

Produzione di Platino Malleabile: dai primi processi di sinterizzazione su polveri alle odierne tecniche di fusione

a cura di: I. Ciabatti, C. Zambardi

La produzione di platino malleabile su larga scala costituisce una delle sfide più importanti registrate nel campo della metallurgia, i cui progressi si sono protratti per più di due secoli. In questo contributo vengono ripercorse le tappe più rappresentative a partire dalle prime attività precolombiane fino ai recenti sviluppi industriali.

PAROLE CHIAVE: PLATINO, SINTERIZZAZIONE, TEMPERATURA DI FUSIONE, FORNO AD INDUZIONE

I più antichi manufatti di platino rinvenuti sono costituiti, per lo più, da dei cimeli di oreficeria realizzati dai nativi americani in età precolombiana, i quali venivano ottenuti mediante un complesso trattamento di sinterizzazione [1]. Nello specifico, la procedura prevedeva un pretrattamento di agglomerazione secondo il quale veniva addizionato platino in forma di granelli su un bagno di metallo fuso relativamente bassofondente come l'oro [2].¹ Non subendo direttamente il processo di fusione, nel semilavorato ottenuto, i granelli di platino si presentavano quindi dispersi in segregazione di fase dal resto della massa. La miscela solida così ricavata veniva sottoposta all'azione di una fiamma il cui calore era concentrato mediante l'utilizzo di una cerbottana al fine di indurre una parziale permeazione del metallo bassofondente all'interno dei grani di platino. Attraverso ripetuti cicli di lavorazione, l'alternanza di questo trattamento a quello della forgiatura permetteva di ottenere una lega metallica omogenea. È difficile, in questa fase del nostro sviluppo tecnologico, apprezzare pienamente la grande ingegnosità degli artigiani che svilupparono questa tecnica in un periodo storico in cui si sapeva ben poco di ciò che costituisce l'attuale conoscenza della materia e, nello specifico, dei metalli.

I primi tentativi di fusione e le certezze della metallurgia delle polveri

L'introduzione del platino in Europa e il suo successivo riconoscimento come nuovo elemento, avvenuto nel 1750

Iacopo Ciabatti, Corinna Zambardi

TCA S.p.A
i.ciabatti@tcaspa.com

¹ È importante sottolineare che, non essendo sottoposto a processi di affinazione, il platino utilizzato era svilito dalla presenza di altri metalli contaminanti ed il suo titolo, molto variabile, difficilmente superava il 90 %.

per opera di William Brownrigg [3], accese l'interesse della comunità scientifica per la sua caratterizzazione. Le ricerche intraprese nel XVIII secolo furono incentrate sia su aspetti prettamente chimici (e.g. reattività con altre sostanze) nonché sullo studio delle proprietà fisiche sebbene in forma tendenzialmente qualitativa. Date le sue caratteristiche di refrattarietà, la fusione del platino divenne una delle sfide di maggior interesse scientifico favorendo un forte impulso nell'evoluzione delle tecniche metallurgiche. Infatti, fino alla seconda metà del XVIII secolo, le fornaci erano in grado di raggiungere temperature poco superiori a 1400 °C rendendo impossibile la fusione del platino la quale avviene a 1769 °C [2]. Come conseguenza, gli unici metodi per produrre platino malleabile, inizialmente, si concretizzarono mediante l'applicazione di processi termomeccanici di sinterizzazione. Pioniere di questi trattamenti fu Pierre Francois Chabaneau, chimico francese trasferitosi in Spagna, il quale nel 1786 fu in grado di produrre platino malleabile portando all'incandescenza una polvere finemente suddivisa del suddetto metallo. Nonostante l'immenso impatto industriale che ebbe il trattamento², la qualità del prodotto ottenuto era estremamente variabile. Infatti, nonostante Chabaneau fosse in grado di rimuovere la maggior parte delle impurità del platino, il metallo fucinato mostrava comportamenti incoerenti presentandosi a volte in forma duttile e malleabile, mentre altre con caratteristiche di fragilità. Queste incongruenze non erano tanto dovute alla contaminazione degli altri platinoidi, ancora sconosciuti, quanto alle condizioni di pressatura della polvere di platino. Infatti, la consistenza fragile dei prodotti era spesso frutto di lavorazioni condotte in carenza di ossigeno per cui la silice occlusa all'interno della polvere di platino si riduceva a silicio elementare inducendone lo svilimento.³ Gli iniziali approcci alla metallurgia del platino invece, si incentrarono sulla produzione di alcune sue leghe le cui temperature di fusione erano tecnicamente raggiungibili. I primi riferimenti alla composizione di queste leghe compaiono fugacemente nel rapporto del naturalista José Cele-

stino Mutis nel quale si sottolinea l'importanza di utilizzare leghe Pt-Cu al fine di evitare il rilascio di verderame [4]. Il primo a fondere platino impuro fu probabilmente Henrik Theophil Scheffer nel 1751 mediante alligazione con arsenico. Infatti, come si deduce dal diagramma di equilibrio Pt-As (figura 1), è sufficiente un contributo di circa 5 % di arsenico per ridurre le temperature di fusione ad un valore tecnicamente accessibile utilizzando le fornaci di quel tempo [5]. Fu proprio utilizzando leghe Pt-As che il maestro orafo parigino Marc-Etienne Janety fu in grado di produrre platino malleabile rimuovendo arsenico mediante una procedura di "ricottura" in muffola che mantenne segreta per molti anni [6].

Per quanto concerne la fusione del "solo platino" uno dei primi tentativi, quasi riusciti, avvenne nel 1758 per opera di Pierre Macquer il quale, insieme al suo assistente Antoine Baumé, espose il metallo all'azione dei raggi solari concentrati mediante una lente focale [7]. Il macchinario fu in grado di fondere il ferro, traguardo che non fu invece possibile raggiungere nel caso del platino. Infatti, solo alcuni parti del provino posto al trattamento manifestarono dei segni di incipiente fusione attraverso la formazione di particelle arrotondate a seguito del locale eccesso di impurità che ne abbassavano il punto di fusione. In maniera analoga, nel 1774 un grande vetro focale del raggio di 1,2 m fu allestito su una carrozza e portato nel Jardin de l'Infante a Parigi (figura 2). Ancora una volta il dispositivo fu in grado di fondere molti materiali refrattari, ma non il platino [8].

Il cambiamento di passo verso la fusione del platino mediante utilizzo di una fornace avvenne con la scoperta dell'ossigeno e della sua produzione mediante decomposizione termica di ossidi. Se è vero che vi è ancora qualche controversia sul fatto che Antoine Lavoisier abbia scoperto la "nuova aria" in modo indipendente da Joseph Priestley⁴ non vi è invece dubbio che il chimico francese fu l'unico che, all'atto pratico, credette fermamente nel suo utilizzo per incrementare le prestazioni fusorie delle fornaci⁵. Nel 1782 Lavoisier riuscì per la prima volta a sciogliere una pic-

2 Vista l'unicità della tecnica, il re di Spagna ordinò che la procedura non venisse divulgata ed in effetti rimase segreta per circa 150 anni fino a quando, solo nel 1914, un opuscolo scritto nel 1862 arrivò nelle mani di Louis Quennessen, capo della raffineria parigina.

3 Il silicio ridotto in situ crea una lega eutettica a 830 °C che avanza lungo i bordi del grano cristallino.

4 Nel suo articolo sulla fusione del platino, Lavoisier allude infatti a malincuore alla priorità di Priestley: "...quest'aria, che M. Priestley scoprì più o meno nello stesso periodo di me, e credo anche prima di me ...".

5 L'idea di poter utilizzare l'ossigeno per fondere il platino avvenne invece per opera del reverendo John Michell, come viene sottolineato da Priestley nel volume 1 della sua opera "Experiments and Observations on Different Kinds of Air".

cola quantità di platino disposto su un pezzo di carbone alimentando la combustione con un flusso costante di ossigeno. L'esperimento suscitò immediatamente grandissimo scalpore nei circoli scientifici di Parigi [8].

Il rovesciamento dell'Impero spagnolo durante le guerre napoleoniche e i disordini della rivoluzione francese furono rispettivamente alla base del declino dell'industria spagnola del platino e dello scioglimento dei gruppi scientifici francesi. Non sorprende quindi come i successivi sviluppi per la produzione di platino malleabile siano stati compiuti principalmente in Inghilterra, dove la ricerca si incentrava sulla metallurgia delle polveri. La diffusione dei processi di sinterizzazione registrati nella prima metà del 1800 fu in buona parte dovuta alla messa a punto di un sistema di affinazione chimico, utilizzato nei suoi fondamenti tutt'oggi, che terminava con la formazione di una spugna metallica di bassa dimensione granulometrica e quindi ideale per subire il trattamento termomeccanico. La procedura di affinazione prevedeva la dissoluzione del platino mediante acqua regia a cui seguiva la precipitazione e calcinazione del sale esacloroplatinato di ammonio. Quest'ultimo trattamento pirometallurgico, portava alla formazione di una spugna la quale veniva successivamente pressata, prima a freddo poi alla temperatura di 800-1000 °C, ed infine fucinata a mano sopra un'incudine [9]. Gli sviluppi furono dominati dai contributi di Richard Knight, Thomas Cork e William Hyde Wollaston che condussero studi indipendenti. Si cominciò a prestare attenzione alla velocità e alla temperatura di riscaldamento del sale di platino, due parametri di esercizio fondamentali per il controllo della granulometria della spugna metallica nonché al lavaggio di quest'ultima per l'eliminazione del cloruro di ammonio residuo. Grazie ai loro contributi, la produzione del platino malleabile raggiunse la scala di una produzione industriale favorendone un grande successo commerciale.

Le prime fusioni di platino su larga scala

Parallelamente agli sviluppi sulla metallurgia delle polveri, dopo il successo di Lavoisier, il successivo progresso nella tecnica di fusione del platino avvenne nel 1801 per opera di Robert Hare mediante l'introduzione del cannel-

lo ossidrogeno [10]. L'idrogeno e l'ossigeno venivano immagazzinati in due recipienti fisicamente distinti, a causa della loro incongruenza in termini di sicurezza, per essere poi alimentati sotto pressione idrostatica e quindi accesi in corrispondenza di un orifizio comune (figura 3). Il miglioramento delle prestazioni di fusione risiedeva nell'utilizzo, per la prima volta, di un comburente in forma gassosa il quale permetteva un'intima miscelazione con l'ossigeno aumentandone la resa di combustione. Per la realizzazione dell'apparato e la successiva ottimizzazione Hare fu assistito da Joaquim Bishop, il quale ne intuì immediatamente la valenza industriale per cui, nel 1842, decise di metterlo in commercio fondando l'azienda J. Bishop & Co. Platinum Works mediante la quale, si specializzò nella fabbricazione di oggetti e strumenti in platino [11]. Ad ogni modo, nonostante fosse possibile raggiungere elevate temperature, largamente superiori a quella di fusione del platino⁶, il cannelo di Hare risultava essere inadeguato per fusioni in cui erano coinvolte quantità di platino superiori al chilogrammo⁷.

Nel 1856 Henri Sainte-Claire Deville e Jules Henri Debray furono in grado di fondere il platino utilizzando una fornace costituita da due blocchi di calce viva la quale oltre a manifestare buone proprietà refrattarie permetteva, sebbene parzialmente, di assorbire le impurità del metallo [12]. Ciascun blocco presentava una depressione speculare in maniera tale da formare una cavità a seguito della loro riunione (figura 4). Il platino veniva alloggiato all'interno di tale cavità su cui erano presenti due fori superiori per l'ingresso indipendente dell'ossigeno e del gas di carbone e un ultimo, laterale, per colare il metallo fuso [8]. Il metodo di Deville e Debray costituì la prima reale alternativa alla metallurgia delle polveri per la produzione di platino malleabile su scala industriale ma non riuscì mai a sostituirla completamente. Infatti la tecnica presentava molte carenze sia strutturali che per quanto concerne la qualità del prodotto ottenuto. In primo luogo, l'elevata usura dei blocchi di calce richiedeva una loro frequente sostituzione che, se mal programmata, portava alla loro rottura durante l'esercizio. Inoltre, l'impatto della fiamma sul metallo fuso favoriva indesiderati cali di lavorazione mentre la sua regolazione, tutt'altro

⁶ Mediante l'ausilio della medesima miscela Hare fu in grado di fondere elementi ancor più refrattari quali rodio e iridio le cui temperature di fusione sono rispettivamente di 1964 e 2446 °C.

⁷ Il cannelo ossi-idrogeno e ossi-propano sono ancora in uso per i trattamenti su scala da banco [13].

che banale, influiva drammaticamente sulla qualità del prodotto. In particolare, fiamme troppo ossidanti inducevano la formazione di occlusioni di gas, mentre quelle riducenti incrementavano le contaminazioni di calcio e magnesio peggiorando le proprietà elettriche e meccaniche del metallo. Infine, rispetto ai tradizionali trattamenti di forgiatura, il metodo Deville e Debray risolveva solo in parte la necessità di garantire omogeneità di composizione nel caso della produzione di leghe platinifere la cui richiesta era in continua crescita date le importanti applicazioni.

L'ingresso dei forni ad induzione e le odierne sfide di produzione

La risoluzione di queste criticità si concretizzò nel 1920 con l'invenzione del forno elettrico ad induzione per opera di Edwin Fitch Northrup [14]. Nel primo prototipo messo in commercio dalla Ajax Electrothermic Corporation nel New Jersey, analogamente ai forni moderni, il metallo veniva posto all'interno di un crogiolo centrato sull'asse di una spirale di rame raffreddata ad acqua la quale trasportava corrente alternata. La resistenza elettrica all'induzione delle correnti secondarie sul metallo produce calore favorendo la fusione del metallo in tempi ridotti rispetto a quanto non avvenga con il tradizionale forno allestito con bruciatore. Inoltre, in caso di produzione di leghe, la tecnica si distinse subito per l'elevata efficienza di miscelazione degli elementi grazie alla vigorosa rotazione della massa fusa per effetto delle correnti elettromagnetiche.

Per quanto concerne la fusione del platino, nel 1921 due tecnici della Johnson Matthey & Co. Limited si fecero inviare un forno Ajax-Northrup intuendone le grandi potenzialità che non furono deluse. Con l'introduzione in commercio del forno elettrico ad induzione in concomitanza allo sviluppo della qualità dei materiali refrattari dei crogioli (e.g. utilizzo della zirconia), la maggior parte della produzione di platino malleabile si orientò verso la sua fusione. Nonostante ciò, la metallurgia delle polveri non si estinse completamente poiché, nel caso in cui il processo di sintesi veniva condotto a bassa temperatura, il platino ottenuto risultava essere più resistente alla ricristallizzazione dei grani [2].

La successiva evoluzione tecnologica dei forni fusori, come quello ad arco e a fascio di elettroni, si è concretiz-

zata ed implementata principalmente con lo studio di altri elementi ancor più refrattari del platino (e.g. iridio) spesso utilizzati in lega per la produzione di manufatti ad alto grado di inerzia chimica e termoresistenti. Ne sono un esempio i crogioli in lega Pt-Ir (figura 5), utilizzati in ambito di laboratorio, in cui l'aggiunta dell'iridio viene condotta allo scopo di affinare il grano cristallino e di aumentare l'inerzia chimica all'azione di acidi o sali corrosivi. Per fusioni massive (1-20 Kg) di solo platino, la fusione con forno ad induzione condotta all'aria e su crogiolo rimane la tecnologia di trattamento più diffusa. Infatti, la riluttanza del platino alla sua ossidazione unita al suo basso grado di svilimento, durante la fusione, per effetto del rilascio di elementi costituenti del crogiolo, riducono i vantaggi che contraddistinguono le implementazioni del forno ad induzione stesso quali, il sistema di colata in vuoto e quello a lievitazione magnetica. Ad ogni modo, nel caso della produzione di lingotti certificati, la fusione ad induzione ed il sistema in vuoto, pur non costituendo conditio sine qua non, viene spesso utilizzata al fine di standardizzare la produzione e ridurre al minimo la porosità della fase massiva. Oggi, l'integrità di un lingotto di platino (figura 6), viene stabilita attraverso i criteri di Good Delivery riconosciuti dall'associazione London Platinum & Palladium Market (LPPM) che fissano una serie di rigorose regole alle quali un raffinatore e il suo metallo prezioso devono conformarsi prima di essere ammessi alle negoziazioni [16, 17]. Recentemente l'azienda TCA S.p.A. [18] ha ottenuto tale riconoscimento [19] ed insieme a Chimet S.p.A. sono le uniche due aziende in Italia ad aver raggiunto questo traguardo. La prossima sfida nella produzione di lingotti di platino risiede nel passare da un sistema fusione-colata ad uno a tunnel come è già stato condotto con successo nel caso dell'oro e dell'argento. Ad ogni modo, il grande utilizzo del platino nel campo della catalisi, il quale domina circa il 50 % della domanda totale del mercato [20], impone una sua commercializzazione in forma di spugna. Questa diversificazione ha in parte ridotto gli stimoli per la concretizzazione di ulteriori migliorie nel settore. La recente possibilità di accreditamento Good Delivery per le sole spugne metalliche [21], similmente a quanto regolarizzato per la produzione dei lingotti, testimonia questo cambiamento di rotta fortemente voluto dalle raffinerie dei metalli preziosi.

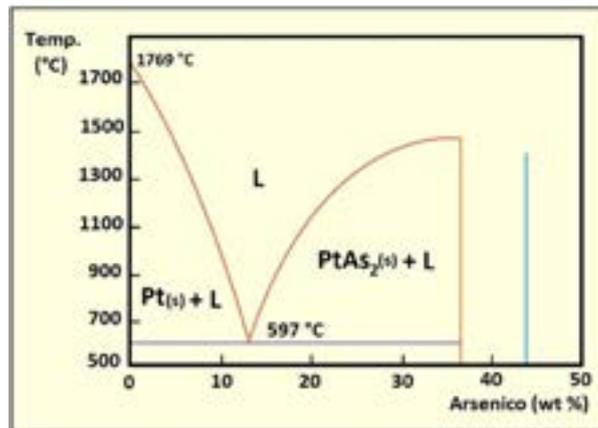


Fig.1 - Diagramma di fase platino-arsenico / Platinum-Arsenic phase diagram.

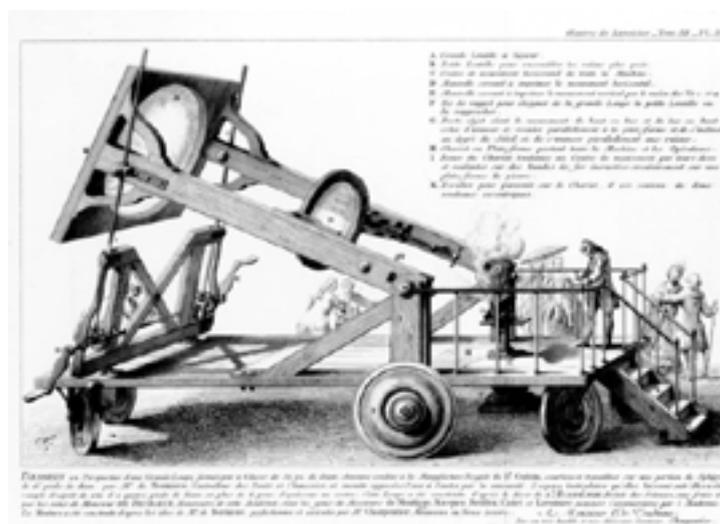


Fig.2 - Sistema di riscaldamento mediante vetri focali allestito su carrozza / Burning glass system arranged on carriage.



Fig.3 - Apparato di fusione ideato e costruito da R. Hare compreso di due vani fisicamente distinti per lo stoccaggio dell'idrogeno e dell'ossigeno / R. Hare melt system with two physically separated sectors for the hydrogen and oxygen storage.

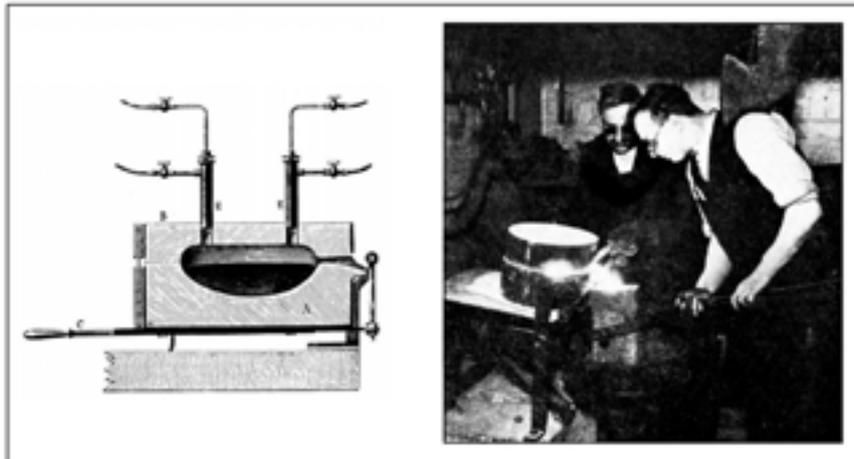


Fig.4 - Disegno originale (sinistra) del forno a blocchi di calce ideato da Deville e Debray e fotografia del dispositivo durante l'atto della colata su staffa (destra) / Original technical drawing (left) of the lime-block furnace devised by Deville and Debray and the related picture during the act of ingot casting



Fig.5 - A sinistra: crogioli da laboratorio in lega platino-iridio. A destra: crogioli e piattini in lega platino-oro 95-5 per perlatrice automatica. Diffusione foto acconsentita da CIMI S.p.A. [15] / Left: platinum-iridium laboratory crucibles. Right: platinum-gold 95-5 crucibles and plates for automatic fusion machine. The photos publication is authorized by CIMI S.p.A. [15].



Fig.6 - Lingotto di platino perfettamente conforme alle regole Good Delivery imposte dall'associazione London Platinum & Palladium Market (LPPM). Diffusione foto acconsentita da TCA S.p.A. [18] / Platinum ingot fully in line to the Good Delivery rules imposed by London Platinum & Palladium Market (LPPM). The photo publication is authorized by TCA S.p.A.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Scott DA, et al. Ancient platinum technology in south America. Its uses by the Indians in pre-Hispanic times. *Platinum Metals Rev.*, 1980, 24(4), 147-157.
- [2] Chaston JC. The powder metallurgy of platinum. An historical account of its origins and growth. *Platinum Metals Rev.* 1980; 24(2): 70-79.
- [3] McDonald D. The first experiments on platinum. The life and work of Charles Wood. *Platinum Metals Rev.* 1965; 9(1): 20-25.
- [4] Scheffer HT. *Kunigl. Vetensk. Akad. Handl.* 1752; 13: 269-276.
- [5] J. A. Pero-Sanza Elorz et al. Melting and sintering platinum in the 18th century: the secret of the Spanish. *JOM.* 1999; October: 9-13.
- [6] J. A. Chaldecott. The bulk fusion of platinum. Early experiments by Lavoisier and Seguin. *Platinum Metals Rev.* 1970; 14(1): 24-28.
- [7] L. B. Hunt. The first real melting of platinum. Lavoisier's ultimate success with oxygen. *Platinum Metals Rev.* 1982; 26(2): 79-86.
- [8] W. P. Griffith. Melting the platinum group metals. From Priestley, Lavoisier and their contemporaries to modern methods. *Platinum Metals Rev.* 2009; 53(4): 209-215.
- [9] M. Taddia. Scienza e business nella storia dei metalli nobili: i segreti del dottor Wollaston sul platino e affini. *La Chimica e l'Industria.* 2018; 5: 28-33.
- [10] D. McDonald. The history of the melting of platinum. *Platinum Metals Rev.* 1958; 2(2): 55-60.
- [11] D. McDonald. The history of Matthey Bishop. *Platinum Metals Rev.* 1970; 14(4): 140-146.
- [12] H. Sainte, Claire Deville, *Ann. Chim. Phys.*, 1856, 46(3), 182.
- [13] J. Wright. Final analysis. Melting the PGMs: the state of the art in welding platinum. *Platinum Metals Rev.* 2010; 54(4): 266-268.
- [14] A. Muhlbauer, *History of Induction Heating and Melting*, Essen: Vulkan-Verlag GmbH, 2008.
- [15] <https://www.cimispa.it/>
- [16] <https://www.lppm.com/>
- [17] T. Kendall. The London platinum and palladium market. *Platinum Metals Rev.* 2004; 48(1): 13-14.
- [18] <http://www.tcaspa.com/>
- [19] <https://www.lanazione.it/arezzo/cronaca/tca-tra-le-30-aziende-top-al-mondo-il-palladio-e-la-nuova-frontiera-1.78916881>.
- [20] Ciabatti et al. The role and the recovery of platinum-group metal catalysts in the pharmaceutical industry. *Chimica Oggi-Chemistry Today.* 2020; 38(6): 10-13.
- [21] <https://www.lppm.com/sponge-accréditation/>

Malleable platinum production: from the first sintering approaches to the modern casting techniques

The large-scale production of malleable platinum represents one of the most important challenges in the metallurgical field, whose progresses lasted for more than two centuries. This article reports the main milestones from the first approach in pre-Columbian age to the recent industrial development.

KEYWORDS: PLATINUM, SINTERING, MELTING TEMPERATURE, INDUCTION FURNACE

TORNA ALL'INDICE >