



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH 707 724 A2**

(51) Int. Cl.: **C22C 19/03 (2006.01)**
C25D 1/00 (2006.01)
G04F 7/08 (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

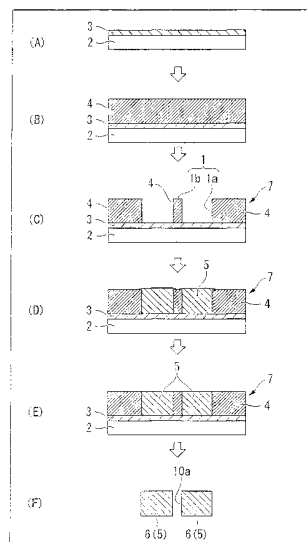
(12) **DEMANDE DE BREVET**

<p>(21) Numéro de la demande: 00368/14</p> <p>(22) Date de dépôt: 12.03.2014</p> <p>(43) Demande publiée: 15.09.2014</p> <p>(30) Priorité: 14.03.2013 JP 2013-051866 06.01.2014 JP 2014-000375</p>	<p>(71) Requéérant: Seiko Instruments Inc., 8, Nakase 1-chome, Mihama-ku Chiba-shi, Chiba (JP)</p> <p>(72) Inventeur(s): Miei Konishi, Chiba-shi, Chiba (JP) Matsuo Kishi, Chiba-shi, Chiba (JP) Takashi Niwa, Chiba-shi, Chiba (JP)</p> <p>(74) Mandataire: BOVARD SA, Conseils en propriété intellectuelle Optingenstrasse 16 3000 Berne 25 (CH)</p>
--	--

(54) **Structure en métal, procédé de fabrication de structure en métal, composant de ressort, levier de couplage de chronographe pour pièce d'horlogerie et pièce d'horlogerie.**

(57) Une structure en métal (6) inclut, en pourcentage de masse, 10% à 30% de fer; 0.005% à 0.2% de soufre; et le reste composé de nickel et d'impuretés inévitables, dans laquelle une taille maximale de grain de la structure en métal (6) est de 500 nm ou moins.

La présente structure est apte à être utilisée comme ressort dans le domaine de l'horlogerie.



Description

Domaine technique

[0001] La présente invention se rapporte à une structure en métal, un procédé de fabrication d'une structure en métal, un composant de ressort, un levier de couplage de chronographe pour une pièce d'horlogerie et une pièce d'horlogerie.

Art antérieur

[0002] Dans l'art antérieur, beaucoup de composants de machine de petite taille tels qu'un engrenage et un ressort sont montés sur une pièce d'horlogerie mécanique qui est un instrument de précision de petite taille.

[0003] Dans l'art antérieur, ces sortes de composants de machine sont principalement fabriquées par usinage tel que le poinçonnage. Cependant, ces dernières années, un procédé de fabrication de ces composants de machine par utilisation de la galvanoplastie a été adopté. Ceci est dû au fait que dans la galvanoplastie, la tolérance de fabrication est plus petite en comparaison à l'usinage, et même dans une forme externe complexe, la fabrication peut être effectuée avec précision. En conséquence, la galvanoplastie est un procédé particulièrement approprié lors de la fabrication des composants de machine fins et précis.

[0004] Un des procédés de fabrication d'un composant de petite taille avec une haute précision dimensionnelle est, par exemple, la technologie LIGA dans laquelle la photolithographie (Lithographie) et la galvanoplastie (Galvanoformung) sont combinées (par exemple, dans le document non-brevet 1).

[0005] Ici, parmi des composants de machine de petite taille qui constituent une pièce d'horlogerie mécanique, un composant tel qu'un ressort de levier de couplage de chronographe a une fonction de ressort (référé ci-après comme un «composant de ressort»). Dans ce composant de ressort, d'excellentes propriétés de résistance à la fatigue et une haute résistance sont requises pour améliorer une excellente connectivité avec d'autres composants. De plus, puisque le composant de ressort contrôle la liaison avec d'autres composants en répétant l'armage et le désarmage, des propriétés de restauration de la forme originale pendant le désarmage sont requises. C'est-à-dire, des propriétés capables de réduire la quantité de contrainte permanente qui reste comme déformation après le désarmage, à savoir des propriétés de résistance à la relaxation de contraintes sont requises pour le composant de ressort.

Document de l'art antérieur

Document non-brevet

[0006] Document non brevet 1: Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol. 55 (2004), No. 4, pp. 226-231

Résumé de l'invention

Problème à résoudre par l'invention

[0007] Ces dernières années, le nickel (Ni) a été largement utilisé comme matériau représentatif de galvanoplastie, et une structure faite en nickel a été utilisée dans un composant de ressort.

[0008] Cependant, les présents inventeurs ont examiné les propriétés de résistance à la relaxation de contraintes d'un composant de ressort fabriqué par la galvanoplastie de nickel. A partir des investigations, les présents inventeurs ont trouvé que même à charge égale à ou plus petite de la limite d'élasticité, à savoir une charge dans une zone de déformation élastique, il est difficile d'obtenir d'excellentes propriétés de résistance à la relaxation de contraintes. C'est-à-dire, les présents inventeurs ont trouvé que le composant de ressort fabriqué par la galvanoplastie de nickel a un problème en ce que même quand l'unité de ressort est désarmée après avoir été déformée pendant une longue période, le composant de ressort ne reprend pas sa forme originale. De plus, dans un dispositif qui utilise ces composants de ressort, il existe le risque qu'une défaillance peut apparaître.

[0009] L'invention a été faite en considération des circonstances décrites ci-dessus, et son objet est de créer une structure en métal qui est hautement précise et capable de supprimer le taux de relaxation de contraintes, un procédé de fabrication d'une structure en métal, un composant de ressort, un levier de couplage de chronographe pour une pièce d'horlogerie, et une pièce d'horlogerie.

Des moyens pour résoudre les problèmes

[0010] Les présents inventeurs ont mené un examen approfondi pour résoudre les problèmes décrits ci-dessus, et les présents inventeurs ont trouvé que, quand la fabrication est effectuée avec une galvanoplastie d'alliage de nickel et fer (Ni-Fe), et quand les conditions de traitement thermique après la galvanoplastie, en particulier, la température de traitement thermique et le temps de traitement thermique, sont optimisés, le taux de relaxation de contraintes peut être grandement réduit.

[0011] De plus, les présents inventeurs ont trouvé que, quand les conditions de traitement thermique sont optimisées, le grossissement des grains est supprimé et donc des propriétés mécaniques telles que le module de Young, la limite d'élasticité, et la dureté de Vickers peuvent être améliorées.

[0012] La présente invention a été réalisée sur la base des découvertes décrites ci-dessus et l'essentiel de la présente invention est comme suit.

[0013] [1] Une structure en métal selon un aspect de la présente invention inclut, en pourcentage de masse, 10% à 30% de fer (Fe); 0.005% à 0.2% de soufre (S); et le reste composé de nickel (Ni) et d'impuretés inévitables, dans laquelle la taille maximale de grains de la structure en métal est de 500 nm ou moins.

[0014] [2] Dans la structure en métal selon [1], la constante du réseau de la structure en métal peut être de 3.535 Å à 3.56 Å.

[0015] [3] Dans la structure en métal selon [1] ou [2], le taux de relaxation de contraintes de la structure en métal peut être de 10% ou moins.

[0016] [4] Dans la structure en métal selon l'un quelconque des points [1] à [3], la limite d'élasticité de la structure en métal peut être de 1500 MPa ou plus et le module de Young de la structure en métal peut être de 150 GPa ou plus.

[0017] [5] Dans la structure en métal selon l'un quelconque des points [1] à [4], la dureté de Vickers de la structure en métal peut être de Hv 580 ou moins.

[0018] [6] Un procédé de fabrication d'une structure en métal selon un autre aspect de la présente invention inclut la formation par galvanoplastie de la structure en métal incluant, en pourcentage de masse, 10% à 30% de fer (Fe); 0.005% à 0.2% de soufre (S); et le reste composé de nickel (Ni) et des impuretés inévitables, et la réalisation d'un traitement thermique à la structure en métal aux conditions dans lesquelles la température de traitement thermique est de 140°C à 350°C et le paramètre de Larson-Miller est dans une gamme de 7500 à 9500.

[0019] [7] Dans le procédé de fabrication d'une structure en métal selon le point [6], la température de traitement thermique peut être égale à ou plus haute que 140°C et plus basse que 275°C.

[0020] [3] Un composant de ressort selon un encore autre aspect de la présente invention inclut le composant de ressort formé par la structure en métal selon l'un quelconque des points [1] à [5].

[0021] [9] Un levier de couplage de chronographe pour une pièce d'horlogerie selon encore un autre aspect de la présente invention inclut le levier de couplage de chronographe pour une pièce d'horlogerie formé par le composant de ressort selon le point [8],

[0022] [10] Une pièce d'horlogerie selon un encore autre aspect de la présente invention est la pièce d'horlogerie qui utilise le composant de ressort selon le point [8] comme composant d'assemblage.

[0023] [11] Une pièce d'horlogerie selon un encore autre aspect de la présente invention est la pièce d'horlogerie qui utilise le levier de couplage de chronographe pour une pièce d'horlogerie selon le point [9] comme composant d'assemblage.

Effets de l'invention

[0024] Selon la présente invention, il est possible de créer une structure en métal étant capable de réduire grandement le taux de relaxation de contraintes en définissant des conditions de traitement thermique, particulièrement, le paramètre Larson-Miller, après la galvanoplastie.

[0025] De plus, quand les conditions de traitement thermique sont optimisées, le grossissement des grains est supprimé en comparaison à une galvanoplastie de nickel connue dans l'art antérieur et donc des propriétés mécaniques telles que le module de Young, la limite d'élasticité, et la dureté de Vickers peuvent être améliorées.

[0026] De plus, selon le procédé de fabrication d'une structure en métal de la présente invention, la technologie de fabrication d'un composant de petite taille hautement précis est applicable à un composant de ressort, et donc la précision d'un dispositif (par exemple, d'une pièce d'horlogerie), qui utilise le composant hautement précis, est aussi améliorée. De plus, puisque le procédé de fabrication d'une structure en métal selon la présente invention adopte la galvanoplastie, la structure de métal peut être conçue de manière plus flexible au niveau de la forme. Par conséquent, le procédé rend possible un mécanisme ou une miniaturisation, qui ne sont pas atteints par un matériau dans l'art antérieur.

Brève description des dessins

[0027]

La fig. 1 est un graphique illustrant la relation entre le contenu de fer et le taux de relaxation de contraintes dans une structure en métal.

La fig. 2 est un graphique illustrant la relation entre le contenu de fer (en pourcentage de masse) et la constante du réseau (Å) dans une structure en métal.

CH 707 724 A2

- La fig. 3 est un graphique illustrant la relation entre la constante du réseau (\AA) et le taux de relaxation de contraintes (%) dans une structure en métal.
- La fig. 4 est un organigramme (vue en coupe schématique d'une structure en métal) illustrant un procédé de fabrication d'une structure en métal.
- La fig. 5A est une vue schématique de configuration d'un dispositif de galvanoplastie.
- La fig. 5B est une vue schématique de configuration d'un dispositif de galvanoplastie.
- La fig. 6 est un graphique illustrant la relation entre LMP et le taux de relaxation de contraintes dans des exemples.
- La fig. 7 est un graphique illustrant la relation entre LMP et le module de Young dans des exemples.
- La fig. 8 est un graphique illustrant la relation entre LMP et la limite d'élasticité dans des exemples.
- La fig. 9 est un graphique illustrant la relation entre LMP et la dureté de Vickers dans des exemples.
- La fig. 10 est un graphique illustrant la relation entre LMP et la taille de grain maximale dans des exemples.
- La fig. 11 est le spectre de diffraction aux rayons X des conditions 1, 2, 5, et 8 du tableau 1.
- La fig. 12 est un graphique illustrant la relation entre LMP et la constante du réseau obtenue depuis le spectre de diffraction aux rayons X de la fig. 11.
- La fig. 13 est un graphique illustrant la relation entre LMP et la largeur complète à la moitié maximale du plan (111) qui est obtenue du spectre de diffraction aux rayons X de la fig. 11.
- La fig. 14 est un graphique illustrant la relation entre LMP et la largeur complète à la moitié maximale du plan (200) qui est obtenue du spectre de diffraction aux rayons X de la fig. 11.

Description des modes de réalisation

[0028] Ci-après, des modes de réalisation de la présente invention seront décrits.

[0029] (Structure en métal)

[0030] Premièrement, une structure en métal selon la présente invention sera décrite.

[0031] La structure en métal de la présente invention inclut, en pourcentage de masse, 10% à 30% de fer (Fe); 0.005% à 0.2% de soufre (S); et le reste composé de nickel (Ni) et d'impuretés inévitables, dans laquelle la taille de grain maximale est de 500 nm ou moins.

[0032] De plus, la constante du réseau de la structure en métal est préférablement dans une gamme de 3.535 \AA à 3.56 \AA pour réduire le taux de relaxation de contraintes. En outre, il est efficace pour la constante du réseau de la structure en métal après un traitement thermique d'être de 99.95% ou moins de la constante du réseau comme formée par galvanoplastie pour augmenter davantage l'effet de réduction du taux de relaxation de contraintes.

[0033] Ci-après, la configuration d'une structure en métal selon le mode de réalisation sera décrite.

[0034] (10% à 30% de fer, en pourcentage de masse)

[0035] A partir de l'examen des présents inventeurs, les présents inventeurs ont trouvé que, quand le contenu de fer dans la structure en métal est dans une gamme de 10% à 30%, le taux de relaxation de contraintes de la structure en métal peut être réduit.

[0036] Ci-après, des détails de l'examen, des résultats de l'examen et un mécanisme de réduction du taux de relaxation de contraintes par le fer seront décrits.

[0037] La fig. 1 représente un graphique illustrant la relation entre le contenu de fer (en pourcentage de masse) et le taux de relaxation de contraintes dans la structure en métal. Dans le graphique, des points de donnée de galvanoplastie de nickel représentent des résultats de «condition 0» dans le tableau 1 suivant, et des points de donnée de galvanoplastie de nickel-fer représentent des résultats d'utilisation de structures en métal dans lesquelles le contenu de fer est varié quand la température de traitement thermique après la galvanoplastie est de 250°C, la durée de traitement thermique est de 3 heures et le paramètre Larson-Miller (LMP) est 8618.

[0038] De plus, le taux de relaxation de contraintes peut être obtenu par l'expression (2) suivante conforme à «Method of stress relaxation test for the plates for springs» de JIS B27122006. Par rapport aux conditions de test, une déformation durant 48 heures peut être appliquée avec une quantité de déplacement constant dans un bain thermostatique réglé à 80°C. Des détails du LMP seront décrits plus tard.

[0039] Taux de relaxation de contrainte (%) = $(\delta_f/\delta_0) \times 100$ (2)

[0040] De plus, dans l'expression (2), δ_0 représente la contrainte initiale (mm) et δ_f représente la contrainte permanente (mm) qui reste après la libération de charge.

[0041] Comme le montre l'expression (2), plus la contrainte permanente est grande (plus la force de rétablissement est petite), plus le taux de relaxation de contraintes devient haut, et donc des propriétés de résistance à la relaxation de contraintes se détériorent.

[0042] Dans le graphique de la fig. 1, dans le cas de galvanoplastie de nickel de l'art antérieur, le taux de relaxation de contraintes montre une valeur haute dépassant 40%. En revanche, dans le cas de galvanoplastie de nickel-fer, il peut être observé que le taux de relaxation de contraintes diminue tout comme une augmentation dans le contenu de fer et il est donc possible de contrôler le taux de relaxation de contraintes à 10% ou moins.

[0043] Comme décrit ci-dessus, dans la structure en métal selon le mode de réalisation, le contenu de fer est réglé à 10% à 30%, en pourcentage de masse. De plus, en pourcentage de masse, le contenu de fer est préférablement de 15% ou plus, et plus préférablement de 20% ou plus, pour réduire davantage le taux de relaxation de contraintes. De plus, quand la limite supérieure du contenu de fer est de 30%, en pourcentage de masse, il est possible de montrer l'effet de réduction suffisante du taux de relaxation de contraintes. Cependant, du point de vue de la productivité et de la saturabilité de l'effet de réduction du taux de relaxation de contraintes, la limite supérieure peut être de 28% ou moins, par masse.

[0044] Ci-après, un mécanisme de réduction du taux de relaxation de contraintes par addition de fer sera décrit.

[0045] Comme c'est le cas avec la galvanoplastie de nickel dans l'art antérieur, les présents inventeurs ont considéré que la raison pour que le défaut de forme soit causé par le reste comme une contrainte permanente même avec une charge basse égale à ou plus petite de la limite d'élasticité en plus de l'augmentation du taux de relaxation de contraintes est une déformation (coulissement) d'un défaut du réseau généré dans la limite de grain. De plus, d'un examen, les présents inventeurs ont trouvé que la survenance de la relaxation de contraintes à une étape précoce est affectée par un défaut du réseau intra-granulaire et similaire plutôt qu'à un défaut du réseau intergranulaire.

[0046] Ensuite, les présents inventeurs ont trouvé que la génération du coulissement peut être supprimée en régularisant l'arrangement atomique intragranulaire et en réduisant le défaut du réseau intragranulaire afin de diminuer le coulissement intragranulaire.

[0047] Un alliage de nickel-fer prend une forme dans laquelle le fer est mélangé en solution solide dans nickel et le fer est complètement mélangé en solution solide dans un réseau cristallin de nickel jusqu'à approximativement 30%, en pourcentage de masse. Dans un état comme fabriqué par galvanoplastie avant le traitement thermique, puisque l'arrangement des atomes de fer mélangés en solution solide dans le réseau cristallin de nickel est aléatoire (irrégulier), il est dans un état dans lequel le coulissement est susceptible de se produire en facilitant la migration des atomes en raison de plusieurs directions de coulissement provoquée par le réseau cristallin de nickel qui est cubique à face centrée (fcc). En conséquence, quand le traitement thermique est effectué après la galvanoplastie afin d'arranger les atomes de fer à une position régulière et stable, il est possible de supprimer la génération du coulissement.

[0048] Particulièrement, quand la relation entre nickel et fer (Ni:Fe) (le taux en pourcentage de masse) est de 3:1, dans un réseau en cristal de Ni qui est un réseau cubique à face centrée (fcc), l'état dans lequel le fer est arrangé à chaque sommet de fcc devient un agencement régulier. De cette façon, un état dans lequel le fer est agencé à chaque sommet de fcc représente un état dans lequel un atome de nickel et un atome de fer, qui ont des tailles d'atome différentes l'un de l'autre, sont agencés alternativement quand ils sont observés depuis le plan (111) qui est un plan de coulissement. C'est-à-dire, une différence de pas est générée entre l'atome de nickel et l'atome de fer et cette différence de pas est alignée de manière régulière, et donc il est possible de réaliser un état dans lequel le coulissement causé par une migration d'atome n'est pas susceptible d'apparaître. C'est-à-dire, lorsqu'on se rapproche d'une composition dans laquelle la relation entre nickel et fer (Ni:Fe) (le taux en pourcentage de masse) est de 3:1, le fer est agencé à chaque sommet de fcc, le plan de coulissement devient irrégulier en raison de la différence de pas, et par conséquent, il est possible d'empêcher la génération d'une déformation élastique.

[0049] De plus, comme décrit dans l'hypothèse que l'état dans lequel fer est agencé à chaque sommet de fcc devienne régulier quand le taux en pourcentage de masse entre le nickel et le fer est de 3:1, mais avec précision, l'agencement régulier est obtenu quand le taux entre le nickel et le fer en pourcentage atomique est de 3:1. Par conséquent, l'hypothèse que le taux en pourcentage atomique «le taux en pourcentage de masse peut être possible parce que le nickel et le fer sont des éléments ayant un poids atomique similaire.

[0050] (S: 0.005% à 0.2%, par pourcentage de masse)

[0051] Dans la structure en métal selon le mode de réalisation, 0.005% à 0.2% de soufre (S) en pourcentage de masse est contenu. Le soufre est dérivé du tétrahydrate de sulfamate de nickel, du pentahydrate de sulfamate ferreux, d'un surfactant, d'un agent de brillance primaire, et similaire, dans un bain de galvanoplastie pendant le procédé de galvanoplastie. Dans le procédé de galvanoplastie, des ions de métal réagissent dans une électrode négative et donc le métal précipite. Cependant, des ions non métalliques et l'agent de brillance, qui adhèrent à la surface de l'électrode négative, sont aussi capturés dans un matériau formé par galvanoplastie. En conséquence, des éléments tels que du soufre, de l'oxygène

(O) et de l'hydrogène (H), qui sont contenus dans la composition de bain et qui sont typiquement regardés comme des impuretés inévitables, sont eutectoïdes. C'est-à-dire, dans le mode de réalisation, il est possible de contrôler le contenu de soufre dans la structure en métal en ajustant la composition du tétrahydrate de sulfamate de nickel, du pentahydrate de sulfamate ferreux, du surfactant, et similaire.

[0052] De plus, le soufre est une impureté, et plus petit est son contenu, plus c'est préférable du point de vue des propriétés de la structure en métal. En conséquence, la limite supérieure du contenu de soufre est réglée de manière préférée à 0.1%, en pourcentage de masse. D'un autre côté, quand le contenu de soufre est réduit de manière excessive, il existe le risque qu'une augmentation des coûts de galvanoplastie peut être provoquée. Par conséquent, la limite inférieure du contenu de soufre est réglée de manière préférée à 0.01% ou plus par masse.

[0053] Comme décrit ci-dessus, le corps formé par galvanoplastie selon le mode de réalisation a une composition incluant 10% à 30% de fer et 0.005% à 0.2%) de soufre, en pourcentage de masse, et le reste consiste du nickel et des impuretés inévitables. Cependant, des oligo-éléments peuvent être inclus dans une gamme qui ne détériore pas l'effet de la présente invention.

[0054] De plus, la taille de grain maximale de la structure en métal selon le mode de réalisation est de 500 nm ou moins.

[0055] La taille de grain maximale a un grand effet sur les propriétés mécaniques telles que la limite d'élasticité et la dureté de Vickers. Quand la taille de grain maximale est réduite, à savoir, quand le grossissement de la taille de grain est supprimé, il est possible de réduire le taux de relaxation de contraintes en maintenant les propriétés mécaniques décrites ci-dessus. Pour exposer ces effets, il est important que la taille de grain maximale de la structure en métal est de 500 nm ou moins. De plus, la taille de grain maximale de la structure en métal est de manière préférée de 400 nm ou moins, et de manière encore plus préférée de 300 nm ou moins. D'un autre côté, du point de vue des effets décrits ci-dessus, plus le grain est petit, plus c'est préférable. Dans le mode de réalisation, la limite inférieure de la taille de grain maximale n'est pas particulièrement limitée, mais substantiellement, la taille de grain maximale est de 10 nm ou plus.

[0056] De plus, la constante du réseau de la structure en métal est réglée de manière préférée dans une gamme de 3.535 Å à 3.56 Å pour réduire le taux de relaxation de contraintes de la structure en métal.

[0057] La fig. 2 montre un graphique illustrant la relation entre le contenu de fer (en pourcentage de masse) et la constante du réseau (Å) dans la structure en métal. De plus, la fig. 3 représente un graphique illustrant la relation entre la constante du réseau (Å) et le taux de relaxation de contraintes (%) dans la structure en métal. Des points de donnée de galvanoplastie de nickel représentent des résultats de la «condition 0» dans le tableau 1 suivant, et des points de données de galvanoplastie de nickel-fer représentent des résultats d'utilisation de structures en métal dans lesquelles le contenu de fer est varié quand la température de traitement thermique après la galvanoplastie est de 200°C, la durée de traitement thermique est de 3 heures et le LMP est de 7794. De plus, la constante du réseau est obtenue d'un spectre de diffraction aux rayons X de chaque structure en métal qui est obtenue.

[0058] Du graphique de la fig. 2, dans un cas de la structure en métal obtenue par la galvanoplastie de nickel-fer, il peut être observé qu'en plus d'une augmentation du contenu de fer, la constante du réseau tend à augmenter. Ceci est considéré être dû au fait qu'un alliage de nickel-fer prend une forme dans laquelle le fer est mélangé en solution solide dans le nickel. C'est-à-dire, dans le cas de la structure en métal obtenue par la galvanoplastie de nickel-fer, l'élément de fer plus grand que les éléments de nickel est mélangé en solution solide dans le réseau cristallin de nickel. En conséquence, il est considéré que, lorsque le contenu de fer dans la structure en métal augmente, la constante du réseau augmente aussi.

[0059] De plus, du graphique de la fig. 3, il peut être observé qu'en plus d'une augmentation de la constante du réseau, le taux de relaxation de contraintes tend à diminuer.

[0060] De ce qui précède, la constante du réseau de la structure en métal selon le mode de réalisation est réglée de manière préférée dans une gamme de 3.535 Å à 3.56 Å.

[0061] De plus, les présents inventeurs ont mené un examen supplémentaire de la constante du réseau de l'alliage de nickel-fer (structure en métal). De cet examen, les présents inventeurs ont trouvé que, quand on se rapproche d'un état dans lequel le fer est régulièrement agencé dans le réseau cristallin de nickel comme décrit ci-dessus, il est possible de rendre la constante du réseau plus petite en comparaison à l'état tel que formé par galvanoplastie (où les atomes de fer sont agencés aléatoirement). C'est-à-dire, depuis l'état dans lequel les atomes de fer sont agencés de manière aléatoire, les atomes de fer deviennent agencés de manière régulière à cause d'un traitement thermique, et donc il est considéré qu'il est possible de réduire la constante du réseau.

[0062] Comme décrit ci-dessus, quand le traitement thermique est effectué à la structure en métal pour convertir l'agencement des atomes depuis un état où cet agencement est irrégulier vers un état où cet agencement est régulier, et donc quand l'état de réseau dans lequel le fer est mélangé en solution solide dans le réseau cristallin de nickel peut être stable et solide, et par conséquent, il est possible de réduire le taux de relaxation de contraintes.

[0063] La constante du réseau de la structure en métal après le traitement thermique est préférablement de 99.95% ou moins par rapport à la constante du réseau tel que formé par galvanoplastie pour avoir l'effet de réduction du taux de relaxation de contraintes.

[0064] Ensuite, les propriétés mécaniques de la structure en métal seront décrites.

[0065] Le taux de relaxation de contraintes de la structure en métal selon le mode de réalisation est préférablement de 10% ou moins. Comme décrit ci-dessus, quand la composition de la structure en métal est réglée pour inclure 10% à 30% de fer et 0.005% à 0.2% de soufre et la taille de grain maximale est réglée à 500 nm ou moins, il est possible de réduire grandement le taux de relaxation de contraintes. De plus, le taux de relaxation de contraintes est de manière préférable de 5% ou moins.

[0066] En outre, quand la constante du réseau de la structure en métal est réglée dans une gamme de 3.535 Å à 3.56 Å, et la constante du réseau de la structure en métal après le traitement thermique est de 99.95% ou moins par rapport à la constante du réseau telle que formé par galvanoplastie, il est possible de réduire davantage le taux de relaxation de contraintes.

[0067] De plus, du point de vue de la garantie d'excellentes propriétés de fatigue et de haute résistance, la limite d'élasticité de la structure en métal selon le mode de réalisation est de manière préférable de 1500 MPa ou plus et le module de Young est de manière préférée de 150 GPa ou plus. Plus préférablement, la limite d'élasticité est de 1600 MPa ou plus et le module de Young est de 160 GPa.

[0068] De plus, la dureté de Vickers de la structure en métal selon le mode de réalisation est préférablement de Hv 580 ou plus. Par exemple, lorsque la structure en métal est appliquée aux composants de machine et similaire, une haute résistance est requise. En conséquence, il est préférable de garantir de Hv 580 ou plus de la dureté de Vickers pour la structure en métal, et plus préférablement de Hv 600 ou plus.

[0069] (Procédé de fabrication de structure en métal)

[0070] Ensuite, un procédé de fabrication de la structure en métal décrite ci-dessus sera décrit.

[0071] Le procédé de fabrication de la structure en métal selon le mode de réalisation inclut la formation par galvanoplastie de la structure en métal incluant, en pourcentage de masse, 10% à 30% de fer (Fe); 0.005% à 0.2% de soufre (S); le reste composé de nickel (Ni) et d'impuretés inévitables; et la réalisation d'un traitement thermique à la structure en métal aux conditions auxquelles la température de traitement thermique est de 140°C à 350°C et le paramètre Larson-Miller est dans une gamme de 7500 à 9500. De plus, du point de vue de la compatibilité de la réduction du taux de relaxation de contraintes et de la haute résistance, la température de traitement thermique est de manière préférable égale à ou plus haute que 140°C et plus basse que 275°C.

[0072] Ci-après, des conditions respectives dans le procédé de fabrication selon le mode de réalisation seront décrites en détail en référence aux dessins attachés.

[0073] La fig. 4A représente une vue illustrant un procédé de formation d'une électrode pour la galvanoplastie.

[0074] Premièrement, comme représenté à la fig. 4A, une électrode 3 qui est une électrode négative est formée sur un substrat 2 dans un procédé de galvanoplastie.

[0075] Pour le substrat 2, du silicium, du quartz, du saphir, des matériaux variés tels que de l'acier inoxydable et du titane peuvent être utilisés. Comme matériau de l'électrode 3, du cuivre, d'or, du chrome, du titane, et similaire peuvent être utilisés. De plus, quand un matériau métallique est adopté comme substrat 2, l'électrode 3 ne peut pas être formée. Dans ce cas, le substrat 2 peut fonctionner comme l'électrode (électrode négative) pour la galvanoplastie.

[0076] L'épaisseur du substrat 2 est de manière préférable entre 100 µm et 1 mm pour être facilement façonnée dans des procédés subséquents. De plus, l'épaisseur de l'électrode 3 est de manière préférable de 10 nm ou plus du point de vue de la garantie d'une conduction électrique stable et une résistance minimale nécessaire dans le procédé de galvanoplastie suivant. D'un autre côté, quand l'épaisseur de l'électrode 3 est trop large, il existe le risque qu'un détachement puisse se produire en raison de l'action d'une contrainte ou on a besoin de temps pour une formation de film. En conséquence, l'épaisseur de l'électrode 3 est de manière préférable de 10 µm ou moins.

[0077] La fig. 4B représente une vue illustrant un procédé de formation d'une résine.

[0078] Ensuite, comme représenté dans la fig. 4B, une résine photorésistante 4 est formée sur l'électrode 3. La résine photorésistante 4 peut être d'un type négatif ou un type positif, et peut être formée en utilisant un procédé de revêtement par centrifugation ou un procédé de revêtement par immersion. De plus, quand un enduit photorésistant est utilisé comme résine photorésistante, la résine photorésistante 4 peut être formée en utilisant un procédé de lamination.

[0079] L'épaisseur de la résine photorésistante 4 est égale à ou plus grande que l'épaisseur de la structure en métal 6 (se référer à la fig. 4F) qui est formée dans un traitement subséquent.

[0080] Ci-après, le cas suivant quand un type négatif est utilisé comme résine photorésistante sera décrit.

[0081] La fig. 4C représente une vue illustrant un processus de développement.

[0082] Ensuite, comme représenté dans la 4C, premièrement, un photomasque (non représenté) ayant le motif extérieur de la structure en métal 6 (se référer à la fig. 4F) à former dans un processus subséquent est utilisé, et la résine photorésistante 4 est irradiée avec des rayons ultraviolets, séchant de cette manière la résine photorésistante 4 ailleurs que dans une zone dans laquelle le matériau formé par galvanoplastie est autorisé à précipiter dans un processus de galvanoplastie subséquent. Ensuite, la résine photorésistante 4 (de la zone dans laquelle le matériau formé par galvanoplastie

est autorisé à précipiter) qui n'est pas séchée est supprimée pour former un moule de galvanoplastie 7 ayant une unité de motif 1 pour former la forme externe de la structure en métal 6 (se référer à la fig. 4F). L'unité de motif 1 représentée a une concavité 1a pour former la forme externe de la structure en métal 6 et une colonne 1b qui est soutenue par une surface de dessous de la concavité 1a pour former un trou de pénétration 10a (se référer à la fig. 4F) dans la structure en métal 6. De plus, bien que n'étant pas représentées, il est supposé que la pluralité d'unités de motif 1 est formée dans la direction de matrice dans le moule de galvanoplastie 7.

[0083] De plus, comme procédé de formation du moule de galvanoplastie 7 dans le mode de réalisation, on fait une description en référence au processus de formation de l'électrode pour la galvanoplastie au processus de développement comme représenté sur les fig. 4A à 4C. Cependant, la présente invention n'est pas limitée à cela, et un procédé connu peut être adopté comme procédé de formation du moule de galvanoplastie 7.

[0084] La fig. 4D représente une vue illustrant le processus de galvanoplastie.

[0085] Ensuite, comme représenté sur la fig. 4D, le moule de galvanoplastie 7 est posé dans un dispositif de galvanoplastie 20 (se référer à la fig. 5A) pour former un matériau formé par galvanoplastie 5 formé d'un alliage de nickel-fer sur l'électrode 3 qui est exposée.

[0086] Ci-après, le processus de galvanoplastie utilisant le dispositif de galvanoplastie 20 représenté sur les fig. 5A et 5B sera décrit en détail.

[0087] Les fig. 5A et 5B représentent des vues de configuration schématique du dispositif de galvanoplastie 20.

[0088] Comme représenté à la fig. 5A, le dispositif de galvanoplastie 20 inclut un réservoir de galvanoplastie 21 dans lequel un liquide de galvanoplastie W contenant des ions de nickel et des ions de fer est stocké, une électrode positive 22 qui est immergée dans le liquide de galvanoplastie W, et une unité de source d'énergie 24 qui est connectée à l'électrode positive 22 et l'électrode (électrode négative) 3 qui est formée dans le moule de galvanoplastie 7 par une interconnexion électrique 23.

[0089] Puisque le matériau formé par galvanoplastie est formé d'un alliage de nickel-fer, comme liquide de galvanoplastie W selon le mode de réalisation, un liquide de galvanoplastie contenant des ions de nickel et des ions de fer est utilisé. De plus, dans le mode de réalisation, il est important de précipiter un corps formé par galvanoplastie ayant une composition contenant 10% à 30% de fer et 0.005% à 0.2% de soufre, le reste composé de nickel et des impuretés inévitables. En conséquence, un ajustement de composition ou de mixage du liquide de galvanoplastie W est effectué pour obtenir la composition décrite ci-dessus.

[0090] Du sulfate de nickel, du chlorure de nickel, du sulfamate de nickel, et similaire peut être utilisé comme source de nickel, et du sulfate ferreux, du chlorure ferreux, du sulfamate ferreux, et similaire peut être utilisé comme source de fer. De plus, de l'acide borique, de l'acide acétique, de l'acide citrique, et similaire peut être ajouté comme agent tampon. De plus, un surfactant basée sur l'ester d'acide sulfurique, un surfactant basé sur l'acide alkylarylsulfonique, et similaire peut être ajouté comme agent de prévention de fosse. De plus, du saccharinate de sodium, naphthalène sulfonate de sodium, et du sulfonamide de para-toluène peut être ajouté comme agent de brillance primaire, et du butynediol, du formaldéhyde, et similaire peut être ajouté comme agent de brillance secondaire. De plus, un antioxygène tel que de l'acide ascorbique et de l'acide isoascorbique, ou un agent complexant tel que de l'acide malonique, de l'acide tartrique, et de l'acide succinique peut être ajouté.

[0091] Ci-après, des exemples préférés d'une composition de bain de galvanoplastie et de conditions de galvanoplastie seront décrits. Cependant, la composition du bain et les conditions peuvent être changées de manière appropriée dans une gamme ne détériorant pas l'effet de la présente invention, à savoir, dans une composition de bain de galvanoplastie et des conditions de galvanoplastie qui permettent à un corps formé par galvanoplastie contenant 10% à 30% de fer et 0.005% à 0.2% de soufre de précipiter, et la présente invention n'est pas limitée aux exemples suivants.

[0092] (Composition de bain de galvanoplastie)

Tétrahydrate de sulfamate de nickel: 200 g/L à 300 g/L

Chlorure de nickel hexahydrate: 2 g/L à 10 g/L

Sulfamate ferreux pentahydraté: 5 g/L à 50 g/L

Acide borique: 10 g/L à 50 g/L

Surfactant: 0.1 g/L à 10 g/L

Agent de brillance primaire: 1 g/L à 15 g/L

Agent de brillance secondaire: 0.05 g/L à 5 g/L

Antioxydant: 0.1 g/L à 10 g/L

pH: 2 à 4

Température de bain: 40°C à 60°C

(Conditions de galvanoplastie)

Densité de courant de l'électrode négative: 1 A/dm² à 10 A/dm²

[0093] Le processus de galvanoplastie est effectué en utilisant le dispositif de galvanoplastie 20 configuré comme décrit ci-dessus.

[0094] Premièrement, dans un état d'être monté sur un gabarit 26, le moule de galvanoplastie 7 muni de l'électrode (électrode négative) 3 est immergé dans le liquide de galvanoplastie W stocké dans le réservoir de galvanoplastie 21, et ensuite l'unité de source d'énergie 24 est mise en fonction pour appliquer une tension entre l'électrode positive 22 et l'électrode négative 3. Dans ce cas, des ions de nickel et des ions de fer dans le liquide de galvanoplastie W migrent dans le liquide vers le côté de l'électrode négative 3, et précipitent comme un alliage de nickel-fer sur une surface de l'électrode négative 3 comme représenté dans les fig. 5A et 5B et grandissent davantage, quand le corps formé par galvanoplastie 5 est obtenu. Dans le mode de réalisation, le corps formé par galvanoplastie 5 est formé sur la surface principale entière (à l'intérieur de la concavité 1a et sur la surface de la résine 4) du moule de galvanoplastie 7.

[0095] Le corps formé par galvanoplastie 5 ayant une épaisseur plus large que l'épaisseur de la structure en métal 6 est précipité. C'est-à-dire, puisque la profondeur de la concavité 1a est égale à l'épaisseur de la structure en métal 6, l'alliage de nickel-fer est autorisé à grandir au moins jusqu'à ce que la concavité 1a du moule de galvanoplastie 7 soit remplie du corps formé par galvanoplastie 5. Cependant, lorsque le processus de ponçage et de polissage représenté dans la fig. 4E est omis dans le processus subséquent, le corps formé par galvanoplastie 5 est autorisé à précipiter pour avoir la même épaisseur que la structure en métal 6.

[0096] La fig. 4E représente une vue illustrant le processus de ponçage et de polissage. Le corps formé par galvanoplastie 5 obtenu dans le processus de galvanoplastie décrit ci-dessus grandit pour avoir l'épaisseur de la structure en métal 6, et la surface du corps formé par galvanoplastie 5 est polie et est terminée pour avoir une surface de miroir.

[0097] Ensuite, comme représenté dans la fig. 4E, le processus de ponçage et de polissage est effectué. Spécifiquement, le moule de galvanoplastie 7, dans lequel le corps formé par galvanoplastie 5 est formé, est sorti du réservoir de galvanoplastie 21 (se référer aux fig. 5A et 5B), et le corps formé par galvanoplastie 5 obtenu dans le processus de galvanoplastie est broyé afin que le moule de galvanoplastie 7 ait la dimension d'épaisseur de la structure en métal 6. Dans le mode de réalisation, le ponçage est effectué afin que le corps formé par galvanoplastie 5 formé sur la surface du moule de galvanoplastie 7 soit supprimé (afin que le corps formé par galvanoplastie 5 formé à l'intérieur de la concavité 1a reste). De plus, dans le mode de réalisation, il est préférable que le corps formé par galvanoplastie 5 soit broyé pour avoir l'épaisseur de la structure en métal 6 et la surface du corps formé par galvanoplastie 5 est terminée par polissage pour devenir une surface de miroir.

[0098] La fig. 4F représente une vue illustrant le processus de préhension du le corps formé par galvanoplastie.

[0099] Finalement, comme représenté dans la fig. 4F, dans le processus de préhension du corps formé par galvanoplastie, le corps formé par galvanoplastie 5 restant à l'intérieur de l'unité de motif 1 (concavité 1a) du moule de galvanoplastie 7 est sorti du moule de galvanoplastie 7. Spécifiquement, le substrat 2, l'électrode 3, et la résine photorésistante 4 sont supprimés pour sortir le corps formé par galvanoplastie 5. Cependant, le procédé de suppression n'est pas particulièrement limité, et par exemple, la suppression peut être effectuée par gravure. De plus, une force physique peut être appliquée pour sortir le corps formé par galvanoplastie 5. Selon ceci, il est possible d'obtenir la structure en métal 6 constituée par le corps formé par galvanoplastie 5 composé de l'alliage de nickel-fer.

[0100] Dans le mode de réalisation, après que la structure en métal 6 est sortie du moule de galvanoplastie 7, un traitement thermique est effectué par rapport à la structure en métal 6.

[0101] Spécifiquement, la structure en métal 6 qui est obtenue est sujette à un traitement thermique aux conditions auxquelles la température est de 140°C à 350°C, et le paramètre Larson-Miller est dans une gamme de 7500 à 9500. Le dispositif de traitement thermique n'est pas particulièrement limité, et par exemple, un four de chauffage qui est utilisé dans un processus de chauffage typique peut être utilisé. De plus, par rapport à l'atmosphère pendant le traitement thermique, le traitement thermique est préférablement effectué sous vide ou dans un gaz inerte tel que de l'argon et du nitrogène (N₂) du point de vue de la prévention d'oxydation de surface de la structure en métal 6.

[0102] Ci-après, la raison pourquoi les conditions de traitement thermique sont limitées sera décrite.

[0103] Généralement, le traitement thermique d'une structure en métal obtenue par galvanoplastie est effectué pour l'amélioration de résistance, la suppression de contrainte résiduelle, l'ajustement de taille de grain, et similaire. C'est-à-dire, pour obtenir une structure en métal ayant des propriétés désirées, il est important d'optimiser les conditions de traitement thermique, particulièrement, la température de traitement thermique et la durée du traitement thermique.

[0104] Par conséquent, les présents inventeurs ont fait une investigation approfondie par rapport aux conditions de traitement thermique qui sont capable de réduire grandement le taux de relaxation de contraintes dans la structure en métal qui est formée de l'alliage de nickel-fer et qui est obtenue par galvanoplastie, qui sont capables de supprimer le grossissement des grains en comparaison à la galvanoplastie de nickel de l'art antérieur, et qui sont capables d'améliorer des propriétés mécaniques telles que le module de Young, la limite d'élasticité, et la dureté de Vickers. Par conséquent, les présents inventeurs ont trouvé que même en essayant de définir des gammes respectives appropriées de la température de traitement thermique et le temps de traitement thermique par sa matrice pour trouver les gammes appropriées de la température de traitement thermique et le temps de traitement thermique, le comportement du taux de relaxation de contrainte qui est obtenu est complexe, et donc il est difficile d'optimiser les conditions seulement avec la température de traitement thermique et le temps de traitement thermique. Par conséquent, les présents inventeurs ont collecté des résultats qui sont obtenus à des conditions diverses de la température de traitement thermique et les temps de traitement

thermique, en termes de taux de relaxation de contraintes, et ils ont trouvé qu'il est possible de définir les conditions avec le paramètre Larson-Miller (LMP).

[0105] Le procédé Larson-Miller est l'un des procédés de test d'accélération thermique d'estimation des propriétés à long terme depuis les résultats de test à court terme. De plus, le paramètre Larson-Miller P peut être obtenu par l'expression (1) suivante. De plus, dans l'expression (1), T représente la température de test (en Kelvin), C représente la constante de matériau, et t représente le temps de test (en heures).

[0106] $P = T \times (C + \log(t))$ (1)

[0107] Les présents inventeurs ont trouvé qu'en effectuant le traitement thermique aux conditions auxquelles le paramètre Larson-Miller P se situe dans une gamme de 7500 à 9500 de plus à la définition d'une gamme appropriée de la température de traitement thermique, il est possible d'améliorer grandement les propriétés mécaniques y compris le taux de relaxation de contraintes de la structure en métal.

[0108] Ici, la constante de matériau C est différente en fonction du matériau. Généralement, un métal est réglé à 20 et une soudure est réglée à 10 dans plusieurs cas. Cependant, des documents, des découvertes, et similaire qui définissent la constante de matériau C du matériau de galvanoplastie ne sont pas divulgués. En conséquence, dans la présente invention, la constante de matériau C est obtenue depuis une courbe directrice du taux de relaxation de contraintes qui est créée en réglant le LMP à l'axe horizontal et en réglant le taux de relaxation de contraintes (%) à l'axe vertical. Par conséquent, dans le cas de la structure en métal formée par l'alliage de nickel-fer selon la présente invention, quand la constante de matériau C est réglée à 16, la propriété de correspondance de la courbe directrice est suffisante. En conséquence, dans la présente invention, l'expression du paramètre Larson-Miller P est calculée en réglant la constante de matériau C à 16.

[0109] Dans le mode de réalisation, le traitement thermique est effectué aux conditions auxquelles le paramètre Larson-Miller (LMP) est dans une gamme de 7500 à 9500 et la température de traitement thermique est dans une gamme de 140°C à 350°C. Quand le traitement thermique est effectué aux conditions auxquelles le LMP est de 7500 ou plus, le taux de relaxation de contraintes peut être réduit, et le module de Young et la limite d'élasticité peuvent être améliorés. D'un autre côté, quand le traitement thermique est effectué aux conditions auxquelles le LMP est excessivement large, il existe le risque que la limite d'élasticité et la dureté de Vickers peuvent se détériorer, et donc le LMP est de 9500 ou moins. De plus, le LMP est préférablement dans une gamme de 8000 à 9500 pour obtenir un haut module de Young stable.

[0110] De plus, dans le procédé de fabrication de ce mode de réalisation, la température de traitement thermique est dans une gamme de 140°C à 350°C. Cependant, du point de vue de la compatibilité entre une réduction du taux de relaxation de contraintes et une haute résistance, la température de traitement thermique est de manière préférable réglée à une température égale à ou plus haute que 140°C et plus basse que 275°C.

[0111] Les présents inventeurs ont conduit une investigation de la relation entre les conditions de traitement thermique et la dureté de Vickers en détail. Depuis cette investigation, les présents inventeurs ont obtenu la nouvelle découverte suivante. Par rapport à la structure en métal obtenue par galvanoplastie de nickel-fer, même quand le LMP est dans une gamme de 7500 à 9500, quand le traitement est effectué à une haute température, la dureté de Vickers tend à se détériorer.

[0112] Ci-après, un mécanisme de diminution de la dureté de Vickers en raison du traitement thermique à haute température sera décrit.

[0113] Comme décrit ci-dessus, même à la même condition de LMP, quand la température de traitement thermique est haute, la dureté de Vickers tend à diminuer. Ceci est considéré être provoqué par la fragilité du soufre.

[0114] Dans la galvanoplastie de nickel de l'art antérieur, il est connu qu'une diminution dans la dureté en raison de la fragilité du soufre apparaît avec un traitement thermique de 215°C ou plus, et donc la diminution de la dureté est considérée apparaître à cause d'une faible quantité de soufre diffuse le long de la limite de grain de nickel et est couplé avec du nickel, et diminue la force de cohésion entre des grains. D'un autre côté, dans la galvanoplastie de nickel-fer, le fer bloque le couplage entre le nickel et le soufre, et donc il est considéré que quand le chauffage n'est pas effectué à une température excédant 275°C, ce qui est plus haut que dans le cas de la galvanoplastie de nickel, la fragilité de soufre n'est pas générée.

[0115] De ce qui précède, la température de traitement thermique après la galvanoplastie est de manière préférable une température égale à ou plus haute que 140°C et plus basse que 275°C.

[0116] De plus, il est considéré que la relaxation de contraintes est affectée par un défaut à l'intérieur d'un grain, et donc il est considéré que la fragilité de soufre qui est un phénomène apparaissant dans la limite de grain n'a pas d'effet sur la relaxation de contraintes.

[0117] La structure en métal selon le mode de réalisation peut être fabriquée par le procédé de fabrication décrit ci-dessus.

[0118] Comme décrit ci-dessus, selon le procédé de fabrication la structure en métal de la présente invention, de plus à la température de traitement thermique, le paramètre Larson-Miller est optimisé, et donc il est possible de fabriquer la structure en métal capable de réduire grandement le taux de relaxation de contraintes.

[0119] De plus, selon la structure en métal de la présente invention, un grossissement des grains est supprimé en comparaison à la galvanoplastie de nickel de l'art antérieur, et donc il est possible d'améliorer les propriétés mécaniques telles que le module de Young, la limite d'élasticité, et la dureté de Vickers.

[0120] De plus, selon le procédé de fabrication d'une structure en métal de la présente invention, la technologie de fabrication d'un composant hautement précis de petite taille est applicable à un composant de ressort, et donc la précision d'un dispositif (par exemple, d'une pièce d'horlogerie), qui utilise le composant hautement précis, est aussi améliorée. De plus, puisque le procédé de fabrication d'une structure en métal selon la présente invention adopte la galvanoplastie, la structure de métal peut être conçue de manière plus flexible au niveau de la forme. Par conséquent, le procédé rend le mécanisme ou la miniaturisation, qui n'étaient pas atteints par le matériau dans l'art antérieur, possible.

[0121] De plus, la structure en métal selon la présente invention est applicable à un composant d'assemblage d'une pièce d'horlogerie mécanique. Par exemple, la structure en métal peut être adoptée comme un composant de ressort pour un mécanisme de chronographe. De plus, dans un cas de l'utilisation de la structure en métal en tant qu'un ressort de levier de couplage de chronographe parmi des composants de ressort, l'unité de ressort est déformée pendant la veille et est libérée pendant l'utilisation du mécanisme de chronographe. Cependant, les propriétés de résistance de relaxation de contraintes sont excellentes, et donc le composant n'est pas susceptible de déformer plastiquement, et il est possible de créer une pièce d'horlogerie avec une haute précision.

Exemples

[0122] Ensuite, la présente invention sera décrite plus en détail en référence aux exemples, mais la présente invention n'est pas limitée aux conditions utilisées dans les exemples suivants.

[0123] Premièrement, un moule de galvanoplastie était formé selon le procédé représenté aux fig. 4A à 4C. Lors de la formation du moule de galvanoplastie, un substrat de silicium ayant une épaisseur de 525 μm était utilisé comme substrat, et une électrode d'or était employée comme électrode.

[0124] Ensuite, des matériaux formés par galvanoplastie (structures en métal) formés en un alliage de nickel-fer ayant la composition représentée dans le tableau 1 (conditions 0 à 15 dans le tableau 1) étaient fabriqués par le dispositif de galvanoplastie 20 représenté aux fig. 5A et 5B, et en utilisant le moule formé par galvanoplastie qui était obtenu. De plus, la «condition 0» représentée dans le tableau 1 représente un corps formé par galvanoplastie de nickel (l'exemple comparatif), et représente un exemple de réalisation d'une galvanoplastie sans ajout de «pentahydrate de sulfamate ferreux» comme source de fer dans le bain de galvanoplastie. De plus, le contenu de fer dans le tableau est mesuré par un analyseur fluorescent de rayons X et représente un rapport de masse de fer quand nickel+fer est égal à 100.

[0125] Ci-après, la composition de bain de galvanoplastie de et des conditions de galvanoplastie seront décrites.

[0126] (Composition du bain de galvanoplastie)

Tétrahydrate de sulfamate de nickel: 200 g/L à 300 g/L

Hexahydrate de chlorure de nickel: 2 g/L à 10 g/L

Pentahydrate de sulfamate ferreux: 5 g/L à 50 g/L

Acide borique: 10 g/L à 50 g/L

Surfactant: 0.1 g/L à 10 g/L

Agent de brillance primaire: 1 g/L à 15 g/L

Agent de brillance secondaire: 0.05 g/L à 5 g/L

Antioxydant: 0.1 g/L à 10 g/L

pH: 2 à 4

Température du bain: 40°C à 60°C (Conditions de galvanoplastie)

Densité de courant de l'électrode négative: 1 A/dm² à 10 A/dm²

Durée de la galvanoplastie: 320 minutes (quand la densité de courant négative est de 4 A/dm²)

[0127] La surface de la structure en métal (épaisseur: 220 μm) qui était obtenue était polie à 200 μm et était façonnée pour obtenir une surface de miroir, la structure en métal était sortie du moule de galvanoplastie, et un traitement thermique était effectué aux conditions représentées dans le tableau 1. De plus, la structure en métal de «condition 1» représente un exemple de galvanoplastie (l'exemple comparatif) sans la réalisation du traitement thermique.

[0128]

Tableau 1

No	MATERIAU FORME PAR GALVANOPASTIE (STRUCTURE METALLIQUE)			CONDITION DE TRAITEMENT THERMIQUE			FIG. 6 TAUX DE RELAXATION DE CONTRAINTE (%)	FIG. 7 MODULE DE YOUNG (GPa)	FIG. 8 LIMITE D'ELASTICITE (MPa)	FIG. 9 DURETE DE WICKERS	FIG. 10 TAILLE MAXIMALE DE GRAIN (nm)	FIG. 12		FIG. 13 LARGEUR COMPLETE A LA MOITIE MAXIMALE (nm)	FIG. 14 LARGEUR COMPLETE A LA MOITIE MAXIMALE (nm)	REMARQUES
	GERCE	CONTENU DE FER (%) DE MASSE	CONTENU DE SOUFRE (%) DE MASSE	TEMPERATURE (°C)	TEMPS (hr)	LMP						CONSTANTE DU RESEAU (Å)	TAUX DE VARIATION*1 DE LA CONSTANTE DE RESEAU (%)			
CONDITION 0	Ni	-	0.058	200	3	7794	41.33	160	693	500	1000	3.5309		0.4860	0.5904	EXEMPLE COMPARATIF
CONDITION 1	Ni-Fe	24.0	0.061	-	-	-	35.20	150	800	580	500	3.5478	EXEMPLE COMPARATIF	0.5501	1.0437	EXEMPLE COMPARATIF
CONDITION 2	Ni-Fe	24.4	0.060	200	3	7794	4.40	161	1538	616	500	3.5452	99.93	0.5189	0.9346	EXEMPLE
CONDITION 3	Ni-Fe	25.1	0.059	225	3	8206	3.44	175	1724	621	500	3.5454	99.93	0.5109	0.9261	EXEMPLE
CONDITION 4	Ni-Fe	25.5	0.059	250	1	8368	2.68	167	1707	617	500	3.5456	99.94	0.4875	0.8717	EXEMPLE
CONDITION 5	Ni-Fe	24.9	0.061	250	3	8618	2.68	174	1773	654	500	3.5457	99.94	0.4808	0.8479	EXEMPLE
CONDITION 6	Ni-Fe	25.4	0.057	250	4.5	8710	2.29	171	1788	601	500	3.5455	99.94	0.4823	0.8184	EXEMPLE
CONDITION 7	Ni-Fe	25.0	0.062	275	3	9029	2.11	184	1816	531	500	3.5455	99.94	0.4546	0.7942	EXEMPLE
CONDITION 8	Ni-Fe	24.6	0.058	300	3	9441	2.01	185	1814	466	500	3.5457	99.94	0.4074	0.6788	EXEMPLE
CONDITION 9	Ni-Fe	26.0	0.065	300	4.5	9542	0.99	194	1476	478	800	3.5456	99.94	0.4152	0.6409	EXEMPLE COMPARATIF
CONDITION 10	Ni-Fe	24.2	0.057	300	9	9715	1.68	214	1466	467	800	3.5458	99.94	0.3953	0.6553	EXEMPLE COMPARATIF
CONDITION 11	Ni-Fe	24.6	0.060	325	0.83	9521	1.55	194	1465	489	1000	3.5458	99.94	0.4330	0.7138	EXEMPLE COMPARATIF
CONDITION 12	Ni-Fe	26.1	0.060	325	3	9853	0.83	213	1332	437	1000	3.5456	99.94	0.3714	0.5973	EXEMPLE COMPARATIF
CONDITION 13	Ni-Fe	25.3	0.061	350	3	10265	0.75	201	1335	399	1000	3.5458	99.94	0.3458	0.5206	EXEMPLE COMPARATIF
CONDITION 14	Ni-Fe	25.0	0.057	225	120	9003	2.828	170	1723	692	500	3.5456	99.94	0.4384	0.7678	EXEMPLE
CONDITION 15	Ni-Fe	25.0	0.059	250	360	9705	1.305	185	1115	630	1000	3.5457	99.94	0.3776	0.6022	EXEMPLE COMPARATIF

DANS LE TABLEAU 1, LES PARTIES SOULIGNEES REPRESENTENT UNE DEVIATION DE LA GAMME DE L'INVENTION.
*1 REPRESENTE UN TAUX DE VARIATION (%) D'UNE CONSTANTE DE RESEAU DANS UN CAS DU REGLAGE D'UNE CONSTANTE DE RESEAU DE LA « CONDITION 1 » COMME CRITERE

[0129] Ensuite, par rapport aux structures en métal (conditions 0 à 15), le taux de relaxation de contraintes, le module de Young, la limite d'élasticité, la dureté de Vickers, la taille de grain maximale, la constante du réseau, et la largeur complète à la moitié maximale étaient obtenues. Des résultats sont représentés dans le tableau 1, et aux fig. 6 à 14. La «condition 0» dans le tableau 1 représente un exemple (l'exemple comparatif) fabriqué par la galvanoplastie de nickel. De plus, la «condition 1» représente un exemple (l'exemple comparatif) dans lequel la galvanoplastie était effectuée sans effectuer le procédé de traitement thermique après la galvanoplastie. Cependant, aux fig. 6 à 14, le LMP de «condition 1 (tel que formé par galvanoplastie)» était à zéro à l'origine, et l'investigation était conduite en comparaison avec un matériau formé par galvanoplastie après un autre traitement thermique sur l'hypothèse que le traitement thermique était effectué à une température ambiante (25°C) pendant 3 heures et le LMP était de 4910.

[0130] De plus, des données en rapport aux propriétés respectives représentées dans le tableau 1 étaient mesurées en adoptant un ressort de levier de couplage de chronographe d'une pièce d'horlogerie mécanique comme exemple de la structure en métal constituée par un matériau formé par galvanoplastie. De plus, le «taux de variation (%) de la constante du réseau» dans le tableau 1 représente le taux de variation de la constante du réseau dans le cas du réglage de la constante du réseau de la «condition 1» comme référence.

[0131] De plus, des points de données aux fig. 6 à 14 correspondent aux conditions 0 à 15, ou sont extraites des conditions 0 à 15 dans le tableau 1. «Plus bas que 275°C» et «275°C ou plus haut» aux fig. 6 à 9 représentent des températures de traitement thermique.

[0132] Le taux de relaxation de contraintes était obtenu par l'expression (2) suivante conforme à «Method of stress relaxation test for plates for springs» de JIS B2 712 2006. Par rapport aux conditions de test, une déformation était appliquée par rapport à une unité de ressort du ressort de levier de couplage de chronographe avec une quantité de déplacement constante pendant 48 heures dans un bain thermostatique dans lequel sa température était de 80°C. De plus, dans l'expression (2), δ_0 représente la tension initiale (mm) et δ_r représente la contrainte permanente (mm) qui reste après la libération de la charge.

[0133] Taux de relaxation de contrainte (%) = $(\delta_r/\delta_0) \times 100$ (2)

[0134] La courbe de déplacement de charge de l'unité de ressort du ressort de levier de couplage de chronographe était créée, et ensuite le module de Young était obtenu depuis le gradient de la zone de déformation élastique.

[0135] De plus, par rapport à la limite d'élasticité, la quantité de déformation par rapport à l'unité de ressort était augmentée pour chaque cycle du test de pliage répétitif, et la tension maximale dans la quantité de déformation quand la charge devenait zéro avant l'unité de ressort retournée à une position initiale était réglée comme une contrainte de rendement nécessaire par analyse. De plus, dans le mode de réalisation, la charge était mesurée en pressant une extrémité distale de l'unité de ressort du ressort de levier de couplage de chronographe en utilisant un terminal monté sur une cellule de charge, et la quantité de déplacement était mesurée par un mesureur de déplacement à laser.

[0136] La dureté de Vickers était obtenue en mesurant la surface de la structure en métal à trois points utilisant un micromètre de dureté de Vickers et en calculant une moyenne des valeurs de mesure résultantes.

[0137] De plus, la taille de grain maximale était obtenue en observant une section transversale de l'unité de ressort du ressort de levier de couplage de chronographe utilisant un faisceau d'ions focalisé (FIB).

[0138] La fig. 6 représente une relation entre le LMP et le taux de relaxation de contraintes.

[0139] Comme on peut le voir sur le graphique de la fig. 6, lorsque la structure en métal est obtenue par galvanoplastie de nickel-fer, le taux de relaxation de contraintes avant le traitement thermique (condition 1) était de 35%, mais quand le traitement thermique était effectué à des conditions auxquelles LMP était de 7500 ou plus, le taux de relaxation de contraintes était réduit à 5% ou moins. De plus, en comparant la galvanoplastie de nickel et la galvanoplastie de nickel-fer qui étaient sujettes au traitement thermique au même LMP, il pourrait être vu que dans un cas de la galvanoplastie de nickel-fer, le taux de relaxation de contraintes pourrait être réduit à approximativement 1/10.

[0140] La fig. 7 représente la relation entre le LMP et le module de Young.

[0141] Comme il peut être vu sur le graphique de la fig. 7, le module de Young avant le traitement thermique était approximativement de 150 GPa, et montrait une tendance à l'augmentation en raison du traitement thermique et était saturé au LMP de 9000 à 9500. De plus, le module de Young tendait à augmenter rapidement dans le voisinage du LMP de 9500, mais à l'inverse, le module de Young changeait à une tendance de diminution au LMP de 9500 ou plus. De plus, dans la galvanoplastie de nickel et la galvanoplastie de nickel-fer qui étaient sujettes au traitement thermique au même LMP, le module de Young était substantiellement le même dans chaque cas.

[0142] La fig. 8 représente la relation entre le LMP et la limite d'élasticité.

[0143] Comme il peut être vu sur le graphique de fig. 8, la limite d'élasticité avant le traitement thermique était de 800 MPa, et la limite d'élasticité montrait une tendance à l'augmentation en raison du traitement thermique et était saturée au LMP de 9000 à 9500. De plus, la limite d'élasticité diminuait rapidement au LMP au 9500 ou plus. En comparant la galvanoplastie de nickel et la galvanoplastie de nickel-fer qui étaient sujettes au traitement thermique au même LMP, il pourrait être vu que dans le cas de la galvanoplastie de nickel-fer, la limite d'élasticité augmentait deux fois ou plus. De

ces résultats, il pourrait être vu qu'il est nécessaire de régler le LMP dans une gamme de 7500 à 9500 pour fabriquer une structure en métal ayant la limite d'élasticité de 1500 MPa ou plus.

[0144] La fig. 9 représente la relation entre le LMP et la dureté de Vickers.

[0145] Comme il peut être vu sur le graphique de la fig. 9, la dureté de Vickers avant le traitement thermique était approximativement de Hv 580, et la dureté augmentait jusqu'au LMP de 9000 en raison du traitement thermique. Cependant, lorsque la température de traitement thermique était de 275°C ou plus haut, la dureté de Vickers montrait une tendance à la diminution. De plus, en comparant la galvanoplastie de nickel et la galvanoplastie de nickel-fer qui étaient sujettes au traitement thermique à la même condition de LMP, il pourrait être vu que dans le cas de la galvanoplastie de nickel-fer, la dureté augmentait à environ 20%.

[0146] La fig. 10 représente la relation entre le LMP et la taille de grain maximale.

[0147] Jusqu'au LMP de 9500, la taille de grain maximale était approximativement de 500 nm sans variation, et au LMP de 9500 ou plus, une croissance de grain se produisait rapidement et la taille de grain maximale augmentait rapidement. De plus, en comparant la galvanoplastie de nickel et la galvanoplastie de nickel-fer qui étaient sujettes au traitement thermique à la même condition LMP, la taille de grain dans la galvanoplastie de nickel-fer était approximativement la moitié de la taille de grain dans la galvanoplastie de nickel.

[0148] La fig. 11 représente les motifs de rayons X des conditions 1, 2, 5, et 8 du tableau 1.

[0149] Comme il peut être vu sur la fig. 11, tous les pics qui étaient observés liés à une structure cubique à faces centrées de nickel, et le fer était mélangé complètement en solution solide dans le réseau cristallin de nickel.

[0150] La fig. 12 représente la relation entre le LMP et des constantes du réseau obtenues par le spectre de diffraction aux rayons X de la fig. 11 et la constante du réseau à la condition 0.

[0151] La constante du réseau a diminué en raison du traitement thermique, et est devenue approximativement constante dans une gamme de LMP de 7500 à 9500. De plus, dans tous les cas, le taux de variation de la constante du réseau était de 99.95% ou moins.

[0152] Les fig. 13 et 14 représentent la relation entre le LMP et des largeurs complètes à une moitié maximale de pics du plan (111) et du plan (200) qui étaient obtenus par le spectre de diffraction aux rayons X de la fig. 11.

[0153] Il pourrait être vu que les largeurs complètes à une moitié maximale du plan (111) et du plan (200) diminuent en raison du traitement thermique.

Explication des références

[0154]

- 1: Motif
- 2: Substrat
- 3: Electrode (électrode négative)
- 4: Résine photorésistante
- 5: Corps formé par galvanoplastie
- 6: Structure en métal
- 7: Moule de galvanoplastie

Revendications

1. Une structure en métal (6) comprenant, en pourcentage de masse:
10% à 30% de fer;
0.005% à 0.2% de soufre; et
le reste composé de nickel et d'impuretés inévitables,
dans laquelle une taille maximale de grain de la structure en métal (6) est de 500 nm ou moins.
2. La structure en métal (6) selon la revendication 1,
dans laquelle la constante du réseau (Å) de la structure en métal (6) est de 3.535 Å à 3.56 Å.
3. La structure en métal (6) selon la revendication 1 ou 2,
dans laquelle le taux de relaxation de contraintes de la structure en métal (6) est de 10% ou moins.
4. La structure en métal (6) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,
dans laquelle la limite d'élasticité de la structure en métal (6) est de 1500 MPa ou plus et le module de Young de la structure en métal (6) est de 150 GPa ou plus.

CH 707 724 A2

5. La structure en métal (6) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la dureté de Vickers de la structure en métal (6) est de Hv 580 ou plus.
6. Un procédé de fabrication d'une structure en métal (6), le procédé comprenant:
la formation par galvanoplastie de la structure en métal (6) incluant, en pourcentage de masse, 10% à 30% de fer;
0.005% à 0.2% de soufre; et
le reste composé de nickel et d'impuretés inévitables; et
la réalisation d'un traitement thermique à la structure en métal (6) aux conditions dans lesquelles la température de traitement thermique est de 140°C à 350°C et le paramètre de Larson-Miller (P) est dans une gamme de 7500 à 9500.
7. Le procédé de fabrication d'une structure en métal (6) selon la revendication 6, dans lequel la température de traitement thermique est égale à ou plus haute que 140°C et plus basse que 275°C.
8. Un composant de ressort qui est formé par la structure en métal (6) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.
9. Un levier de couplage de chronographe pour une pièce d'horlogerie qui est formée du composant de ressort selon la revendication 8.
10. Une pièce d'horlogerie qui utilise le composant de ressort selon la revendication 8 comme composant d'assemblage.
11. Une pièce d'horlogerie qui utilise le levier de couplage de chronographe pour une pièce d'horlogerie selon la revendication 9 comme composant d'assemblage.

FIG. 1

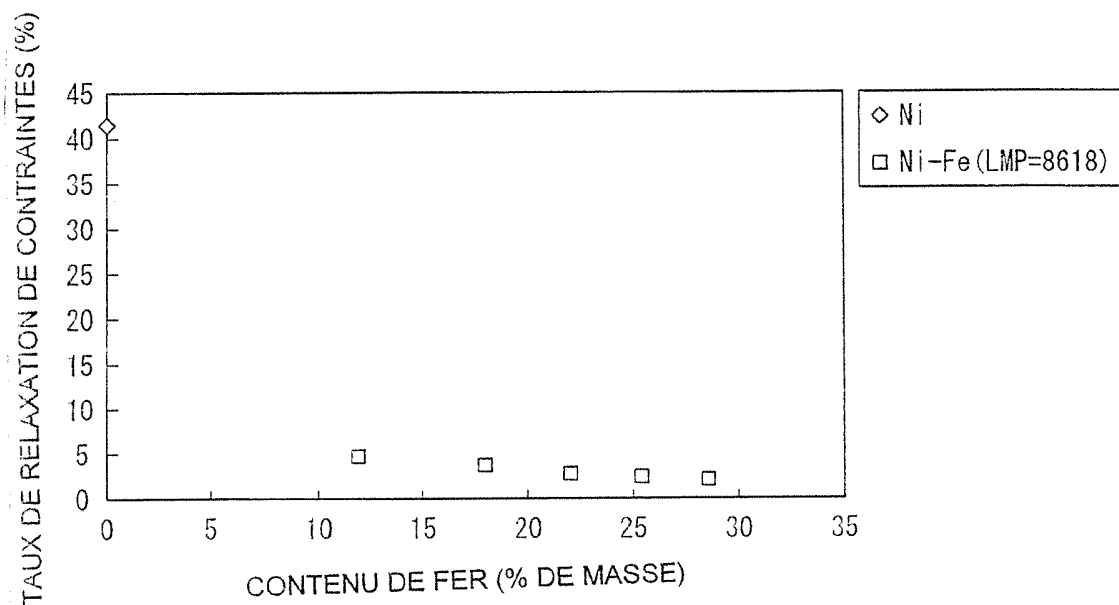


FIG. 2

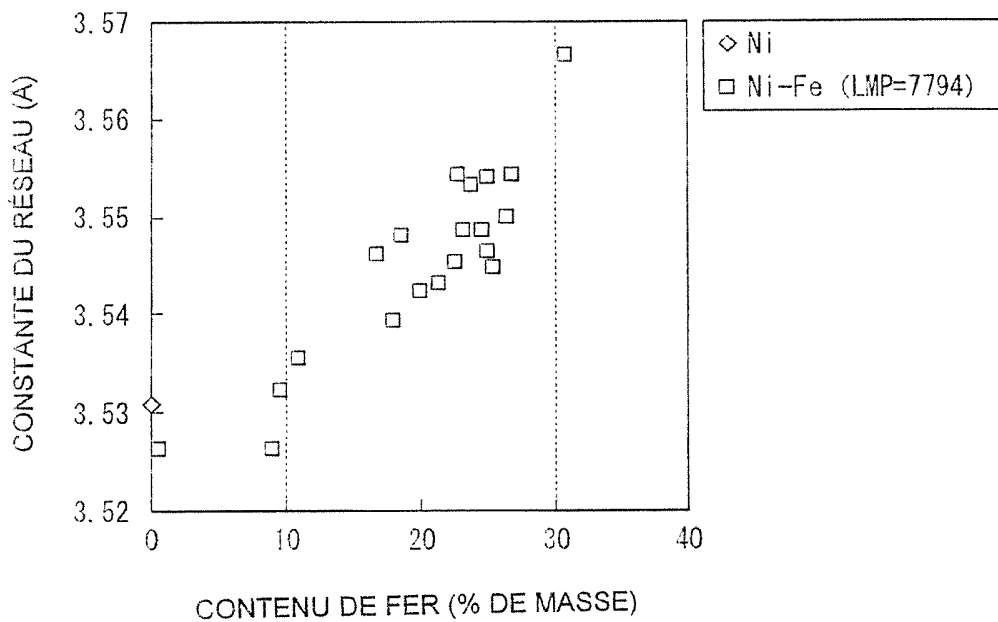


FIG. 3

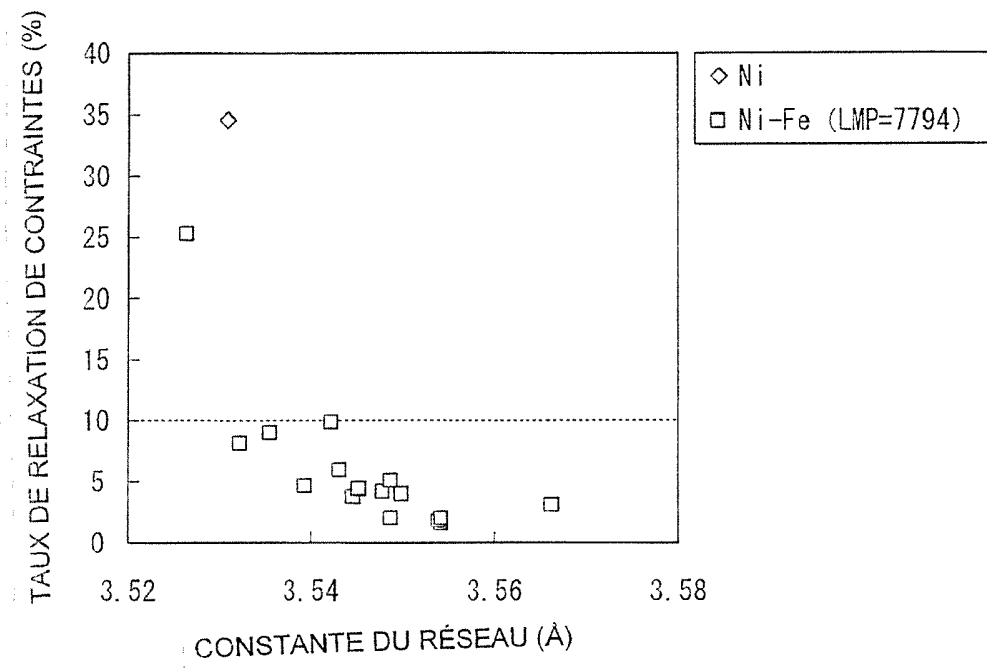


FIG. 4

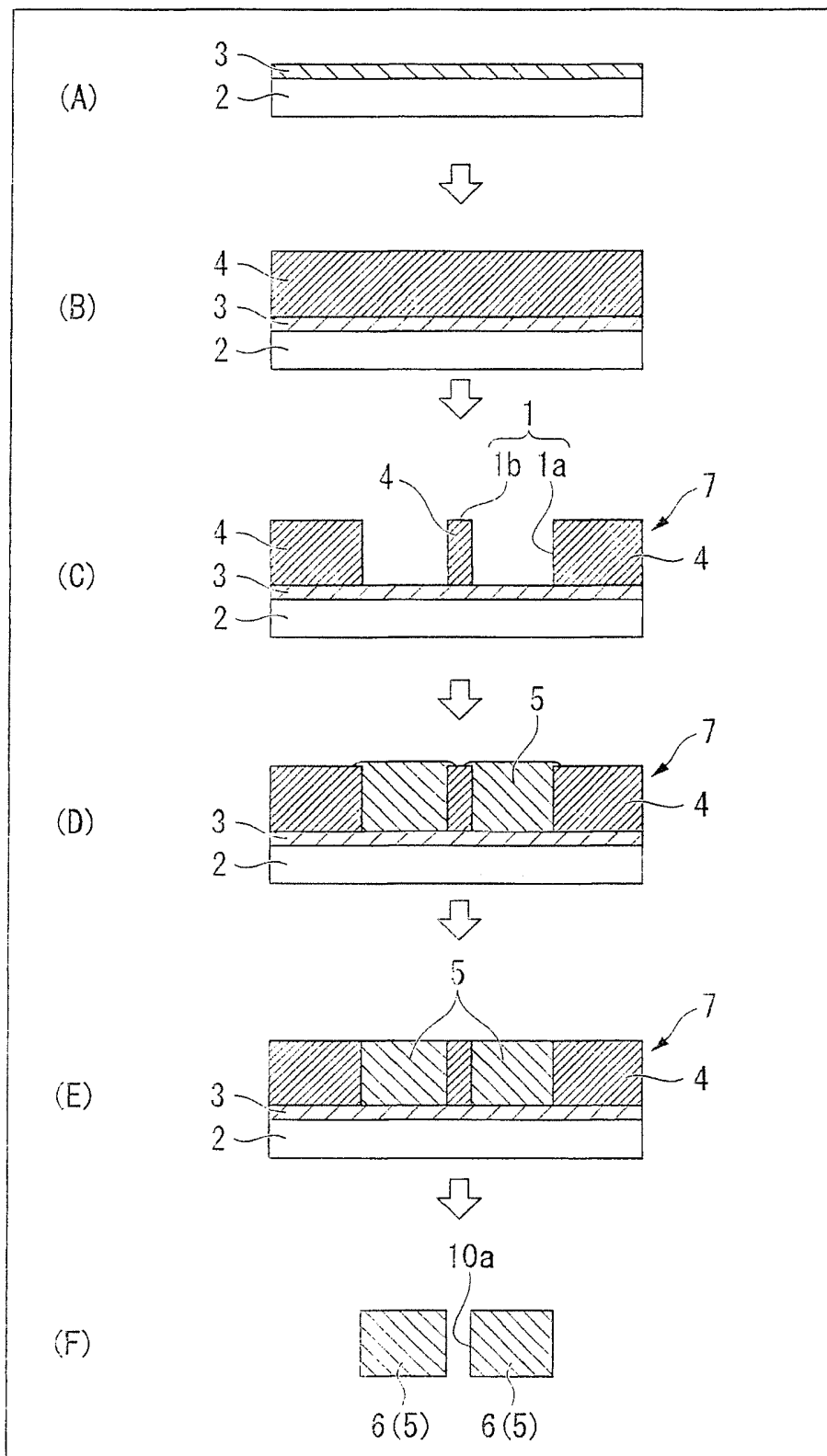


FIG. 5A

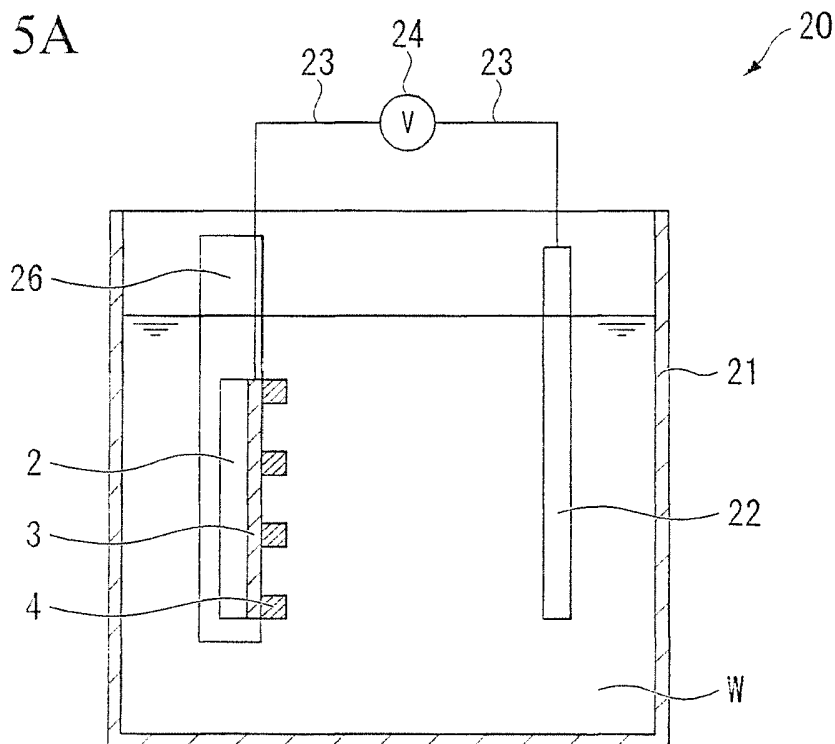


FIG. 5B

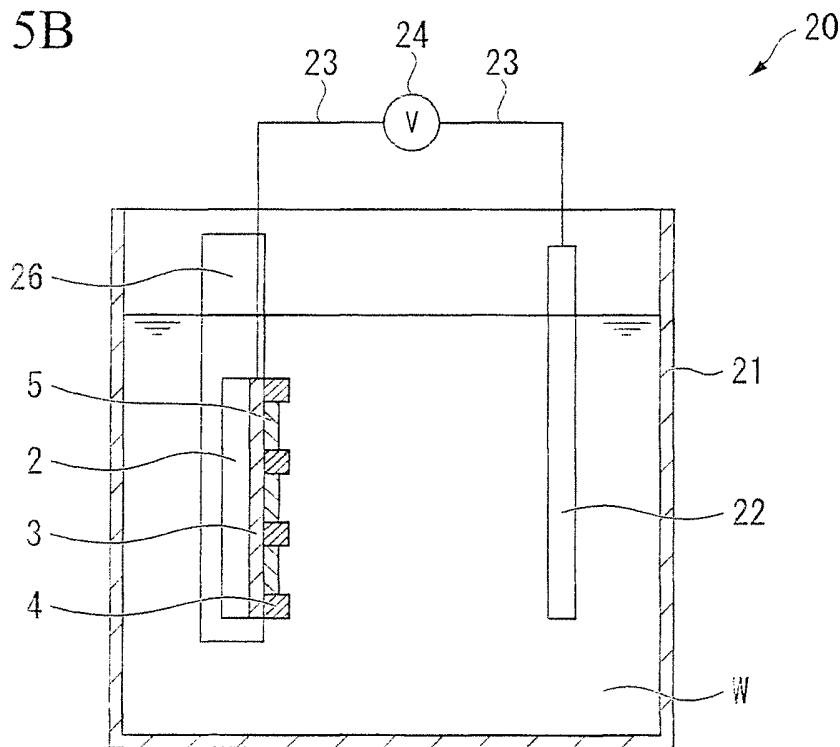


FIG. 6

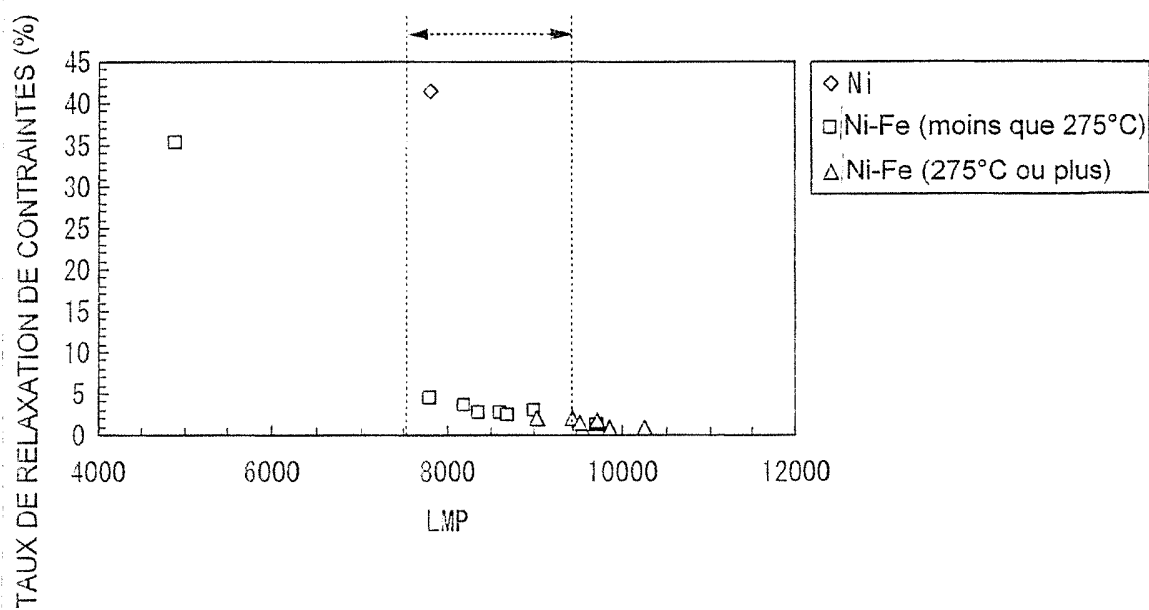


FIG. 7

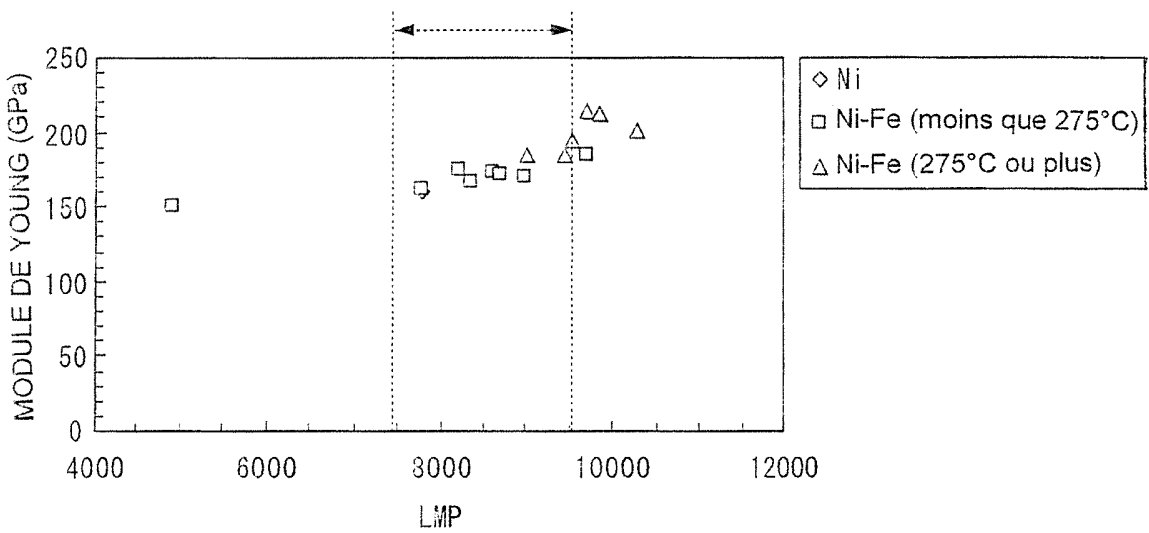


FIG. 8

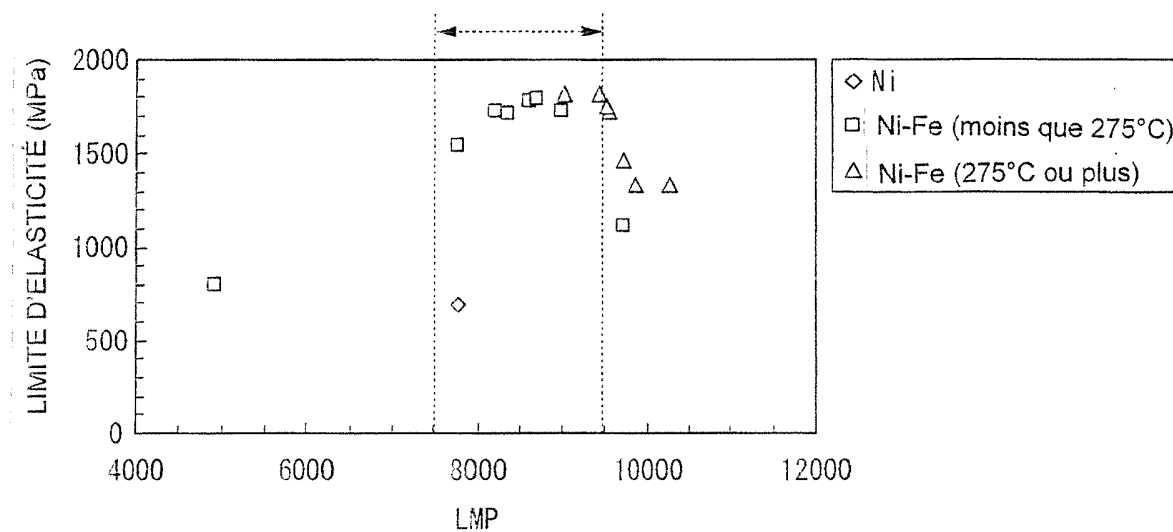


FIG. 9

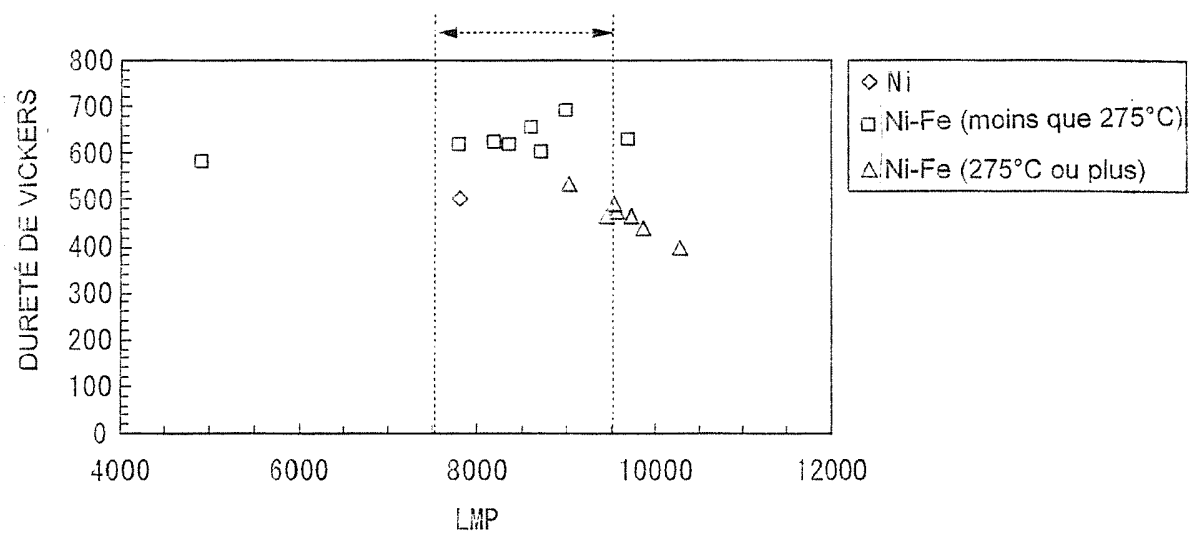


FIG. 10

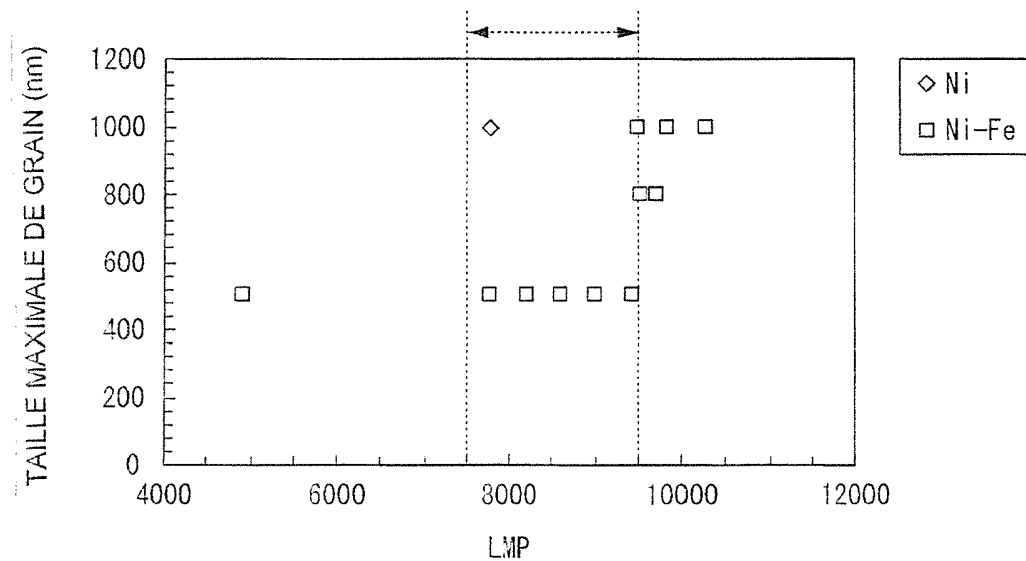


FIG. 11

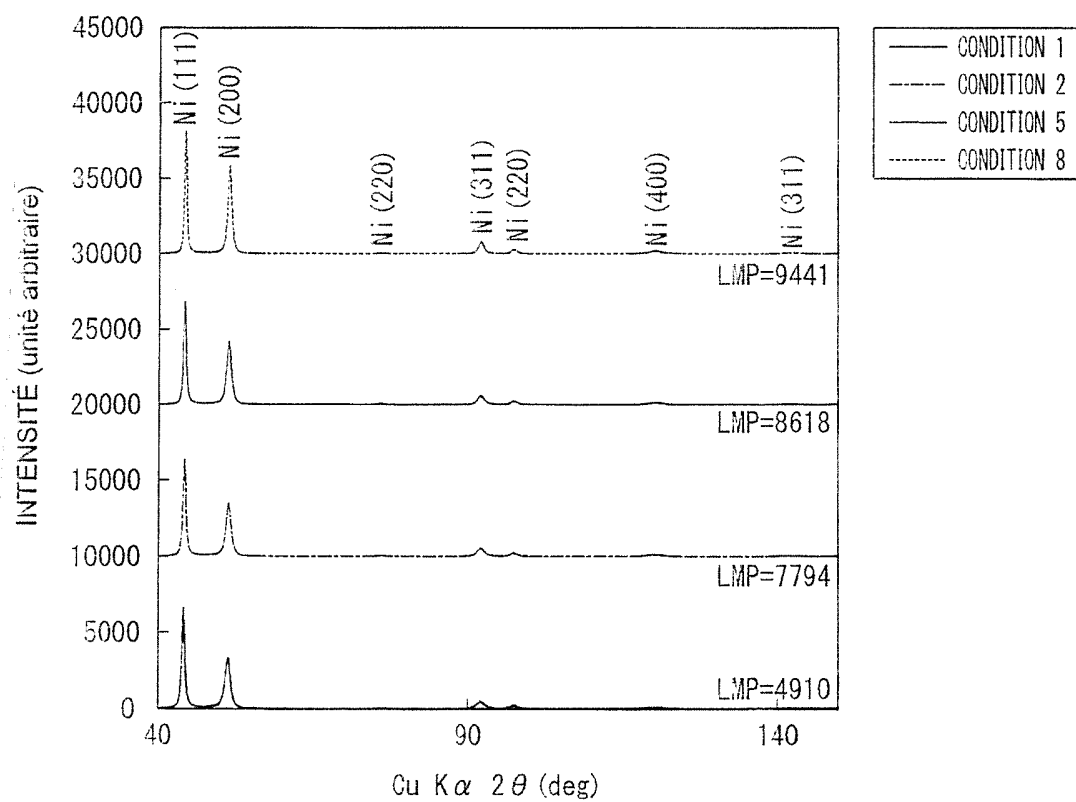


FIG. 12

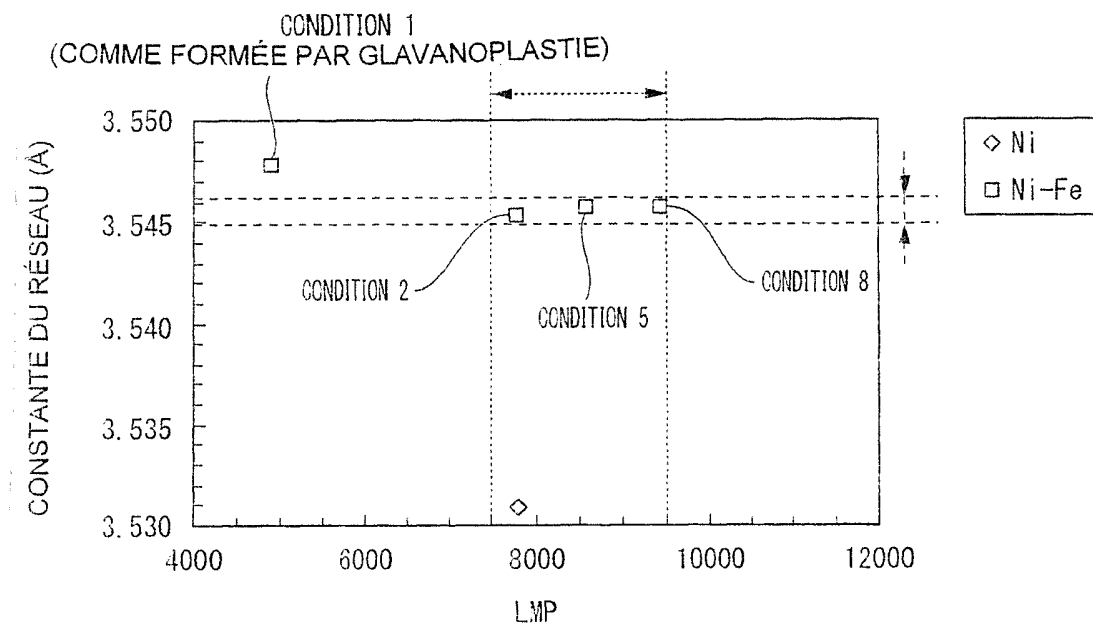


FIG. 13

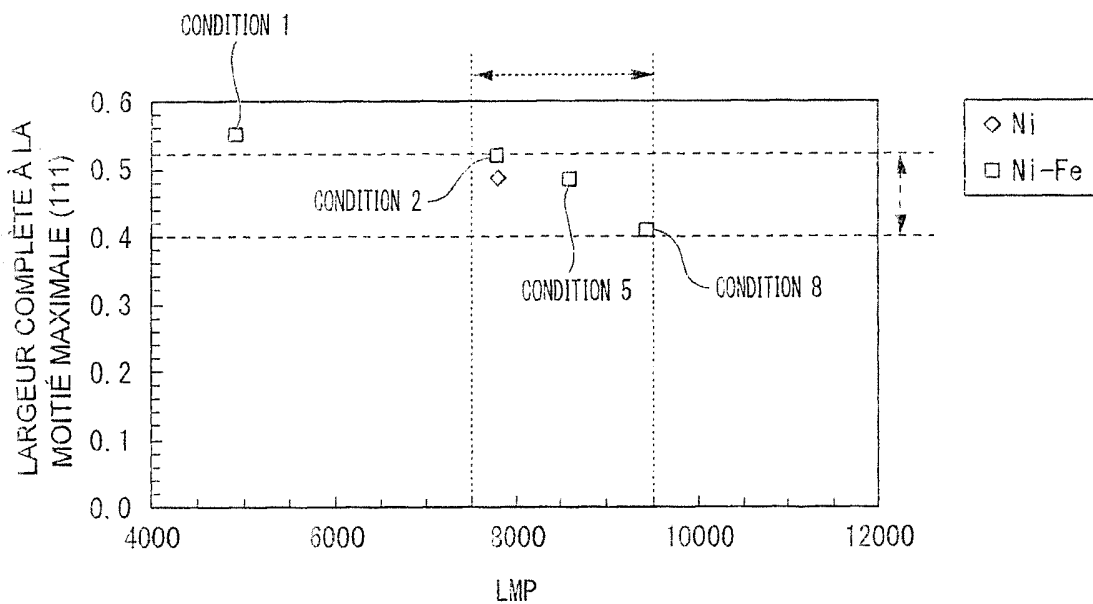


FIG. 14

