

## Description

L'invention est relative à des alliages lourds de tungstène-nickel-fer à très hautes caractéristiques mécaniques et à un procédé de fabrication desdits alliages.

L'homme de l'art sait que les matériaux destinés à la confection de masses d'équilibrage, d'écrans d'absorption de vibrations et de rayonnements X,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , de projectiles ayant une grande capacité de perforation doivent avoir une masse spécifique relativement importante.

C'est pourquoi on recourt pour leur fabrication à des alliages dits "lourds" contenant principalement du tungstène réparti de façon homogène dans une matrice métallique formée généralement par des éléments de liaison tels que le nickel et le fer. Ces alliages ont le plus souvent une teneur en tungstène en poids comprise entre 90 et 98 % et une densité de 15,6 à 18. Ils sont obtenus essentiellement par la métallurgie des poudres, c'est-à-dire que leurs composants sont mis en oeuvre à l'état pulvérulent, comprimés pour leur conférer la forme appropriée, frittés et stabilisés pour leur donner une tenue mécanique et éventuellement soumis à une opération de corroyage et de traitement thermique pour qu'ils acquièrent des caractéristiques mécaniques : résistance, allongement et dureté qui conviennent à l'usage qui en sera fait.

L'enseignement de tels alliages est donné par exemple par l'USP 3 979 234 qui décrit un procédé de fabrication d'alliage de W-Ni-Fe dans lequel :

- on prépare un mélange homogène de poudres contenant en poids 85-96 % W, le reste étant du nickel et du fer dans un rapport pondéral Ni/Fe de 5,5 à 8,2
- on comprime le mélange sous forme de compactés
- on fritte les compactés dans une atmosphère réductrice à une température d'au moins 1200°C et au-dessous de la température d'apparition d'une phase liquide pendant une durée suffisante pour obtenir un produit ayant une densité d'au moins 95 % de la densité théorique
- on chauffe le produit à une température comprise entre 0,1 et 20°C au-dessus de la température d'apparition d'une phase liquide pendant le temps suffisant pour faire apparaître une phase liquide mais insuffisante pour obtenir la déformation du produit.
- on recuit sous vide le produit entre 700 et 1420°C pendant un temps suffisant pour le dégazer
- on l'usine aux dimensions souhaitées, opération qui peut être précédée par au moins une passe de corroyage pour en augmenter la résistance.

Dans ces conditions, on obtient, par exemple, un produit présentant, après un corroyage conduisant à une réduction de surface de 31 %, une résistance à la rupture RM de 1220 MPa, une limite élastique R<sub>0,2</sub> de 1180 MPa, un allongement A de 7,8 % et une dureté Rockwell C : HRC de 41.

Ces caractéristiques sont suffisantes pour certains usages mais, pour des applications de plus haute sollicitation, elles s'avèrent très nettement insuffisantes car des niveaux de résistance à la rupture supérieures à 1600 MPa et pouvant aller jusqu'à 2000 MPa sont maintenant recherchés.

La présente invention a pour objet des alliages lourds à très hautes caractéristiques mécaniques, de densité comprise entre 15,6 et 18, contenant entre 80 et 99 % en poids de tungstène sous forme de nodules constituant la phase  $\alpha$  ainsi que du nickel et du fer dans un rapport pondéral Ni/Fe supérieur ou égal à 2 jouant le rôle de liant et constituant la phase  $\gamma$  et éventuellement du molybdène, du titane, de l'aluminium, du manganèse, du cobalt, du rhénium, caractérisés en ce que, selon une direction transversale au corroyage, la phase  $\alpha$  a la forme d'ellipsoïdes accolés deux à deux au voisinage de l'une des extrémités de leur grand axe de manière à former entre lesdits axes un angle aigu, avec des cellules de dislocation de dimensions comprises entre 0,01 et 1  $\mu$ m, et la phase  $\gamma$  du liant a un libre parcours moyen, défini comme la moyenne des distances qui dans une direction donnée sépare deux zones successives de phase  $\gamma$ , inférieur à 15  $\mu$ m.

Il est connu de l'homme de l'art que les alliages tungstène-nickel-fer ont une structure formée de nodules de tungstène pur plus ou moins sphérodisés au frittage constituant la phase  $\alpha$ , ces nodules étant entourés par une phase  $\gamma$  composée des trois éléments de l'alliage qui joue le rôle de liant entre lesdits nodules. Toutefois, la demanderesse a trouvé que, pour développer de très hautes caractéristiques mécaniques, les alliages de tungstène devaient présenter une structure particulière.

Ainsi, du point de vue morphologique, si on examine sur une éprouvette obtenue à partir de ces alliages une surface transversale à la direction de corroyage, on constate que :

- la phase  $\alpha$  n'a plus une forme sphérodisée mais plutôt celle d'ellipsoïdes accolés deux à deux au voisinage de l'une des extrémités de leur grand axe de manière à former entre lesdits axes un angle aigu, disposition plus communément appelée "ailes de papillon"
- la phase  $\gamma$  de liant a un libre parcours moyen qui décroît au fur et à mesure que la résistance à la rupture, notamment, augmente. Ainsi, en-dessous de 15  $\mu$ m, on atteint des valeurs supérieures à 1600 MPa. Par ailleurs, l'accroissement des caractéristiques mécaniques au-delà de 1500 MPa passe par une polygonisation de la phase  $\alpha$ . Complémentairement, se développe un réseau de précipitation de la phase  $\gamma$  dans

le domaine de contiguité des nodules de la phase  $\alpha$ .

Du point de vue microstructure, par prélèvement de lames minces, on constate la présence dans la phase  $\alpha$  de cellules de dislocation de dimensions comprises entre 0,01 et 1  $\mu\text{m}$  qui vont décroissant à mesure que les caractéristiques mécaniques augmentent. Suivant cette augmentation, on observe également une désorientation de ces cellules les unes par rapport aux autres. On pense que ce sont ces cellules qui confèrent à ces alliages la plasticité nécessaire à leur déformation. De plus, l'examen sur une éprouvette de la surface parallèle à la direction de corroyage fait apparaître une texture fibreuse d'autant plus prononcée que les caractéristiques mécaniques sont élevées. Ces fibres sont caractérisées par une orientation particulière répondant, suivant les indices de Miller, à la direction  $\langle 100 \rangle$  pour les pôles  $\{110\}$  dans la partie centrale de l'éprouvette.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'alliages ayant une telle structure et dans lequel on peut régler à volonté la valeur des caractéristiques mécaniques souhaitées et notamment atteindre une résistance à la rupture voisine de 2000 MPa.

Pour y parvenir, elle a mis au point un traitement des alliages permettant de favoriser la déformation plastique de la phase  $\alpha$  sachant que celle-ci est normalement fragile mais qu'elle a une haute limite élastique.

Ce procédé comporte les étapes déjà connues et consistant à :

- mettre en œuvre des poudres de chaque élément de l'alliage, chacune d'elles ayant un diamètre FISHER compris entre 1 et 15  $\mu\text{m}$
- mélanger lesdites poudres dans des proportions correspondant à la composition de l'alliage souhaité
- comprimer lesdites poudres sous forme de compactés
- fritter les compactés entre 1490 et 1650°C pendant 2 à 5 heures
- traiter les compactés frittés sous vide entre 1000 et 1300°C
- soumettre les compactés ainsi obtenus à au moins une passe de corroyage.

Mais ce qui le caractérise, c'est que l'on fait subir aux compactés après traitement sous vide au moins trois cycles d'opérations comprenant chacun un corroyage suivi d'un traitement thermique.

Ainsi, l'invention consiste en une succession de cycles qui sont d'autant plus nombreux que l'on veut atteindre des structures correspondant aux plus hautes valeurs des caractéristiques mécaniques.

Ainsi trois cycles permettent d'atteindre une résistance à la rupture comprise entre 1400 et 1450 MPa, tandis qu'au bout de quatre cycles on avoisine des valeurs de 1850 MPa.

Chacun de ces cycles comporte dans l'ordre une étape de corroyage réalisée par martelage, par exemple, de manière à développer un certain taux de réduction de surface du compacté fritté compris entre 10 et 50 % suivie d'un traitement de recuit par passage dans un four chauffé à une température inférieure à 1300°C sous une atmosphère inerte pendant 4 à 20 heures.

De préférence, au cours des deux premiers cycles, les taux de corroyage sont plus faibles et les températures plus élevées qu'au cours des cycles ultérieurs.

Lors du quatrième cycle, le taux de corroyage convenable est atteint en pratiquant au moins deux passes successives dans la marteleuse, par exemple, avant d'effectuer le traitement thermique.

L'invention peut être illustrée à l'aide des planches de dessins ci-jointes et qui représentent pour un alliage contenant en poids 93 % de tungstène, 5 % de nickel et 2 % de fer :

- fig. 1,2,3, les structures sous un grossissement de 200 de coupes transversales d'éprouvettes ayant respectivement une résistance à la rupture de 1100, 1540 et 1850 MPa
- fig. 4,5,6, des microstructures de faciès de rupture en traction obtenues à partir des mêmes éprouvettes sous des grossissements respectifs de 1000-1000-2600.
- fig. 7,8,9, des microstructures obtenues par observation au microscope électronique de lames minces sous des grossissements respectifs de 35.000, 30.000 et 60.000, mettant en évidence l'état spécifique de la phase  $\alpha$  permettant d'atteindre les caractéristiques souhaitées.

Sur la figure 1, on observe en blanc la structure nodulaire de la phase  $\alpha$  de tungstène et la phase  $\gamma$  de liant dont le libre parcours moyen est voisin de 20  $\mu\text{m}$ .

Sur la figure 2, on constate la formation d'ailes de papillon tandis que le libre parcours moyens s'abaisse aux environs de 10 à 14  $\mu\text{m}$ .

Sur la figure 3, la tendance constatée sur la figure 2 s'accroît et le libre parcours moyen se situe dans la fourchette 3 à 7  $\mu\text{m}$ .

Sur la figure 4, la rupture de l'alliage est essentiellement internodulaire et cupulaire au niveau de la phase  $\gamma$ .

Sur les figures 5 et 6 correspondant à des éprouvettes de caractéristiques supérieures à celles de la figure 4, on constate que le mode de rupture global devient transnodulaire avec de rares initiations de rupture internodulaires. Au niveau de la microstructure de la phase  $\alpha$  des états de sous structures sont développés.

Sur la figure 7, on remarque une structure de restauration avec des cellules réarrangées de taille 0,4 à 0,8  $\mu\text{m}$ .

Sur la figure 8, on observe l'étape polygonisée, étape nécessaire au passage aux plus hautes caractéristiques.

Sur la figure 9, on voit une structure typique des plus hautes caractéristiques avec développement de

microcellules de dislocation de 0,05 à 0,01  $\mu\text{m}$ .

L'invention peut être illustrée à l'aide de l'exemple d'application suivant :

On a mélangé des poudres élémentaires de diamètre FISHER compris entre 1,4 et 10  $\mu\text{m}$  de manière à obtenir un produit ayant la composition en poids suivante : W 93 % - Ni 5 % - Fe 2 %.

Après compression isostatique sous une pression de 230 MPa, les compactés de diamètre 90 mm et de longueur 500 mm ont été frittés dans un four à passage à une température de 1490°C pendant 5 heures puis maintenus sous vide pendant 25 heures dans un four chauffé entre 1000 et 1300°C.

Les produits ainsi obtenus ont alors été traités suivant l'invention. Les conditions particulières dans lesquelles ont été effectués les cycles ainsi que les caractéristiques mécaniques Rm (résistance à la rupture), Ro,2 (résistance à 0,2 % d'allongement), A (allongement), HV30 (dureté Vickers) et HRc (dureté Rockwell) obtenues aux différents cycles de traitement ont été rassemblées dans le tableau suivant :

| N°cycle | Taux de corroyage % | Traitement Thermique |             | Rm en MPa | Rp0,2 MPa | A% | Dureté HV30 | Dureté HRc |
|---------|---------------------|----------------------|-------------|-----------|-----------|----|-------------|------------|
|         |                     | Temp. en °C          | Durée en h. |           |           |    |             |            |
| 1       | 10-20               |                      |             | 1050      | 1010      | 8  | 400         | 30         |
|         |                     | 700/1200             | 4-8         | 1100      | 1050      | 8  | 420         | 38         |
| 2       | 10-15               |                      |             | 1330      | 1310      | 5  | 470         | 45         |
|         |                     | 500/1100             | 4-8         | 1150      | 1000      | 20 | 380         | 38         |
| 3       | 20-50               |                      |             | 1400      | 1320      | 9  | 470         | 40         |
|         |                     | 500/1000             | 4-8         | 1450      | 1400      | 8  | 500         | 44         |
| 4       | 40-60               |                      |             | 1820      | 1800      | 5  | 530         | 48         |
|         | 30-50               |                      |             | 1840      | 1830      | 4  | 540         | 49         |
|         |                     | 500/900              | 6-20        | 1850      | 1810      | 5  | 530         | 48         |

On constate donc que la résistance à la rupture augmente fortement quand on augmente le nombre de cycles et que l'allongement demeure suffisant pour permettre la transformation de l'alliage.

### Revendications

1. Alliages lourds à très hautes caractéristiques mécaniques, de densité comprise entre 15,6 et 18, contenant entre 80 et 99 % en poids de tungstène sous forme de nodules constituant la phase  $\alpha$  ainsi que du nickel et du fer dans un rapport pondéral Ni/Fe supérieur ou égal à 2 jouant le rôle de liant et constituant la phase  $\gamma$  et éventuellement du molybdène, du titane, de l'aluminium, du manganèse, du cobalt, du rhénium, caractérisés en ce que, selon une direction transversale au corroyage, la phase  $\alpha$  a la forme d'ellipsoïdes accolés deux à deux au voisinage de l'une des extrémités de leur grand axe de manière à former entre lesdits axes un angle aigu, avec des cellules de dislocation de dimensions comprises entre 0,01 et 1  $\mu\text{m}$ , et la phase  $\gamma$  du liant a un libre parcours moyen, défini comme la moyenne des distances qui dans une direction donnée sépare deux zones successives de phase  $\gamma$ , inférieur à 15  $\mu\text{m}$ .

2. Alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce que la phase  $\alpha$ , selon la direction de corroyage, présente une texture fibreuse de direction  $< 100 >$ .

3. Alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce que, pour des résistances à la rupture supérieures à 1500 MPa, la phase  $\alpha$ , selon une direction transversale au corroyage, est polygonisée.

4. Alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce que la phase  $\gamma$  forme un réseau de précipitation



microcellules de dislocation de 0,05 à 0,01  $\mu\text{m}$ .

L'invention peut être illustrée à l'aide de l'exemple d'application suivant :

On a mélangé des poudres élémentaires de diamètre FISHER compris entre 1,4 et 10  $\mu\text{m}$  de manière à obtenir un produit ayant la composition en poids suivante : W 93 % - Ni 5 % - Fe 2 %.

5 Après compression isostatique sous une pression de 230 MPa, les compactés de diamètre 90 mm et de longueur 500 mm ont été frittés dans un four à passage à une température de 1490°C pendant 5 heures puis maintenus sous vide pendant 25 heures dans un four chauffé entre 1000 et 1300°C.

10 Les produits ainsi obtenus ont alors été traités suivant l'invention. Les conditions particulières dans lesquelles ont été effectués les cycles ainsi que les caractéristiques mécaniques Rm (résistance à la rupture), Rp0,2 (résistance à 0,2 % d'allongement), A (allongement), HV30 (dureté Vickers) et HRc (dureté Rockwell) obtenues aux différents cycles de traitement ont été rassemblés dans le tableau suivant :

| N°cycle | Taux de corroyage % | Traitement Thermique |             | Rm en MPa | Rp0,2 MPa | AZ | Dureté HV30 | Dureté HRc |
|---------|---------------------|----------------------|-------------|-----------|-----------|----|-------------|------------|
|         |                     | Temp. en °C          | Durée en h. |           |           |    |             |            |
| 1       | 10-20               |                      |             | 1050      | 1010      | 8  | 400         | 30         |
|         |                     | 700/<br>1200         | 4-8         | 1100      | 1050      | 8  | 420         | 38         |
| 2       | 10-15               |                      |             | 1330      | 1310      | 5  | 470         | 45         |
|         |                     | 500/<br>1100         | 4-8         | 1150      | 1000      | 20 | 380         | 38         |
| 3       | 20-50               |                      |             | 1400      | 1320      | 9  | 470         | 40         |
|         |                     | 500/<br>1000         | 4-8         | 1450      | 1400      | 8  | 500         | 44         |
| 4       | 40-60               |                      |             | 1820      | 1800      | 5  | 530         | 48         |
|         | 30-50               |                      |             | 1840      | 1830      | 4  | 540         | 49         |
|         |                     | 500/<br>900          | 6-20        | 1850      | 1810      | 5  | 530         | 48         |

On constate donc que la résistance à la rupture augmente fortement quand on augmente le nombre de cycles et que l'allongement demeure suffisant pour permettre la transformation de l'alliage.

### Revendications

45 1. Alliages lourds à très hautes caractéristiques mécaniques, de densité comprise entre 15,6 et 18, contenant entre 80 et 99 % en poids de tungstène sous forme de nodules constituant la phase  $\alpha$  ainsi que du nickel et du fer dans un rapport pondéral Ni/Fe supérieur ou égal à 2 jouant le rôle de liant et constituant la phase  $\gamma$  et éventuellement du molybdène, du titane, de l'aluminium, du manganèse, du cobalt, du rhénium, caractérisés en ce que, selon une direction transversale au corroyage, la phase  $\alpha$  a la forme d'ellipsoïdes accolés deux à deux au voisinage de l'une des extrémités de leur grand axe de manière à former entre lesdits axes un angle aigu, avec des cellules de dislocation de dimensions comprises entre 0,01 et 1  $\mu\text{m}$ , et la phase  $\gamma$  du liant a un libre parcours moyen, défini comme la moyenne des distances qui dans une direction donnée sépare deux zones successives de phase  $\gamma$ , inférieur à 15  $\mu\text{m}$ .

50 2. Alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce que la phase  $\alpha$ , selon la direction de corroyage, présente une texture fibreuse de direction  $< 100 >$ .

55 3. Alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce que, pour des résistances à la rupture supérieures à 1500 MPa, la phase  $\alpha$ , selon une direction transversale au corroyage, est polygonisée.

4. Alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce que la phase  $\gamma$  forme un réseau de précipitation



dans le domaine de contiguité des nodules de la phase  $\alpha$ .

5. Procédé de fabrication d'alliages selon la revendication 1, dans lequel :

- on met en oeuvre des poudres de chaque élément ayant un diamètre FISHER compris entre 1 et 15  $\mu\text{m}$ .
- on mélange lesdites poudres dans des proportions correspondant à la composition de l'alliage souhaité
- on comprime lesdites poudres sous forme de compactés
- on fritte les compactés à une température comprise entre 1490 et 1650°C pendant 2 à 5 heures.
- on traite les compactés frittés sous vide entre 1000 et 1300°C
- on les soumet à au moins une passe de corroyage

caractérisé en ce que l'on fait subir aux compactés après traitement sous vide au moins trois cycles d'opérations comprenant chacun un corroyage suivi d'un traitement thermique.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que, au cours des deux premiers cycles, les taux de corroyage sont plus faibles et les températures de traitement thermique plus élevées qu'au cours des cycles ultérieurs.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que, au cours du quatrième cycle, le corroyage se fait en au moins deux passes.

### Patentansprüche

1. Schwermetalllegierungen einer Dichte zwischen 15,6 und 18 mit sehr hohen mechanischen Eigenschaften, die 80 bis 99 Gew.% Wolfram in Form von die  $\alpha$ -Phase bildenden Knollen sowie Nickel und Eisen in einem Gewichtsverhältnis Ni/Fe über oder gleich 2, die die Rolle eines Bindemittels spielen und die  $\gamma$ -Phase bilden, und eventuell Molybdän, Titan, Aluminium, Mangan, Kobalt, Rhenium enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die  $\alpha$ -Phase längs einer zum Durchkneten querverlaufenden Richtung die Form von Ellipsoiden hat, die zu zweit in der Nähe des einen der Enden ihrer großen Achse derart zusammenhängen, daß sie zwischen diesen Achsen einen spitzen Winkel mit Versetzungszellen von Abmessungen zwischen 0,01 und 1  $\mu\text{m}$  bilden, und die  $\gamma$ -Phase eine mittlere freie Weglänge, als Mittelwert der Abstände, der in einer gegebenen Richtung zwei aufeinanderfolgende  $\gamma$ -Phasenzonen trennt, definiert, unter 15  $\mu\text{m}$  hat.

2. Legierungen nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  $\alpha$ -Phase längs der Durchknetungsrichtung eine Fasertextur mit  $\langle 100 \rangle$ -Richtung aufweist.

3. Legierungen nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  $\alpha$ -Phase für Bruchfestigkeiten über 1500 MPa polygonisiert wird.

4. Legierungen nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  $\gamma$ -Phase ein Ausscheidungsnetz im Anelindergrenzbereich der Knollen der  $\alpha$ -Phase bildet.

5. Verfahren zur Herstellung von Legierungen nach dem Anspruch 1, bei dem:

- man Pulver jedes Elements mit einem FISHER-Durchmesser zwischen 1 und 15  $\mu\text{m}$  einsetzt,
- man diese Pulver in der Zusammensetzung der gewünschten Legierung entsprechenden Anteilen vermischt,
- man diese Pulver in Form von Preßlingen verdichtet,
- man die Preßlinge bei einer Temperatur zwischen 1490 und 1650°C während 2 bis 5 Stunden sintert,
- man die gesinterten Preßlinge im Vakuum zwischen 1000 und 1300°C behandelt,
- man die wenigstens einem Durchknetungsstich unterwirft,

dadurch gekennzeichnet, daß man die Preßlinge nach der Behandlung im Vakuum wenigstens drei Zyklen von Arbeitsgängen durchmachen läßt, deren jeder eine Durchknetung mit nachfolgender Wärmebehandlung vorsieht.

6. Verfahren nach dem Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchknetungsgrade im Lauf der ersten beiden Zyklen niedriger und die Wärmebehandlungstemperaturen höher als im Lauf der späteren Zyklen sind.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchknetung im Lauf des vierten Zyklus in wenigstens zwei Stichen erfolgt.

### Claims

1. Heavy alloys with very high mechanical characteristics, of a specific gravity of between 15.6 and 18, containing between 80 and 99% by weight of tungsten in the form of nodules constituting the  $\alpha$  phase as well as nickel and iron in a Ni/Fe ratio by weight which is higher than or equal to 2, performing the bonding function and constituting the  $\gamma$  phase and optionally elements such as molybdenum, titanium, aluminium, manganese,



cobalt and rhenium, characterised in that in a direction transverse to the working direction, the  $\alpha$  phase is in the form of ellipsoids joined two by two in the neighbourhood of one extremity of their major axes so as to form an acute angle between the said axes, with dislocation cells of dimensions from 0.01 to 1  $\mu\text{m}$ , and the bonding  $\gamma$  phase has a mean free path, defined as the average of the distances which in a given direction separates two successive zones of  $\gamma$  phase, of less than 15  $\mu\text{m}$ .

2. Alloys according to Claim 1 characterised in that the  $\alpha$  phase in the working direction has a fibrous texture of a direction  $\langle 110 \rangle$ .

3. Alloys according to Claim 1 characterised in that, for levels of breaking strength of higher than 1500 MPa, the  $\alpha$  phase in the working direction is polygonised.

4. Alloys according to Claim 1 characterised in that the  $\gamma$  phase forms a precipitation network in the area of contiguity of the nodules of the  $\alpha$  phase.

5. A process for the production of alloys according to Claim 1 comprising:

- using powders of each elements of a FISHER diameter of between 1 and 15  $\mu\text{m}$ ,
- mixing said powders in proportions corresponding to the composition of the desired alloy,
- compressing said powders in the form of compacted items,
- sintering the compacted items at a temperature of between 1490 and 1650°C for from 2 to 5 hours,
- treating the sintered compacted items under vacuum at between 1000 and 1300°C, and
- subjecting them to at least one working pass,

characterised by subjecting the compacted items after treatment under vacuum to at least three cycles of operations, each cycle comprising a working step followed by a heat treatment.

6. A process according to Claim 5 characterised in that, in the course of the first two cycles, the degrees of working are lower and the heat treatment temperatures higher than in the course of the subsequent cycles.

7. A process according to Claim 6 characterised in that, in the course of the fourth cycle, the working operation is effected in at least two passes.