



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109946945 B

(45) 授权公告日 2021.04.20

(21) 申请号 201811412811.7

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2018.11.23

G04B 17/06 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G04B 17/08 (2006.01)

申请公布号 CN 109946945 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2019.06.28

US 2007133355 A1, 2007.06.14

(30) 优先权数据

CN 101738923 A, 2010.06.16

17209682.8 2017.12.21 EP

CN 106814578 A, 2017.06.09

(73) 专利权人 尼瓦洛克斯-法尔股份有限公司

CN 106896694 A, 2017.06.27

地址 瑞士勒洛克勒

CN 106460098 A, 2017.02.22

(72) 发明人 C·沙邦

曾立英, 葛鹏. 弹簧用高强钛合金的研究进展. 《钛工业进展》. 2009, 第26卷 (第5期), 5-9.

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

审查员 李婧玒

11247

代理人 彭立兵 林柏楠

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

用于钟表机芯的螺旋弹簧及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及由具有基本单相结构的铌和钛合金制成的用于钟表机芯的摆轮的螺旋弹簧及其制造方法。

1. 用于钟表机芯的摆轮的螺旋弹簧，其特征在于所述螺旋弹簧由铌基合金制成，所述合金构成如下：

- 钛，其量为合金总量的40至49重量%，

- 选自O、H、C、Fe、Ta、N、Ni、Si、Cu、Al的痕量元素，各所述元素的量为合金总量的0至1600重量ppm，所有所述元素的总量为合金总量的0重量%至0.3重量%，- 铌，其量补足合金总量至100重量%，且其中钛基本为β相的含铌固溶体的形式，α相的钛的含量小于或等于钛总量的10体积%，

所述合金具有大于或等于600MPa的弹性极限和低于100GPa的弹性模量。

2. 根据权利要求1所述的螺旋弹簧，其特征在于α相的钛的含量小于或等于钛总量的5体积%。

3. 根据权利要求1所述的螺旋弹簧，其特征在于所述合金包含合金总量的44重量%至49重量%的钛。

4. 根据权利要求3所述的螺旋弹簧，其特征在于所述合金包含合金总量的46重量%至48重量%的钛。

5. 根据权利要求1所述的螺旋弹簧，其特征在于所述合金包含多于合金总量的46.5重量%的钛。

6. 根据权利要求1所述的螺旋弹簧，其特征在于所述合金包含少于合金总量的47.5重量%的钛。

7. 制造用于钟表机芯的摆轮的螺旋弹簧的方法，其特征在于其包含：

- 生产铌基合金坯的步骤，所述合金构成如下：

- 钛，其量为合金总量的40至49重量%，

- 选自O、H、C、Fe、Ta、N、Ni、Si、Cu、Al的痕量元素，各所述元素的量为合金总量的0至1600重量ppm，所有所述元素的总量为合金总量的0重量%至0.3重量%，

- 铌，其量补足合金总量至100重量%，

- 所述坯在给定直径下的β硬化的步骤，以使所述铌基合金的钛基本为β相的含铌固溶体的形式，α相的钛的含量小于或等于钛总量的10体积%，- 与至少一个热处理步骤交替的所述合金的至少一个变形步骤，限制热处理步骤和变形步骤的进行次数以使所得铌基合金保持下述结构：其中所述铌基合金的钛基本为β相的含铌固溶体的形式，α相的钛的含量小于或等于钛总量的10体积%并且其具有大于或等于600MPa的弹性极限和小于或等于100GPa的弹性模量，在最后一个热处理步骤之前进行的卷绕形成螺旋弹簧的步骤。

8. 根据权利要求7所述的方法，其特征在于所述变形步骤包含拉丝和/或轧制。

9. 根据权利要求8所述的方法，其特征在于对所述合金施加的最终变形处理是轧制。

10. 根据权利要求7所述的方法，其特征在于其包含具有1至5的变形度的单个变形步骤。

11. 根据权利要求10所述的方法，其特征在于其包含具有2至5的变形度的单个变形步骤。

12. 根据权利要求7所述的方法，其特征在于选择总变形度、进行热处理的次数以及热处理条件以获得具有尽可能接近0的热弹性系数的螺旋弹簧。

13. 根据权利要求7所述的方法，其特征在于其包含，在β硬化步骤后，变形步骤、卷绕步

骤和热处理步骤。

14. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于其包含中间热处理步骤。
15. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于所述β硬化步骤是在真空下在700℃至1000℃的温度下持续5分钟至2小时的溶体处理,接着在气体下冷却。
16. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于所述热处理在350℃至700℃的温度下进行1小时至15小时的时间。
17. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于所述热处理在350℃至600℃的温度下进行5小时至10小时的时间。
18. 根据权利要求17所述的方法,其特征在于所述热处理在400℃至500℃的温度下进行3小时至6小时的时间。
19. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于其包含,在变形步骤之前,在合金坯上沉积选自铜、镍、铜-镍、铜-锰、金、银、镍-磷Ni-P和镍-硼Ni-B的延性材料的表面层以利于以丝形式成型的步骤。
20. 根据权利要求19所述的方法,其特征在于其包含,在变形步骤之后,除去延性材料的所述表面层的步骤。
21. 根据权利要求19所述的方法,其特征在于保留延性材料的表面层,因此调整铌基合金的热弹性系数。
22. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于其包含在保留的延性材料表面层上沉积最终层的步骤,所述最终层的材料选自铜、镍、铜-镍、铜-锰、银、镍-磷Ni-P、镍-硼Ni-B、金,其选择为不同于表面层的延性材料,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>和AlO。

## 用于钟表机芯的螺旋弹簧及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及旨在装备钟表机芯的摆轮的螺旋弹簧,以及制造这种类型的螺旋弹簧的方法。

### 背景技术

[0002] 用于钟表的螺旋弹簧的制造必须应对乍一看通常不相容的限制:

[0003] -需要获得高弹性极限,

[0004] -易于生产,尤其是拉丝 (wiredrawing) 和轧制 (rolling) ,

[0005] -优异的疲劳强度,

[0006] -随时间稳定的性能,

[0007] -小横截面。

[0008] 此外,螺旋弹簧生产中的关键问题是热补偿,以保证常规计时性能。为此必须获得接近0的热弹性系数。另一目标是生产对磁场的敏感度有限的螺旋弹簧。

[0009] 这些点的至少一个,特别是对磁场的有限敏感度和热补偿的任何改进因此代表显著进步。

### 发明内容

[0010] 本发明提出基于选择特定材料和精心设计合适的制造方法来确定旨在装备钟表机芯的摆轮的新型螺旋弹簧。

[0011] 为此,本发明涉及旨在装备钟表机芯的摆轮的螺旋弹簧,所述螺旋弹簧由镍基合金制成,所述合金构成如下:

[0012] -镍:补足至100重量%,

[0013] -钛:40至49重量%,

[0014] -选自O、H、C、Fe、Ta、N、Ni、Si、Cu、Al的痕量元素,各所述元素以0至1600重量ppm的量存在,所有所述元素的总量为0重量%至0.3重量%,且其中钛基本为β相(中心立方结构 (centred cubic structure))的含镍固溶体的形式,α相(紧凑六方结构 (compact hexagonal structure))的钛的含量小于或等于10体积%,

[0015] 所述合金具有大于或等于600MPa的弹性极限和低于100GPa的弹性模量。

[0016] 本发明还涉及一种制造这种类型的螺旋弹簧的方法,其包含:

[0017] -生产镍基合金坯的步骤,所述合金构成如下:

[0018] -镍:补足至100重量%,

[0019] -钛:40至49重量%,

[0020] -选自O、H、C、Fe、Ta、N、Ni、Si、Cu、Al的痕量元素,各所述元素以0至1600重量ppm的量存在,所有所述元素的总量为0重量%至0.3重量%,

[0021] -所述坯在给定直径下的β硬化的步骤,以使所述镍基合金的钛基本为β相的含镍固溶体的形式,α相的钛的含量小于或等于5体积%,

[0022] -与至少一个热处理步骤交替的所述合金的至少一个变形步骤,限制热处理步骤和变形步骤的进行次数以使所得铌基合金保持下述结构:其中所述铌基合金的钛基本为 $\beta$ 相的含铌固溶体的形式, $\alpha$ 相的钛的含量小于或等于10体积%并且其具有大于或等于600MPa的弹性极限和小于或等于100GPa的弹性模量,在最后一个热处理步骤之前进行的卷绕形成螺旋弹簧的步骤。

[0023] 根据本发明的螺旋弹簧由具有基本单相结构的铌基合金制成,是顺磁性的并具有其作为摆轮的螺旋弹簧的用途所需的机械性质和热弹性系数。其通过在实施上简单的制造方法获得,以容易在仅几个步骤中成型和调节热补偿。

### 具体实施方式

[0024] 本发明涉及旨在装备钟表机芯的摆轮并由包含铌和钛的二元型合金制成的螺旋弹簧。

[0025] 根据本发明,该螺旋弹簧由构成如下的铌基合金制成:

[0026] -铌:补足至100重量%,

[0027] -钛:40至49重量%,

[0028] -选自O、H、C、Fe、Ta、N、Ni、Si、Cu、Al的痕量元素,各所述元素以0至1600重量ppm的量存在,所有所述元素的总量为0至0.3重量%,且其中钛基本为 $\beta$ 相的含铌固溶体的形式, $\alpha$ 相的钛的含量小于或等于10体积%。

[0029] 因此,根据本发明的螺旋弹簧由具有 $\beta$ -Nb-Ti固溶体形式的基本单相结构的NbTi合金制成, $\alpha$ 形式的钛的含量小于或等于10体积%。

[0030]  $\alpha$ 形式的钛的含量优选小于或等于5体积%,更优选小于或等于2.5体积%。

[0031] 有利地,本发明中所用的合金包含44重量%至49重量%的钛,优选46重量%至48重量%的钛,所述合金优选包含多于46.5重量%的钛且所述合金包含少于47.5重量%的钛。

[0032] 如果钛的含量太高,出现马丁体相(martensitic phase),以造成该合金在使用时的脆性问题。如果铌的含量太高,该合金太软。本发明的发展使得有可能确定折衷点,这两个特征之间的最佳状况接近47重量%的钛。

[0033] 因此,更特别地,钛的含量大于或等于总组合物的46.5重量%。

[0034] 更特别地,钛的含量小于或等于总组合物的47.5重量%。

[0035] 特别有利地,本发明中所用的NbTi合金不包含除任何不可避免的痕量元素外的其它元素。这使得有可能避免形成脆性相。

[0036] 更特别地,氧的含量小于或等于总量的0.10重量%,或甚至小于或等于总量的0.085重量%。

[0037] 更特别地,钽的含量小于或等于总量的0.10重量%。

[0038] 更特别地,碳的含量小于或等于总量的0.04重量%,尤其小于或等于总量的0.020重量%,或甚至小于或等于总量的0.0175重量%。

[0039] 更特别地,铁的含量小于或等于总量的0.03重量%,尤其小于或等于总量的0.025重量%,或甚至小于或等于总量的0.020重量%。

[0040] 更特别地,氮的含量小于或等于总量的0.02重量%,尤其小于或等于总量的0.015

重量%，或甚至小于或等于总量的0.0075重量%。

[0041] 更特别地，氢的含量小于或等于总量的0.01重量%，尤其小于或等于总量的0.0035重量%，或甚至小于或等于总量的0.0005重量%。

[0042] 更特别地，硅的含量小于或等于总量的0.01重量%。

[0043] 更特别地，镍的含量小于或等于总量的0.01重量%，尤其小于或等于总量的0.16重量%。

[0044] 更特别地，该合金中的延性材料，如铜的含量小于或等于总量的0.01重量%，尤其小于或等于总量的0.005重量%。

[0045] 更特别地，铝的含量小于或等于总量的0.01重量%。

[0046] 本发明的螺旋弹簧具有大于或等于600MPa的弹性极限。

[0047] 有利地，这种螺旋弹簧具有小于或等于100GPa，优选60GPa至80GPa的弹性模量。

[0048] 此外，根据本发明的螺旋弹簧具有能够保证尽管包含这种类型的螺旋弹簧的表的使用温度改变也能保持计时性能的热弹性系数，也称作TEC。

[0049] 为了形成满足COSC条件的计时振荡器，该合金的TEC必须接近0(±10ppm/°C)以获得等于±0.6s/j/°C的振荡器热系数。

[0050] 将合金的TEC与螺旋和摆轮的膨胀系数联系在一起的公式如下：

$$[0051] CT = \frac{dM}{dT} = \left( \frac{1}{2E} \frac{dE}{dT} - \beta + \frac{3}{2} \alpha \right) \times 86400 \frac{s}{j \cdot ^\circ C}$$

[0052] 变量M和T分别是速率和温度。E是螺旋弹簧的杨氏模量，并且在这一公式中E、β和α以°C⁻¹表示。

[0053] CT是振荡器的热系数，(1/E.dE/dT)是螺旋合金的TEC，β是摆轮的膨胀系数，且α是螺旋的膨胀系数。

[0054] 在施加如下文可见的本发明的方法的各种步骤的过程中容易获得合适的TEC和因此合适的CT。

[0055] 本发明还涉及一种制造如上定义的NbTi二元型合金的螺旋弹簧的方法，所述方法包含：

[0056] -生产铌基合金坯的步骤，所述合金构成如下：

[0057] -铌：补足至100重量%，

[0058] -钛：40至49重量%，

[0059] -选自O、H、C、Fe、Ta、N、Ni、Si、Cu、Al的痕量元素，各所述元素以0至1600重量ppm的量存在，所有所述元素的总量为0至0.3重量%，-所述坯在给定直径下的β硬化的步骤，以使所述铌基合金的钛基本为β相的含铌固溶体的形式，α相的钛的含量小于或等于5体积%，

[0060] -与至少一个热处理步骤交替的所述合金的至少一个变形步骤，限制热处理步骤和变形步骤的进行次数以使所得铌基合金保持基本单相结构，其中所述铌基合金的钛基本为β相的含铌固溶体的形式，α相的钛的含量小于或等于10体积%并且其具有大于或等于600MPa的弹性极限和小于或等于100GPa的弹性模量，在最后一个热处理步骤之前进行的卷绕形成螺旋弹簧的步骤，所述最后一个步骤能够固定螺旋的形状和调节热弹性系数。

[0061] 更特别地，该β硬化步骤是在真空下在700°C至1000°C的温度下持续5分钟至2小时的溶体处理(solution treatment)，接着在气体下冷却。

[0062] 再更特别地,这种 $\beta$ 硬化是在真空下在800°C下溶体处理5分钟至1小时,接着在气体下冷却。

[0063] 优选地,该热处理在350°C至700°C的温度下进行1小时至15小时的时间。更优选地,该热处理在350°C至600°C的温度下进行5小时至10小时的时间。再更优选地,该热处理在400°C至500°C的温度下进行3小时至6小时的时间。

[0064] 变形步骤是指总体而言的一个或多个变形处理,其可包含拉丝和/或轧制。如果必要,拉丝可能要求在同一变形步骤的过程中或在不同变形步骤的过程中使用一个或多个模具。进行拉丝直至获得圆形截面的丝。可以在拉丝的同一变形步骤的过程中或在另一后续变形步骤中进行轧制。有利地,对该合金施加的最终变形处理是轧制,优选轧制成与卷绕销(winding pin)的入口横截面相容的矩形轮廓。

[0065] 有利地,总变形度为1至5,优选2至5。这一变形度对应于经典公式 $21n(d_0/d)$ ,其中 $d_0$ 是最后一次 $\beta$ 硬化的直径,且其中 $d$ 是加工硬化丝的直径。

[0066] 特别有利地,使用尺寸接近所需最终尺寸的坯以限制热处理步骤和变形步骤的进行次数并保持NbTi合金的基本单相 $\beta$ 结构。螺旋弹簧的NbTi合金的最终结构可能不同于坯的初始结构,例如 $\alpha$ 形式的钛的含量可能改变,必要的点在于螺旋弹簧的NbTi合金的最终结构基本为单相,铌基合金的钛基本为 $\beta$ 相的含铌固溶体的形式, $\alpha$ 相的钛的含量小于或等于10体积%,优选小于或等于5体积%,更优选小于或等于2.5体积%。在 $\beta$ 硬化后的坯的合金中, $\alpha$ 相的钛的含量优选小于或等于5体积%,更优选小于或等于2.5体积%,或甚至接近或等于0。

[0067] 因此,优选地,本发明的方法包含具有1至5,优选2至5的变形度的单个变形步骤。变形度对应于经典公式 $21n(d_0/d)$ ,其中 $d_0$ 是最后一次 $\beta$ 硬化的直径或变形步骤的直径,且 $d$ 是在下一变形步骤中获得的加工硬化丝的直径。

[0068] 因此,本发明的特别优选的方法包含,在 $\beta$ 硬化步骤后,变形步骤(包括借助几个模具拉丝,然后轧制)、卷绕步骤和然后最后一个热处理步骤(被称作定型(fixing))。

[0069] 本发明的方法可进一步包含至少一个中间热处理步骤,以使该方法包含例如在 $\beta$ 硬化步骤后,第一变形步骤、中间热处理步骤、第二变形步骤、卷绕步骤和然后最后一个热处理步骤。

[0070] 特别有利地,选择在几个变形步骤后和优选通过单个变形步骤获得的总变形度、热处理步骤的进行次数以及热处理条件以获得具有尽可能接近0的热弹性系数的螺旋弹簧。

[0071]  $\beta$ 硬化后的变形度越高,热系数CT越正。该材料在 $\beta$ 硬化后在适当温度范围内通过不同的热处理退火越多,热系数CT变得越负。变形度和热处理条件的适当选择能使单相NbTi合金达到接近0的TEC,这特别有利。

[0072] 有利地,本发明的方法进一步包含,在变形步骤之前,更特别在拉丝之前,在合金坯上沉积选自铜、镍、铜-镍、铜-锰、金、银、镍-磷Ni-P和镍-硼Ni-B的延性材料的表面层以利于以丝形式成型的步骤。

[0073] 因此在给定时刻沉积延性材料,优选铜以利于通过伸展和拉丝形成丝,其方式在具有0.2至1毫米总直径的丝上保持优选1至500微米的其厚度。

[0074] 延性材料,尤其是铜可通过电镀、PVD或CVD,或通过机械手段提供,其随后为位于

大直径的铌-钛合金棒上的延性材料如铜的护套或管,然后在该复合棒的变形步骤的过程中变细。

[0075] 有利地,选择沉积的延性材料层的厚度以在丝的给定横截面积下使延性材料的面积与NbTi的面积的比率低于1,优选低于0.5,更优选在0.01至0.4之间。

[0076] 延性材料,尤其是铜的这种厚度使该Cu/NbTi复合材料容易轧制。

[0077] 根据第一个变体,本发明的方法可包含,在变形步骤之后,除去延性材料的所述表面层的步骤。优选地,一旦已进行变形处理的所有操作,即在最终轧制之后,在卷绕之前,除去该延性材料。

[0078] 优选从该丝上除去延性材料,如铜的层,尤其通过用基于氰化物或基于酸,例如硝酸的溶液蚀刻。

[0079] 根据本发明的方法的另一变体,将延性材料的表面层保留在螺旋弹簧上,因此调整铌基合金的热弹性系数以补偿延性材料的效应。如上所见,容易通过选择适当的变形度和热处理来调节铌基合金的热弹性系数。保留的延性材料表面层能够获得完美规则的最终丝横截面。延性材料在这种情况下可以是通过电镀、PVD或CVD沉积的铜或金。

[0080] 本发明的方法可进一步包含通过PVD或CVD在保留的延性材料表面层上沉积选自Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>和AlO的材料的最终层的步骤。如果尚未使用金作为表面层的延性材料,也可提供闪蒸沉积的金或电镀的金的最终层。也有可能对最终层使用铜、镍、铜-镍、铜-锰、银、镍-磷Ni-P和镍-硼Ni-B,只要最终层的材料不同于表面层的延性材料。

[0081] 这一最终层具有0.1μm至1μm的厚度并有可能将该螺旋着色或获得对气候老化(温度和湿度)的不敏感性。

[0082] 本发明因此能够用通常含47重量%钛(40-49%)的铌-钛型合金生产用于摆轮的螺旋弹簧。使用有限数量的变形步骤和热处理步骤的进行次数,可以获得β-Nb-Ti的基本单相微结构,其中钛为β形式。这种合金具有高机械性质,兼具高于600MPa的极高弹性极限和大约60GPa至80GPa的极低弹性模量。这种性质组合非常适合螺旋弹簧。

[0083] 这样的合金是已知的并用于制造超导体,如磁共振成像设备,或粒子加速器,但没有用于钟表制造。

[0084] 上文选择用于进行本发明的类型的包含铌和钛的二元类型的合金也具有类似于"Elinvar"的效应,在表的正常使用温度范围内具有几乎为0的热弹性系数并适用于制造自补偿弹簧。

[0085] 此外,这种合金是顺磁性的。

[0086] 此外,这种合金能够通过包含几个步骤的简单制造方法制造螺旋弹簧,易于成型和调节热补偿。实际上,这种铌-钛类型的合金容易用延性材料,如铜覆盖,这极大促进其通过拉丝变形。此外,变形度的适当选择和简单热处理步骤的有限进行次数使得该合金的热弹性系数容易调节。

[0087] 现在通过下列非限制性实施例更详细例示本发明。

[0088] 从由53重量%铌和47重量%钛构成的铌基合金的给定直径的丝开始,通过本发明的方法制造螺旋,该丝已经过β硬化步骤以使钛基本为β相的含铌固溶体的形式。

[0089] 根据本发明的方法,该丝经过第一变形步骤(拉丝)、中间热处理步骤、第二变形步骤(拉丝和轧制)、卷绕步骤,和此后的与该螺旋的定型对应的最后一个热处理步骤。

[0090] 将该螺旋连接到铜-铍摆轮上并测量由此获得的振荡器的热系数CT。

[0091] 结果显示在下表中：

[0092]	实施例	$\beta$ 硬化后的直径 (mm)	中间体热处理	中间热处理后的直径 (mm)	定型	最终直径(mm)	CT (s/j/°C)
	1	2.0	450°C/10h	0.7	450°C/10h	0.1	+0.42

[0093] 这一实施例证实变形度的适当选择和简单热处理步骤的有限进行次数使得该合金的热弹性系数可以容易地调节。