all’aria; un esempio di composizione chimica di tali acciai è (oltre a Fe): C = 0,3÷0,5%, Si = 1÷2%, Ni = 3÷4%, Cr = 0,5÷1%, W = 0,5÷1%.
- [5] <https://cen.acs.org/articles/84/i47/1906-Chemistry-Nobelists-Henri-Moissan.html> (ultimo accesso gennaio 2020).
- [6] H. Pastor, *La Revue de Métallurgie*, Dec. 1997, 1537.
- [7] E.J. Hobsbawm, *L’Età degli imperi. 1875-1914*, Editori Laterza (Roma-Bari), 2005.
- [8] La sinterizzazione è il processo termico di densificazione e formatura di un materiale polverulento, a temperature inferiori a quella di fusione.
- [9] Possiamo considerare la tenacità come l’opposto della fragilità.
- [10] Più correttamente, la fase metallica è costituita da una soluzione solida di C e W in Co.