



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2000/06/15

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2001/01/04

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2001/12/21

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2000/001656

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2001/000892

(30) Priorité/Priority: 1999/06/25 (99/08186) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ C22C 1/04, B22F 3/10

(71) Demandeur/Applicant:
CIME BOCUZE, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
NICOLAS, GUY, FR;
MAHOT, PASCAL, FR;
VOLTZ, MARC, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : MATERIAU TUNGSTENE A HAUTE DENSITE FRITTE A BASSE TEMPERATURE

(54) Title: HIGH DENSITY TUNGSTEN MATERIAL SINTERED AT LOW TEMPERATURE

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un matériau fritté à base de tungstène, de densité moyenne relative supérieure à 93 % et de dureté $HV_{0,3} \geq 400$. Il comprend: du tungstène ayant une pureté supérieure à 99,9 %; un additif constitué de poudre de nickel et/ou de cobalt selon un pourcentage en masse inférieure ou égal à 0,08 %; une taille moyenne des grains de tungstène de forme équiaxe comprise entre 2 et 40 μm et uniformément répartie pour une taille moyenne donnée; et des porosités résiduelles uniformément réparties avec au moins 85 % de la population de ces porosités ayant un volume unitaire inférieur à 4 μm^3 .



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
4 janvier 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 01/00892 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C22C 1/04,
B22F 3/10(74) Mandataire: CELANIE, Christian; Cabinet Célanie, 13,
route de la Minière, BP 214, F-78002 Versailles Cedex
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/01656

(81) États désignés (*national*): AU, BR, CA, CN, CZ, HR, HU,
IL, IN, JP, KR, PL, RU, SK, TR, UA, UZ, ZA.

(22) Date de dépôt international: 15 juin 2000 (15.06.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/08186 25 juin 1999 (25.06.1999) FR(71) Déposant: CIME BOCUZE [FR/FR]; Saint Pierre en
Faucigny, F-74807 La Roche sur Foron (FR).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

(71) Déposants et

(72) Inventeurs: NICOLAS, Guy [FR/FR]; 246, Clos du May,
F-74800 Eteaux (FR). MAHOT, Pascal [FR/FR]; 100, rue
du Chablais, F-74130 Bonneville (FR). VOLTZ, Marc
[FR/FR]; Les Fontaines, F-74300 Chatillon/Cluses (FR).*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: HIGH DENSITY TUNGSTEN MATERIAL SINTERED AT LOW TEMPERATURE

(54) Titre: MATERIAU TUNGSTENE A HAUTE DENSITE FRITTE A BASSE TEMPERATURE

(57) Abstract: The invention concerns a tungsten-based sintered material, with relative mean density higher than 93 % and HV_{0.3} hardness ≥ 400 . It comprises: tungsten having a purity higher than 99.9 %, an additive consisting of nickel and/or cobalt powder in a mass percentage not more than 0.08 %, an average particle size of tungsten grains of equiaxial shape ranging between 2 and 40 μm and uniformly distributed for a given average size; and uniformly distributed residual porosity with less than 85 % of the population of pores having a unit volume less than 4 μm^3 .(57) Abrégé: L'invention concerne un matériau fritté à base de tungstène, de densité moyenne relative supérieure à 93 % et de dureté HV_{0.3} ≥ 400 . Il comprend: du tungstène ayant une pureté supérieure à 99,9 %; un additif constitué de poudre de nickel et/ou de cobalt selon un pourcentage en masse inférieure ou égal à 0,08 %; une taille moyenne des grains de tungstène de forme équiaxe comprise entre 2 et 40 μm et uniformément répartie pour une taille moyenne donnée; et des porosités résiduelles uniformément réparties avec au moins 85 % de la population de ces porosités ayant un volume unitaire inférieur à 4 μm^3 .

WO 01/00892 A1

MATERIAU TUNGSTENE A HAUTE DENSITE FRITTE A BASSE TEMPERATURE

Le secteur technique de la présente invention est celui des matériaux frittés à base de tungstène, destinés
5 notamment à la fabrication de produits réfractaires de grande pureté, supérieure 99%, de haute densité relative, supérieure à 93%, et de formes plus ou moins complexes, généralement à paroi de faible épaisseur comme par exemple les creusets de four de fusion.

10 Il est bien connu d'utiliser des matériaux à base de tungstène dans les domaines d'application où les propriétés intrinsèques du tungstène sont tout particulièrement recherchées, notamment un point de fusion élevé (3 410°C), un excellent compromis entre
15 conductibilité thermique (178 W/m°C à 25°C) et résistivité électrique (5,5 $\Omega/\text{cm}^2/\text{cm}$ à 25°C) ainsi qu'un fort module d'Young (406000 MPa). Ces propriétés sont essentielles pour les creusets destinés à l'élaboration en phase vapeur sous faisceaux d'électrons mais aussi
20 pour les résistances chauffantes, les éléments de thyristor, les anticathodes de rayons X, les électrodes de soudure, voire les pastilles pour contact électrique.

La fabrication de tels produits relève le plus souvent de la métallurgie des poudres qui consiste à
25 porter à très haute température, sous hydrogène, des produits de géométrie simple obtenus par compression de poudre de tungstène dont la taille moyenne de grain est généralement comprise entre 2 et 10 μm (mesurée sur appareil Fisher sub sieve sizer).

30 Ce traitement à très haute température ou frittage est réalisé entre 2 000 et 2 800°C durant des temps de maintien isotherme de l'ordre de 3 à 15 heures. Il conduit à des produits frittés à grains relativement grossiers (20 à 80 μm de taille moyenne mesurée par
35 comptage sur micrographie) avec une densité variant de 17,4 à 18,5, c'est-à-dire une densité relative allant de 90 à 96% de la densité théorique de 19,3 et cela avec des

structures d'autant plus hétérogènes que les produits frittés sont volumineux. Cette hétérogénéité se traduit non seulement par une grande dispersion des tailles de grains de tungstène, mais aussi par une grande dispersion des tailles de pores de la porosité résiduelle autour des valeurs moyennes qui peuvent varier de 3 à 10 μm . Or, ces hétérogénéités favorisant l'amorce et le développement de criques abaissent notablement les propriétés mécaniques du matériau fritté et en particulier sa dureté. Afin de réduire ou d'éliminer la porosité résiduelle et surtout d'affiner la taille des grains, les produits frittés doivent être corroyés par forgeage, laminage ou martelage et ceci à haute température compte tenu de la fragilité du tungstène.

D'un coût de transformation déjà élevé, cette métallurgie ne permet pas en outre d'élaborer des produits de petites dimensions à géométrie plus ou moins complexe et à paroi de faible épaisseur, à moins d'avoir recours à l'usinage très délicat et d'un coût rédhibitoire d'ébauches de tungstène massif préalablement corroyé.

Pour tenter d'améliorer la qualité et de produire à moindre coût des pièces en tungstène, l'homme de l'art dispose d'un certain nombre de moyens pour limiter lors du frittage le grossissement des grains de tungstène tout en conservant des niveaux de densification relativement élevés.

Il est possible en effet de réduire la taille des grains ainsi que des porosités par ajout de dispersoïdes tels que la thorine, la zircone, voire la silice, introduits dans la proportion pondérale généralement de 0,5 à 2% dans la poudre de tungstène. On obtient ainsi avec des poudres de 4 à 5 μm (Fisher) des tailles moyennes de grains de 5 à 20 μm associées à des porosités de taille moyenne variant de 1 à 3 μm , avec des bilans de

densification acceptables atteignant 93 à 95% de densité relative.

Cela étant, on constate une baisse significative de la dureté ($HV_{30} < 300$) alors que le niveau de température de frittage reste très élevé (2 000 à 2 400°C). De plus, toute recherche de pièces de forme à parois minces nécessitant l'utilisation de liants organiques pour obtenir une cohésion suffisante de la pièce comprimée, crée des porosités supplémentaires lors du frittage et conduit à des pertes de densité importantes qui chute entre 75 et 85% de la densité théorique.

Afin de limiter la taille des grains tout en conservant des niveaux de densification et de dureté suffisamment élevés, il est aussi fait appel à des procédés de compression isostatique combinant par exemple une compression isostatique à froid avec une compression isostatique à chaud puis un traitement thermique à moyenne température. Ainsi à partir de poudres de diamètre moyen 3 à 5 μm Fisher avec compression isostatique à froid à $13 \cdot 10^7$ Pa suivie d'une compression isostatique à 1 300°C sous $13 \cdot 10^7$ Pa, puis d'un traitement thermique à 1 600°C, des ébauchés cylindriques ont été élaborés par la demanderesse avec une densité relative de 97%, mais avec une taille moyenne de grain restant élevée (50 à 80 μm).

Il est par ailleurs connu de l'homme de l'art que le frittage du tungstène peut être activé par ajout d'éléments tels que le nickel, le cobalt, le palladium, voire le fer et le platine. Ces éléments activateurs sont généralement mélangés sous forme de poudre métallique à la poudre de tungstène, mais peuvent être introduits également sous forme d'oxydes ou de sels décomposables à basse température dans la poudre de tungstène ou l'oxyde de tungstène WO_3 avant coréduction sous hydrogène.

De nombreuses publications décrivent les effets de

ces activateurs ajoutés dans des proportions pondérales variant de 0,15 à 4, voire 5%, à la poudre de tungstène.

Ainsi, l'article de Ma Kangzhu publié antérieurement dans la revue P/M Research Institut, Central South University of Technology, Changsha, Hunan, China, pages 777-782, un abaissement très significatif de la température de frittage du tungstène est obtenue par activation de poudre de tungstène avec 2 à 3% en masse d'un mélange de Co + Ni qui permet à 1350°C de limiter le grossissement des grains de tungstène à moins de 10 µm, tout en atteignant des densités relatives supérieures à 96% ainsi que des caractéristiques de dureté acceptables (HB>300). Mais le matériau obtenu est plutôt un alliage.

L'article de Moon et Kim publié en 1998 dans la revue « Modern Development in Powder Metallurgy », Vol. 19, pages 259-268, note également un abaissement significatif de la température de frittage de la poudre de tungstène activé avec seulement 0,2 à 0,4% de nickel en atteignant 98% de la densité du tungstène à 1400°C, avec toutefois des grains de tungstène de 20 à 30 µm et une baisse sensible des caractéristiques de dureté et de résistance par rapport à du tungstène pur fritté dans les mêmes conditions.

Plus récemment, avec la mise sur le marché de poudre de tungstène de classe submicronique (diamètre Fisher compris entre 0,1 et 0,8 µm) et présentant, en raison de leur surface spécifique élevée, une plus grande activation au frittage, il a été possible d'abaisser significativement les températures et durées de frittage.

Ainsi, l'article de MM. Blaschtro, Prem et Leichtfried, publié en 1996 dans Scripta Materialia, Vol. 34, N° 7, pages 1045-1049 concernant une étude de l'évolution de la porosité durant le frittage de poudres de tungstène de différentes granulométries obtiennent avec une poudre de tungstène submicronique (0,77 µm)

frittée 1 heure à 1 500°C la même densité 17,8 (soit une densité relative de 92%) qu'avec une poudre de tungstène classique (4,05 µm) frittée 1 heure à 2 400°C. Toutefois, cette étude n'apporte pas de précisions sur l'évolution
5 et la dispersion des tailles de grains de tungstène et des tailles de pores et par le fait sur l'évolution des propriétés mécaniques du matériau.

L'article de Johnson et German publié en 1996 dans la revue « Metallurgical and Material Transaction », Vol.
10 27A, pages 441-450, concerne l'étude notamment de l'influence d'activateurs Ni, Co, Pd, Fe, ajoutés dans la proportion pondérale de 0,35% à de la poudre de tungstène fine (0,49 µm par mesure BET) en présence d'un liant organique, sur la densification du tungstène. Celle-ci
15 est effective dès 1400°C avec le nickel et le cobalt ; mais elle entraîne un grossissement significatif des grains de tungstène notamment en présence de nickel.

On retiendra également l'étude de Kayssez et Ahn extraite de la revue « Modern Developments in Powder
20 Metallurgy », Vol. 19, pages 235-247, 1988, relative au frittage de poudres de tungstène grossières (5 µm selon le fabricant) et fine (0,5 µm selon le fabricant) dopées avec 0,15% en poids de nickel (ce taux de 0,15% étant considéré selon l'art antérieur et notamment les
25 publications de Brophy comme le seuil minimum d'efficacité du nickel comme activateur de frittage du tungstène). Il ressort notamment de cette étude que la vitesse de montée en température jusqu'au palier de frittage fixé à 1 400°C a peu d'incidence sur la
30 densification du tungstène et le grossissement des grains. En revanche, ce grossissement des grains de tungstène devient très important dès que l'on atteint la densité relative de 92% avec la poudre grossière et de 97% avec la poudre fine.

35 Les différents états structuraux et densités des

matériaux décrits précédemment peuvent s'avérer
suffisants pour des applications où il n'est pas attendu
de propriétés particulières du produit fritté. En
revanche, pour des applications où des compromis de
5 caractéristiques sont recherchés avec notamment une
densité, une dureté et une pureté chimique élevées du
tungstène, ces matériaux nécessitent, quand cela est
techniquement réalisable, de coûteuses opérations
complémentaires de corroyage, puis d'usinage de l'ébauche
10 de tungstène massif pour modifier ces états structuraux
qui présentent des tailles de grains et de porosités trop
importantes et non uniformément réparties au sein de ces
matériaux les rendant inaptes à cette utilisation.

Le but de l'invention est de définir un matériau
15 fritté à base de tungstène apte à satisfaire à un
ensemble de caractéristiques physico-chimiques sévères et
présentant de ce fait une structure à grains fins et à
très faibles porosités uniformément réparties,
essentielle pour réaliser notamment des pièces frittées
20 en tungstène de forme plus ou moins complexe ou de faible
épaisseur.

Un autre objet de l'invention est un procédé
d'élaboration directe dudit matériau fritté avec les
propriétés et la forme requises dans les meilleures
25 conditions économiques de production, en particulier en
évitant les opérations complémentaires de corroyage et
d'usinage dans la plupart des cas si on ne recherche pas
une précision de plus ou moins 0,5 mm, mais aussi en
mettant en oeuvre des conditions de frittage à
30 température suffisamment basse ($T \leq 1600^{\circ}\text{C}$) pour
permettre l'utilisation des moyens industriels
classiquement utilisés par exemple pour la fabrication
des alliages de tungstène avec frittage en phase liquide
(métal lourd, pseudo alliage).

35 L'invention a donc pour objet un matériau fritté de

tungstène, de densité moyenne relative par rapport à celle du tungstène supérieure à 93% et de dureté $HV_{0,3} \geq 400$, caractérisé en ce qu'il comprend :

- du tungstène ayant une pureté supérieure à 99,9%,
- 5 - un additif constitué de poudre de nickel et/ou de cobalt selon un pourcentage en masse inférieur ou égal à 0,08%, le reste étant constitué par des impuretés inévitables,
- et en ce que la taille moyenne des grains de
- 10 tungstène de forme équiaxe comprise entre 2 et 40 μm et uniformément répartie pour une taille moyenne donnée,
- et des porosités résiduelles uniformément réparties avec au moins 85% de la population de ces porosités ayant un volume unitaire inférieur à 4 μm^3 .

15 Avantageusement, le pourcentage en masse de cobalt est inférieur à 0,08% et le pourcentage en masse de nickel égal à zéro, et la taille des grains de tungstène de forme équiaxe est comprise entre 2 et 6 μm , avec des porosités uniformément réparties et de volume élémentaire inférieur à

20 4 μm^3 pour plus de 95% de la population des grains.

Avantageusement, le pourcentage en masse de nickel est inférieur à 0,08% et le pourcentage en masse de cobalt égal à zéro, et la taille des grains de tungstène de forme équiaxe est inférieure à 28 μm , avec des porosités

25 uniformément réparties et de volume élémentaire inférieur à 4 μm^3 pour plus de 95% de la population des grains.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un matériau fritté à base de tungstène, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- 30 a) sélection d'une poudre de tungstène de pureté supérieure à 99,9% et de diamètre Fisher moyen compris entre 0,1 et 0,8 μm ,
- b) mélange de cette poudre avec un liant organique de compression ajouté dans la proportion pondérale

inférieure ou égale à 0,4%,

c) ajout au mélange d'un activateur de frittage choisi dans le groupe constitué par le nickel, le cobalt, l'oxyde de nickel, ou un mélange de ceux-ci, dans la
5 proportion pondérale de la part métallique égale ou inférieure à 0,08% de la masse de tungstène et obtention du matériau pulvérulent,

d) mise en forme du matériau par compression entre 10^8 et 8.10^8 Pa,

10 e) frittage du matériau sous hydrogène relativement sec (point de rosée $\leq 15^\circ\text{C}$), avec une vitesse de montée moyenne en température comprise entre 1 et $15^\circ\text{C}/\text{minute}$ jusqu'à un palier de température compris entre 1 150 et 1600°C , avec un temps de maintien compris
15 entre 10 minutes et 3 heures.

Avantageusement, le frittage est réalisé en l'absence d'activateur par éclairage direct du matériau à une température de palier comprise entre 1 500 et $1\ 600^\circ\text{C}$, avec un temps de maintien compris entre 30 minutes et 3
20 heures.

Avantageusement encore, le frittage est réalisé en présence d'activateur par éclairage direct à une température de palier comprise entre 1 150 et $1\ 500^\circ\text{C}$, avec un temps de maintien compris entre 10 et 90 minutes.

25 Avantageusement encore, le frittage est réalisé en présence d'activateur par éclairage indirect à une température de palier comprise entre 1 500 et $1\ 600^\circ\text{C}$, avec un temps de maintien compris entre 15 à 30 minutes.

Une application particulière du matériau fritté à
30 base de tungstène selon l'invention réside dans la fabrication de produits de forme complexe ou à paroi de faible épaisseur.

Une autre application particulière du matériau fritté à base de tungstène obtenu selon l'une l'invention réside

dans la fabrication de composants tels que les creusets réfractaires.

Dans sa recherche d'un matériau fritté à base de tungstène présentant des caractéristiques suffisantes en termes notamment de dureté, de densité, la demanderesse a fait avec avantage un certain nombre de constats.

Tout d'abord, grâce à l'emploi de poudres de tungstène submicroniques, l'obtention d'une structure adaptée est possible avec un matériau simplement fritté et cela contrairement au principe ordinairement admis dans l'art antérieur qu'un corroyage du matériau fritté est indispensable pour atteindre une densité proche de la densité théorique en résorbant la majorité des porosités résiduelles ainsi que pour réduire la taille des grains à moins de 50 μm .

Ensuite, la grande compressibilité des poudres submicroniques permet la mise en forme quasi directe de produits de forme complexe ou de faible épaisseur que l'on peut fritter en outre à des températures n'excédant pas 1600°C au lieu des 2 000°C, voire 2 400°C de l'art antérieur, compte tenu d'une importante activation de la poudre submicronique liée à sa surface spécifique très élevée.

Ces conditions favorisent donc l'obtention d'une structure de tungstène à grains fins avec des porosités résiduelles de très faibles dimensions. Le choix des poudres submicroniques est également contraire au principe préconisé pendant longtemps dans ce secteur technique, à savoir que l'utilisation de poudres de tungstène trop fines favorise l'obtention d'une texture grossière du matériau fritté.

Enfin, l'ajout d'activateurs de frittage tels que Ni et/ou Co en très faible quantité (800 ppm au maximum) dans la poudre de tungstène submicronique permet d'abaisser encore de façon significative et inattendue la

température de frittage entre 1 150 et 1 450°C, avec des temps de maintien compris entre 10 et 30 minutes. Là aussi, le procédé se distingue de l'art antérieur qui considère que l'apport d'activateur, en l'occurrence le nickel, doit être au moins de 0,15% en masse dans de la poudre de tungstène submicronique pour être efficace, ce qui correspond sensiblement à une monocouche de nickel dont la diffusion aux joints des grains de tungstène est très rapide lors du frittage.

10 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture du complément de description qui va suivre de modes de réalisation particuliers donnés à titre d'exemple en référence aux dessins sur lesquels :

- 15 - les figures 1 à 4 sont des micrographies représentatives de structures de matériaux frittés à base de poudre de tungstène élaborés selon l'art antérieur,
- les figures 5 à 14 sont des micrographies représentatives de structures de matériaux frittés à base de poudre de tungstène élaborés selon l'invention.
- 20

Pour mettre en lumière les matériaux et le procédé selon l'invention, on a préparé un ensemble de matériaux sous la forme de creusets en tungstène d'épaisseur variant de 1 à 15 mm pour des hauteurs comprises entre 40 et 200 mm et des diamètres compris entre 20 et 80 mm. On a rassemblé dans le tableau 1 les principales caractéristiques physico-chimiques de quatre exemples de poudre de tungstène présentant différentes granulométries : 4 à 5 µm poudre A ; 2 à 3 µm poudre B ; 0,5 à 0,8 µm poudre C et 0,1 à 0,4 µm poudre D. Les poudres A et B sont des poudres utilisées classiquement dans le secteur technique, tandis que les poudres C et D sont des poudres sélectionnées dans le cadre de l'invention. Ces poudres A-D sont traitées conformément au procédé selon l'invention et les résultats indiqués

25

30

35

ci-après permettent de mettre en lumière l'importance du choix des caractéristiques de la poudre dans la mise en œuvre de l'invention et l'obtention de résultats satisfaisants.

5 Indépendamment du diamètre Fisher, les poudres submicroniques fines C ou ultrafines D se distinguent des poudres A et B généralement utilisées dans l'art antérieur par un étalement granulométrique plus faible des agglomérats non friables (mesurés par diffraction
10 laser), par une plus grande compressibilité selon la loi de Heckel et surtout par une plus grande frittabilité mesurée par le pourcentage de retrait relatif après maintien isotherme de 1 heure sous hydrogène sec. On constate en effet avec les poudres submicroniques des
15 retraits 2 à 5 fois supérieurs à 1 100°C à ceux obtenus avec les poudres de l'art antérieur à 1500°C.

Les données relatives aux poudres A-D sont indiquées ci-dessous.

POUDRE A

20 Granulométrie Fisher : 4-5 μm
Granulométrie laser : D10 3,5-7 μm
D50 7,5-17,5 μm
D90 17,5-48 μm
Compressibilité : A(10^{-2}) 66-90
25 K(10^{-5}) 52-70
Température frittage : 1 500 °C (sous hydrogène)
Retrait : 1,5-2,5%
Impuretés (ppm) : C<5, S<5, Na<30, K<5, Ni<10,
Fe<40, Co<10

30 POUDRE B

Granulométrie Fisher : 2-3 μm
Granulométrie laser : D10 1,2-2,3 μm
D50 4,6-8 μm
D90 9-21 μm
35 Compressibilité : A(10^{-2}) 72-80

K(10^{-5}) 55-62
 Température frittage : 1 500 °C (sous hydrogène)
 Retrait : 5%
 Impuretés (ppm) : C<5, S<5, Na<15, K<5, Ni<10,
 5 Fe<40, Co<10

POUDRE C

Granulométrie Fisher : 0,5-0,8 μm
 Granulométrie laser : D10 0,9-1 μm
 D50 3-9 μm
 10 D90 20-25 μm
 Compressibilité : A(10^{-2}) 55-60
 K(10^{-5}) 31-34
 Température frittage : 1 100 °C (sous hydrogène)
 Retrait : 7-13%
 15 Impuretés (ppm) : C<45, S<5, Na<4, K<4, Ni<5,
 Fe<25, Co<5

POUDRE D

Granulométrie Fisher : 0,1-0,4 μm
 Granulométrie laser : D10 0,1-0,5 μm
 20 D50 2,5-8 μm
 D90 10-20 μm
 Compressibilité : A(10^{-2}) 43-50
 K(10^{-5}) 30-33
 Température frittage : 1 100 °C (sous hydrogène)
 25 Retrait : 8-17%
 Impuretés (ppm) : C<45, S<5, Na<4, K<4, Ni<5,
 Fe<20, Co<5

On a préparé trois matériaux sous forme d'ébauchés
 30 cylindriques à base de tungstène à partir de la même
 poudre de tungstène de diamètre Fisher 4,3 μm (POUDRE A),
 avec et sans addition de dispersoïde (poudre de La_2O_3
 dans le cas présent), après compression sous $2 \cdot 10^8$ Pa en
 l'absence de liant pour différents paliers de frittage et
 35 temps de maintien sous hydrogène sec.

Exemple 1

	Dispersoïde :	0%
	Température frittage :	2 400 °C (palier)
	Durée du frittage :	10 heures
5	Densité :	18,4
	Densité relative :	95,4%
	Diamètre des grains :	44-62 μm
	Porosité :	3-10 μm^3
	Dureté HV30	325
10	HBW 5/250 :	285

Exemple 2

	Dispersoïde :	0,8%
	Température frittage :	2 200 °C (palier)
	Durée du frittage :	4 heures
15	Densité :	17,6
	Densité relative :	93%
	Diamètre des grains :	8-15 μm
	Porosité :	1-3 μm^3
	Dureté HV30	280
20	HBW 5/250 :	206

Exemple 3

	Dispersoïde :	1,6%
	Température frittage :	2 200 °C (palier)
	Durée du frittage :	4 heures
25	Densité :	17,8
	Densité relative :	94%
	Diamètre des grains :	6-9 μm
	Porosité :	1-3 μm^3
	Dureté HV30	280
30	HBW 5/250 :	200

On constate que pour atteindre une densité acceptable (dr = 93%) avec une poudre de tungstène utilisée dans l'art antérieur tout en limitant le grossissement des grains de tungstène, il faut en présence de dispersoïde
 35 effectuer un frittage d'au moins 4 heures à 2 200°C ;

mais on enregistre parallèlement une diminution de la dureté du matériau avec HV30<300 imputable à la présence du dispersoïde.

Si l'on se réfère maintenant aux figures 1 et 2
5 représentant des micrographies (respectivement Gx500 et Gx200) du matériau fritté sans dispersoïde ni liant conformément à l'exemple 1, elles font apparaître pour une poudre de tungstène choisie selon l'art antérieur une majorité de porosités dans ce cas, de diamètre moyen de
10 3µm à répartition hétérogène pour 90% de la population (figure 1), et une forte proportion de grains de tungstène de taille d'environ 50 µm en moyenne après attaque (figure 2).

Si l'on se réfère aux figures 3 et 4 de micrographies
15 (Gx500 et Gx2000) du matériau fritté en présence de 1,8% de dispersoïde conformément à l'exemple 3, elles montrent pour une poudre de tungstène choisie conformément à l'art antérieur l'existence de petites porosités de diamètre généralement compris entre 1 et 3 µm, localisées aux
20 joints des grains (figure 3) dont la taille excède rarement 10 µm (figure 4).

Sur la figure 3, on peut noter après attaque une structure homogène à grains fins de tungstène avec une répartition de porosités et une phase lanthanée. La
25 dureté HV30 est de 228.

Sur la figure 4, on peut noter après attaque (image MEB en électrons rétrodiffusés) des grains de tungstène de taille inférieure à 10 µm et les porosités aux joints de grains sont de taille majoritairement inférieure à 3
30 µm (phase sombre). La phase lanthanée aux joints de grains apparaît en gris clair.

Pour la mise en oeuvre de l'invention, on choisira donc comme indiqué précédemment une poudre C ou D de tungstène submicronique de haute pureté (W>99,9%) qui est
35 ensuite comprimée telle quelle dans un outillage de mise

en forme (poinçons et matrices cylindriques ou tronconiques pour la réalisation de creusets par exemple) à des pressions comprises de préférence entre 10^8 et 8.10^8 Pa.

5 Afin d'abaisser encore la température de frittage, la poudre de tungstène peut être suivant l'invention additionnée par dilutions successives d'un activateur de frittage en très faible proportion (< 800 ppm) tel le fer, le palladium, mais de préférence le nickel et/ou le
10 cobalt.

Cet activateur de frittage se présente généralement sous la forme d'une poudre métallique dont le diamètre Fisher n'excède pas 3 à 4 μm . L'apport d'activateur peut également s'effectuer par mélange de la poudre de
15 tungstène ou d'oxyde de tungstène WO_3 avec l'activateur lui-même sous la forme d'oxyde pulvérulent (NiO , CoO) ou sous forme d'un sel en milieu aqueux ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 , CoCl_2) et, après séchage, le mélange est réduit sous hydrogène à environ 800°C .

20 Pour accroître la tenue à la compression de la poudre de tungstène destinée à la fabrication de pièces de forme complexe ou à paroi de faible épaisseur (0,4 à 15 mm), il est avantageux selon l'invention de procéder à l'ajout dans la poudre de tungstène submicronique d'un liant
25 organique base polyéthylène le plus généralement. La quantité de liant doit rester faible et ne pas excéder 0,4% en masse pour ne pas créer de surporosités lors de sa décomposition et, par le fait, altérer les caractéristiques du matériau, notamment sa densité et sa
30 dureté.

Une fois comprimé à la forme requise, le matériau est fritté sous hydrogène relativement sec à des vitesses de montée moyenne en température pouvant varier de 1 à $15^\circ\text{C}/\text{minute}$ jusqu'au palier de température désiré compris
35 entre 1 150 et 1 600 $^\circ\text{C}$, pour des temps de maintien

compris entre 10 minutes et 3 heures.

Plus précisément, en l'absence d'activateur de frittage, le chauffage par éclaircissement direct du matériau à fritter peut être réalisé de préférence à des
5 températures de palier comprises entre 1 500 et 1 600°C pour des temps de maintien variant de 30 minutes à 3 heures. Ces températures de palier et ces temps de maintien peuvent être encore notablement abaissés (entre 1 500 et 1 150°C pour des temps de maintien compris entre
10 10 et 90 minutes) avec des poudres de tungstène activées.

Les exemples suivants illustrent les caractéristiques structurales obtenues sur différentes séries de creusets en tungstène élaborés à partir de poudre $\Phi = 0,7 \mu\text{m}$ Fisher pour différentes conditions de frittage.

15 **Exemple 4**

Poudre C de tungstène de $0,7 \mu\text{m}$

Température palier de frittage : 1 500 °C (ou 1550 °C)

Durée du frittage : 180 mn (ou 30 mn)

20 Eclaircissement direct

Liant : néant

Activateur : néant

On prépare un creuset présentant les caractéristiques suivantes :

25 Diamètre 20 à 80 mm,

Hauteur 40 à 200 mm,

Epaisseur 1 à 15 mm.

On obtient les résultats suivants :

Densité : maximale 18,25

30 minimale 18,04

moyenne 18,15

relative 94%

Taille des grains : maximale $6 \mu\text{m}$,

minimale $2 \mu\text{m}$,

35 moyenne $4 \mu\text{m}$,

Porosité (volume) : $<4 \mu\text{m}^3$ 99%,
 $>500 \mu\text{m}^3$ 1%,
 Dureté moyenne : HV_{0,3N} : 450
 HV₃₀ : 400.

5 Exemple 5

Poudre C de tungstène de $0,7 \mu\text{m}$

Température palier de frittage : 1 500 °C (ou 1550 °C)

Durée du frittage : 180 mn (ou 30 mn)

10 Eclairement direct

Liant : 0,15%

Activateur : néant

On prépare un creuset présentant les caractéristiques suivantes :

15 Diamètre 20 à 80 mm,

Hauteur 40 à 200 mm,

Epaisseur 1 à 15 mm.

On obtient les résultats suivants :

Densité : maximale 18,1

20 minimale 17,9

moyenne 18

relative 93,3%

Taille des grains : maximale $6 \mu\text{m}$,

minimale $2 \mu\text{m}$,

25 moyenne $4 \mu\text{m}$,

Porosité (volume) : $<4 \mu\text{m}^3$ 85%,

$>500 \mu\text{m}^3$ 15%,

Dureté moyenne : HV_{0,3N} : 440

HV₃₀ : 370.

30 Les résultats ci-dessus montrent selon l'exemple 4
 qu'une première série de 8 creusets frittée à 1 500°C
 pendant 3 heures présente exactement la même structure
 qu'une deuxième série de 8 creusets frittée à 1 550°C
 pendant 30 minutes avec une faible dispersion des
 35 densités dans les deux cas, une répartition homogène de

porosités de l'ordre de 1 μm (volume $< 4 \mu\text{m}^3$).

Les troisièmes et quatrièmes séries de creusets selon l'exemple 5 élaborées à partir de la même poudre de tungstène, mais en présence de 0,15 % en masse de liant puis frittées respectivement à 1 500°C pendant 3 heures et à 1 550°C pendant 30 minutes, montrent également des caractéristiques structurales très similaires à celles des séries précédentes. Les grosseurs de grains de tungstène n'excèdent pas 6 μm .

10 La micrographie Gx500 du matériau fritté à 1 500 °C sans attaque, selon l'exemple 4, représentée sur la figure 5 montre une faible dispersion de la densité et une répartition homogène des porosités de taille de l'ordre de 1 μm (volume $< 4 \mu\text{m}^3$) pour 99% de la
15 population. On notera une absence de porosités de 5 à 20 μm .

La micrographie Gx500 du matériau fritté à 1 500 °C après attaque, selon l'exemple 4, représentée sur la figure 6 montre une taille de grain homogène de 2 à 4 μm .

20 La micrographie Gx500 du matériau fritté à 1 500 °C sans attaque, selon l'exemple 5, représentée sur la figure 7 montre une répartition homogène des porosités de taille de l'ordre 1 μm (volume $< 4 \mu\text{m}^3$) pour 85% de la population. On notera toutefois quelques porosités
25 résiduelles de plus fort diamètre de 5 à 20 μm représentant environ 15% de la population.

La micrographie Gx500 du matériau fritté à 1 500 °C après attaque, selon l'exemple 5, représentée sur la figure 8 montre que la grosseur des grains de tungstène
30 est homogène de 4 à 6 μm , et n'excède pas 6 μm .

Enfin, on notera que pour les deux exemples 4 et 5 les duretés restent très élevées, systématiquement supérieures à 400 HV0,3 tant que la quantité de liant mise en œuvre reste inférieure à 0,4%.

35 Les exemples suivants illustrent d'autres

caractéristiques structurales obtenues sur différentes séries de creusets en tungstène élaborés à partir de poudre activées $\Phi = 0,7 \mu\text{m}$ Fisher pour différentes conditions de frittage.

5 **Exemple 6**

Poudre C activée de tungstène de $0,7 \mu\text{m}$

Température palier de frittage : 1 360°C (ou 1 250°C)

Durée du frittage : 15 mn (ou 20 mn)

Eclairement direct

10 Liant : néant

Activateur : 660 ppm de Ni

On prépare un creuset présentant les caractéristiques suivantes :

Diamètre 20 à 80 mm,

15 Hauteur 40 à 200 mm,

Epaisseur 1 à 15 mm.

On obtient les résultats suivants :

Densité : maximale 19,14

minimale 18,85

20 moyenne 19

relative 98,4%

Taille des grains : maximale $30 \mu\text{m}$,

minimale $10 \mu\text{m}$,

moyenne $25 \mu\text{m}$,

25 Porosité (volume) : $<4 \mu\text{m}^3$ 100%,

$>500 \mu\text{m}^3$ 0%,

Dureté moyenne : HV0,3N : 440

HV30 : 345

HBW5/250 : 303.

30 **Exemple 7**

Poudre C de tungstène activée de $0,7 \mu\text{m}$

Température palier de frittage : 1 420°C (ou 1 360°C)

Durée du frittage : 15 mn

Eclairement direct

35 Liant : 0,15%

Activateur : 660 ppm de Ni

On prépare un creuset présentant les caractéristiques suivantes :

- 5 Diamètre 20 à 80 mm,
Hauteur 40 à 200 mm,
Epaisseur 1 à 15 mm.

On obtient les résultats suivants :

- 10 Densité : maximale 18,67
minimale 18,40
moyenne 18,54
relative 96%
- Taille des grains : maximale 30 μm ,
minimale 20 μm ,
moyenne 25 μm ,
- 15 Porosité (volume) : <4 μm^3 90%,
>500 μm^3 10%,
Dureté moyenne : HV0,3N : 430
HV30 : 300.

Exemple 8

- 20 Poudre C de tungstène activée de 0,7 μm
Température palier de frittage : 1 550°C (ou 1 500°C)
Durée du frittage : 15 mn (ou 30 mn)
Eclairement indirect
Liant néant
- 25 Activateur : 660 ppm de Ni
On prépare un creuset présentant les caractéristiques suivantes :
- 30 Diamètre 20 à 80 mm,
Hauteur 40 à 200 mm,
Epaisseur 1 à 15 mm.
- On obtient les résultats suivants :
- 35 Densité : maximale 19,04
minimale 18,81
moyenne 18,93
relative 98,1%

Taille des grains : maximale 55 μm ,
minimale 35 μm ,
moyenne 40 μm ,

Porosité (volume) : <4 μm^3 95%,
5 >500 μm^3 5%,

Dureté moyenne : HV0,3N : 420
HV30 : 310.

Ainsi, après frittage avec éclaircissement direct à
1 360°C pendant 15 minutes ou à 1 250 °C pendant 20
10 minutes selon l'exemple 6, on obtient les
caractéristiques de structure désirées avec des porosités
de l'ordre de 1 μm (<4 μm^3). La micrographie représentée
sur la figure 9 montre la structure de ce matériau
tungstène obtenu selon l'exemple 6, sans attaque,
15 présentant une distribution de la porosité de taille
homogène et une absence de porosités de 5 à 20 μm . La
figure 10 (micrographie Gx200) montre des tailles de
grains variant de 20 à 30 μm après attaque.

Pour des conditions de frittage similaires, les
20 creusets élaborés avec de la poudre de tungstène activée
avec 660 ppm de nickel et en présence de 0,15% de liant
organique selon l'exemple 7, on obtient des
caractéristiques structurales très semblables. La figure
11 (micrographie Gx500 sans attaque) montre une
25 distribution de la porosité avec une répartition homogène
de taille de l'ordre de 1 μm (<4 μm^3) représentant 90% de
la population et la présence de quelques porosités
résiduelles de 5 à 20 μm représentant 10% environ de la
population de pores. La figure 12 (micrographie Gx200
30 après attaque) montre une taille de grain de 20 à 30 μm .

Par ailleurs, le frittage avec éclaircissement indirect
(écranage par une couche protectrice d'alumine) des
creusets élaborés à partir de poudre activée par 660 ppm
de Ni et en l'absence de liant selon l'exemple 8,
35 nécessite d'augmenter les températures à 1500°C-1550°C,

voire 1600°C, pour des temps de maintien de 15 à 30 minutes si l'on veut atteindre les caractéristiques structurales désirées, notamment en densité (>98%) et en dureté (>400 HV0,3) avec une répartition homogène des porosités dont 95% sont constituées de pores de l'ordre de 1 µm (<4 µm³) tel qu'il ressort de la figure 13 (micrographie à Gx500 sans attaque). On notera toutefois un accroissement sensible des tailles des grains de tungstène centrés sur 40 µm selon la figure 14 (micrographie Gx200 après attaque).

Enfin, les exemples ci-après montrent les caractéristiques structurales de creusets en tungstène dopé à raison de 660 ppm de métal par différents activateurs Ni, NiO, Co, Co + Ni. Ces creusets ont été frittés sous hydrogène par éclaircissement direct et en l'absence de liant selon l'un des deux cycles thermiques suivants :

- palier final à 1300°C - 30 minutes ou
- palier final à 1500°C - 90 minutes.

20

Exemple 9

Poudre C de tungstène activée de 0,7 µm

Température palier de frittage : 1 300 °C

Durée du frittage : 30 mn

Eclaircissement direct

25

Liant néant

Activateur : 660 ppm de Ni actif, à partir de NiO.

On prépare un creuset présentant les caractéristiques suivantes :

Diamètre 20 à 80 mm,

30

Hauteur 40 à 200 mm,

Epaisseur 1 à 15 mm.

On obtient les résultats suivants :

Densité : moyenne 18,92

relative 98,03%

35

Taille des grains : moyenne 23 µm,

Porosité (volume) : $<4 \mu\text{m}^3$ 99%,
 $>500 \mu\text{m}^3$ 1%,

Exemple 10

- Poudre C de tungstène activée de $0,7 \mu\text{m}$
- 5 Température palier de frittage : $1\ 500\ ^\circ\text{C}$
Durée du frittage : 90 mn
Eclairement direct
Liant néant
Activateur : 660 ppm de Ni actif, à partir de NiO.
- 10 On prépare un creuset présentant les caractéristiques suivantes :
- Diamètre 20 à 80 mm,
Hauteur 40 à 200 mm,
Epaisseur 1 à 15 mm.
- 15 On obtient les résultats suivants :
- Densité : moyenne 19,02
relative 98,55%

Exemple 11

- Poudre C de tungstène activée de $0,7 \mu\text{m}$
- 20 Température palier de frittage : $1\ 300\ ^\circ\text{C}$
Durée du frittage : 30 mn
Eclairement direct
Liant néant
Activateur : 660 ppm de Ni
- 25 On prépare un creuset présentant les caractéristiques suivantes :
- Diamètre 20 à 80 mm,
Hauteur 40 à 200 mm,
Epaisseur 1 à 15 mm.
- 30 On obtient les résultats suivants :
- Densité : moyenne 18,94
relative 98,13%
- Taille des grains : moyenne $28 \mu\text{m}$,
Porosité (volume) : $<4 \mu\text{m}^3$ 99%,
35 $>500 \mu\text{m}^3$ 1%,

Exemple 12

Poudre C de tungstène activée de 0,7 μm

Température palier de frittage : 1 500 °C

Durée du frittage : 90 mn

5 Eclairement direct

Liant néant

Activateur : 660 ppm de Ni

On prépare un creuset présentant les caractéristiques suivantes :

10 Diamètre 20 à 80 mm,

Hauteur 40 à 200 mm,

Epaisseur 1 à 15 mm.

On obtient les résultats suivants :

Densité : moyenne 19,05

15 relative 98,70%

Exemple 13

Poudre C de tungstène activée de 0,7 μm

Température palier de frittage : 1 300 °C

Durée du frittage : 30 mn

20 Eclairement direct

Liant néant

Activateur : 330 ppm de Ni et 330 ppm de Co.

On prépare un creuset présentant les caractéristiques suivantes :

25 Diamètre 20 à 80 mm,

Hauteur 40 à 200 mm,

Epaisseur 1 à 15 mm.

On obtient les résultats suivants :

Densité : moyenne 18,84,

30 relative 97,62%,

Taille des grains : moyenne 15 μm ,

Porosité (volume) : <4 μm^3 99%,

>500 μm^3 1%.

Exemple 14

35 Poudre C de tungstène activée de 0,7 μm

Température palier de frittage : 1 500 °C

Durée du frittage : 90 mn

Eclairement direct

Liant néant

5 Activateur : 330 ppm de Ni et 330 ppm de Co.

On prépare un creuset présentant les caractéristiques suivantes :

Diamètre 20 à 80 mm,

Hauteur 40 à 200 mm,

10 Epaisseur 1 à 15 mm.

On obtient les résultats suivants :

Densité : moyenne 18,74,
relative 97,10%.

Exemple 15

15 Poudre C de tungstène activée de 0,7 µm

Température palier de frittage : 1 300 °C

Durée du frittage : 30 mn

Eclairement direct

Liant néant

20 Activateur : 660 ppm de Co.

On prépare un creuset présentant les caractéristiques suivantes :

Diamètre 20 à 80 mm,

Hauteur 40 à 200 mm,

25 Epaisseur 1 à 15 mm.

On obtient les résultats suivants :

Densité : moyenne 15,60,
relative 80,83%,

Taille des grains : moyenne 1 µm,

30 Porosité (volume) : <4 µm³ 99%,
>500 µm³ 1%.

Exemple 16

Poudre C de tungstène activée de 0,7 µm

Température palier de frittage : 1 500 °C

35 Durée du frittage : 90 mn

Eclairement direct

Liant néant

Activateur : 660 ppm de Co.

On prépare un creuset présentant les caractéristiques
5 suivantes :

Diamètre 20 à 80 mm,

Hauteur 40 à 200 mm,

Epaisseur 1 à 15 mm.

On obtient les résultats suivants :

10 Densité : moyenne 18,04,
relative 93,47%.

Avec les activateurs NiO, Ni et Ni + Co, on obtient
une

excellente densification (densité relative >97%), avec
15 disparition de quasiment toutes les porosités supérieures
à 2 μm (<4 μm^3), avec des tailles de grains en moyenne
inférieures à 30 μm pour les conditions de frittage les
moins sévères, à savoir 1 300°C pendant 30 minutes.
L'activateur Cobalt seul nécessite en revanche la mise en
20 oeuvre du cycle de frittage le plus sévère 1 500°C
pendant 90 minutes pour obtenir une densité relative
supérieure à 93% en conservant des tailles de grains et
des volumes de porosité (<4 μm^3) très faibles.

Si la nature de l'activateur à proportion pondérale
25 égale a une incidence incontestable sur les conditions de
frittage qui doivent donc être adaptées pour obtenir la
structure désirée pour le matériau, il n'en est pas de
même pour la taille des grains de poudre de tungstène, du
moins à l'échelle submicronique. En effet, que la poudre
30 submicronique soit activée ou non, l'incidence de la
taille des grains de poudre de tungstène sur les
caractéristiques structurales du matériau, pour des
conditions de frittage identiques, est négligeable. En
effet, le remplacement de la poudre de tungstène $\Phi = 0,7$
35 μm Fisher par une poudre plus fine $\Phi = 0,4 \mu\text{m}$ Fisher n'a

pas permis à la demanderesse lors des essais effectués de constater des modifications significatives de structure du matériau à base de tungstène et donc de ses caractéristiques physico-chimiques.

5 En résumé, par sa structure et sa composition, le matériau à base de tungstène de haute pureté selon l'invention permet d'obtenir un excellent compromis entre les caractéristiques de densité, de dureté, de ténacité, et par suite de s'affranchir d'opérations complémentaires
10 coûteuses de corroyage et d'usinage. Par ailleurs, son procédé d'élaboration par mise en forme définitive quasi directe et frittage à des températures n'excédant pas 1600°C et permettant donc l'utilisation de moyens industriels classiques, contribue aussi à abaisser
15 significativement son coût d'élaboration.

Ce matériau à base de tungstène trouve sa meilleure application dans la fabrication de produits réfractaires de forme complexe ou à paroi de faible épaisseur (0,4 à 15 mm) tels que les creusets réfractaires.

REVENDICATIONS

1. Matériau fritté de tungstène, de densité moyenne relative par rapport à celle du tungstène supérieure à 93% et de dureté $HV_{0,3} \geq 400$, caractérisé en ce qu'il
5 comprend :

- du tungstène ayant une pureté supérieure à 99,9%
- un additif constitué de poudre de nickel et/ou de cobalt selon un pourcentage en masse inférieur ou égal à 0,08%, le reste étant constitué par des impuretés
10 inévitables,

- et en ce que la taille moyenne des grains de tungstène de forme équiaxe comprise entre 2 et 40 μm et uniformément répartie pour une taille moyenne donnée,

- et des porosités résiduelles uniformément réparties
15 avec au moins 85% de la population de ces porosités ayant un volume unitaire inférieur à 4 μm^3 .

2. Matériau fritté à base de tungstène selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pourcentage en masse de cobalt est inférieur à 0,08% et le pourcentage en
20 masse de nickel égal à zéro, et en ce que la taille des grains de tungstène de forme équiaxe est comprise entre 2 et 6 μm , avec des porosités uniformément réparties et de volume élémentaire inférieur à 4 μm^3 pour plus de 95% de la population des grains.

25 3. Matériau fritté à base de tungstène selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pourcentage en masse de nickel est inférieur à 0,08% et le pourcentage en masse de cobalt égal à zéro, et en ce que la taille moyenne des grains de tungstène de forme équiaxe est inférieure à
30 28 μm , avec des porosités uniformément réparties et de volume élémentaire inférieur à 4 μm^3 pour plus de 95% de la population des grains.

4. Matériau fritté à base de tungstène selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comporte 660 ppm
35 de nickel et en ce qu'il présente une densité moyenne proche de 18,9, une densité relative proche de 98,1%, une

taille moyenne de grain de 28 μm , avec des porosités uniformément réparties et de volume élémentaire inférieur à 4 μm^3 pour 99% de la population des grains.

5. Procédé de fabrication d'un matériau fritté à base de tungstène selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

a) sélection d'une poudre de tungstène de pureté supérieure à 99,9% et de diamètre Fisher moyen compris entre 0,1 et 0,8 μm ,

10 b) mélange de cette poudre avec un liant organique de compression ajouté dans la proportion pondérale inférieure ou égale à 0,4%,

c) ajout au mélange d'un activateur de frittage choisi dans le groupe constitué par le nickel, le cobalt, 15 l'oxyde de nickel, ou un mélange de ceux-ci, dans la proportion pondérale de la part métallique égale ou inférieure à 0,08% de la masse de tungstène et obtention du matériau pulvérulent,

d) mise en forme du matériau par compression entre 20 10^8 et $8 \cdot 10^8$ Pa,

e) frittage du matériau sous hydrogène relativement sec (point de rosée $\leq 15^\circ\text{C}$), avec une vitesse de montée moyenne en température comprise entre 1 et 15 $^\circ\text{C}/\text{minute}$ jusqu'à un palier de température compris 25 entre 1 150 et 1600 $^\circ\text{C}$, avec un temps de maintien compris entre 10 minutes et 3 heures.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le frittage est réalisé en l'absence d'activateur par éclairage direct du matériau à une 30 température de palier comprise entre 1 500 et 1 600 $^\circ\text{C}$, avec un temps de maintien compris entre 30 minutes et 3 heures.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le frittage est réalisé en présence

d'activateur par éclairage direct à une température de palier comprise entre 1 150 et 1 500°C, avec un temps de maintien compris entre 10 et 90 minutes.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le frittage est réalisé en présence d'activateur par éclairage indirect à une température de palier comprise entre 1 500 et 1 600°C, avec un temps de maintien compris entre 15 à 30 minutes.

9. Application du matériau fritté à base de tungstène selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 à la fabrication de produits de forme complexe ou à paroi de faible épaisseur.

10. Application du matériau fritté à base de tungstène obtenu selon l'une quelconque des revendications précédentes 4 à 7 à la fabrication de composants tels que les creusets réfractaires.

1/7



Figure n°1

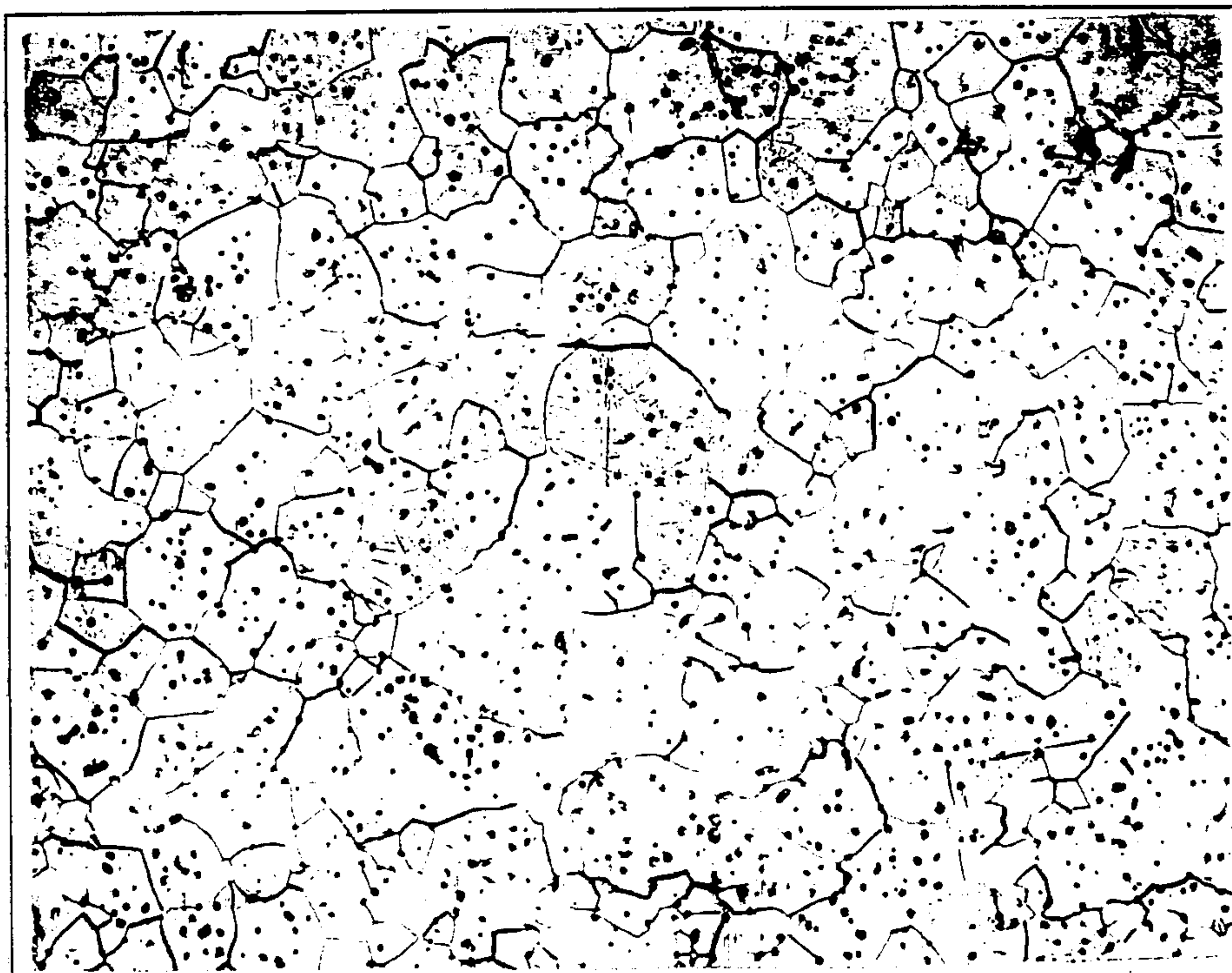


Figure n°2

2/7

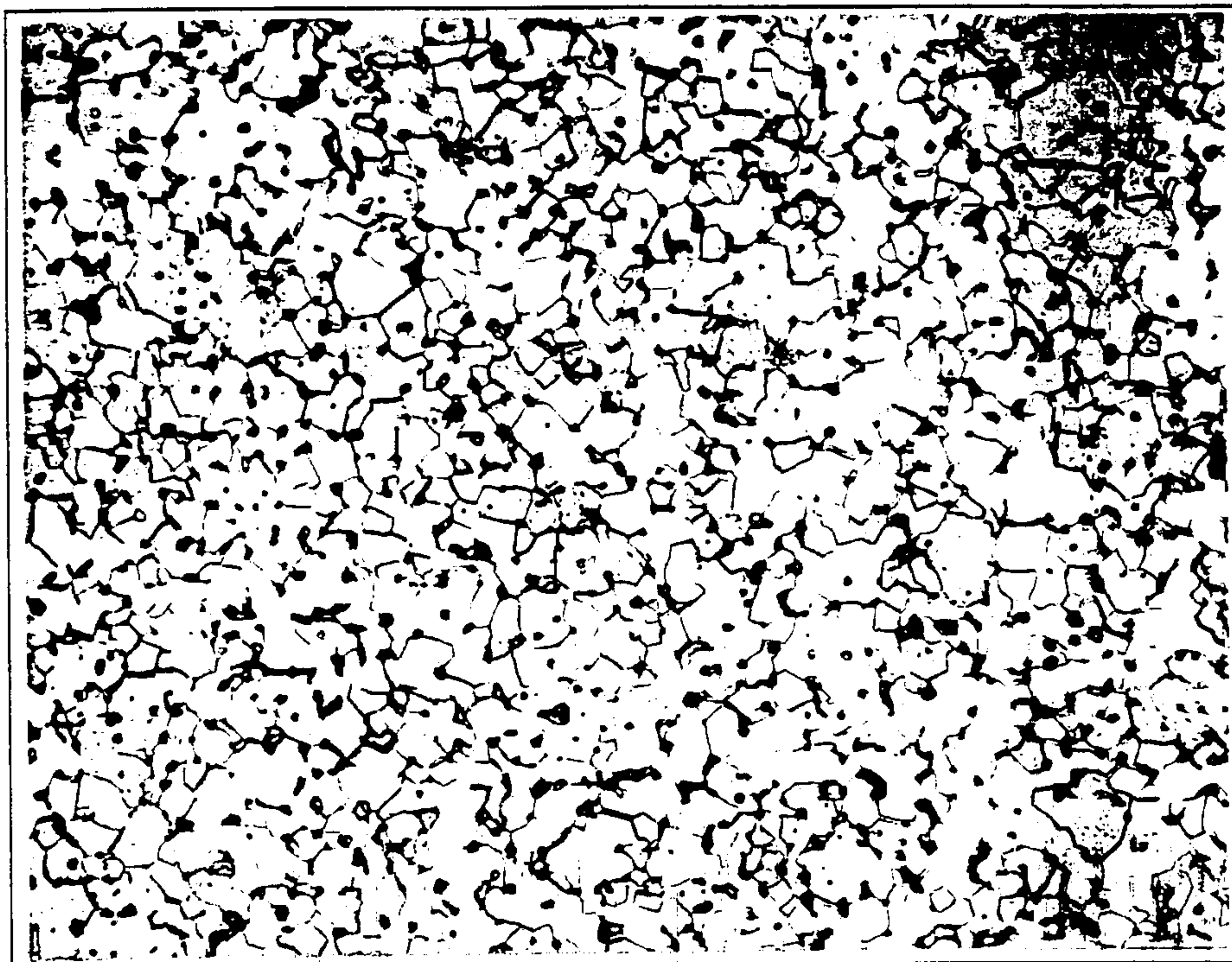


Figure n°3

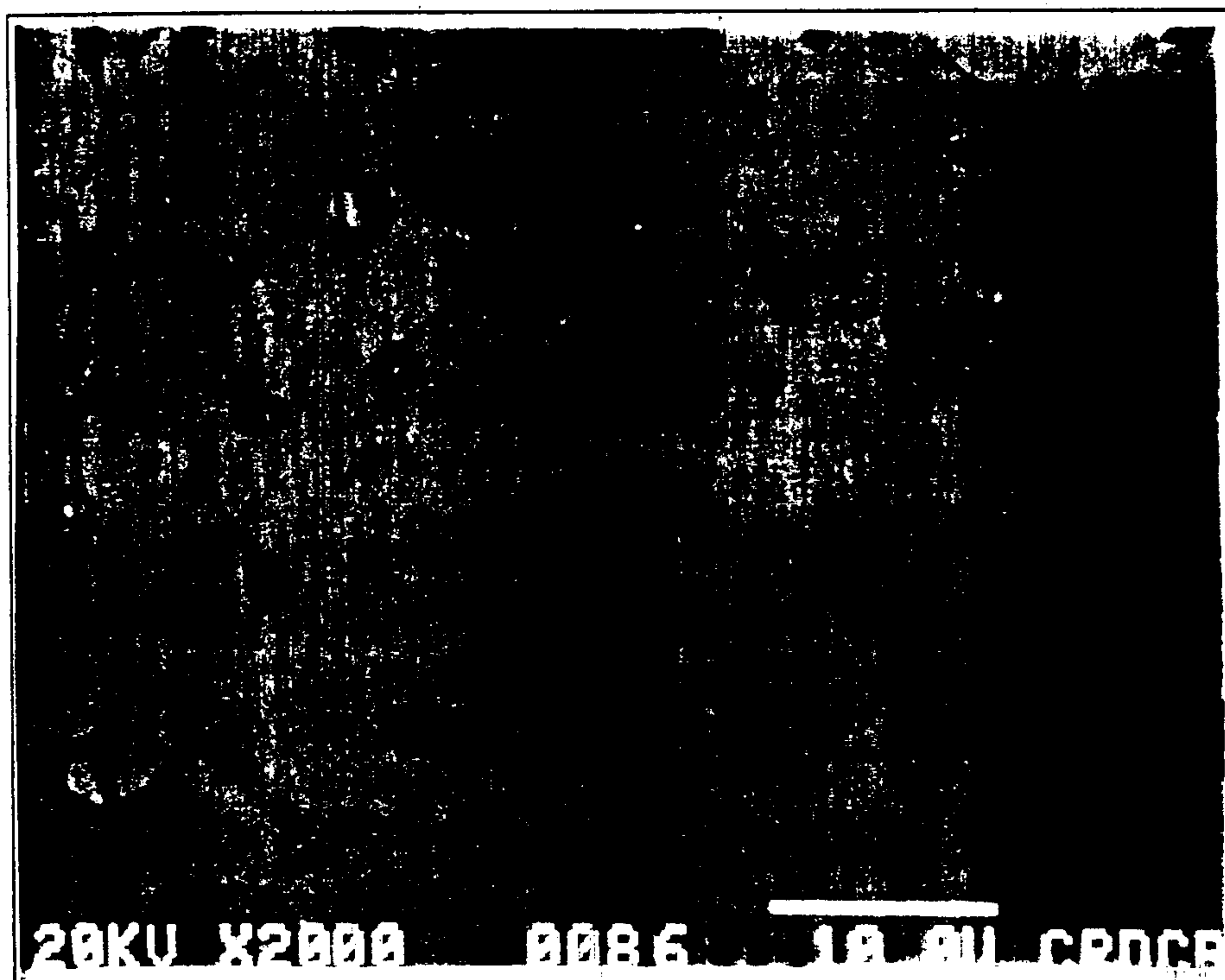


Figure n°4

3/7

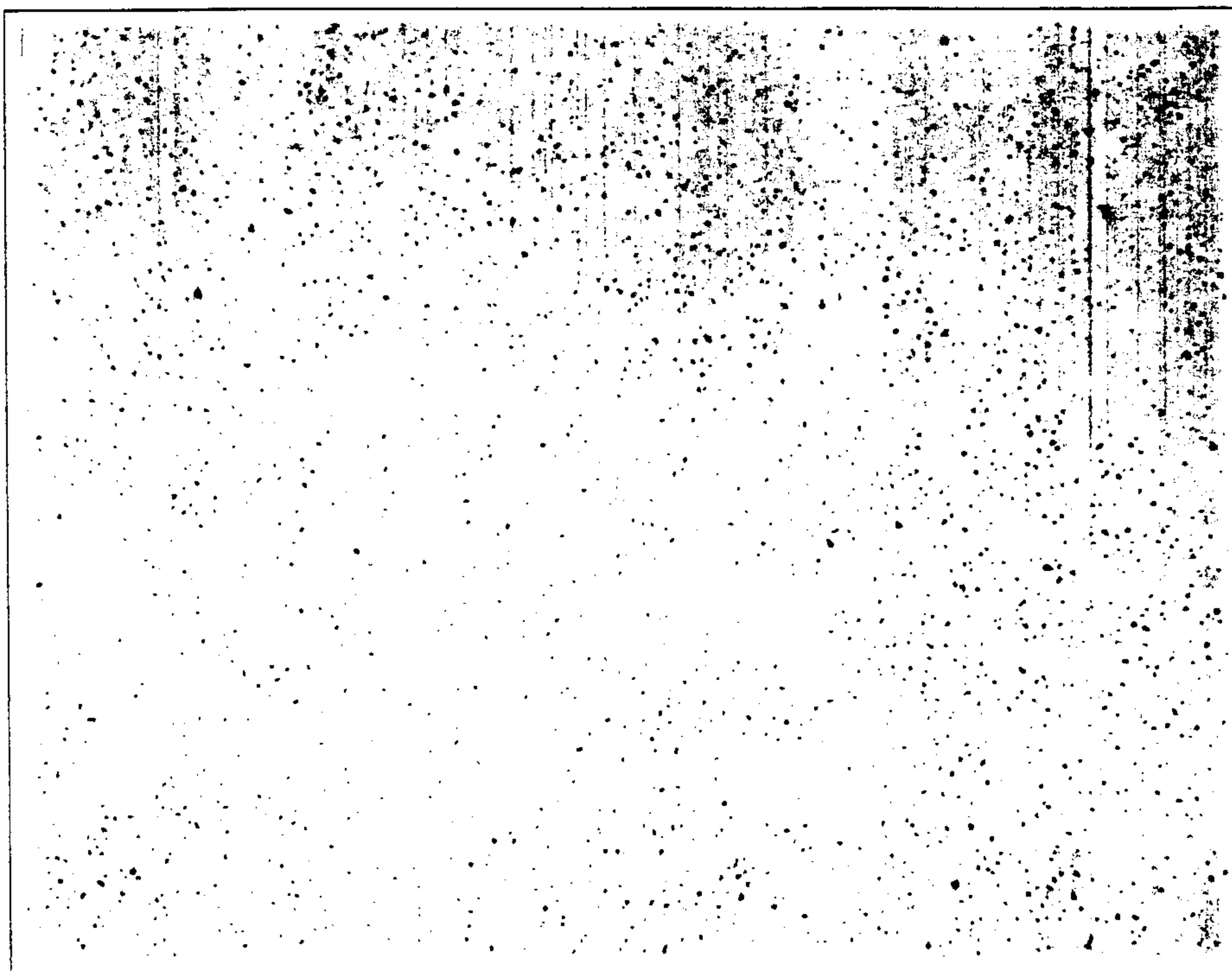


Figure n°5

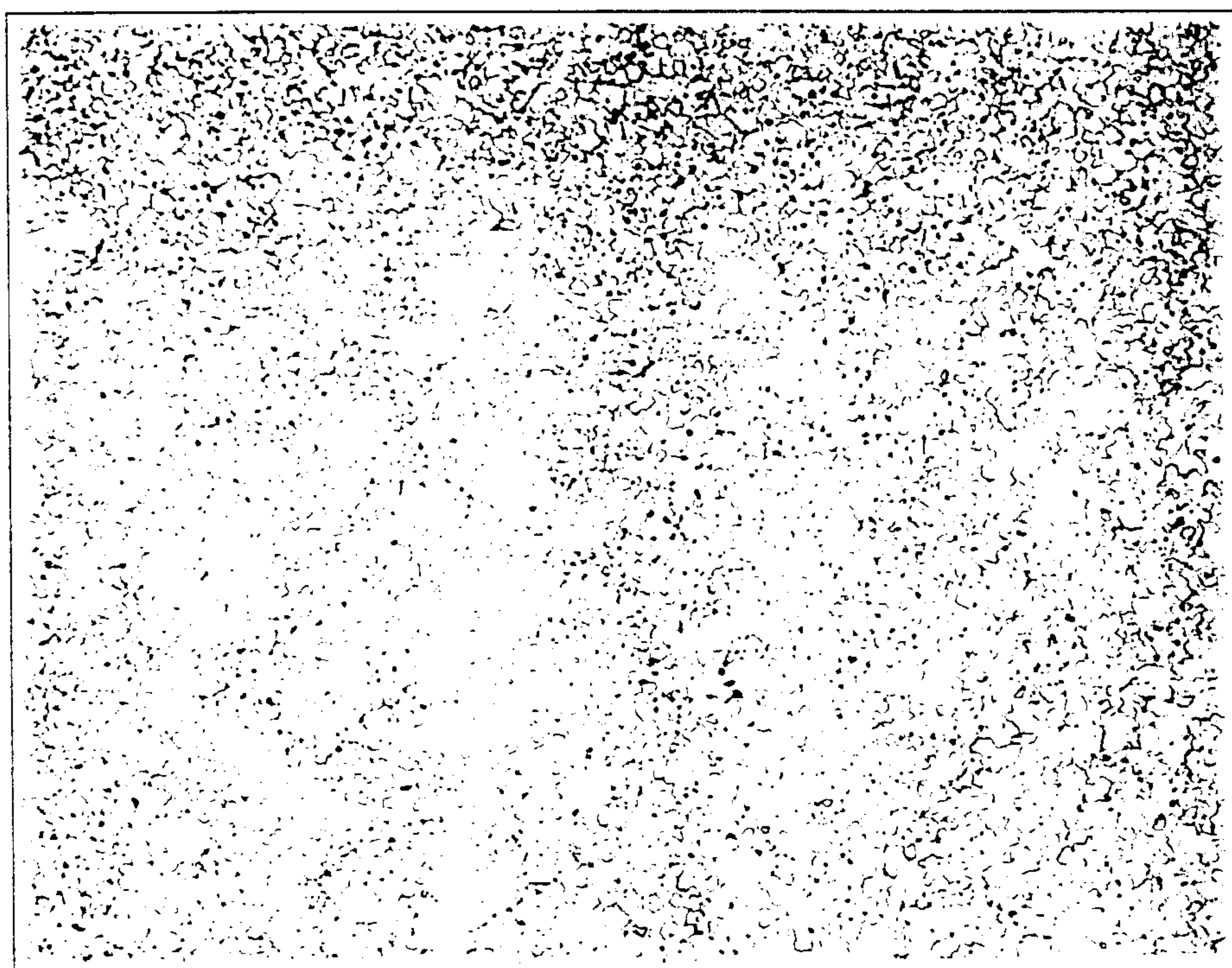


Figure n°6

4/7

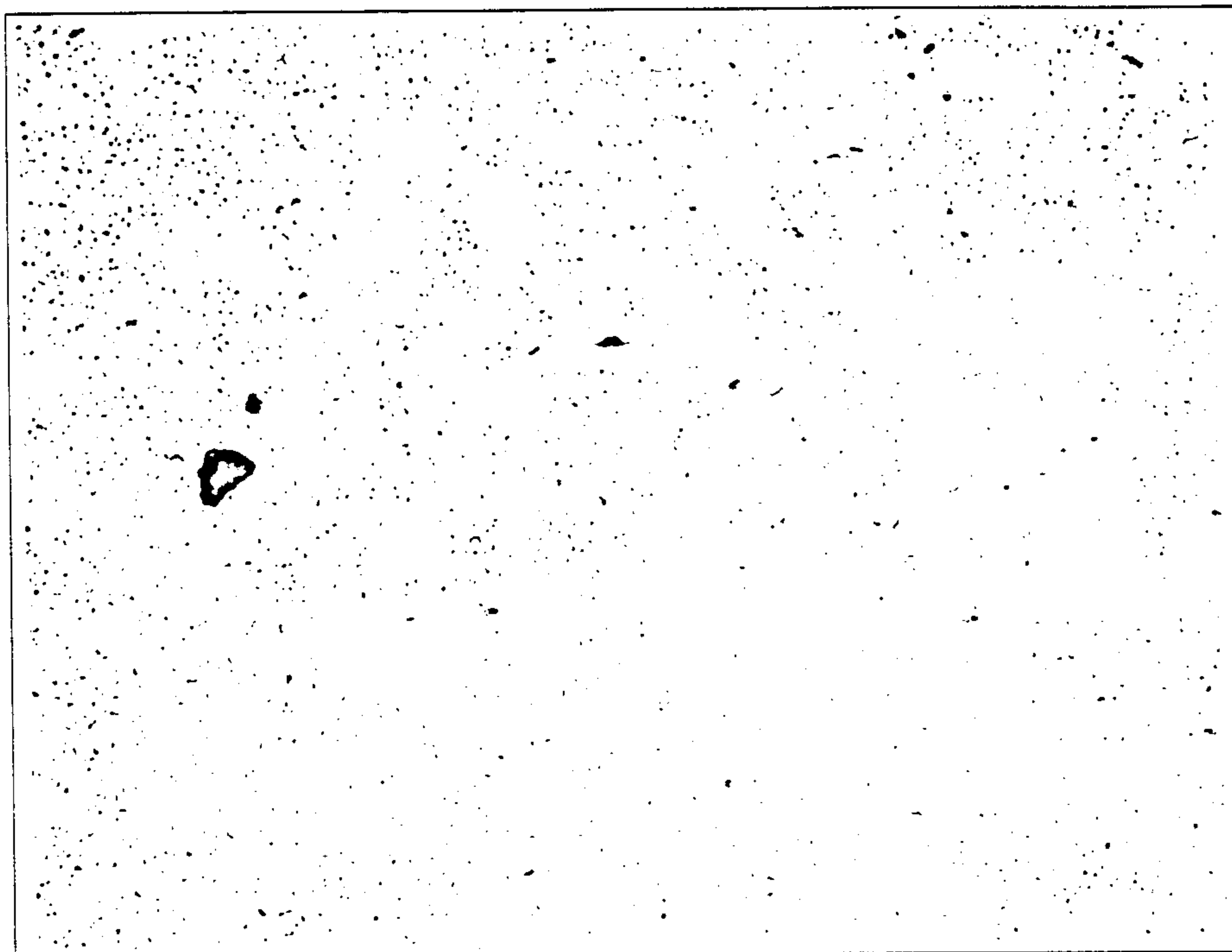


Figure n°7

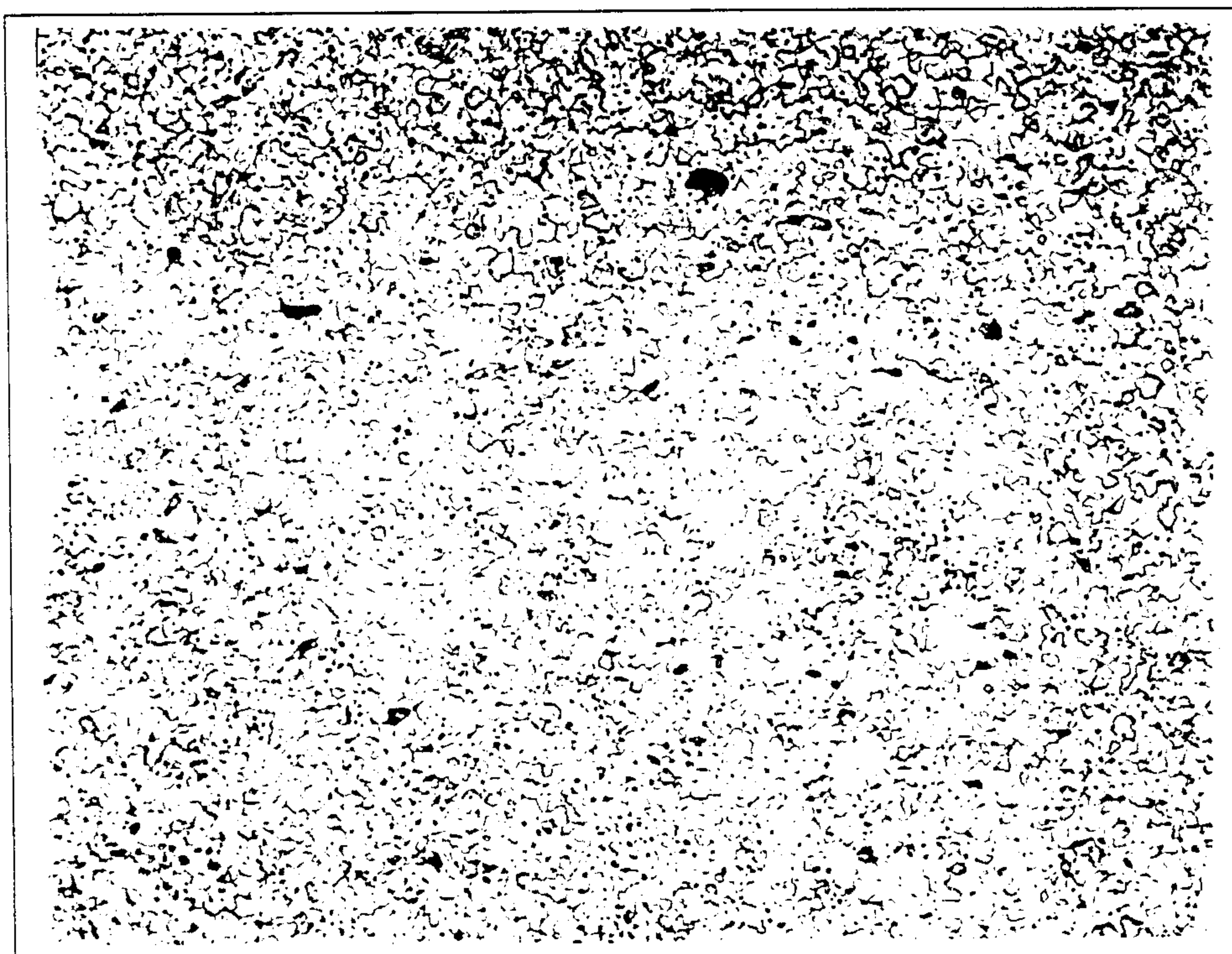


Figure n°8

5/7



Figure n°9

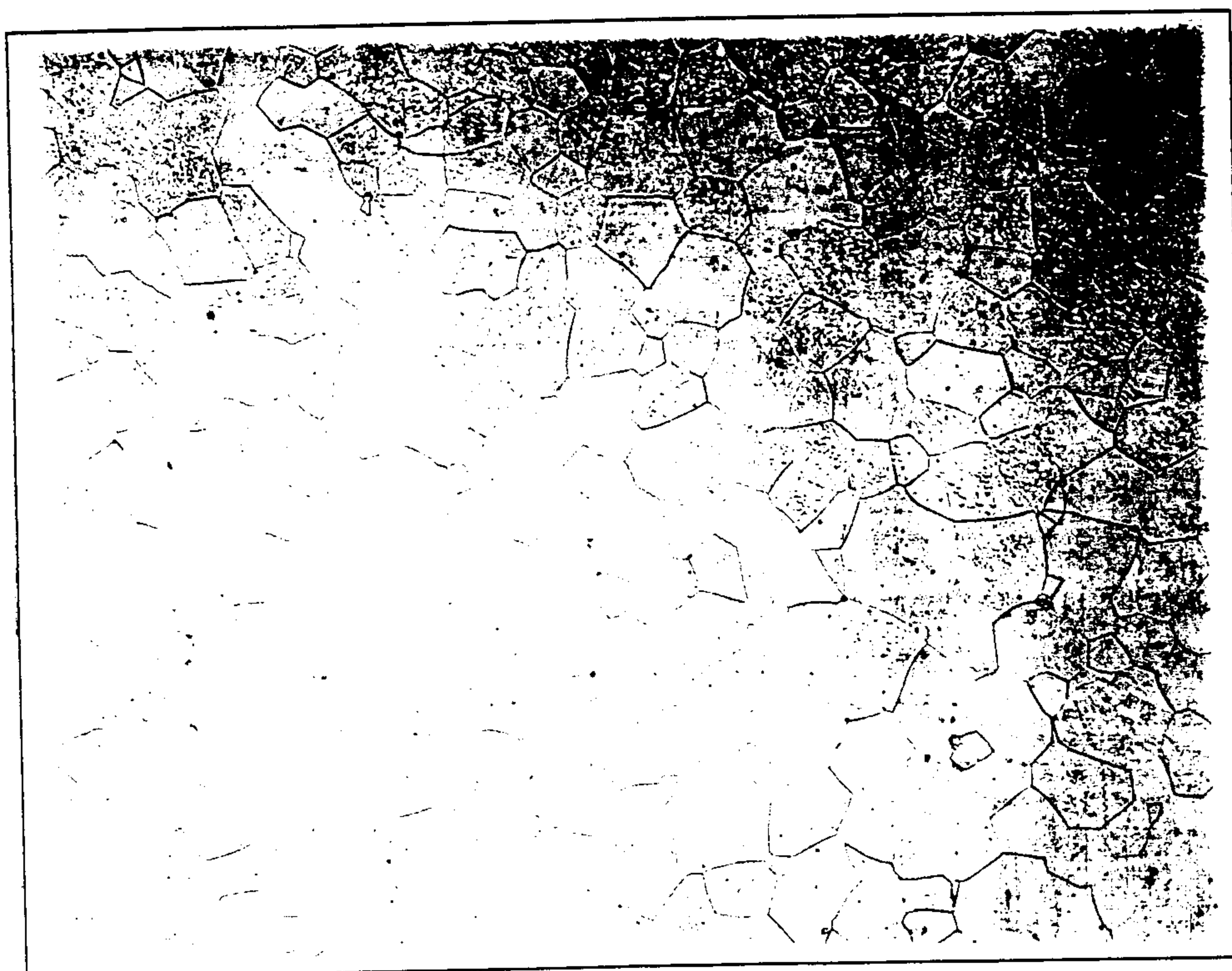


Figure n°10

6/7



Figure n°11

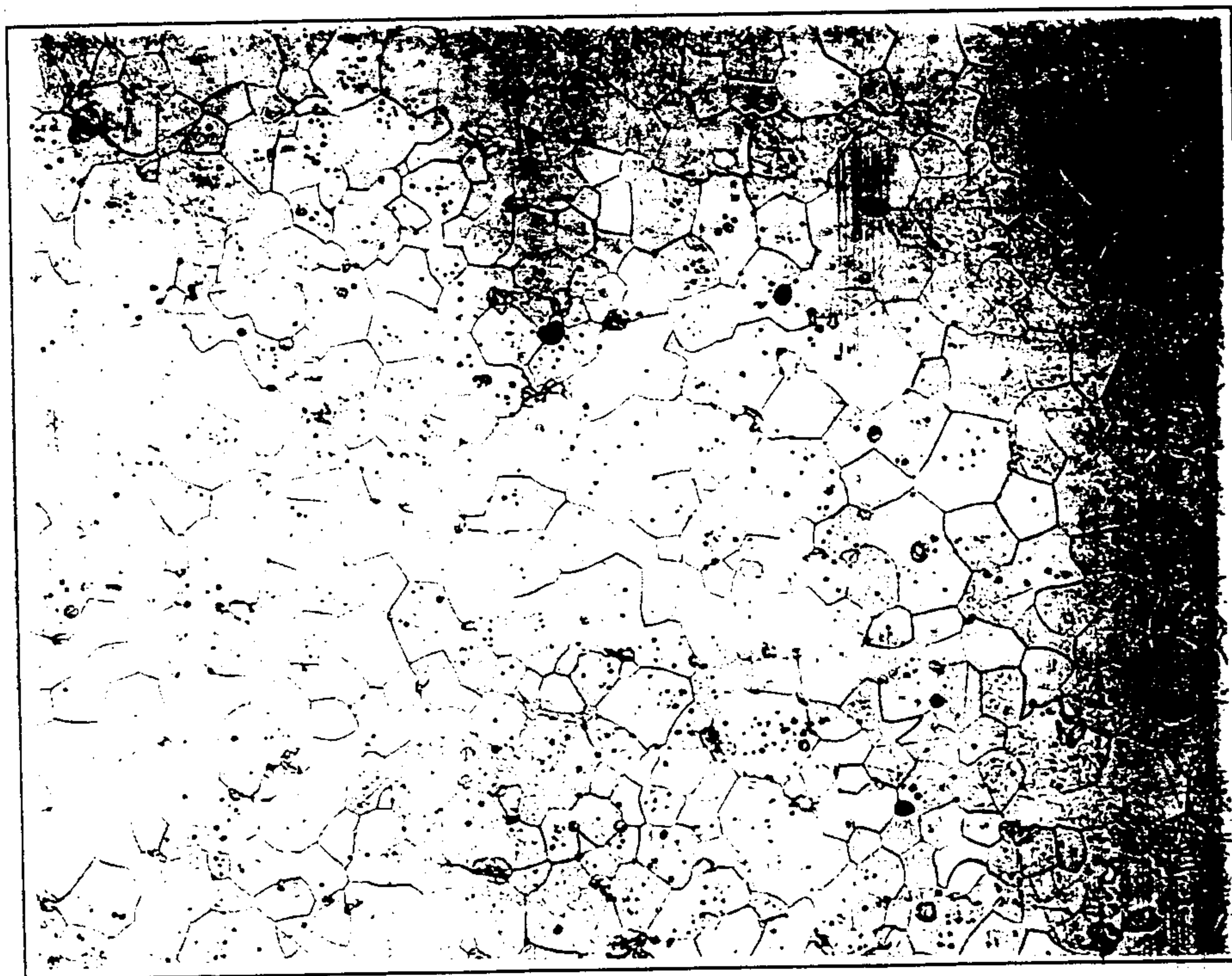


Figure n°12

7/7

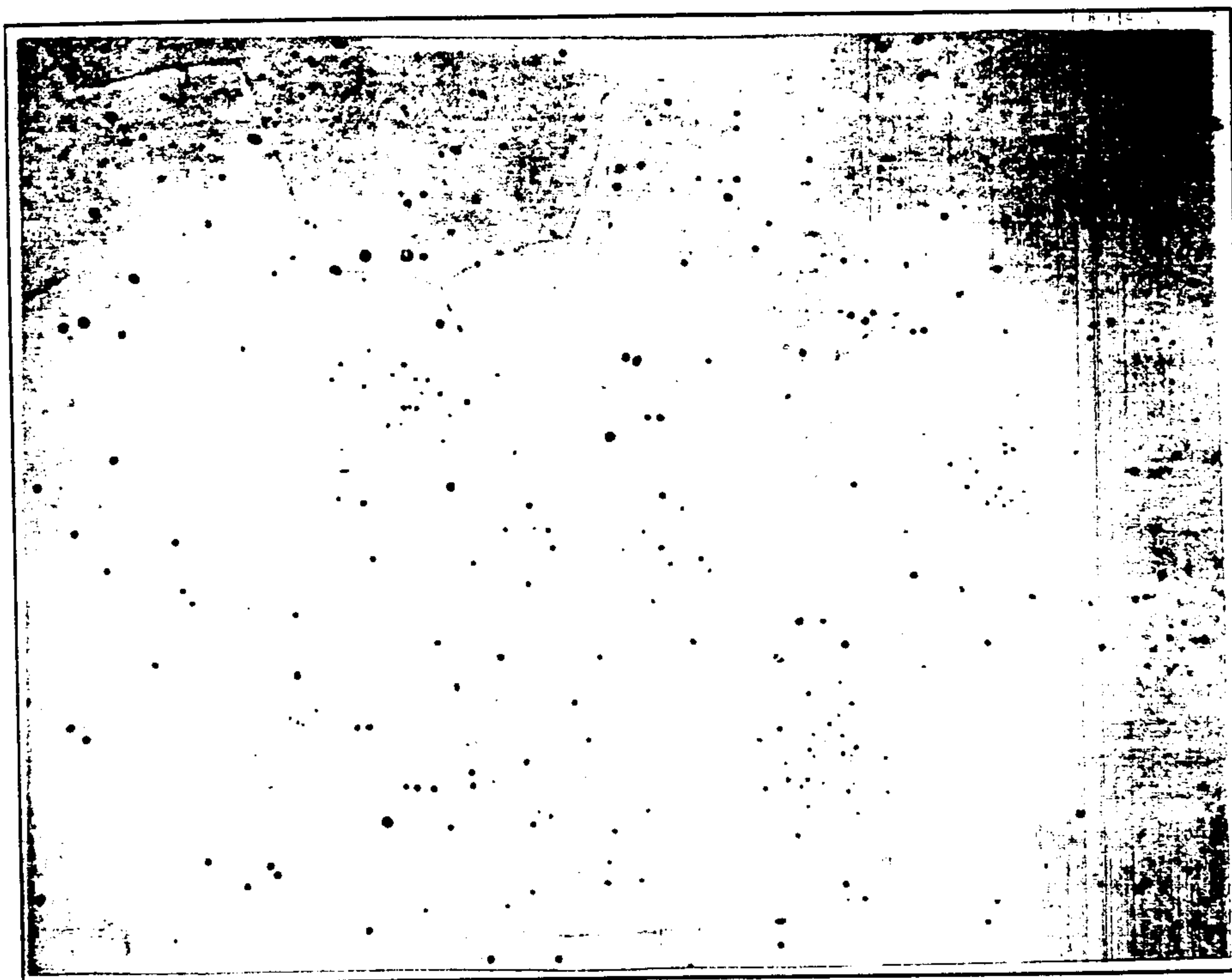


Figure n°13



Figure n°14