

## TUNGSTENE 2013

### MATIERES PREMIERES :

La teneur de l'écorce terrestre est d'environ 1,5 ppm de W.

**Minerais** : principalement des tungstates avec des teneurs comprises entre 0,3 et 2 % de W.

- La scheelite,  $\text{CaWO}_4$ , représente 70 % des réserves de tungstène.
- La wolframite,  $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$ , qui est une solution solide continue entre  $\text{FeWO}_4$ , la ferberite et  $\text{MnWO}_4$ , l'hübnerite, représente 30 % des réserves de tungstène.

Le molybdène et l'étain sont souvent associé au tungstène dans les minerais.

**Minéralurgie** : les minerais de tungstène sont denses et friables, la scheelite étant par ailleurs fluorescente aux UV. Seule la scheelite peut être concentrée par flottation. La wolframite, paramagnétique, peut être concentrée à l'aide de méthodes magnétiques. Le minerai est concentré physiquement sur les lieux d'extraction.

Le broyage doit être réalisé avec précaution afin d'éviter la formations d'une trop grande quantité de particules fines dues à la fragilité du minerai. Une première concentration utilise des méthodes gravimétriques (milieu dense, spirales, tables à secousses..) suivie, en fonction de la nature du minerai d'une flottation ou une séparation magnétique.

La teneur du minerai marchand est comprise entre 65 et 75 % de  $\text{WO}_3$ .

**PRODUCTIONS MINIERES** : en 2013, en t de tungstène contenu. Monde : 71 000 t, Union européenne, en 2011 : 2 416 t.

Chine	60 000	Bolivie	1 200
Russie	2 500	Autriche	800
Canada	2 200	Portugal	800

Source : USGS

- En Chine, les gisements sont situés dans les provinces de Jiangxi, Hunan, Henan, Guangxi, Fujian. 95 % de la production chinoise est contrôlée par le groupe d'état MinMetals avec ses différentes filiales Jiangxi Tungsten Industry Group Co., Ltd. et Jiangxi Xianglushan Tungsten Co. qui exploite la mine de Xianglushan qui est plus grande mine, au monde, de scheelite en activité.

La Chine est le 1<sup>er</sup> exportateur mondial avec les 2/3 des exportations mondiales (22 000 t, en 2010).

- En Russie, la production est assurée principalement par les mines de Primorsky, Lermontovsky et Novo-Orlovsky.

- Le Canada possède la mine la plus importante, en dehors de la Chine, Cantung, dans les Territoires du Nord-Ouest. Exploitée souterrainement par North American Tungsten Corporation, la mine fonctionne de façon intermittente selon le cours du métal. Exploitée de 1962 à 1986, réouverte en 2002-03 puis de 2005 à 2009. A nouveau réouverte en octobre 2010. Les réserves sont de 1,82 million de t d'un minerai de scheelite contenant 0,81 % de  $\text{WO}_3$ . La production, en 2013, a été de 2 870 t de concentré, avec une extraction de 364 733 t de minerai renfermant 1,02 % de  $\text{WO}_3$ .

- En Autriche, un minerai de scheelite est exploité souterrainement et concentré par flottation, à Mittersill, dans la province de Salzburg, par la société Wolfram Bergbau und Hütten, contrôlée depuis 2009 par le groupe suédois Sandvik.

- Au Portugal, la mine souterraine de Panasqueira est exploitée par Sojitz Beralt Tin & Wolfram S.A., filiale du groupe japonais Sojitz Corp. avec une capacité de production de 1 500 t/an. Le gisement s'étend sur une longueur de 2 500 m, une largeur de 400 à 2 200 m et une épaisseur de 500 m. Le minerai de ferberite, présent dans des veines de quartz, renferme de la cassitérite, de la chalcopirite et de l'argent. Les réserves sont de 2,43 millions de t de minerai à 0,243 % de WO<sub>3</sub>. Le gisement est exploité depuis 1896. En 2013, elle a coproduit 72 t de concentré d'étain à 72 % de Sn et 350 t de concentré de cuivre à 28 % de Cu.

- En Espagne, la mine de scheelite, à ciel ouvert, de Los Santos, dans la province de Salamanque, est exploitée par Almonty Industries, avec, en 2013, l'extraction de 556 861 t de minerai renfermant 0,33 % de WO<sub>3</sub>. La production de concentrés a été de 674 t. Les réserves sont de 1,88 million de t de minerai renfermant 0,39 % de WO<sub>3</sub>.

- Aux Etats-Unis, en 2013, une mine est en activité, en Californie, avec une production confidentielle.

**Réserves** : en 2013, en milliers de t de W contenu. Monde : 3,5 millions de t de W.

Chine	1 900	Etats-Unis	140
Canada	290	Bolivie	53
Russie	250	Autriche	10

Source : USGS

Les réserves chinoises sont situées dans les provinces du Hunan, du Jiangxi et du Henan. XiangLuShan Tungsten Co., Ltd. est l'entreprise possédant les plus importantes réserves de tungstène de Chine : 142 000 t.

## **METALLURGIE** :

**Ferrotungstène** (à 80 % de W) : élaboré par réduction directe de concentré de minerai au four électrique. Un four produisant 1,6 t de ferrotungstène consomme entre 7 500 et 8 500 kWh et 120 kg d'électrode de graphite. Aux États-Unis, le ferrotungstène est généralement obtenu par métallurgie des poudres à partir de W et Fe. Dans ce cas, le ferrotungstène contient entre 25 et 75 % de tungstène.

Utilisé pour fabriquer des aciers à outils et des aciers inoxydables réfractaires.

**Poudre de tungstène** : les 2/3 des produits en tungstène sont élaborés à partir de poudre par frittage (selon les techniques de la métallurgie des poudres), le tungstène étant particulièrement réfractaire (le plus réfractaire des métaux avec une température de fusion de 3 410°C). La fabrication de la poudre a lieu en deux étapes :

- Hydrométallurgie : les concentrés sont attaqués par lixiviation :

- Acide : par [HCl](#) concentré à 90°C qui donne H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> solide. Ce dernier est dissous dans [NH<sub>3</sub>](#), la solution est purifiée (élimination de P, As, Fe) et par évaporation, on obtient le paratungstate d'ammonium (APT) : (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>(H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>),4H<sub>2</sub>O.

Consommations, par kg de WO<sub>3</sub> :

<a href="#">HCl</a> à 32 %	2,5 kg	<a href="#">NH<sub>3</sub></a>	0,17 kg	<a href="#">CaCl<sub>2</sub></a>	0,07 kg
<a href="#">CaO</a>	0,8 kg	<a href="#">NaOH</a>	0,11 kg		

- Alcaline : par NaOH ou par [Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>](#) en autoclave (200°C, 2MPa, quelques heures). On obtient Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> en solution. Le procédé LIX permet l'extraction des ions isopolytungstates à l'aide d'amines (tricaprylamine). Le tungstène est extrait ensuite de la phase organique par NH<sub>3</sub>, puis cristallisé en APT.

Consommations, par kg de WO<sub>3</sub> :

<a href="#">Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></a>	1,4 kg	<a href="#">NH<sub>3</sub></a>	0,12 kg	<a href="#">Na<sub>2</sub>S</a>	0,03 kg
<a href="#">H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></a> concentré	1,4 kg	<a href="#">Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O</a>	0,08 kg	Tricaprylamine	0,009 kg

- **Réduction** : calcination de l'APT qui donne de l'oxyde puis réduction par [H<sub>2</sub>](#) à 700-900°C. La poudre obtenue de diamètre compris entre 0,3 et 10 µm a une pureté de 99,9 %.

- Les principaux centres de traitement des minerais chinois sont situés à Ganzhou (Jiangxi), Zhuzhou (Hunan) et dans les provinces de Hanan et Guangxi. En Chine, en 2010, la production d'APT a été de 60 000 t pour une capacité de production de 190 000 t.

**Recyclage** : concerne principalement le tungstène contenu dans les carbures cimentés. Le procédé au [zinc](#) consiste à traiter les carbures cimentés WC-[Co](#) par le zinc liquide à 950°C. La formation d'un alliage Co-Zn fait, par gonflement, éclater la structure frittée. Co et WC sont séparés, Zn distillé sous vide. En 2012, 23 % du tungstène consommé dans le monde provient du recyclage et 50 %, en 2013, aux Etats Unis.

**SITUATION FRANCAISE** : en 2013.

**Minerai** : actuellement il n'y a plus d'extraction minière mais au cours du XX<sup>ème</sup> siècle, 13 gisements ont été exploités avec une production totale de 25 771 t de WO<sub>3</sub>. Les plus importants étaient ceux de Salau (09), avec 12 415 t, Puy les Vignes (87), avec 3 970 t, Echassières (03), avec 3 900 t, Leucamp (15), avec 1 700 t, Engualès (12), avec 1 300 t. La mine de Salau (09), en activité entre 1971 et 1986, était exploitée par la Société Minière d'Anglade (SMA).

Les ressources estimées ne sont pas négligeables avec un total de 83 122 t de WO<sub>3</sub>. Les principales sont situées à Fumade (81), avec 14 300 t, Coat-an-Noz (22), avec 11 000 t, Montredon-Luitré (35), avec 10 500 t.

**Ferrotungstène** : plus de production depuis 1986. Les usines de St Béron (Pechiney) et de St-Chély-d'Apcher (Creusot-Loire) ont fermé en 1985, n'étant pas concurrentielles face aux importations de ferrotungstène chinois. La production était de 196 t en 1984.

- Exportations de ferrotungstène et ferrosilicotungstène : 47 t vers l'Allemagne à 34 %, la Serbie à 19 %, l'Italie à 17 %.

- Importations de ferrotungstène et ferrosilicotungstène : 328 t de Suède à 33 %, du Viet-Nam à 26 %, d'Allemagne à 10 %.

**APT** : plus de production depuis 1987.

**Poudre de tungstène** : production de 200 t, en 2008, par Eurotungstène à Grenoble (filiale d'Eramet). 95 % du chiffre d'affaires est réalisé à l'exportation. C'est le seul producteur français. Produit également de la poudre de carbure de tungstène : 339 t, en 2008, et de la poudre de cobalt : 322 t.

- Exportations de poudre de tungstène : 172 t vers le Royaume Uni à 40 %, la Suisse à 39 %, l'Italie à 8 %.

- Importations de poudre de tungstène : 185 t d'Autriche à 39 %, de République tchèque à 34 %, des Etats-Unis à 11 %, d'Allemagne à 9 %.

- Exportations de carbure de tungstène : 285 t vers l'Allemagne à 44 %, le Royaume Uni à 13 %, l'Italie à 11 %.

- Importations de carbure de tungstène : 573 t d'Autriche à 50 %, d'Allemagne à 18 %, de Chine à 17 %, de République tchèque à 9 %.

## **UTILISATIONS :**

**Consommations** : en 2010, la consommation mondiale de tungstène s'est élevée à 70 750 t :

Chine	39 150	Europe	8 800
Etats Unis	9 300	Japon	7 350

Sources : Roskill

## **Secteurs d'utilisation :**

	Chine en 2010	Monde en 2012
Carbures cimentés	47 %	55 %
<u>Aciers, Superalliage</u>	31 %	25 %
Demi-produits	15 %	15 %
Autres (chimie...)	7 %	5 %

Sources : BRGM, Roskill et antaïke.com

## **Utilisations diverses :**

- Carbure de tungstène (WC), utilisé à 55 % comme plaquettes d'outils de coupe, à 20 % dans les trépan de forage, à 15 % les matériaux d'usure.

- Principe de la fabrication des carbures cimentés : la poudre de tungstène est portée à 1500°C en présence de noir de fumée. WC ainsi obtenu est broyé (1 à 5  $\mu$ m) en présence de poudre de cobalt et éventuellement d'ajouts de carbures de titane et de tantale. La poudre d'alliage est pressée puis frittée sous vide à 1400°C. On obtient ainsi un composite, formé d'une phase très dure (WC) noyée dans une phase liante, ductile, le cobalt.

- Exemples de composition : WC : 88 %, Co : 12 % ou WC : 71 %, Co : 9 %, TiC et TaC : 20 %.

- Fabrication d'aciers à l'aide de ferrotungstène contenant de 75 à 80 % de W.

- Aciers d'usinage à froid qui contiennent de 2 à 10 % de W.
- Aciers à coupe rapide qui renferment jusqu'à 18 % de W.
- Aciers à aimant qui contiennent de 5 à 8 % de W.

- Demi-produits en tungstène :

- Filaments de lampes à incandescence et halogènes et électrodes de lampes fluorescentes.
- Des alliages avec le rhénium (3 et 25 %) sont utilisés pour élaborer des thermocouples pour hautes températures (jusqu'à 2600°C), avec le [fer](#) (1 à 3 % de Fe) afin d'obtenir de fortes masses volumiques (rotors de gyroscope), avec Fe et [Ni](#) dans des flèches anti-tanks, avec [Cu](#) (1 à 4 %) dans des contacts électriques.
- [Superalliages](#) : ils renferment de 5 à 7 % de tungstène.
- Les anticathodes d'appareils de radiographie X sont en tungstène, de même des éléments de chauffage de fours.
- Le tungstène remplace de plus en plus le plomb utilisé comme munition de chasse.

- Composés de tungstène :

- Bronzes de tungstène ( $\text{Na}_x\text{WO}_3$  avec  $x < 1$ ) utilisés comme pigments de [verres](#), de céramiques ( $x = 1$ , jaune,  $x = 0,6$ , rouge,  $x = 0,3$ , bleu).
- Sulfure de tungstène ( $\text{WS}_2$ ) : lubrifiant employé, par exemple, comme revêtement de lames de rasoir.
- Le métatungstate d'ammonium est utilisé comme précurseur d'oxyde de tungstène utilisé comme catalyseur dans les opérations d'hydrocraquage, hydrodésulfuration, hydrodénitrogénéation, hydrodéaromatation, dans l'industrie pétrolière ainsi que dans le vaporéformage du gaz naturel.