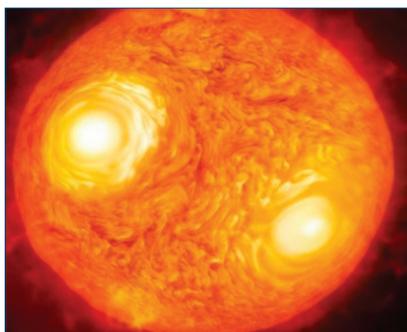




RICCARDO POLINI

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 2



Nella Parte 1 abbiamo parlato della formazione del tungsteno nell'Universo e del perché abbia due nomi, per poi approfondire le proprietà tecnologiche del suo composto più utilizzato, il carburo di formula WC. In questa seconda parte viene sottolineata l'importanza, per i Paesi manifatturieri, del carburo di tungsteno, che rappresenta circa il 60% dell'impiego globale dell'elemento. Infine, viene presentato, in linea con gli obiettivi dell'Agenda 2030 dell'ONU, un metodo alternativo, energeticamente più efficiente e a minore impatto ambientale, per la produzione del WC dal minerale.

L'importanza strategica del tungsteno

La richiesta mondiale di tungsteno si aggira intorno alle 100 mila t/anno. Il tungsteno è un elemento piuttosto scarso: la sua abbondanza nella crosta terrestre è pari a 0,00011%, inferiore quindi a elementi notoriamente rari quali Ga, Er, Yb.

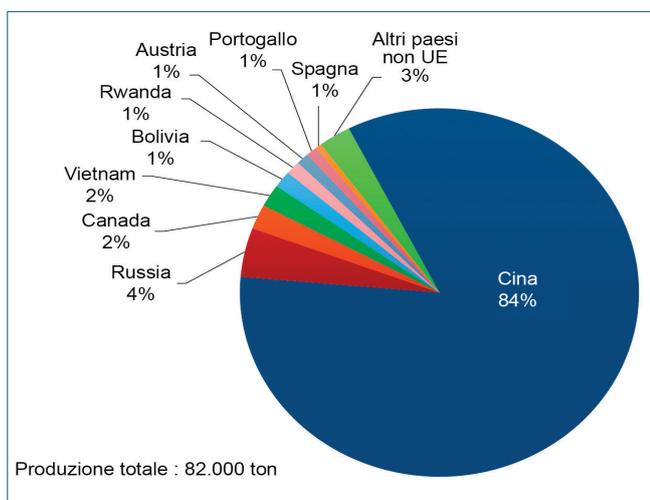


Fig. 1 - Quote di estrazione di minerale di tungsteno nei vari Paesi

Circa due terzi dei depositi noti di tungsteno sono sotto forma di scheelite (CaWO_4). Seconda, per importanza, è la wolframite. Le più grandi riserve di minerali sono in Cina (Tab. 1), Paese che da solo realizza più dell'80% dell'estrazione di minerale a livello globale (Fig. 1). Il fabbisogno di tungsteno in Cina continua a crescere più velocemente che nel resto del

Paese	Riserve di tungsteno (t)
Cina	1.900.000
Canada	290.000
Russia	250.000
USA	140.000
Vietnam	100.000
Bolivia	53.000
UK	51.000
Spagna	32.000
Austria	10.000
Portogallo	4.200
altri Paesi	670.000
Totale	3.500.200

Tab. 1 - Riserve accertate di minerale di tungsteno nei vari Paesi

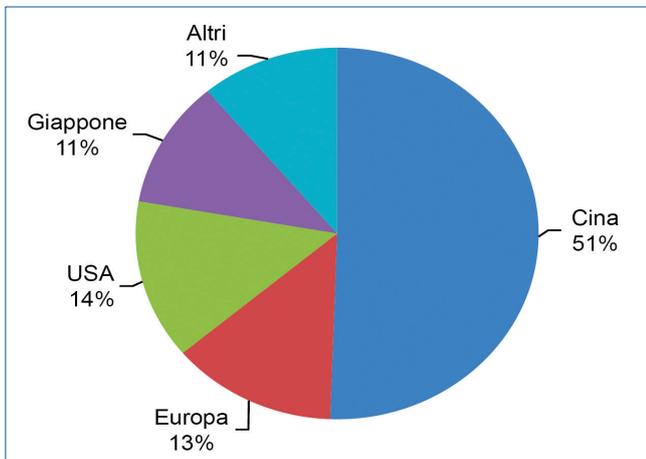
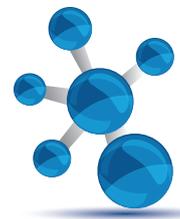


Fig. 2 - Distribuzione del consumo di tungsteno tra i vari Paesi (2011)

mondo e supera ormai il 50% del consumo mondiale (il fabbisogno dell'Europa ammonta al 13%, Fig. 2). A livello globale, circa il 60% del tungsteno viene impiegato per la produzione di carburi cementati (il "metallo duro") mediante sinterizzazione [1], dunque con un processo - come abbiamo visto nella Parte 1 - sostanzialmente analogo a quello brevettato nel 1923 dal Dott. Schroeter della Osram. In Europa i carburi cementati rappresentano i 2/3 dell'uso complessivo di questo metallo.

Se ricordiamo quanto abbiamo detto in precedenza, non dobbiamo stupirci se la maggior quota di utilizzo di questo elemento sia sotto forma del suo composto binario con il carbonio (WC), che è il costituente principale dei carburi cementati.

Le notevoli proprietà tecnologiche e di impiego di questi materiali, derivanti dalla combinazione di durezza e resistenza del carburo con la tenacità e la plasticità del legante metallico, ne hanno decretato l'enorme successo.

Tra le molteplici applicazioni di componenti e utensili prodotti con questi materiali, ricordiamo:

- taglio dei metalli;
- lavorazione di legno, plastiche, compositi e ceramici;
- formatura senza truciolo;
- realizzazione di componenti strutturali;
- realizzazione di componenti antiusura.

Se ci guardiamo intorno, difficilmente troveremmo qualche manufatto per la cui realizzazione non si sia fatto ricorso a un qualche carburo cementato

[2]. Tra i processi produttivi più comuni annoveriamo lo stampaggio e la lavorazione per asportazione di truciolo. Componenti per automobili, come pure molti oggetti di uso comune, sono prodotti per stampaggio e/o lavorati (mediante fresatura o foratura) utilizzando stampi e utensili da taglio in metallo duro.

Fili di rame che portano la tensione ai vostri elettrodomestici, come pure i fili di acciaio degli pneumatici della vostra auto o quelli usati nelle costruzioni, sono spesso ottenuti con trafilatura e bussole in metallo duro. I fori della scheda madre presente nel vostro *laptop*, come pure quelli del circuito del vostro *smartphone*, sono stati ottenuti con punte per foratura realizzate in metallo duro, in grado di lavorare ad alte velocità di rotazione e di resistere all'azione abrasiva della resina della scheda.

Persino le compresse dei farmaci sono prodotte con compattatori in metallo duro, la cui vita in esercizio supera di 50 volte quella degli analoghi pezzi realizzati in acciaio, garantendo così meno fermi di produzione e maggiore produttività.

Il metallo duro è sempre più impiegato dall'industria estrattiva di petrolio e gas.

Innumerevoli sono dunque gli usi del metallo duro nell'industria manifatturiera, delle costruzioni ed estrattiva [3].

La concentrazione delle maggiori riserve di minerale di tungsteno in Cina, Paese che ormai rappresenta la prima manifattura al mondo, e che dunque è diventato anche il primo utilizzatore di questo elemento, induce sia la fluttuazione dei prezzi della materia prima, con una netta tendenza all'aumen-

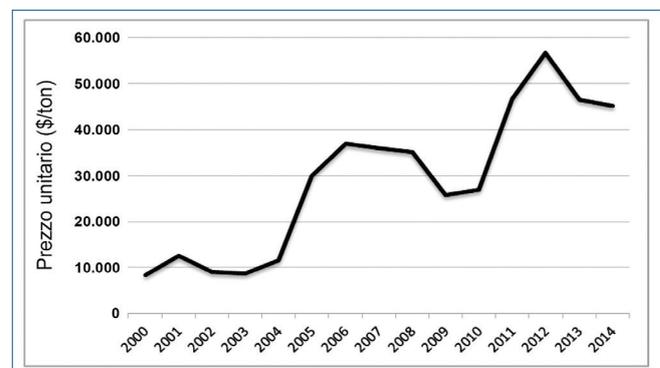


Fig. 3 - Prezzi del tungsteno (\$/tonnellata) dal 2000 al 2014 (fonte: USGS)

to (Fig. 3), sia un rischio di approvvigionamento da parte delle altre economie.

Nel 2017 la Commissione Europea ha individuato 27 materie prime a rischio di approvvigionamento e definite di importanza strategica per l'industria manifatturiera dell'UE [4]. Tra queste risulta anche il tungsteno [5] che, pur non essendo la materia prima con il maggior rischio di approvvigionamento, è stata classificata dalla Commissione tra quelle con la maggiore rilevanza economica. Quando una materia prima è a rischio di approvvigionamento, occorre valutare la sua sostituibilità con altri materiali e incoraggiarne il riciclo. Per quanto riguarda la sostituibilità, la Commissione Europea attribuisce al tungsteno un "indice di sostituibilità" compreso tra 0,94 e 0,97. L'indice di sostituibilità è compreso tra 0 e 1, dove 1 indica che non esistono alternative [6]. Nel caso del tungsteno, pertanto, la Commissione Europea afferma che non è sostituibile nella maggioranza dei suoi usi, in quanto esso offre il miglior compromesso tra prestazioni eccezionali e prezzo. È infatti difficile sostituire il tungsteno metallico come elemento di lega negli acciai rapidi o nelle superleghe, o nella produzione del cosiddetto "metallo pesante", una lega di W-Ni-Fe o W-Ni-Cu dotata di elevata densità (17-19 g/cm³) e resistenza, e al contempo duttile. Alcuni sostituti del tungsteno sono stati individuati per i carburi cementati (WC-Co). Ad esempio il carburo di molibdeno (Mo₂C), il carburo di titanio (TiC), il nitruo di boro cubico (c-

BN). Ciononostante, questi materiali risultano più costosi e indurrebbero un deterioramento delle prestazioni dei manufatti realizzati con questi composti in luogo del WC.

La criticità della situazione è aumentata dalle previsioni di utilizzo del tungsteno a livello globale. L'impiego dei carburi cementati è stimato in aumento, con un tasso di crescita del 3,6% all'anno; l'impiego negli acciai speciali è previsto crescere del 3,0% annuo; anche l'uso nell'industria chimica è in crescita, al tasso del 3,5% all'anno. In discesa risulta invece l'uso nelle lampadine a incandescenza (-3,2% annuo) in quanto queste sono progressivamente sostituite dalle lampade LED e a basso consumo.

Stante la difficoltà di sostituzione del tungsteno e dei suoi composti (WC *in primis*), un modo per fronteggiare le criticità derivanti dai rischi di approvvigionamento e dalle fluttuazioni del prezzo consiste nel riciclo della materia prima.

I rottami contenenti tungsteno, come pure gli scarti della sua lavorazione, hanno un contenuto di questo elemento maggiore del minerale estratto in miniera. L'estrazione del minerale viene considerata economicamente interessante se il tenore di tungsteno, espresso come WO₃, è nell'intervallo 0,1÷2%. Il minerale, infatti, è disperso in altre rocce e, prima di procedere al trattamento di estrazione o alla messa in commercio, occorre aumentare il contenuto di WO₃ fino al 65÷75% mediante processi fisici (separazione per gravità, flottazione). I rottami dunque

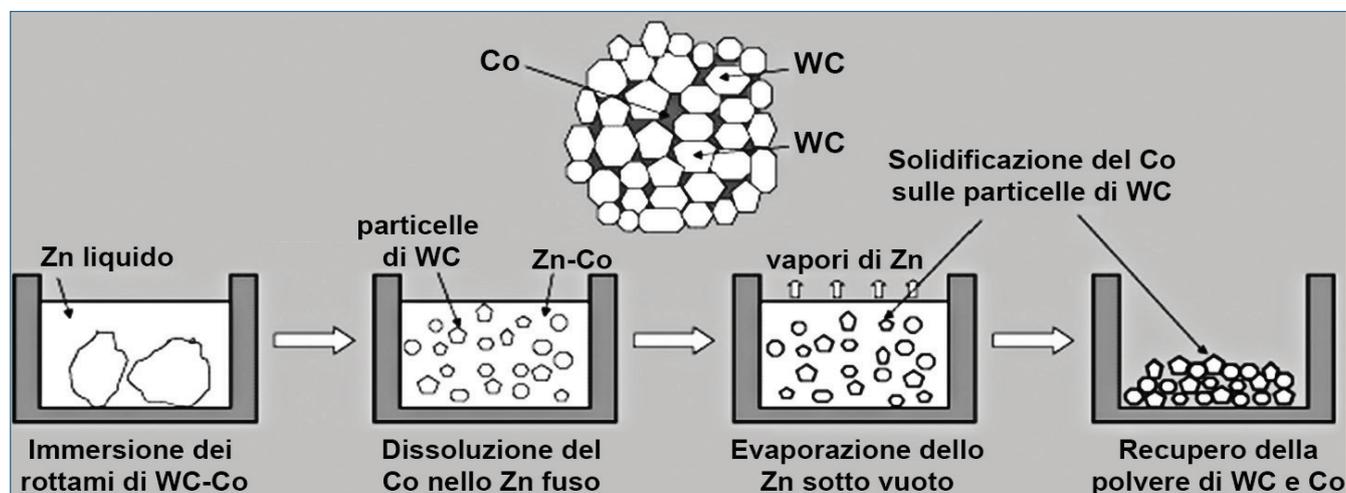


Fig. 4 - Il processo a zinco per il recupero del rottame di metallo duro (WC-Co)

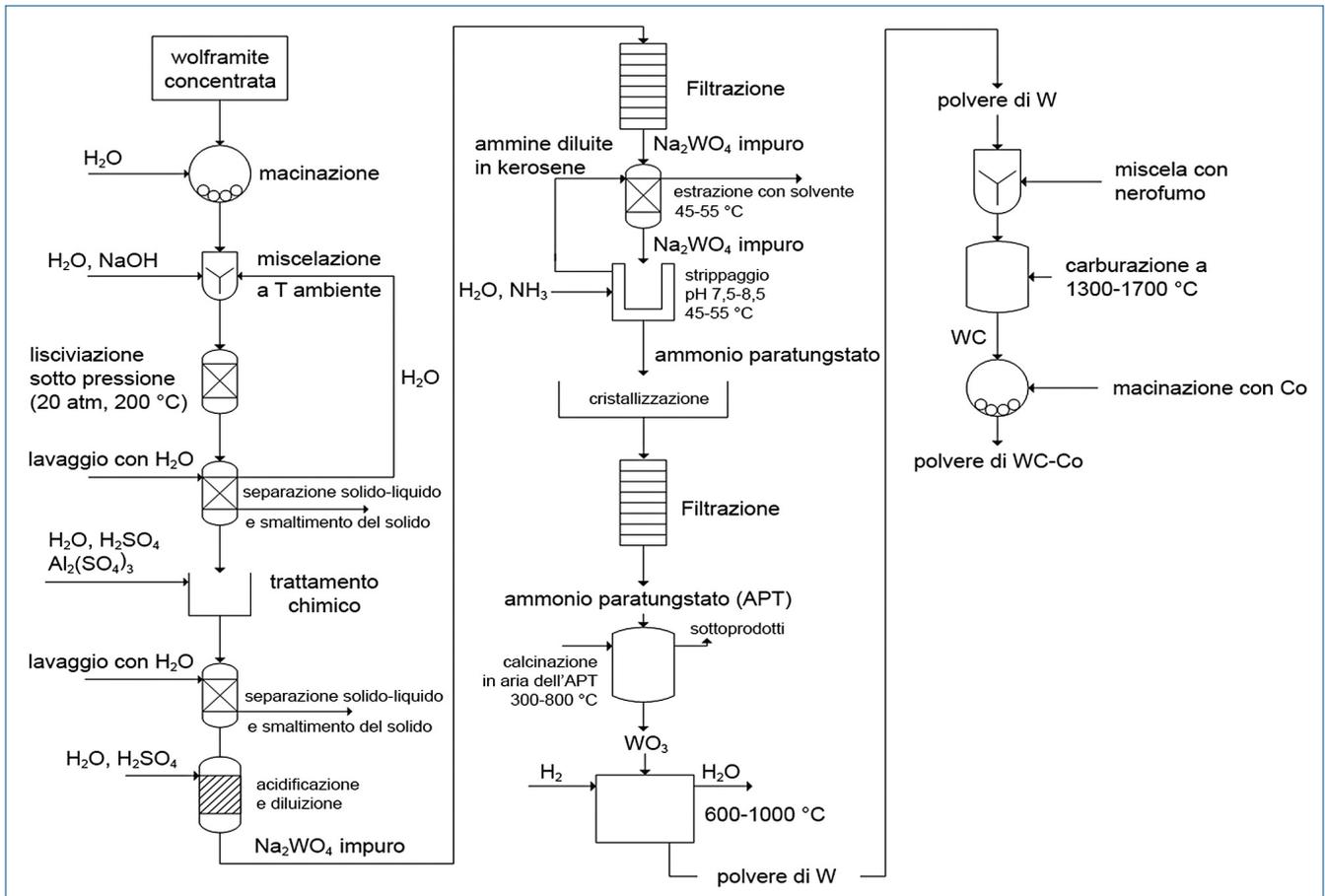
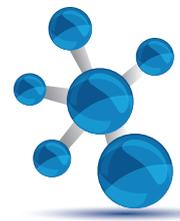


Fig. 5 - Estrazione idrometallurgica del tungsteno dal minerale e produzione di polveri di WC-Co

rappresentano una fonte di materia prima più interessante del minerale appena estratto in miniera. Il loro trattamento dipende dalla tipologia specifica, ad esempio se si tratti di rottami a base di carburi cementati (WC-Co) o acciai rapidi. Nel caso di utensili e componenti deteriorati o danneggiati di WC-Co, si utilizza il processo allo zinco (Fig. 4). I pezzi di metallo duro vengono immersi in zinco fuso a 650÷800 °C, sotto un'atmosfera di gas inerte. Lo zinco liquido scioglie il cobalto, liberando i grani di WC. Al termine della reazione, lo zinco viene distillato a 700÷950 °C e recuperato per un successivo impiego. Nel recipiente restano WC e Co, che vengono riutilizzati per la produzione del metallo duro. Un altro processo prevede l'ossidazione in aria ad alta temperatura del rottame di WC-Co, con formazione di WO_3 e $CoWO_4$. Questi ossidi sono successivamente miscelati con nerofumo e ridotti sotto

atmosfera inerte a temperature di 800÷1000 °C con formazione di una polvere contenente WC e Co [7]. Il tasso di riciclo del tungsteno e dei suoi derivati supera il 40% [4], ponendosi ai vertici tra gli elementi del sistema periodico.

L'estrazione dal minerale: via classica e proposta innovativa

Tungsteno metallico, W, e carburo di tungsteno, WC, sono ottenuti per via idrometallurgica (Fig. 5). Il minerale arricchito, avente dunque un tenore di $WO_3 > 60\%$, viene lisciviato a caldo o con soluzioni di acidi (HCl a 90 °C) e poi NaOH, o con alcali (NaOH, Na_2CO_3) ad alta temperatura e pressione (200 °C, 20 atm), per ottenere una soluzione di tungstato di sodio (Na_2WO_4) contenente impurezze presenti nel minerale. La soluzione di Na_2WO_4 viene quindi purificata con vari metodi, che prevedono l'uso di

resine a scambio ionico e l'estrazione con ammine di ioni isopolitungstato ($[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$). La successiva reazione con ammoniaca porta ad una soluzione di paratungstato di ammonio (APT) puro. Dall'APT si ottiene l'ossido per calcinazione a $300\div 800\text{ }^\circ\text{C}$. Polvere di tungsteno metallico si ottiene dall'ossido per riduzione in idrogeno a $600\div 1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Infine, il carburo (WC) si prepara dalla polvere di tungsteno per reazione con carbonio (nerofumo) a $1400\div 1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Pertanto, il processo di estrazione del tungsteno dal minerale arricchito implica la sintesi di APT puro mediante una serie di trattamenti (lisciviazioni sotto alta pressione e/o a caldo, filtrazioni, estrazioni con solvente, precipitazioni) che generano abbondanti effluenti. Oltre alla loro complessità, i procedimenti chimici utilizzati per ottenere APT puro rappresentano un rischio per l'ambiente e occorre aggiungere al costo complessivo gli oneri derivanti dal trattamento degli effluenti. Infine, la conversione di APT in W o WC implica diversi passaggi energivori ad elevate temperature. Si stima che per la produzione di una tonnellata di WC occorrono 15,5 MWh di energia, dei quali circa 13 MWh sono richiesti dai trattamenti termici per convertire l'APT in WC. Con l'obiettivo sia di semplificare sia di ridurre l'impatto energetico e ambientale della produzione di polveri di carburo di tungsteno dal minerale arricchito, all'Università di Roma "Tor Vergata" stiamo studiando, in collaborazione con la Fabbrica Italiana Leghe Metalliche Sinterizzate (F.I.L.M.S.) SpA del gruppo OMCD [8], un metodo alternativo: la riduzione diretta con nerofumo del minerale arricchito. Questo consiste nel trattare direttamente il minerale arricchito con nerofumo, ottenendo carburo di tungsteno in un unico processo a temperature non superiori ai $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Nel caso della reazione tra scheelite e nerofumo, la reazione di riduzione carbotermica è:

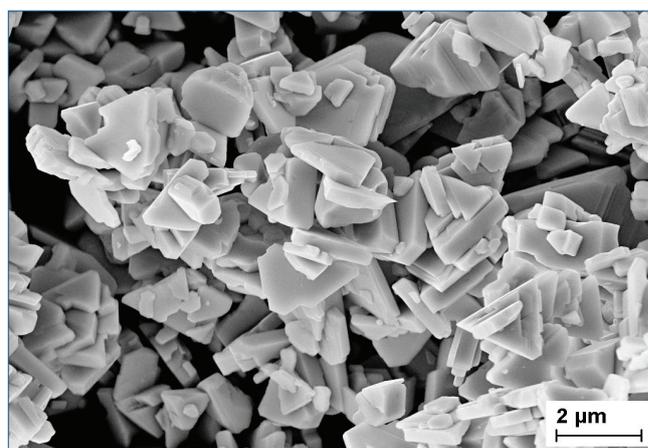


Fig. 6 - Micrografia SEM di polvere di WC ottenuta per riduzione diretta del minerale di scheelite



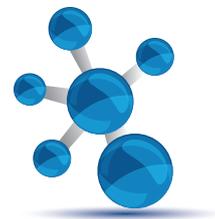
Dopo riduzione carbotermica, le impurezze che residuano vengono rimosse con un paio di lisciviazioni con HCl e con HF. Il primo trattamento con HCl rimuove l'ossido di calcio formato nella reazione, nonché eventuali altri ossidi e composti solubili in ambiente acido. Il secondo trattamento con HF si rende necessario per rimuovere i silicati e la silice (SiO_2) presenti nel minerale. La Tab. 2 mostra un'analisi chimica tipica dei minerali arricchiti oggetto di studio.

In Fig. 6 è mostrata la micrografia al microscopio elettronico a scansione della polvere di carburo da noi ottenuta con il processo di riduzione diretta del minerale e successive lisciviazioni.

Studi svolti in collaborazione con il Prof. Paolo De Filippis del Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente di "Sapienza Università di Roma" hanno indicato la convenienza energetica ed ambientale della riduzione carbotermica rispetto al tradizionale metodo idrometallurgico. In particolare, si stima che per la produzione di 1 t di WC (che, ricordiamo, rappresenta da solo circa il 60% dell'utilizzo globale del tungsteno) siano necessari circa 8 MWh di ener-

F	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO
0,88	0,079	0,11	0,43	2,62	0,11	0,51	0,076	16,4	0,29	0,10	2,05
Fe ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	NiO	CuO	SrO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	SnO ₂	WO ₃	PbO	Bi ₂ O ₃
4,25	0,097	0,11	0,064	0,072	0,017	0,65	0,050	0,14	69,9	0,68	0,32

Tab. 2 - Analisi mediante fluorescenza di raggi-X (WD-XRF) di scheelite arricchita



gia, ovvero quasi la metà rispetto al processo convenzionale (minerale \rightarrow APT \rightarrow WO_3 \rightarrow W \rightarrow WC). Se consideriamo che il monossido di carbonio che si sviluppa nella riduzione carbotermica deve essere ossidato ad anidride carbonica prima dell'immissione in atmosfera, recuperando quindi energia dalla sua combustione, calcoliamo una riduzione "tutto incluso" del 30% delle emissioni di CO_2 .

Vantaggi si hanno anche per quanto attiene la gestione dei prodotti chimici coinvolti e soggetti a smaltimento. Nel processo idrometallurgico, per ogni tonnellata di WC occorrono 1,6 t di reagenti chimici con formazione di 2,6 t di rifiuti solidi; nel caso della reazione carbotermica abbiamo stimato un utilizzo di 1,35 t di reagenti chimici (-16%), con formazione di 1,3 t di rifiuti solidi (-50%).

In conclusione, polveri micrometriche di WC possono ottenersi mediante riduzione carbotermica di minerale arricchito di scheelite reperibile sul mercato internazionale. Un solo trattamento ad alta temperatura e pochi stadi di lisciviazione permettono di ottenere polveri di elevata purezza. Tali polveri sono direttamente impiegabili nella produzione, mediante metallurgia delle polveri, di utensili e componenti ad elevata resistenza all'usura.

La metodologia sin qui messa a punto su scala di laboratorio può essere considerata come l'inverso del processo idrometallurgico classico; nel nostro caso si effettua prima la sintesi del carburo e poi si procede alla rimozione delle impurezze mediante lisciviazioni.

La produzione di polveri di carburo di tungsteno mediante riduzione carbotermica ha evidenti vantaggi, e non solo a causa della sua relativa semplicità; infatti, le stime dei consumi energetici, delle emissioni di gas serra, dell'utilizzo di reagenti chimici e di produzione di rifiuti speciali validano questo processo come via alternativa per la produzione, energeticamente più efficiente e a minore impatto ambientale, delle polveri di carburo di tungsteno da impiegarsi nei carburi cementati. In breve, una produzione più sostenibile di materiali strategicamente rilevanti per qualsiasi economia che veda l'industria protagonista della ricchezza nazionale. Un aspetto non proprio trascurabile per l'Italia, che rimane una delle più importanti manifatture d'Europa.

BIBLIOGRAFIA E NOTE

- [1] M.L. Grilli, T. Bellezze *et al.*, *Materials*, 2017, **10**, 285.
- [2] Le proprietà dei carburi di tungsteno cementati possono essere modulate variando la percentuale di cobalto e le dimensioni dei grani del carburo. La risposta in esercizio del materiale può essere ulteriormente modificata aggiungendo altri carburi (ad esempio TaC, TiC); nei casi in cui occorra privilegiare la resistenza alla corrosione rispetto alle proprietà meccaniche, invece del Co si utilizza Ni come legante.
- [3] Per una panoramica completa si rimanda il lettore al sito della Durit Hartmetall GmbH: <http://www.durit.com/en/fields-of-application/> (ultimo accesso 6 aprile 2020).
- [4] http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en (ultimo accesso 6 aprile 2020).
- [5] <http://criticalrawmaterials.org/tungsten/> (ultimo accesso febbraio 2019 6 aprile 2020).
- [6] Un indice di sostituibilità pari a 0,7 indica che la materia prima può essere sostituita con aggravio di costo e/o perdita di prestazioni; un indice 0,3 indica che è sostituibile a basso costo; un indice 0 indica completa sostituibilità.
- [7] R. Joost, J. Pirso *et al.*, *Estonian Journal of Engineering*, 2012, **18**, 127.
- [8] <https://www.omcd.it/brand/films/> (ultimo accesso 6 aprile 2020).

Tungsten: from Stars to WC (but it's not a joke!)

In the previous Part 1 we discussed the formation in the Universe of the element with $Z = 74$, where its two names (tungsten and wolfram) come from, and the technological importance of tungsten monocarbide, WC. In Part 2 we show that tungsten is of utmost strategic importance for manufacturing countries, and WC represents more than half of the global use of the element. Finally, an alternative process with lower environmental impact for the direct synthesis of WC powders from the minerals is proposed.