



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108368631 B

(45) 授权公告日 2022.02.15

(21) 申请号 201680074222.5

(22) 申请日 2016.12.12

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108368631 A

(43) 申请公布日 2018.08.03

(30) 优先权数据  
15201068.2 2015.12.18 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.06.15

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2016/080679 2016.12.12

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/102661 FR 2017.06.22

(73) 专利权人 劳力士有限公司  
地址 瑞士日内瓦

(72) 发明人 安-卡特林·奥德朗 德尼·法韦  
克莱尔·马纳朗什-布瓦耶

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 钟晶 钟海胜

(51) Int.Cl.  
G25D 7/00 (2006.01)  
G25D 3/56 (2006.01)  
G25D 5/50 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2013168259 A1, 2013.07.04  
US 4833041 A, 1989.05.23  
US 2015068908 A1, 2015.03.12  
CN 101074483 A, 2007.11.21  
CN 101445946 A, 2009.06.03  
US 2003178318 A1, 2003.09.25  
CN 102773432 A, 2012.11.14  
CN 1498362 A, 2004.05.19  
JP 2001355094 A, 2001.12.25  
JP S59200794 A, 1984.11.14  
JP S5684469 A, 1981.07.09  
JP S50137835 A, 1975.11.01

审查员 阮斌

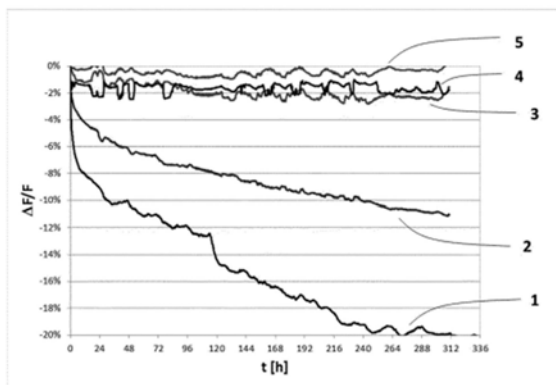
权利要求书3页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

制造钟表组件的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制造钟表组件的方法,其特征在于,该方法包括电沉积步骤,电沉积步骤包括在基板上沉积合金,从而使钟表组件形成有厚度大于或等于50 μm的至少一个侧壁,所述电沉积步骤通过包括一定浓度的含镍化合物和不含镍的第二化合物的电解液来进行,使得所获得的合金包括91wt%至99.8wt%的镍以及0.2wt%至6wt%或甚至0.2wt%至4wt%的来自第二化合物的第二元素。



1. 一种制造钟表组件的方法,其特征在于,所述制造钟表组件的方法包括电沉积步骤,所述电沉积步骤包括在基板上沉积合金,从而使所述钟表组件形成有厚度大于或等于 $50\mu\text{m}$ 的至少一个侧壁,所述电沉积步骤通过包含一定比例的含镍化合物、至少一种增白剂和不含镍的第二化合物的电解浴来进行,使得所获得的合金包括 $91\text{wt}\%$ 至 $99.8\text{wt}\%$ 的镍以及 $0.2\text{wt}\%$ 至 $6\text{wt}\%$ 的来自第二化合物的第二元素磷P,所述不含镍的第二化合物含有磷P,并且所述制造钟表组件的方法包括将沉积的合金与所述基板分离以形成最终的钟表组件的步骤。

2. 根据权利要求1所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述电解浴包括不含镍的第三化合物,所述不含镍的第三化合物包括选自铁Fe、铬Cr、钴Co、铜Cu、锰Mn、钯Pd、铂Pt、锌Zn中的元素。

3. 根据权利要求1或2所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述电解浴能够形成由镍、来自所述第二化合物的第二元素以及来自不含镍的第三化合物的第三元素组成的合金。

4. 根据权利要求1或2所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述电解浴包括至少一种含量大于或等于 $1\text{g/l}$ 的增白剂。

5. 根据权利要求4所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述电解浴包括糖精。

6. 根据权利要求5所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述糖精为所述电解浴的唯一增白剂。

7. 根据权利要求1或2所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述电沉积步骤包括:  
施用温度为 $40^{\circ}\text{C}$ 至 $60^{\circ}\text{C}$ 的电解浴,  
选择pH值为1.5至4.1的溶液,和  
施加 $1.0\text{A}/\text{cm}^2$ 至 $3.5\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度。

8. 根据权利要求1或2所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,在所述电沉积步骤之后,所述制造钟表组件的方法包括热处理步骤,所述热处理步骤在 $150^{\circ}\text{C}$ 至 $350^{\circ}\text{C}$ 的温度下对所获得的组件进行热处理,从而改善所获得的组件在蠕变和/或弛豫现象的方面的性能。

9. 根据权利要求8所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述热处理步骤在高于或等于 $300^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行小于或等于30分钟的持续时间。

10. 根据权利要求1或2所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述制造钟表组件的方法能够制造选自弹簧、弹簧杆、定位杆、擒纵叉、轮部件、齿条、摆轮、凸轮、齿轮或夹板中的钟表组件。

11. 根据权利要求1所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所获得的合金包括 $0.2\text{wt}\%$ 至 $4\text{wt}\%$ 的来自第二化合物的第二元素。

12. 根据权利要求7所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述电解浴的温度为 $45^{\circ}\text{C}$ 至 $55^{\circ}\text{C}$ 。

13. 根据权利要求7所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述电解浴的温度为 $50^{\circ}\text{C}$ 。

14. 根据权利要求7所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述溶液的pH值为1.5至3.5。

15. 根据权利要求7所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述溶液的pH值为3.0。
16. 根据权利要求7所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述电流密度为 $2.0\text{A}/\text{cm}^2$ 至 $3.5\text{A}/\text{cm}^2$ 。
17. 根据权利要求7所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述电流密度为 $2.7\text{A}/\text{cm}^2$ 。
18. 根据权利要求1或2所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,在所述电沉积步骤之后,所述制造钟表组件的方法包括热处理步骤,所述热处理步骤在 $200^\circ\text{C}$ 至 $320^\circ\text{C}$ 的温度下对所获得的组件进行热处理,从而改善所获得的组件在蠕变和/或弛豫现象的方面的性能。
19. 根据权利要求1或2所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,在所述电沉积步骤之后,所述制造钟表组件的方法包括热处理步骤,所述热处理步骤在 $220^\circ\text{C}$ 至 $270^\circ\text{C}$ 的温度下对所获得的组件进行热处理,从而改善所获得的组件在蠕变和/或弛豫现象的方面的性能。
20. 根据权利要求8所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述热处理步骤在 $240^\circ\text{C}$ 至 $260^\circ\text{C}$ 的温度下进行大于或等于1小时且小于或等于2小时的持续时间。
21. 根据权利要求8所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述热处理步骤在 $200^\circ\text{C}$ 至 $270^\circ\text{C}$ 的温度下进行大于或等于1小时且小于或等于2小时的持续时间。
22. 根据权利要求4所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述电解浴包括 $3\text{g}/1$ 至 $8\text{g}/1$ 的糖精。
23. 根据权利要求1或2所述的制造钟表组件的方法,其特征在于,所述电解浴能够形成由镍和来自所述第二化合物的第二元素组成的合金。
24. 一种电成形的钟表组件,其特征在于,所述电成形的钟表组件是通过权利要求1至23中任一项所述的制造钟表组件的方法获得的,所述电成形的钟表组件包括至少两种不同元素的合金,第一元素为镍且比例为 $91\text{wt}\%$ 至 $99.8\text{wt}\%$ ,而第二元素为磷P且比例为 $0.2\text{wt}\%$ 至 $6\text{wt}\%$ ,并且所述合金包括厚度大于或等于 $50\mu\text{m}$ 的至少一个侧壁,并且所述合金占据所述电成形的钟表组件的整个厚度。
25. 根据权利要求24所述的电成形的钟表组件,其特征在于,所述电成形的钟表组件包括与前两个元素不同的第三元素,所述第三元素选自铁Fe、铬Cr、钴Co、铜Cu、锰Mn、钯Pd、铂Pt、锌Zn。
26. 根据权利要求24或25所述的电成形的钟表组件,其特征在于,所述电成形的钟表组件包括由镍、所述第二元素以及第三元素组成的合金。
27. 根据权利要求24或25所述的电成形的钟表组件,其特征在于,所述合金不包括硼和/或不包括铈。
28. 根据权利要求24或25所述的电成形的钟表组件,其特征在于,所述电成形的钟表组件是弹簧、弹簧杆、定位杆、擒纵叉、轮部件、齿条、摆轮、凸轮、齿轮或夹板。
29. 根据权利要求24所述的电成形的钟表组件,其特征在于,第二元素的比例为 $0.2\text{wt}\%$ 至 $4\text{wt}\%$ 。
30. 根据权利要求24或25所述的电成形的钟表组件,其特征在于,所述电成形的钟表组件包括由镍和所述第二元素组成的合金。

31. 一种钟表子部件,其特征在于,所述钟表子部件包括根据权利要求24至30中的任一项所述的电成形的钟表组件。

32. 根据权利要求31所述的钟表子部件,其特征在于,所述钟表子部件是钟表机芯。

33. 一种钟表,其特征在于,所述钟表包括根据权利要求24至30中的任一项所述的电成形的钟表组件。

34. 根据权利要求33所述的钟表,其特征在于,所述钟表是手表。

## 制造钟表组件的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过电沉积工艺制造组件的方法。本发明还涉及这种方法在制造钟表组件中,特别是在钟表机芯中的用途。本发明还涉及这样钟表组件本身,以及包含这种钟表组件的钟表机芯和钟表。

### 背景技术

[0002] 已知镍通过电成形工艺(electroforming)而用于制造钟表组件。特别是,镍由于其良好的弹性而用于制造弹簧。沉积纯镍作为一种电沉积工艺领域的常见解决方案,需要尽可能清洁、不含固体颗粒、不含金属污染物或不含过量的有机成分的电解质。电成形的镍遵循多个复杂的参数。本领域技术人员必须特别地控制电解液的组成,其随时间推移的均匀性以及电沉积过程中的温度和电流密度,以便根据期望的厚度获得最终组件的良好机械性能。一个问题特别是在于对由电沉积工艺沉积的材料中引起的应力控制。还注意到,所沉积的材料的厚度越大,这些内应力的影响(例如由此制造的部件的抗裂性)就越大。

[0003] 此外,通过这种方法获得的组件对机械应力的响应特别是由于应力弛豫而随着时间的推移而变化。例如,注意到,当由此获得的弹簧不断经受弹性变形时,其强度损失显著。同样,这种组件随着时间的推移会遇到蠕变问题。自然,这些现象大大降低了这种在钟表机芯中使用的组件的可靠性。

[0004] 为了减少这些缺点,文献US2014/0269228使用了包含10wt%至30wt%的铁以及比例为0.005wt%至0.2wt%的硫的镍合金。通过这种合金,铁在镍的晶格中随意掺杂在固体中,从而引起晶格畸变,这有可能获得性能提高的组件。然而,该解决方案具有将铁磁元素引入合金并且增加由此制造的组件的磁化率的缺点,这对于钟表应用是不推荐的。

[0005] 其他镍合金,例如镍磷Ni-P合金,也用于通过电成形的来制造组件的现有技术中。存在几种商业Ni-P浴,它们包括例如氨基磺酸镍、硫酸镍和氯化镍、硼酸以及以磷酸或亚磷酸形式引入的磷。这些浴可以获得包含大量以重量计的磷的组分。然而,出于上述原因,已知的Ni-P合金和相关的电沉积工艺并不完全令人满意。

### 发明内容

[0006] 因此,本发明的目的为提供一种通过电成形的来制造组件的改进方案。

[0007] 更具体而言,本发明的一个主题为一种通过电成形的来制造组件的方案,它能够改进所获得的组件在现有技术中观察到的蠕变和弛豫现象方面中的性能,特别是以便获得即使在其上永久或准永久地施加应力情况下弹性也会随着时间推移而稳定的组件。因此,本发明的一个目的为获得适用于钟表应用的可靠组件。

[0008] 为此,本发明基于一种制造钟表组件的方法,其特征在于,所述制造钟表组件的方法包括电沉积步骤,所述电沉积步骤包括在基板上沉积合金,从而使钟表组件形成有厚度大于或等于50 $\mu\text{m}$ 的至少一个侧壁,这个电沉积步骤通过包含一定比例的含镍化合物和不含镍的第二化合物的电解液来进行,使得所获得的合金包括91wt%至99.8wt%(包括端值)的

镍以及0.2wt%至6wt%或甚至0.2wt%至4wt%(包括端值)来的自第二化合物的第二元素,所述不含镍的第二化合物特别包括磷或者选自硼B、铋Bi、碳C、氯Cl、钙Ca、铟In、锰Mn、锡Sn或锆Zr中的元素。作为变形,所获得的合金包含94wt%至99.8wt%或96wt%至99.8wt%的镍含量。

[0009] 通过权利要求对本发明进行更具体的限定。

### 附图说明

[0010] 本发明的这些主题、特征和优点将在下文中结合说明书附图给出的特定但非限制性实施例的描述中进行详细描述,其中:

[0011] 图1示出了经过各种热处理的电成形的镍或镍磷Ni-P组件的强度损失在五小时的持续时间内的变化曲线。

[0012] 图2示出了根据本发明一个实施例的制造钟表组件的方法的电沉积步骤中糖精的影响。

[0013] 图3示出了对根据本发明的实施例的电成形的镍磷Ni-P组件进行各种热处理所获得的挠曲测试结果。

### 具体实施方式

[0014] 本发明的实施例首先涉及厚组件,即厚度大于或等于50 $\mu\text{m}$ ,或其一部分厚度大于或等于50 $\mu\text{m}$ 。对于这样的厚度,不可能忽略组件内可能存在的内应力的后果,例如在钟表机芯弹簧的情况下,它在组件的制造过程中或者在其使用受到机械应力时引起开裂。请注意,对于内应力几乎没有影响的较薄厚度而言,这个技术问题反而可以忽略不计。

[0015] 此外,本发明的优选实施例基于使用磷的比例小的基于镍和磷Ni-P的合金,随后将对其进行详细解释。请注意,本文件中关于合金中所使用的元素提到的所有比例均为重量百分比。

[0016] 因此,本发明的实施例包括实施通过电成形的来制造基于Ni-P的组件的方法。这样的电成形的通过现有技术中已知的装置在基板上进行,该基板可选地覆盖有例如通过LIGA、光刻和电流沉积技术而形成电极的层。然后将由此沉积的合金与基板分离,以形成最终组件。根据本发明的实施例,制造组件的方法因此包括至少一个电沉积步骤,该电沉积步骤包括完全在一个块中形成厚合金层。请注意,不排除进行以下情况:为了形成至少一个其他层,例如为了形成多层组件,而进行其他电沉积步骤;或进行通过任何方式将组件的另一子部件紧固到上述厚电沉积层的步骤。

[0017] 为此,根据该实施例的方法使用脱离现有技术的纯镍或镍磷浴的常规组成的电解浴。因此,根据本发明的实施例的这种浴特别包括增白剂,更特别地包括糖精,它例如可加入到常规组分中,例如存在于Ni-P浴中的组分。根据本发明的实施例的电解浴的这些各种元素的总含量使得在电沉积组分中最终获得的磷的含量小于或等于6%,从而避免了非结晶区(amorphous domain)。作为变形,这个比例可以小于或等于4%。其在任何情况下优选大于或等于0.2%。因此,本发明的实施例将少量的磷结合到由较大厚度的Ni-P合金制成的电成形的组件中,这违背了本领域技术人员的前见:本领域技术人员认为这样的组件将不可避免地遇到开裂问题并且是不可用的。实际上,低含量的磷会产生磁性晶态合金,它在厚

度通常都很小的常规沉积中经受这种内拉应力。由此获得的较厚的沉积物表现出很高的开裂风险。

[0018] 作为本发明的一个示例性实施例,所使用的电解浴可具有以下组成:90g/l的Ni和6g/l的Cl、5g/l的B、0.2g/l的磷以及15ml/l商业增白剂Niron84。该浴能够在 $2.7\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度下通过在 $50^\circ\text{C}$ 下沉积2小时来获得厚度为 $60\mu\text{m}$ 的包含3.9wt%的磷的组件。

[0019] 本发明的另一个示例性实施例使用由90g/l的Ni和20g/l的Cl、5g/l的B、0.2g/l的磷、16ml/l的商业增白剂Niron84以及2g/l的糖精组成的电解浴。该浴能够在 $2.7\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度下通过在 $50^\circ\text{C}$ 下沉积4小时来获得厚度为 $100\mu\text{m}$ 的包含0.22wt%的磷的组件。

[0020] 根据本发明的另一个示例性实施例,所使用的电解浴可以具有以下组成:105g/l的Ni和20g/l的Cl、5g/l的B、6g/l的磷以及1.5g/l的糖精。该浴能够在 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度下通过在 $60^\circ\text{C}$ 下沉积18小时来获得厚度为 $300\mu\text{m}$ 的包含2.4wt%的磷的组件。

[0021] 本发明的另一个示例性实施例使用由90g/l的Ni和20g/l的Cl、5g/l的B、3.2g/l的磷以及5g/l的糖精组成的电解浴。该浴能够在 $2.7\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度下通过在 $50^\circ\text{C}$ 下沉积4小时来获得厚度为 $100\mu\text{m}$ 的包含1.2wt%的磷的组件。

[0022] 根据本发明的另一个示例性实施例,所使用的电解浴可以具有以下组成:90g/l的Ni和20g/l的Cl、5g/l的B、8g/l的磷以及6g/l的糖精。该浴能够在 $2.7\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度下通过在 $50^\circ\text{C}$ 下沉积12小时来获得厚度为 $350\mu\text{m}$ 的包含1.8wt%的磷的组件。

[0023] 此外,这种电沉积能够获得非常大的沉积厚度,例如高达 $700\mu\text{m}$ 。

[0024] 前面的实施例最终能够获得二元Ni-P合金。作为变形,以下示例性实施例能够获得三元镍基合金。

[0025] 一个示例性实施例使用由90g/l的Ni和20g/l的Cl、5g/l的B、8g/l的磷、1g/l的钴以及6.5g/l的糖精组成的电解浴。该浴能够在 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度下通过在 $60^\circ\text{C}$ 下沉积48小时来获得厚度为约 $70\mu\text{m}$ 的包含1.8wt%的磷和5.8wt%的钴的结晶组件。

[0026] 另一个示例性实施例使用由90g/l的Ni和20g/l的Cl、5g/l的B、8g/l的磷、1g/l的钴以及8g/l的糖精组成的电解浴。该浴能够在 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度下通过在 $60^\circ\text{C}$ 下沉积4小时来获得厚度为约 $54\mu\text{m}$ 的包含1.6wt%的磷和6.3wt%的钴的结晶组件。

[0027] 另一个示例性实施例使用由90g/l的Ni和20g/l的Cl、5g/l的B、8g/l的磷、1g/l的钴以及10g/l的糖精组成的电解浴。该浴能够在 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度下通过在 $60^\circ\text{C}$ 下沉积4小时来获得厚度为约 $51\mu\text{m}$ 的包含1.4wt%的磷和5.5wt%的钴的结晶组件。

[0028] 请注意,已尝试过使用由90g/l的Ni和6g/l的Cl、5g/l的B、2.25g/l的磷和10ml/l的商业增白剂Niron84组成的电解浴的实施例。该浴能够在 $2.7\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度下通过在 $60^\circ\text{C}$ 下沉积2小时来获得厚度为约 $49\mu\text{m}$ 的包含8wt%的磷的非结晶组件。结果证明,这种磷含量给出了无法承受蠕变的非结晶材料的结果。因此,为了避免这个缺点,一个有利的解决方案在于将磷的重量含量限制为小于或等于6%的值。

[0029] 根据本发明的实施例,电解浴因此包括至少一种增白剂,优选至少1g/l的增白剂,以限制内应力并防止组件开裂。有利的是,增白剂为糖精。有利的是,电解浴中存在含量为3-g/l至8g/l(包括端值)的糖精。糖精的加入能够从内拉应力状态过渡到内压应力状态,这对于维持电成形的材料的性能很明显更有利。请注意,糖精不与现有技术的镍磷合金一起使用,因为糖精抑制磷的沉积并将其限制为很小的比例,而现有技术的途径在于寻求大比

例的磷。此外,浴中的糖精含量必须得到准确监测,因为糖精作为有机添加剂会使电沉积浴降解并且使电沉积浴不稳定,这是在现有技术中没有使用糖精的另一论点。相反,在本发明的实施例中,甚至使用糖精作为唯一的增白剂,也就是说从浴中完全除去任何其他碱性的增白剂,以有利于糖精。

[0030] 图2示出了糖精的影响。它具体表示为在 $2.7\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度下通过在 $50^\circ\text{C}$ 和1.5至3.1的pH下沉积的用于几种糖精比例详细描述的电沉积浴在各种电成形的组件中获得的内应力。

[0031] 在操作上,通过条形应变计,更具体地通过使用包括两个部件(其中一个部件通过电沉积进行涂覆)的铜舌片来测量内应力。在有涂层和没有涂层的情况下,测量舌片的两个部件之间的间隙能够从中推导出涂层的内应力。

[0032] 理论上,应力 $S$ (psi)通过下式计算得出:

$$[0033] \quad S = UKM/3T$$

[0034] 其中,

[0035]  $U$ 表示设备上测得的间隙,

[0036]  $K$ 表示与使用的带材类型相关的常数,

[0037]  $M$ 表示沉积相对于基板的弹性模量,并且

[0038]  $T$ 表示沉积的厚度。

[0039] 正应力表示表面处于拉伸,负应力表示表面受到压缩。在处于拉伸的情况下,开裂的风险很高。

[0040] 在所有情况下,当如上所述优化电解浴的组成时,电沉积工艺也必须在有利的条件下有利地进行。为此,看起来,就温度而言,这些有利条件为 $40^\circ\text{C}$ 至 $60^\circ\text{C}$ ,优选 $45^\circ\text{C}$ 至 $55^\circ\text{C}$ ,理想地基本上等于 $50^\circ\text{C}$ 。就溶液的pH而言,这些有利条件为1.5至4.1,优选1.5至3.5,理想地基本上等于3.0。最后,施加的电流密度优选为 $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ 至 $3.5\text{A}/\text{dm}^2$ ,或者甚至为 $2.0\text{A}/\text{dm}^2$ 至 $3.5\text{A}/\text{dm}^2$ ,理想地基本上等于 $2.7\text{A}/\text{dm}^2$ 。

[0041] 请注意,在实施这些电沉积工艺过程中,通常不可避免地会有杂质沉积。因此,获得的组件可包括少量的铁和铜。它还含有微量的硼、碳和硫。确定最终获取的产品所用的比例有时会忽略这些杂质。

[0042] 根据本发明实施例的有利变形,制造电成形的组件的方法包括在电沉积步骤之后附加的热处理步骤。

[0043] 有利的是,与在通常被认为在电成形的制造组件领域中有用的热处理相比,该热处理在相对较低的温度下进行。特别地,这样的热处理优选在低于或等于 $370^\circ\text{C}$ 的温度下进行。该温度可以为 $150^\circ\text{C}$ 至 $350^\circ\text{C}$ ,亦或甚至为 $200^\circ\text{C}$ 至 $320^\circ\text{C}$ ,或甚至为 $220^\circ\text{C}$ 至 $270^\circ\text{C}$ 。

[0044] 图3中的表格特别示出了热处理下弹性极限的增加。它能够将没有热处理的结果与温度为 $450^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ 和 $250^\circ\text{C}$ 时的热处理的结果进行比较。出现了,例如 $450^\circ\text{C}$ 的温度太高,因为它通过 $\text{Ni}_3\text{P}$ 相的析出而引起组件的脆性性能。 $250^\circ\text{C}$ 和 $300^\circ\text{C}$ 的两个测试都令人满意。

[0045] 图1同样示出了在13天的持续时间内热处理对根据实施例的经过和未经过热处理的电成形的组件的弛豫度的影响。曲线1示出了根据现有技术由未经热处理的纯镍组件获得的结果。在13天后观察到约20%的强度损失。曲线2示出了在未经热处理的情况下根据本

发明的镍磷组件获得的结果。它对应于图3中表格的第一行。曲线3、4、5分别示出了在300℃下热处理30分钟,在450℃下热处理10分钟和在250℃下热处理2小时所得到的结果。在这三种情况下,13天后的强度损失小于或等于3%。请注意,最好的结果是在250℃的最低温度下达到的。请注意,这三条曲线3、4、5分别对应于图3的表中的最后三条线。更一般地讲,热处理可以在高于或等于300℃的温度下进行少于或等于30分钟的一段时间。作为变形,它可以为240℃至260℃或甚至200℃至270℃的温度下进行大于或等于1小时且小于或等于2小时的一段时间。自然会在温度和热处理的持续时间之间选择折衷方案。温度越高,持续时间就越短。

[0046] 使用Ni-P合金对本发明的实施例进行描述。作为实施例的变形,优选实施例中使用的磷可以被以下元素之一替换:硼B、铋Bi、碳C、氯Cl、钙Ca、铟In、锰Mn、锡Sn或锆Zr。作为变形,它可以被以下元素之一替换:铋Bi、碳C、氯Cl、钙Ca、铟In、锰Mn、锡Sn或锆Zr。

[0047] 根据实施例的另一个变形,合金可以由添加到镍Ni中的两种元素形成,以形成三元素合金。添加的第一元素可以是磷或上述列举的元素之一,添加的第二元素可以是铁(Fe)、铬(Cr)、钴(Co)、铜(Cu)、锰(Mn)、钯(Pd)、铂(Pt)、锌(Zn)。

[0048] 最后,根据实施例的其他变形,其他合金可以通过用另一种金属特别是铜或铝替换之前描述的合金中的镍来获得。在所有情况下,镍或可替代元素如铜和铝将以优选大于或等于91%,亦或甚至大于或等于94%,大于或等于96%的比例大量存在于电解浴和获得的组件中。

[0049] 本发明还涉及通过前述制造方法获得的组件。该组件或由如前所述的合金制成的该组件的至少一部分具有全部在一个块中的至少一个侧壁,该侧壁在层的电沉积步骤中产生的厚度大于或等于50 $\mu\text{m}$ 。该组件因此可以包括厚度较小的区域。该组件还可以包括根据前述制造方法获得的全部或部分叠加的层。该组件还可以包括至少一个第二组件,例如由红宝石制成的石材或指状件(finger)。该组件还可以包括由不同于Ni-P合金的材料制成的至少一个部分,特别是功能部分。

[0050] 它还包括:大量的第一金属元素,例如镍、亦或甚至铜或铝,其比例大于或等于91%,小于或等于99.8%;以及少量的至少一种第二元素,例如磷或上述列举的可选元素之一,其含量少于0.2%至6%,亦或甚至为0.2%至4%。根据上述变形,合金可以包括两种元素,或甚至三种元素。该合金自然还可以包括杂质,其相对于所提到的其他元素可以忽略不计。因此,所提及的合金可以由所提及的两种或三种元素组成,并由此为二元或三元的(可能的杂质然后忽略不计)。注意,所获得的组件,特别是之前描述的其合金,因此具有较大的厚度并且不能与简单的表面涂层进行比较。根据一个实施例,所提及的合金占据组件的整个厚度。作为一个变形,它没有占据组件的整个厚度,而是仅仅占据组件的一部分。根据另一个有利的实施例,所提及的合金不包括硼,和/或不包括铈。

[0051] 这种组件有利地用于钟表机芯和钟表。特别是,使用由磷含量低的镍磷合金制成的厚电成形的组件的钟表特别有利,因为这些组件证明特别耐蠕变。这个优点特别源于这样的事实:这些组件尽管其具有相当大的厚度,但几乎不具有内应力。这样的组件也可以用于钟表的任何其他子部件,例如表壳或表扣。

[0052] 特别地,如上所述的制造组件的方法可以有利地用于制造钟表组件,例如示意性且非限制性的实施例:弹簧、弹簧杆、定位杆(jumper)、擒纵叉(pallet)、轮部件(wheel)、齿

条 (rack)、摆轮 (balance)、凸轮、齿轮或夹板 (bridge)。这样的组件可具有至少两个单独的位准件 (level)。

[0053] 最后,本发明还涉及一种钟表,例如手表,特别是腕表,它包括如前所述的组件。

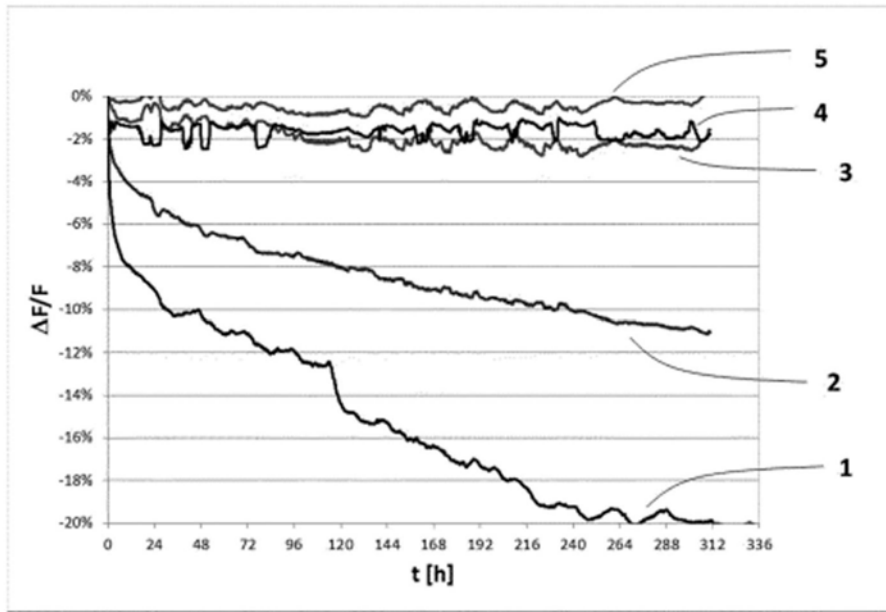


图1

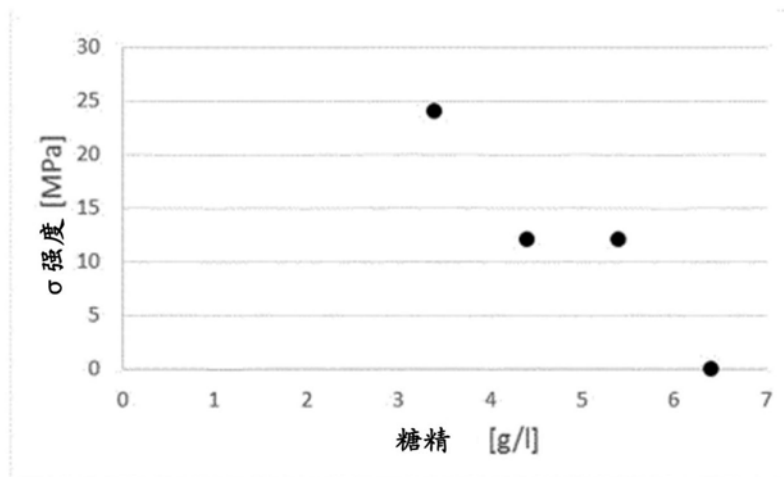


图2

	Rp0.2 [MPa]	E [GPa]
(2) [-]	1500	150
(3) 300°C/30min	2900	170
(4) 450°C/10min	(-)	180
(5) 250°C/2h	2600	170

图3