



- (72) BONNEAU, MAXIME, FR  
(72) LARTIGUE, JEAN-FRANCOIS, FR  
(72) MANIAK, JEAN, FR  
(71) EUROTUNGSTENE POUDRES, FR  
(51) Int.Cl.<sup>7</sup> C22C 1/04, B22F 1/00  
(30) 1999/10/16 (98/13032) FR  
(54) **POUDRES METALLIQUES MICRONIQUES A BASE DE  
TUNGSTENE ET/OU DE MOLYBDENE ET DE METAUX DE  
TRANSITION 3D**  
(54) **METAL POWDERS BASED ON TUNGSTEN AND/OR  
MOLYBDENUM AND THREE-DIMENSION METALS**

(57) Poudre métallique préalliée constituée essentiellement de tungstène et/ou de molybdène, d'au moins un métal de transition choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel et le cuivre, et éventuellement d'au moins un additif, la teneur en fer étant inférieure à 50 % en poids et la teneur totale en additifs étant inférieure à 3 % en poids, par rapport au poids total des métaux, ladite poudre métallique préalliée ayant des dimensions de grains élémentaires, mesurées au microscope électronique à balayage, supérieures à 200 nm et inférieures à 5 micromètres; et pièce frittée obtenue à l'aide d'une telle poudre. Application notamment à la réalisation de pièces frittées utilisables comme contacts électriques, puits thermiques, électrodes d'électro-érosion, masses d'équilibrage mécanique, centrales inertielles, porte-outils, écrans anti-rayonnement, pièces d'armement, aciers frittés ou outils de coupe ou d'abrasion diamantés ou au carbure de titane.

(57) The invention concerns a pre-alloyed metal powder consisting essentially of tungsten and/or molybdenum, at least one transition metal selected among iron, cobalt, nickel and copper, and optionally at least one additive, the iron content being less than 50 wt. % and the total additive content being less than 3 wt. %, relative to the total weight of metals, said pre-alloyed metal powder having elementary grain size measured with scanning electron microscope, greater than 200 nm and less than 5 micrometers. The invention also concerns a sintered part obtained with such a powder. The invention is particularly applicable for producing sintered parts to be used as electric contacts, heat sinks, spark machining electrodes, mechanical balance weights, inertial units, tool-holders, anti-radiation screen, armament components, sintered steel or diamond charged cutting or grinding tools or with titanium carbide.

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b> <b>C22C 1/04, B22F 1/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/23630</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 27 avril 2000 (27.04.00)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR99/02518 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 15 octobre 1999 (15.10.99)  <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 98/13032 16 octobre 1998 (16.10.98) FR  <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> EURO-TUNGSTENE POWDRES [FR/FR]; 9, rue André-Sibellas, F-38100 Grenoble (FR).  <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> BONNEAU, Maxime [FR/FR]; 13, rue de la Marquetière, F-38120 Le Fontanil (FR). LARTIGUE, Jean-François [FR/FR]; 16, rue Boileau, F-38700 La Tronche (FR). MANIAK, Jean [FR/FR]; 135, rue des Alliés, F-38000 Grenoble (FR).  <b>(74) Mandataire:</b> TONNELIER, Jean-Claude; Nony & Associés, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> CA, CN, IN, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>
<b>(54) Title:</b> METAL POWDERS BASED ON TUNGSTEN AND/OR MOLYBDENUM AND THREE-DIMENSION METALS  <b>(54) Titre:</b> POUDRES METALLIQUES MICRONIQUES A BASE DE TUNGSTENE ET/OU DE MOLYBDENE ET DE METAUX DE TRANSITION 3d  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a pre-alloyed metal powder consisting essentially of tungsten and/or molybdenum, at least one transition metal selected among iron, cobalt, nickel and copper, and optionally at least one additive, the iron content being less than 50 wt. % and the total additive content being less than 3 wt. %, relative to the total weight of metals, said pre-alloyed metal powder having elementary grain size measured with scanning electron microscope, greater than 200 nm and less than 5 micrometers. The invention also concerns a sintered part obtained with such a powder. The invention is particularly applicable for producing sintered parts to be used as electric contacts, heat sinks, spark machining electrodes, mechanical balance weights, inertial units, tool-holders, anti-radiation screen, armament components, sintered steel or diamond charged cutting or grinding tools or with titanium carbide.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>Poudre métallique préalliée constituée essentiellement de tungstène et/ou de molybdène, d'au moins un métal de transition choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel et le cuivre, et éventuellement d'au moins un additif, la teneur en fer étant inférieure à 50 % en poids et la teneur totale en additifs étant inférieure à 3 % en poids, par rapport au poids total des métaux, ladite poudre métallique préalliée ayant des dimensions de grains élémentaires, mesurées au microscope électronique à balayage, supérieures à 200 nm et inférieures à 5 micromètres; et pièce frittée obtenue à l'aide d'une telle poudre. Application notamment à la réalisation de pièces frittées utilisables comme contacts électriques, puits thermiques, électrodes d'électro-érosion, masses d'équilibrage mécanique, centrales inertielles, porte-outils, écrans anti-rayonnement, pièces d'armement, aciers frittés ou outils de coupe ou d'abrasion diamantés ou au carbure de titane.</p>		



**Poudres métalliques microniques à base de tungstène et/ou de molybdène et de métaux de transition 3d**

L'invention concerne de nouvelles poudres métalliques microniques à base de tungstène et/ou de molybdène et de métaux de transition 3d.

On sait qu'une branche importante de la métallurgie est fondée sur la fabrication de poudres qui peuvent être utilisées notamment comme pigments ou dans la réalisation de pièces frittées.

Les pièces métalliques utilisées concrètement sont généralement des alliages métalliques. On rappelle que les alliages métalliques, selon les caractéristiques de solubilité mutuelle des métaux constituants, peuvent être des systèmes monophasés ou polyphasés.

La réalisation de pièces frittées à l'aide d'un mélange de poudres de métaux purs soulève des difficultés lorsqu'on veut obtenir une pièce frittée homogène.

Il est donc souhaitable de préparer des poudres préallliées, dans lesquelles chaque particule contient les métaux constituants de l'alliage dans les mêmes proportions que l'ensemble de la poudre.

Pour obtenir des poudres préallliées, on peut notamment utiliser des techniques de coprécipitation de sels ou d'hydroxydes métalliques. Les coprécipités, séchés et éventuellement broyés, sont ensuite soumis à l'action d'un agent réducteur, par exemple l'hydrogène, pour obtenir des poudres métalliques.

Lorsqu'on souhaite opérer au départ de sels solubles dans l'eau, on peut préparer des suspensions contenant les sels ou hydroxydes métalliques dans les proportions requises, et soumettre les suspensions obtenues à une opération de co-séchage par atomisation. On obtient ainsi des particules dont la composition en sels et/ou hydroxydes métalliques est homogène. Ces particules peuvent être ensuite réduites en poudres métalliques préallliées à l'aide d'un agent réducteur.

On sait que les techniques d'élaboration des poudres métalliques conduisent généralement à l'obtention d'agglomérats constitués par plusieurs grains élémentaires reliés entre eux

ponctuellement. Les techniques de broyage permettent généralement d'augmenter le nombre de grains élémentaires individuels, et de réduire le nombre de grains élémentaires présents dans les agrégats.

5 Comme indiqué ci-dessus, l'invention concerne des poudres microniques. Dans la présente demande, on appelle "poudres microniques" des poudres telles que la plus grande dimension des grains élémentaires est supérieure à 200 nm et inférieure ou égale à 5 micromètres. Les dimensions des grains élémentaires peuvent  
10 être mesurées notamment au microscope électronique à balayage. Les poudres microniques doivent être distinguées des poudres nanométriques, dont les grains élémentaires ont des dimensions inférieures à 100 nm environ.

L'invention concerne de nouvelles poudres métalliques à base  
15 de tungstène et/ou de molybdène et à base d'au moins un métal de transition 3d choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel et le cuivre.

Les poudres de l'invention présentent des propriétés intéressantes dans diverses applications, comme cela sera précisé  
20 dans la suite de la description.

L'invention a donc pour objet une poudre métallique préalliée constituée essentiellement de tungstène et/ou de molybdène, d'au moins un métal de transition choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel et le cuivre, et éventuellement d'au moins un additif, la  
25 teneur en fer étant inférieure à 50 % en poids et la teneur totale en additifs étant inférieure à 3 % en poids, par rapport au poids total des métaux, ladite poudre métallique préalliée ayant des dimensions de grains élémentaires, mesurées au microscope électronique à balayage, supérieures à 200 nm et inférieures à 5  
30 micromètres, à l'exception d'une poudre constituée essentiellement de tungstène, de fer et de nickel ; ainsi qu'une pièce frittée obtenue à l'aide d'une telle poudre.

Dans la présente demande, sauf indications contraires, une poudre "constituée essentiellement" de tel et tel métal  
35 (constituants "essentiels") contient chacun de ces métaux à raison de plus de 1 % en poids, et en particulier de plus de 3 % en poids. Un tel constituant, lorsqu'il peut être utilisé à raison de



moins de 3 %, et en particulier de moins de 2 % ou moins de 1 %, est alors considéré comme un additif dans les alliages où il est présent dans de telles faibles proportions.

5 Les additifs peuvent être en pratique tous métaux ou métalloïdes susceptibles d'améliorer les propriétés des poudres ou des pièces frittées. Dans une poudre donnée, les additifs peuvent être choisis notamment parmi tous les métaux qui ne sont pas des constituants essentiels (tels que définis ci-dessus) de la poudre, ou les oxydes de ces métaux.

10 La présence d'additifs peut avoir notamment pour but d'améliorer les opérations de frittage. On sait que la présence d'un additif, même en très faibles quantités (par exemple de l'ordre de 0,1 %) permet souvent d'abaisser notablement la température de frittage.

15 Le choix des additifs et de leur quantité peut être déterminé par de simples expériences de routine.

Dans la présente demande, les pourcentages de métaux sont des pourcentages en poids, rapportés au poids total des métaux de la poudre.

20 On sait que les poudres métalliques ont tendance à s'oxyder à l'air, cette oxydation augmentant avec le temps et avec le caractère plus ou moins oxydable des métaux présents. Dans les poudres de l'invention, la teneur en oxygène total (mesurée par réduction à l'aide de carbone), au sortir du four où a été opérée  
25 la réduction des hydroxydes et/ou des sels métalliques, est généralement inférieure à 2 % par rapport au poids total de la poudre. En optimisant les conditions opératoires de la réduction par l'hydrogène, on peut obtenir, si désiré, des teneurs en oxygène nettement plus faibles.

30 Les poudres de l'invention peuvent être préparées selon les méthodes de coprécipitation et éventuellement de séchage par atomisation, suivies de réduction, qui ont été décrites ci-dessus et qui sont connues en soi. Le choix de la température et du temps de réduction peut être déterminé à l'aide de simples expériences  
35 de routine, notamment par analyse thermogravimétrique. On peut optimiser la taille des grains élémentaires en sachant que cette

taille augmente avec la température et avec la durée du chauffage, pendant l'opération de réduction.

On va décrire plus particulièrement ci-après certaines familles de poudres qui font partie de l'invention. Bien entendu, l'invention porte aussi sur des pièces frittées obtenues à partir de telles poudres, et plus généralement sur tous articles industriels finis contenant ces poudres.

Parmi les poudres de l'invention, on citera notamment :

(a) celles qui sont constituées essentiellement de 35 à 95 % de tungstène et/ou de molybdène, de 5 à 65 % de cuivre, et de 0 à 3 % d'au moins un additif ; les additifs peuvent être choisis notamment parmi le fer et le cobalt ; chaque additif, s'il est présent, peut représenter par exemple moins de 1 % du poids total des métaux de la poudre.

Parmi ces poudres, on citera en particulier celles contenant de 50 % à 95 % de tungstène et de 5 % à 50 % de cuivre, notamment de 10 à 25 % de cuivre.

On peut citer également les poudres constituées essentiellement de 35 à 95 % de molybdène et de 5 à 65 % de cuivre, et notamment de 10 à 50 % de cuivre.

Les poudres à base de tungstène et/ou de molybdène et de cuivre peuvent être utilisées notamment dans la réalisation par frittage de pièces de contact électrique ou d'électrodes d'électro-érosion. Elles possèdent notamment de bonnes propriétés de résistance aux effets nuisibles de l'arc électrique (corrosion, oxydation).

De telles poudres peuvent également servir à la réalisation de pièces frittées destinées à être utilisées comme puits thermiques (ou radiateurs) dont la fonction est d'évacuer la chaleur dans certains appareils.

(b) celles qui sont constituées essentiellement de 80 % à 99,5 % en poids de tungstène, de 0,5 % à 15 % de nickel, de 0 à 10 % en poids de fer, de 0 à 10 % en poids de cuivre, et de 0 à 3 % d'au moins un additif.

On peut utiliser comme additif, notamment, le cobalt, généralement dans une proportion non supérieure à 1 % en poids par rapport au poids total des métaux de la poudre. On peut utiliser



également de faibles proportions (par exemple de 0 à 1 %) de cuivre, ce dernier étant alors considéré comme un additif.

5 Parmi ces poudres, on citera en particulier celles qui contiennent de 90 à 95 % en poids de tungstène ; et notamment celles qui sont constituées essentiellement de tungstène, de nickel et de fer, et qui peuvent contenir par exemple comme additifs de 0 à 1 % en poids de cobalt et/ou de 0 à 1 % en poids de cuivre.

10 Parmi ces poudres, on citera également celles constituées essentiellement de tungstène, de nickel et de cuivre et contenant de 0 à 1 % de fer et de 0 à 1 % en poids de cobalt.

15 De telles poudres, de densité élevée, peuvent servir notamment à préparer par frittage des masses d'équilibrage, des centrales inertielles, des porte-outils, des écrans anti-rayonnement, ou encore des pièces d'armement.

20 (c) celles constituées essentiellement de 5 à 60 % en poids de tungstène et/ou de molybdène, de 0 à moins de 50 % en poids de fer, de 0 à 40 % en poids de cobalt, de 0 à 80 % en poids de nickel, de 0 à 50 % en poids de cuivre, et de 0 à 3 % d'au moins un additif.

25 Parmi ces poudres, on citera en particulier celles contenant de 5 % à 60 % en poids de tungstène et/ou de molybdène, de 20 % à 60 % en poids de nickel et/ou de cuivre, de 20 % à moins de 50 % en poids de fer et de 0 à 30 % en poids de cobalt, et en particulier celles contenant de 20 à 60 % de nickel et éventuellement, comme additif, de 0 à 1 % de cuivre.

30 On citera aussi, parmi ces poudres, celles constituées essentiellement de 20 % à 60 % en poids de tungstène et/ou de molybdène, de 10 % à 40 % en poids de cobalt et de 10 % à 50 % en poids de cuivre, et éventuellement du fer comme additif.

De telles poudres peuvent être utilisées notamment dans la fabrication par frittage d'outils diamantés, à la place des liants à base de cobalt utilisés classiquement.

35 On citera enfin les poudres constituées essentiellement de 15 à 40 % de cuivre, de 50 à 80 % de nickel et de 5 à 20 % de molybdène.

Ces poudres peuvent être mélangées, comme additif, à de la poudre de fer, et éventuellement à du carbone (par exemple graphite) pour obtenir des aciers frittés.

(d) celles constituées essentiellement de 5 % à 40 % en poids  
5 de tungstène et/ou de molybdène, de 60 % à 95 % en poids de nickel, et de 0 à 3 % en poids d'un additif, l'additif étant choisi par exemple parmi le cobalt, le fer et le cuivre.

On citera en particulier les poudres contenant de 5 à 30 % de tungstène et/ou de molybdène et notamment celles qui sont  
10 constituées essentiellement de tungstène et de nickel.

De telles poudres peuvent servir de liants dans la préparation par frittage d'outils diamantés. Un tel liant améliore les propriétés mécaniques des outils diamantés.

(e) celles constituées essentiellement de 1 à 10 % en poids  
15 de tungstène et/ou de molybdène, de 20 à 80 % en poids de cobalt, de 20 à 80 % en poids de nickel et de 0 à 3 % en poids d'un additif.

Parmi ces poudres, on citera notamment celles constituées essentiellement de molybdène, de cobalt et de nickel, et  
20 éventuellement d'au moins un additif.

De telles poudres peuvent être utilisées notamment comme liants dans la préparation par frittage de cermets, c'est-à-dire d'outils de coupe ou d'abrasion contenant du carbure de titane.

L'invention concerne également l'utilisation d'une poudre  
25 telle que définie précédemment dans la réalisation de pièces frittées utilisables comme contacts électriques, puits thermiques, électrodes d'électro-érosion, masses d'équilibrage mécanique, centrales inertielles, porte-outils, écrans anti-rayonnement, pièces d'armement, aciers frittés ou outils de coupe ou d'abrasion  
30 diamantés ou au carbure de titane. Les domaines d'application des diverses catégories de poudres ont été précisés ci-dessus.

D'une façon générale, les poudres de l'invention, utilisées dans l'obtention de pièces frittées, présentent l'avantage d'améliorer les propriétés mécaniques ou physiques des pièces  
35 obtenues et/ou l'avantage de faciliter le frittage en permettant notamment d'opérer à des températures et/ou des pressions pas trop élevées et/ou d'améliorer la densification des pièces frittées.



Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLES 1 à 4

- 5 Les matières premières employées sont le chlorure de cobalt  $\text{CoCl}_2$ , utilisé sous forme de solution aqueuse à 170,6 g/L de cobalt ; le chlorure ferrique cristallisé  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , pureté 98 % ; le chlorure de nickel cristallisé  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , pureté 97 % ; le chlorure cuivrique cristallisé  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pureté 96 %.
- 10 Par addition des sels métalliques à la solution de chlorure de cobalt, on prépare des solutions contenant environ 200 g/litre des différents métaux. La solution de sels métalliques est chauffée à 60°C et versée dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, elle-même chauffée à 60°C, sous agitation. La quantité
- 15 d'hydroxyde de sodium est calculée de façon à utiliser un excès de 10 % d'hydroxyde de sodium par rapport à la stœchiométrie de formation des hydroxydes à partir de sels. On maintient l'agitation pendant 1 heure, à la température de 60°C. On filtre. On lave 3 fois le précipité en le remettant en suspension dans
- 20 3,5 L d'eau chauffée à 60°C puis en filtrant. On remet ensuite en suspension dans l'eau le précipité d'hydroxydes et on ajoute sous agitation du métatungstate d'ammonium hydraté appelé ci-après AMT, contenant 85,98 % d'oxyde  $\text{WO}_3$ , sous la forme d'une solution aqueuse, en agitant fortement.
- 25 On a préparé de la façon indiquée ci-dessus des suspensions d'hydroxydes contenant de l'AMT au départ des produits suivants :
- Composition n°1 : 293  $\text{cm}^3$  de la solution de chlorure de cobalt ; 404,1 g de chlorure ferrique ; 233,7 g de chlorure de nickel et 20,53 g de métatungstate d'ammonium (AMT) ;
- 30
- Composition n°2 : 293  $\text{cm}^3$  de la solution de chlorure de cobalt ; 101 g de chlorure ferrique ; 208,7 g de chlorure de nickel et 117,34 g d'AMT ;
  - Composition n°3 : 293  $\text{cm}^3$  de chlorure de cobalt ; 203,7 g de chlorure cuivrique et 117,34 g d'AMT ;

- Composition n°4 : 667,8 g de chlorure de nickel et 58,67 g d'AMT.

5 Les suspensions d'hydroxydes métalliques contenant de l'AMT ainsi obtenues ont été séchées et pulvérisées dans un sécheur atomiseur ("spray dryer").

10 Les poudres obtenues ont ensuite été réduites dans un four sous atmosphère d'hydrogène. Le four est divisé en trois zones dont les températures sont réglées indépendamment. Les échantillons de poudres sont automatiquement déplacés dans le four de façon que le temps de passage total soit de 9 minutes et demie. Les zones de températures ont été réglées à 600-700-750°C pour les compositions n°1 à n°3 et 500-600-650°C pour la composition n°4.

Les poudres obtenues après réduction ont la composition suivante (% en poids) :

15 Poudre n°1 : W 9,6 ; Co 23,4 ; Fe 37,9 ; Ni 27,4 ; oxygène 1,7  
Poudre n°2 : W 39 ; Co 23,8 ; Fe 10,9 ; Ni 26,6 ; oxygène 0,5  
Poudre n°3 : W 53,8 ; Co 23,7 ; Cu 20,5 ; oxygène 2  
Poudre n°4 : W 24,75 ; Ni 74,7 ; oxygène 0,55

20 La teneur en oxygène mesurée est l'oxygène total.

Les surfaces spécifiques (BET) sont respectivement de 5,4 ; 1,77 ; 5,25 et 2,3 m<sup>2</sup>/g.

25 On obtient des résultats analogues en effectuant la réduction dans un four à température constante : à 725°C (poudres n°1 à 3) ou à 625°C (poudre n°4).

Les poudres sont ensuite soumises à l'action d'un broyeur à jet d'azote de façon à réduire la taille des agglomérats.

### Essais de frittage

30

35 Le frittage est effectué à l'aide d'un appareil haute pression haute température. La matrice employée est une matrice de graphite à 4 poinçons cylindriques. Les pièces frittées sont des pions de 20 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur. La quantité de poudre nécessaire pour obtenir une pièce frittée ayant ces dimensions est calculée en fonction de la densité théorique. On



chauffe l'échantillon de poudre de façon à atteindre la température de frittage au bout de 10 minutes. Pendant les 7 premières minutes, la pression exercée est de 15 MPa. Ensuite, la pression exercée est de 32,5 MPa. On observe un palier de température pendant 2 minutes puis on arrête le chauffage et on maintient encore pendant 1 minute la pression de 32,5 MPa.

Les températures de frittage étaient de 800°C pour la poudre n°1, 1000°C pour la poudre n°2, 950°C pour la poudre n°3 et 800°C pour la poudre n°4.

#### EXEMPLE 5

On prépare une solution aqueuse contenant les chlorures de cuivre et de nickel en mélangeant 6,61 litres d'une solution de chlorure cuivrique (à 211 g/l en cuivre) avec 17,65 litres d'une solution de chlorure de nickel (à 175,9 g/l en nickel). On verse cette solution sous agitation dans 50 litres d'une solution d'hydroxyde de sodium titrant 132 g/l chauffée à 60°C, de façon à effectuer la coprécipitation des hydroxydes de cuivre et de nickel. Le précipité ainsi obtenu est ensuite séparé par filtration puis lavé. On remet le précipité en suspension dans l'eau à raison d'environ 5 litres d'eau pour 1 kg de précipité. On ajoute à cette suspension une solution d'acide molybdique commercial titrant 113 g/l en molybdène à raison de 0,35 litre de cette solution molybdique par kg de précipité. Par séchage dans un sécheur atomiseur, puis réduction sous hydrogène, et puis désagglomération au broyeur à marteaux, on obtient une poudre métallique titrant 0,24 % en oxygène, 59,7 % en nickel, 27,1 % en cuivre et 12,7 % en molybdène. Au microscope électronique à balayage, on mesure une taille de grain élémentaire moyenne d'environ 1 µm.

Le produit commercial appelé "acide molybdique" est constitué essentiellement de molybdate d'ammonium.

#### EXEMPLE 6

On prépare une solution aqueuse contenant les chlorures de

cobalt et de nickel en mélangeant 14 litres d'une solution de chlorure de cobalt à 172 g/l de cobalt avec 13,7 litres d'une solution de chlorure de nickel à 175,9 g/l en nickel. On verse cette solution sous agitation dans 40 litres d'une solution d'hydroxyde de sodium titrant 187,5 g/l chauffée à 60°C, de façon à effectuer la coprécipitation des hydroxydes de cobalt et de nickel. Le précipité ainsi obtenu est ensuite séparé par filtration, puis lavé. On remet le précipité en suspension dans l'eau à raison d'environ 5 litres d'eau pour 1 kg de précipité. On ajoute à cette suspension une solution d'acide molybdique titrant 23,1 g/l en molybdène, à raison de 0,7 litre de solution molybdique par kg de précipité. Par séchage dans un sécheur atomiseur, puis réduction sous hydrogène, et désagglomération au broyeur à marteaux, on obtient une poudre métallique titrant 0,37 % en oxygène, 47 % en cobalt, 47 % en nickel et 5,1 % en molybdène. Au microscope électronique à balayage, on mesure une taille de grain élémentaire moyenne d'environ 0,5 µm. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de 1,79 m²/g.

Cette poudre est alors compactée à froid en éprouvettes parallélépipédiques d'environ 60 % de densité relative. Par une opération de frittage en four sous hydrogène (montée en 5 heures à 1100°C, puis palier de 1 heure à 1100°C, puis refroidissement en 12 heures environ) ces éprouvettes acquièrent une densité égale à 97,3 % de la densité théorique. Au microscope optique, la structure d'une section transversale polie de la pièce frittée apparaît comme très fine et très homogène.

#### EXEMPLES 7 à 10

De façon analogue, on a préparé des poudres contenant (% en poids) :

- W 93,4 ; Ni 4 ; Cu 2,4 ; oxygène 0,11

Taille moyenne des grains élémentaires : 0,5 µm

- W 79,9 ; Cu 19,9 ; oxygène 0,14

Taille moyenne des grains élémentaires : 0,5 µm

Surface spécifique (BET) : 0,73 m²/g

- W 79,7 ; Cu 19,1 ; Co 1,1 ; oxygène 0,14

- Mo 88,5 ; Cu 10,4 ; oxygène 0,17



Taille moyenne des grains élémentaires : 0,5  $\mu\text{m}$

## REVENDICATIONS

1. Poudre métallique préalliée constituée essentiellement de tungstène et/ou de molybdène, d'au moins un métal de transition  
5 choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel et le cuivre, et éventuellement d'au moins un additif, la teneur en fer étant inférieure à 50 % en poids et la teneur totale en additifs étant inférieure à 3 % en poids, par rapport au poids total des métaux, ladite poudre métallique préalliée ayant des dimensions de grains  
10 élémentaires, mesurées au microscope électronique à balayage, supérieures à 200 nm et inférieures ou égales à 5 micromètres, à l'exception d'une poudre constituée essentiellement de tungstène, de fer et de nickel.

2. Poudre selon la revendication 1, constituée essentiel-  
15 lement de 35 à 95 % de tungstène et/ou de molybdène, de 5 à 65 % de cuivre, et de 0 à 3 % d'au moins un additif.

3. Poudre selon la revendication 2, dans laquelle les additifs sont choisis parmi le fer et le cobalt.

4. Poudre selon la revendication 3, dans laquelle chaque  
20 additif, s'il est présent, représente moins de 1 % du poids total des métaux de la poudre.

5. Poudre selon la revendication 2, contenant de 50 % à 95 % de tungstène et de 5 % à 50 % de cuivre.

6. Poudre selon la revendication 5, contenant de 10 à 25 % de  
25 cuivre.

7. Poudre selon la revendication 2, constituée essentiellement de 35 % à 95 % de molybdène et de 5 % à 65 % de cuivre.

8. Poudre selon la revendication 7, contenant de 10 % à 50 %  
30 en poids de cuivre.

9. Poudre selon la revendication 1, constituée essentiellement de 80 % à 99,5 % en poids de tungstène, de 0,5 % à 15 % de nickel, de 0 à 10 % en poids de fer, de 0 à 10 % en poids de cuivre, et de 0 à 3 % d'au moins un additif.

35 10. Poudre selon la revendication 9, dans laquelle ledit additif est le cobalt.



11. Poudre selon la revendication 9 ou 10, contenant de 90 à 95 % en poids de tungstène.

5 12. Poudre selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, constituée essentiellement de tungstène, de nickel et de fer et contenant de 0 à 1 % en poids de cobalt et/ou de 0 à 1 % de cuivre.

10 13. Poudre selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, constituée essentiellement de tungstène, de nickel et de cuivre et contenant de 0 à 1 % de fer et de 0 à 1 % en poids de cobalt.

15 14. Poudre selon la revendication 1, constituée essentiellement de 5 à 60 % en poids de tungstène et/ou de molybdène, de 0 à moins de 50 % en poids de fer, de 0 à 40 % en poids de cobalt, de 0 à 80 % en poids de nickel, de 0 à 50 % en poids de cuivre, et de 0 à 3 % d'au moins un additif.

15. Poudre selon la revendication 14, contenant de 5 % à 60 % en poids de tungstène et/ou de molybdène, de 20 % à 60 % en poids de nickel et/ou de cuivre, de 20 % à moins de 50 % en poids de fer et de 0 à 30 % en poids de cobalt.

20 16. Poudre ou pièce frittée selon la revendication 15, contenant de 20 % à 60 % de nickel.

17. Poudre selon la revendication 16, contenant du cuivre comme additif.

25 18. Poudre selon l'une quelconque des revendications 14 et 15, constituée essentiellement de 20 % à 60 % en poids de tungstène et/ou de molybdène, de 10 % à 40 % en poids de cobalt et de 10 % à 50 % en poids de cuivre, et contenant éventuellement du fer comme additif.

30 19. Poudre selon la revendication 14, constituée essentiellement de 15 à 40 % de cuivre, de 50 à 80 % de nickel et de 5 à 20 % de molybdène.

35 20. Poudre selon la revendication 1, constituée essentiellement de 5 % à 40 % en poids de tungstène et/ou de molybdène, de 60 % à 95 % en poids de nickel, et de 0 à 3 % en poids d'un additif.

21. Poudre selon la revendication 20, comprenant au moins un additif choisi parmi le cobalt, le fer et le cuivre.

22. Poudre selon l'une quelconque des revendications 20 et 21, contenant de 5 % à 30 % en poids de tungstène et/ou de molybdène.

23. Poudre selon l'une quelconque des revendications 20 et 21, constituée essentiellement de tungstène et de nickel.

24. Poudre selon la revendication 1, constituée essentiellement de 1 à 10 % en poids de tungstène et/ou de molybdène, de 20 à 80 % en poids de cobalt, de 20 à 80 % en poids de nickel et de 0 à 3 % en poids d'un additif.

25. Poudre selon la revendication 24, constituée essentiellement de molybdène, de cobalt et de nickel, et éventuellement d'au moins un additif.

26. Utilisation d'une poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans la réalisation de pièces frittées utilisables comme contacts électriques, puits thermiques, électrodes d'électro-érosion, masses d'équilibrage mécanique, centrales inertielles, porte-outils, écrans anti-rayonnement, pièces d'armement, aciers frittés ou outils de coupe ou d'abrasion diamantés ou au carbure de titane.

27. Pièce frittée obtenue à l'aide d'une poudre telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 25.