

(19)



(11)

EP 3 845 971 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
07.07.2021 Bulletin 2021/27

(51) Int Cl.:
G04B 17/06 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **19220163.0**

(22) Date de dépôt: **31.12.2019**

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
**BA ME
KH MA MD TN**

(71) Demandeur: **Nivarox-FAR S.A.**
2400 Le Locle (CH)

(72) Inventeur: **CHARBON, Christian**
2054 Chézard-St-Martin (CH)

(74) Mandataire: **ICB SA**
Faubourg de l'Hôpital, 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **RESSORT SPIRAL POUR MOUVEMENT D'HORLOGERIE ET SON PROCEDE DE FABRICATION**

(57) La présente invention concerne notamment un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie, comprenant une âme en Nb-Ti réalisée dans un alliage constitué de :
- niobium : balance à 100% en poids,
- titane : entre 5 et 95% en poids,
- traces d'éléments sélectionnés parmi le groupe constitué de O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al, chacun desdits

éléments étant présent dans une quantité comprise entre 0 et 1600 ppm en poids, la quantité totale constituée par l'ensemble desdits éléments étant comprise entre 0% et 0.3% en poids,
dans lequel l'âme en Nb-Ti est enrobée d'une couche de niobium, ladite couche de niobium ayant une épaisseur comprise entre 20 nm et 10 µm.

EP 3 845 971 A1

DescriptionDomaine de l'invention

[0001] L'invention concerne un procédé de fabrication d'un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie et le ressort spiral issu du procédé.

Arrière-plan de l'invention

[0002] La fabrication de ressorts spiraux pour l'horlogerie doit faire face à des contraintes souvent à première vue incompatibles :

- nécessité d'obtention d'une limite élastique élevée,
- facilité d'élaboration, notamment de tréfilage et de laminage,
- excellente tenue en fatigue,
- stabilité des performances dans le temps,
- faibles sections.

[0003] La réalisation de ressorts spiraux est en outre centrée sur le souci de la compensation thermique, de façon à garantir des performances chronométriques régulières. Il faut pour cela obtenir un coefficient thermoélastique proche de zéro. On recherche également à réaliser des ressorts spiraux présentant une sensibilité aux champs magnétiques limitée.

[0004] De nouveaux spiraux ont été développés à partir d'alliages de niobium et de titane. Toutefois, ces alliages posent des problèmes de collement et de grippage dans les filières d'étirage ou de tréfilage et contre les rouleaux de laminage, ce qui les rend quasiment impossibles à transformer en fils fins par les procédés standards utilisés, par exemple, pour l'acier.

[0005] Pour remédier à cet inconvénient, il a été proposé de déposer, avant la mise en forme dans les filières et le laminoir, une couche d'un matériau ductile, et en particulier de cuivre, sur l'ébauche en Nb-Ti.

[0006] Cette couche de cuivre sur le fil présente un désavantage : elle doit être déposée en couche épaisse (typiquement 10 microns pour un diamètre de Nb-Ti de 0.1 mm) pour jouer son rôle d'agent anti collement lors des étapes de déformation. Elle ne permet pas un contrôle fin de la géométrie du fil lors de la calibration et du laminage du fil. Ces variations dimensionnelles de l'âme en Nb-Ti du fil se traduisent par des variations importantes du couple des spiraux.

Résumé de l'invention

[0007] Pour remédier aux inconvénients précités, la présente invention propose un procédé de fabrication

d'un ressort spiral qui permette de faciliter la mise en forme par déformation tout en évitant les inconvénients liés à la couche de cuivre.

[0008] A cet effet, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie, comprenant :

a) une étape de mise à disposition d'une ébauche avec une âme en Nb-Ti réalisée dans un alliage constitué de :

- niobium : balance à 100% en poids,
- titane : entre 5 et 95% en poids,
- traces d'un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi le groupe constitué du O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu et de l'Al, chacun desdits éléments étant présent dans une quantité comprise entre 0 et 1600 ppm en poids, la quantité totale constituée par l'ensemble desdits éléments étant comprise entre 0% et 0.3% en poids,

b) une étape de formation d'une couche d'un premier matériau ayant une première épaisseur autour de l'ébauche avec l'âme en Nb-Ti,

c) une étape de formation d'une couche d'un deuxième matériau ayant une deuxième épaisseur supérieure à l'épaisseur de la couche du premier matériau autour de l'ébauche obtenue de l'étape b), les premiers et deuxième matériaux étant choisis pour que le deuxième matériau puisse être sélectivement éliminé physiquement ou chimiquement sans substantiellement attaquer le premier matériau d) une étape de déformation en plusieurs séquences de l'ébauche comprenant :

d1) une succession d'étapes de passe de déformations pour amener l'ébauche obtenue à l'étape c) à une ébauche ronde d'un diamètre déterminé dit diamètre de calibration et

d2) une succession d'étapes de laminage à plat de l'ébauche ronde obtenue à l'étape d1)

e) une étape de découpe du fil laminé en lames d'une longueur déterminée

f) une étape d'estrapadage pour former le ressort spiral,

g) une étape de traitement thermique final sur le ressort spiral,

et dans lequel ledit procédé comprend en outre une étape h) consistant à enlever ladite couche du deuxième matériau formée à l'étape c), lorsque l'ébauche a atteint un

diamètre tel que l'on puisse encore passer ladite ébauche au moins à travers une filière et de préférence à travers deux filières avec un taux d'allongement de l'ébauche d'environ 10% à chaque filière avant la première étape de laminage d2) ou au plus tard avant la dernière passe de l'étape d2).

[0009] Comme l'ébauche subit un grand nombre de passes de déformation pour l'amener à des dimensions et une géométrie déterminée, l'ébauche doit être revêtue d'une couche prévenant le collement dans les filières successives suffisamment épaisse pour ne pas être détériorée lors de ces déformations successives. Pour ce faire il est prévu selon l'invention d'enrober l'ébauche d'une couche d'un matériau ductile tel que le cuivre. L'épaisseur de la couche de cuivre pour la réalisation de ressorts spiral horlogers est de l'ordre de 10 microns. La demanderesse a toutefois constaté que les dimensions extérieures de l'ébauche recouvertes de la couche de cuivre étaient bien maîtrisées au cours des passes de déformation successives de l'ébauche mais en revanche que les dimensions de l'âme en Nb-Ti n'étaient pas maîtrisées. La demanderesse a donc eu l'idée inventive qui consiste à revêtir l'ébauche en Nb-Ti d'une fine couche (typiquement choisie entre 800 nm et 1.2 microns lorsque l'ébauche a atteint un diamètre compris entre 15 et 50 microns) d'un premier matériau anti collement et de préférence compatible avec le coefficient thermo élastique (CTE) de l'âme en Nb-Ti, avant de revêtir l'ébauche d'une couche d'un deuxième matériau ductile plus épaisse que la couche du premier matériau pour réaliser les premières étapes de déformation puis à éliminer la couche « épaisse » du deuxième matériau avant les étapes finales tout en conservant la couche « fine » du premier matériau. Cette couche « fine » va permettre de réaliser les étapes finales de déformation du fil sans collement dans les filières tout en maîtrisant parfaitement les dimensions de l'âme en Nb-Ti.

[0010] Le premier matériau est de préférence choisi parmi l'ensemble comprenant le niobium, l'or, le tantale, le vanadium, les aciers austénitiques inoxydables, l'acier de nuance 316L, et le deuxième matériau est choisi parmi l'ensemble comprenant le cuivre, l'argent, les alliages de cuivre et de nickel, les alliages de cuivre et de zinc monophasé alpha (par exemple CuZn30).

[0011] De manière avantageuse le premier matériau est le niobium et le deuxième matériau est le cuivre (nuance ETP (electrolytic tough pitch), OF (oxygen-free) ou OFE (oxygen free electronic), par exemple).

[0012] Un mode de réalisation préféré du procédé de fabrication du ressort spiral selon l'invention comporte donc une étape visant à former une couche fine de niobium enrobant l'âme en Nb-Ti, puis à former une couche épaisse de cuivre, à déformer partiellement l'âme revêtue, à enlever la couche de Cu restante, puis à terminer la déformation de l'âme en Nb-Ti simplement revêtues de niobium. Cette couche de niobium forme alors la couche externe qui est en contact avec les filières et les rouleaux de laminage. Elle est chimiquement inerte et

ductile et permet aisément de tréfiler et laminier le fil spiral. Elle présente pour autre avantage de faciliter la séparation entre les spiraux après l'étape de fixage suivant l'étape d'estrapadage.

[0013] La couche de niobium est conservée sur le spiral à l'issue du procédé de fabrication. Elle est suffisamment fine avec une épaisseur comprise entre 50 nm et 5 μ m et de préférence 200 nm et 1.5 μ m et plus préférentiellement entre 800nm et 1,2 μ m, pour ne pas significativement modifier le coefficient thermoélastique (CTE) du spiral. De plus, le Nb présente un CTE similaire à celui du Nb-Ti, ce qui facilite l'obtention d'un spiral compensateur.

[0014] Elle est par ailleurs parfaitement adhérente à l'âme en Nb-Ti. Ces épaisseurs de la couche de niobium sont typiquement adaptées pour des âmes en Nb-Ti présentant des diamètres compris entre 15 et 100 μ m.

[0015] Avantageusement, l'étape d1) du procédé de l'invention consiste à déformer à froid par martelage et/ou étirage et/ou tréfilage l'ébauche obtenue à l'étape c).

[0016] Selon un mode préféré de mise en œuvre du procédé de l'invention on réalise au moins avant l'étape d1) et/ou d2) une étape de trempe de type bêta de ladite ébauche, de façon à ce que le titane dudit alliage soit essentiellement sous forme de solution solide avec le niobium en phase bêta et de préférence, l'étape de trempe β est un traitement de mise en solution, avec une durée comprise entre 5 minutes et 2 heures à une température comprise entre 700°C et 1000°C, sous vide, suivi d'un refroidissement sous gaz.

[0017] De préférence, lorsque le deuxième matériau est le cuivre, l'étape d'enlèvement de la couche du deuxième matériau est effectuée par attaque chimique dans une solution à base de cyanures ou d'acides, par exemple acide nitrique.

[0018] Avantageusement, le traitement thermique final de l'étape g) est un traitement de précipitation du titane en phase alpha d'une durée comprise entre 1 heure et 80 heures à une température comprise entre 350°C et 700°C, de préférence entre 5 heures et 30 heures entre 400°C et 600°C.

[0019] De préférence, l'étape g) consiste en un traitement thermique de précipitation du titane en phase alpha d'une durée comprise entre 1 heure et 80 heures à une température comprise entre 350°C et 700°C, de préférence entre 5 heures et 30 heures entre 400°C et 600°C. Selon une variante, un traitement thermique intermédiaire de précipitation du titane en phase alpha d'une durée comprise entre 1 heure et 80 heures à une température comprise entre 350°C et 700°C, de préférence entre 5 heures et 30 heures entre 400°C et 600°C peut en outre être réalisé après chaque ou certaines séquences de l'étape de déformation d1) et/ou d2)

[0020] Selon un mode de mise en œuvre du procédé la couche du deuxième matériau, typiquement de cuivre formé à l'étape c) a une épaisseur comprise entre 1 μ m et 100 μ m lorsque le diamètre de l'âme du fil en Nb-Ti vaut 100 μ m.

[0021] De préférence, chaque séquence des étapes d1) et/ou d2) est effectuée avec un taux de déformation compris entre 1 et 5, le cumul global des déformations sur l'ensemble des séquences amenant un taux total de déformation compris entre 1 et 14. Le taux de déformation pour chaque séquence g) répondant à la formule classique $2\ln(d_0/d)$, où d_0 est le diamètre de la dernière trempe bêta, et où d est le diamètre du fil écroui

[0022] Avantageusement l'étape b) de formation de la couche du premier matériau typiquement d'une couche de niobium, est réalisée par enroulage d'une bande du premier matériau, par ex. de niobium, autour de l'âme en Nb-Ti et l'étape c) de formation de la couche du deuxième matériau, typiquement d'une couche de cuivre est réalisée par introduction de l'ébauche obtenue à l'issue de l'étape b) dans un tube du deuxième matériau, par ex. de cuivre, suivi d'un tréfilage et/ou martelage et/ou étirage de l'ensemble du tube et de l'ébauche obtenue à l'issue de l'étape b).

[0023] L'invention concerne également un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie, comprenant une âme en Nb-Ti réalisée dans un alliage constitué de :

- niobium : balance à 100% en poids,
- titane : entre 5 et 95% en poids,
- traces d'éléments sélectionnés parmi le groupe constitué de O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al, chacun desdits éléments étant présent dans une quantité comprise entre 0 et 1600 ppm en poids, la quantité totale constituée par l'ensemble desdits éléments étant comprise entre 0% et 0.3% en poids, dans lequel l'âme en Nb-Ti est enrobée d'une couche d'un premier matériau choisi parmi l'ensemble comprenant le niobium, l'or, le tantale, le vanadium, les aciers austénitiques inoxydables, (acier de nuance 316L), ladite couche du premier matériau ayant une épaisseur comprise entre 20 nm et 10 μ m.

[0024] Avantageusement, la couche du premier matériau a une épaisseur comprise entre 300 nm et 1.5 μ m et de préférence comprise entre 400 nm et 800 nm.

[0025] Selon un mode réalisation préféré, le premier matériau est le niobium.

[0026] Avantageusement, la teneur en Ti est comprise entre 40 et 65% en poids, de préférence entre 40 et 49% en poids et plus préférentiellement entre 46 et 48% en poids.

[0027] Avantageusement, l'âme en Nb-Ti a une microstructure bi-phasée comportant du niobium en phase bêta et du titane en phase alpha.

[0028] De préférence le ressort a une limite élastique supérieure ou égale à 500 MPa, de préférence à 600 MPa, et un module d'élasticité inférieur ou égal à 120 GPa, de préférence inférieur ou égal à 100 GPa.

Description détaillée de l'invention

[0029] L'invention concerne un procédé de fabrication d'un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie. Ce ressort spiral est réalisé dans un alliage de type binaire comportant du niobium et du titane. Elle se rapporte également au ressort spiral issu de ce procédé.

[0030] Le procédé va être décrit plus précisément ci-après avec le niobium comme un premier matériau et le cuivre comme deuxième matériau.

[0031] Selon l'invention, le procédé de fabrication comporte les étapes suivantes :

a) une étape de mise à disposition d'une ébauche avec une âme en Nb-Ti réalisée dans un alliage constitué de :

- niobium : balance à 100% en poids,
- titane : entre 5 et 95% en poids,
- traces d'un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi le groupe constitué du O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu et de l'Al, chacun desdits éléments étant présent dans une quantité comprise entre 0 et 1600 ppm en poids, la quantité totale constituée par l'ensemble desdits éléments étant comprise entre 0% et 0.3% en poids,

b) une étape de formation d'une couche de niobium autour de l'ébauche avec l'âme en Nb-Ti,

c) une étape de formation d'une couche de cuivre autour de l'ébauche obtenue de l'étape b)

d) une étape de déformation en plusieurs séquences de l'ébauche comprenant :

- d1) une succession d'étapes de passe de déformations pour amener l'ébauche obtenue à l'étape c) à un diamètre déterminé dit diamètre de calibration et
- d2) une succession d'étapes de laminage à plat de l'ébauche ronde obtenue à l'étape d1)

e) une étape de découpe du fil laminé en lames d'une longueur déterminée

f) une étape d'estrapadage pour former le ressort spiral,

g) une étape de traitement thermique final sur le ressort spiral.

[0032] Le procédé de l'invention comprend en outre une étape h) consistant à enlever ladite couche de cuivre formée à l'étape c), à un moment de l'étape c) auquel

l'ébauche a atteint un diamètre tel que l'on puisse encore passer ladite ébauche au moins à travers une filière et de préférence à travers deux filières avec un taux d'allongement de l'ébauche d'environ 10% à chaque filière avant la première étape de laminage d2) ou au plus tard avant la dernière passe de l'étape d2).

[0033] Le procédé est maintenant décrit plus en détail.

[0034] A l'étape a), l'âme est réalisée dans un alliage Nb-Ti comportant entre 5 et 95% en poids de titane. D'une manière avantageuse, l'alliage utilisé dans la présente invention comprend en poids entre 40 et 60% de titane. De préférence, il comporte entre 40 et 49% en poids de titane, et plus préférentiellement entre 46% et 48% en poids de titane. Le pourcentage de titane est suffisant pour obtenir une proportion maximale de précipités de Ti sous forme de phase alpha tout en étant minime pour éviter la formation de phase martensitique entraînant des problèmes de fragilité de l'alliage lors de sa mise en œuvre.

[0035] D'une manière particulièrement avantageuse, l'alliage Nb-Ti utilisé dans la présente invention ne comprend pas d'autres éléments à l'exception d'éventuelles et inévitables traces. Cela permet d'éviter la formation de phases fragiles.

[0036] Plus particulièrement, la teneur en oxygène est inférieure ou égale à 0.10% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.085% en poids du total.

[0037] Plus particulièrement, la teneur en tantale est inférieure ou égale à 0.10% en poids du total.

[0038] Plus particulièrement, la teneur en carbone est inférieure ou égale à 0.04% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.020% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.0175% en poids du total.

[0039] Plus particulièrement, la teneur en fer est inférieure ou égale à 0.03% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.025% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.020% en poids du total.

[0040] Plus particulièrement, la teneur en azote est inférieure ou égale à 0.02% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.015% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.0075% en poids du total.

[0041] Plus particulièrement, la teneur en hydrogène est inférieure ou égale à 0.01% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.0035% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.0005% en poids du total.

[0042] Plus particulièrement, la teneur en silicium est inférieure ou égale à 0.01% en poids du total.

[0043] Plus particulièrement, la teneur en nickel est inférieure ou égale à 0.01% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.16% en poids du total.

[0044] Plus particulièrement, la teneur en matériau ductile, tel que le cuivre, dans l'alliage, est inférieure ou égale à 0.01% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.005% en poids du total.

[0045] Plus particulièrement, la teneur en aluminium est inférieure ou égale à 0.01% en poids du total.

[0046] Au cours d'une étape b) l'âme en Nb-Ti de

l'ébauche à l'étape a) est enrobée d'une couche de niobium. L'apport de la couche de niobium autour de l'âme peut être réalisé par voie galvanique, par PVD, CVD ou par voie mécanique. Dans ce dernier cas, un tube de niobium est ajusté sur une barre de l'alliage en Nb-Ti. L'ensemble est déformé par martelage, étirage et/ou tréfilage pour amincir la barre et former l'ébauche qui a été mise à disposition à l'étape a). L'épaisseur de la couche de niobium est choisie de sorte que le rapport surface de niobium/surface de l'âme en Nb-Ti pour une section de fil donnée est inférieur à 1, de préférence inférieur à 0.5, et plus préférentiellement compris entre 0.01 et 0.4. Par exemple, l'épaisseur est de préférence comprise entre 1 et 500 micromètres pour un fil ayant un diamètre total de 0.2 à 1 millimètre.

[0047] Alternativement, la couche de niobium peut être réalisée par enroulage d'une bande de niobium autour de l'âme en Nb-Ti, l'ensemble bande de niobium/âme en Nb-Ti étant ensuite déformé par martelage, étirage et/ou tréfilage pour amincir la barre et former l'ébauche qui a été mise à disposition à l'issue de l'étape a).

[0048] L'âme en Nb-Ti de l'ébauche obtenue à l'étape b) est enrobée d'une couche de cuivre au cours d'une étape c). L'apport de la couche de cuivre autour de l'âme peut être réalisé par voie galvanique, par PVD, CVD ou par voie mécanique. Dans ce dernier cas, un tube de cuivre est ajusté sur une barre de l'alliage en Nb-Ti revêtue de la couche de niobium. L'ensemble est déformé par martelage, étirage et/ou tréfilage pour amincir la barre et former l'ébauche qui a été mise à disposition à l'issue de l'étape b). L'épaisseur de la couche de cuivre est choisie de sorte que le rapport surface de cuivre/surface de l'âme en Nb-Ti recouverte de la couche de niobium pour une section de fil donnée est inférieur à 1, de préférence inférieur à 0.5, et plus préférentiellement compris entre 0.01 et 0.4. Par exemple, l'épaisseur est de préférence comprise entre 1 et 500 micromètres pour un fil ayant un diamètre total de 0.2 à 1 millimètre.

[0049] Alternativement, la couche de cuivre peut être réalisée par enroulage d'une bande de cuivre autour de l'âme en Nb-Ti recouverte de la couche de niobium, l'ensemble bande de niobium/âme en Nb-Ti étant ensuite déformé par martelage, étirage et/ou tréfilage pour amincir la barre et former l'ébauche qui a été mise à disposition à l'issue de l'étape b).

[0050] Selon encore une autre alternative, l'âme en Nb-Ti recouverte de la bande niobium peut être introduite dans un tube de cuivre, l'ensemble étant co-extrudé à chaud à une température de l'ordre de 600 à 900 degrés à travers une filière.

[0051] Une trempe de type bêta consistant en un traitement de mise en solution est pratiquée au moins avant les étapes de déformation ultérieures. Ce traitement est réalisé de façon à ce que le titane de l'alliage soit essentiellement sous forme de solution solide avec le niobium en phase bêta. De préférence, il est effectué pendant une durée comprise entre 5 minutes et 2 heures à une température comprise entre 700°C et 1000°C, sous vide,

suivi d'un refroidissement sous gaz. Plus particulièrement, cette trempe bêta est un traitement de mise en solution à 800°C sous vide pendant 5 minutes à 1 heure, suivi d'un refroidissement sous gaz.

[0052] L'étape d) de déformation est réalisée en plusieurs séquences. On entend par déformation une déformation par tréfilage et/ou laminage.

[0053] Avantageusement, l'étape de déformation comporte au moins successivement des séquences de déformation, de préférence à froid, par martelage et/ou étirage et/ou tréfilage de calibration désignées par l'étape d1). L'étape d1) permet d'amener l'ébauche obtenue à l'issue de l'étape c) à un diamètre déterminé dit diamètre de calibration du fil.

[0054] Selon l'invention, le procédé comprend en outre une étape h) qui consiste à enlever la couche de cuivre formée à l'étape c), lorsque durant l'étape d1), l'ébauche a atteint un diamètre tel que l'on puisse encore passer ladite ébauche au moins à travers une filière avec un taux d'allongement de l'ébauche d'environ 10% avant la première étape de laminage d2) ultérieure. Cette étape d'enlèvement de la couche de cuivre est effectuée par attaque chimique dans une solution à base de cyanures ou d'acides, par exemple dans un bain d'acide nitrique à une concentration de 53% massique dans l'eau.

[0055] Une séquence d'opérations de laminage, de préférence à profil rectangulaire compatible avec la section d'entrée d'une broche d'estrapadage est ensuite réalisée, cette séquence formant l'étape d2).

[0056] Chaque séquence des étapes d1) et d2) est effectuée avec un taux de déformation donné compris entre 1 et 5, ce taux de déformation répondant à la formule classique $2\ln(d0/d)$, où d0 est le diamètre de la dernière trempe bêta, et où d est le diamètre du fil écroui. Le cumul global des déformations sur l'ensemble de cette succession de séquences amène un taux total de déformation compris entre 1 et 14.

[0057] A l'issue de l'étape d2), la couche de niobium enrobant l'âme de Nb-Ti à une épaisseur comprise entre 20 nm et 10 µm, de préférence entre 300 nm et 1.5 µm, plus préférentiellement entre 400 et 800 nm.

[0058] Le fil laminé en lame obtenu à l'issue de l'étape d2) est ensuite découpé à une longueur déterminée lors de l'étape e).

[0059] L'étape f) d'estrapadage pour former le ressort spiral est suivie de l'étape g) de traitement thermique final sur le ressort spiral. Ce traitement thermique final est un traitement de précipitation du Ti en phase alpha d'une durée comprise entre 1 et 80 heures, de préférence entre 5 et 30 heures, à une température comprise entre 350 et 700°C, de préférence entre 400 et 600°C.

[0060] Selon une variante avantageuse le procédé peut comporter en outre, entre chaque séquence ou entre certaines séquences des étapes de déformation d1) et/ou d2) un traitement thermique intermédiaire de précipitation du titane en phase alpha d'une durée comprise entre 1 heure et 80 heures à une température comprise entre 350°C et 700°C, de préférence entre 5 heures et

30 heures entre 400°C et 600°C. Avantageusement, ce traitement intermédiaire est réalisé à l'étape d1) entre la première séquence de tréfilage et la deuxième séquence de tréfilage de calibration.

[0061] Le ressort spiral réalisé selon ce procédé a une limite élastique supérieure ou égale à 500 MPa, de préférence supérieure à 600 MPa, et plus précisément comprise entre 500 et 1000 MPa. De manière avantageuse, il a un module d'élasticité inférieur ou égal à 120 GPa, et de préférence inférieur ou égal à 100 GPa.

[0062] Le ressort spiral comporte une âme en Nb-Ti enrobée d'une couche de niobium, ladite couche ayant une épaisseur comprise entre 50 nm et 5 µm, de préférence entre 200 nm et 1.5 µm, plus préférentiellement entre 800 nm et 1,2 µm.

[0063] L'âme du ressort spiral a une microstructure biphasée comportant du niobium en phase bêta et du titane en phase alpha.

[0064] En outre le ressort spiral réalisé selon l'invention présente un coefficient thermoélastique, dit aussi CTE, lui permettant de garantir le maintien des performances chronométriques malgré la variation des températures d'utilisation d'une montre incorporant un tel ressort spiral.

[0065] Le procédé de l'invention permet la réalisation, et plus particulièrement la mise en forme, d'un ressort spiral pour balancier en alliage de type niobium-titane, typiquement à 47 % en poids de titane (40-60%). Cet alliage présente des propriétés mécaniques élevées, en combinant une limite élastique très élevée, supérieure à 600 MPa, et un module d'élasticité très bas, de l'ordre de 60 GPa à 80 GPa. Cette combinaison de propriétés convient bien pour un ressort spiral. De plus, un tel alliage est paramagnétique.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie, comprenant :

a) une étape de mise à disposition d'une ébauche avec une âme en Nb-Ti réalisée dans un alliage constitué de :

- niobium : balance à 100% en poids,
- titane : entre 5 et 95% en poids,
- traces d'un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi le groupe constitué du O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu et de l'Al, chacun desdits éléments étant présent dans une quantité comprise entre 0 et 1600 ppm en poids, la quantité totale constituée par l'ensemble desdits éléments étant comprise entre 0% et 0.3% en poids,

b) une étape de formation d'une couche d'un

- premier matériau ayant une première épaisseur autour de l'ébauche avec l'âme en Nb-Ti,
 c) une étape de formation d'une couche d'un deuxième matériau ayant une deuxième épaisseur supérieure à l'épaisseur de la couche du premier matériau autour de l'ébauche obtenue de l'étape b), les premiers et deuxième matériaux étant choisis pour que le deuxième matériau puisse être sélectivement éliminer physiquement ou chimiquement sans substantiellement attaquer le premier matériau
 d) une étape de déformation en plusieurs séquences de l'ébauche comprenant :
- d1) une succession d'étapes de passe de déformations pour amener l'ébauche obtenue à l'étape c) à un diamètre déterminé dit diamètre de calibration et
 d2) une succession d'étapes de laminage à plat de l'ébauche ronde obtenue à l'étape d1)
- e) une étape de découpe du fil laminé en lames d'une longueur déterminée
 f) une étape d'estrapadage pour former le ressort spiral,
 g) une étape de traitement thermique final sur le ressort spiral,
 et dans lequel ledit procédé comprend en outre une étape h) consistant à enlever ladite de la couche du deuxième matériau formée à l'étape c), lorsque l'ébauche a atteint un diamètre tel que l'on puisse encore passer ladite ébauche au moins à travers une filière avec un taux d'allongement de l'ébauche d'environ 10% avant la première étape de laminage d2) ou au plus tard avant la dernière passe de l'étape d2).
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le premier matériau est choisi parmi l'ensemble le niobium, l'or, le tantale, le vanadium, un acier austénitique inoxydable, (acier de nuance 316L), et **en ce que** le deuxième matériau est choisi parmi l'ensemble comprenant le cuivre, l'argent, un alliage de cuivre et de nickel, un alliage de cuivre et de zinc monophasé alpha (Cu-Zn30).
 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le premier matériau est le niobium et **en ce que** le deuxième matériau est le cuivre.
 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'étape h) est réalisée lorsque l'ébauche a atteint un diamètre tel que l'on puisse encore passer ladite ébauche à travers deux filières avec un taux d'allongement de l'ébauche d'environ 10% chacune avant la première étape de laminage d2).
 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'étape d1) consiste à déformer à froid par martelage et/ou étirage et/ou tréfilage l'ébauche obtenue à l'étape c)
 6. Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes prises en liaison avec les revendications 2 ou 3, **caractérisé en ce que** l'étape d'enlèvement de la couche de cuivre est effectuée par attaque chimique dans une solution à base de cyanures ou d'acides.
 7. Procédé selon l'une des revendication précédentes, **caractérisé en ce que** on réalise au moins avant l'étape d1) et/ou d2) une étape de trempe de type bêta de ladite ébauche, de façon à ce que le titane dudit alliage soit essentiellement sous forme de solution solide avec le niobium en phase bêta.
 8. Procédé de fabrication selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** ladite étape de trempe β est un traitement de mise en solution, avec une durée comprise entre 5 minutes et 2 heures à une température comprise entre 700°C et 1000°C, sous vide, suivi d'un refroidissement sous gaz.
 9. Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le traitement thermique final de l'étape g) est un traitement de précipitation du titane en phase alpha d'une durée comprise entre 1 heure et 80 heures à une température comprise entre 350°C et 700°C, de préférence entre 5 heures et 30 heures entre 400°C et 600°C.
 10. Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte en outre entre chaque séquence ou entre certaines séquences des étapes de déformation d1) et/ou d2) un traitement thermique intermédiaire de précipitation du titane en phase alpha d'une durée comprise entre 1 heure et 80 heures à une température comprise entre 350°C et 700°C, de préférence entre 5 heures et 30 heures entre 400°C et 600°C.
 11. Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche du premier matériau à l'issue de l'étape d2) a une épaisseur comprise entre 50 nm et 5 μm et de préférence 200 nm et 1.5 μm et plus préférentiellement entre 800nm et 1,2 μm et **en ce que** l'âme en en Nb-Ti a un diamètre compris entre 15 et 50 μm .
 12. Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche du deuxième matériau formé à l'étape c) a une épaisseur comprise entre 1 μm et 100 μm lorsque le diamètre de l'âme du fil en Nb -Ti vaut 100 μm .

13. Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** chaque séquence est effectuée avec un taux de déformation compris entre 1 et 5, le cumul global des déformations sur l'ensemble des séquences amenant un taux total de déformation compris entre 1 et 14. 5
14. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'étape b) de formation de la couche du premier matériau est réalisé par enroulage d'une bande du premier matériau autour de l'âme en Nb-Ti. 10
15. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'étape c) de formation de la couche du second matériau est réalisé par introduction de l'ébauche obtenue à l'issue de l'étape b) dans un tube du second matériau suivi d'un tréfilage et/ou martelage et/ou étirage de l'ensemble du tube et de l'ébauche obtenue à l'issue de l'étape b). 15 20
16. Ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie, comprenant une âme en Nb-Ti réalisée dans un alliage constitué de : 25
- niobium : balance à 100% en poids,
 - titane : entre 5 et 95% en poids,
 - traces d'éléments sélectionnés parmi le groupe constitué de O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al, chacun desdits éléments étant présent dans une quantité comprise entre 0 et 1600 ppm en poids, la quantité totale constituée par l'ensemble desdits éléments étant comprise entre 0% et 0.3% en poids, **caractérisé en ce que** l'âme en Nb-Ti est enrobée d'une couche d'un premier matériau choisi parmi l'ensemble comprenant le niobium, l'or, le tantale, le vanadium, un acier austénitique inoxydable, (acier de nuance 316L), ladite couche du premier matériau ayant une épaisseur comprise entre 20 nm et 10 μm . 30 35 40
17. Ressort spiral selon la revendication 16, **caractérisé en ce que** la couche du premier matériau a une épaisseur comprise entre 300 nm et 1.5 μm . 45
18. Ressort spiral selon la revendication 16 ou 17, **caractérisé en ce que** la couche du premier matériau a une épaisseur comprise entre 400 nm et 800 nm. 50
19. Ressort spiral selon l'une des revendications 16 à 18, **caractérisé en ce que** le premier matériau est le niobium.
20. Ressort spiral selon l'une des revendications 16 à 19, **caractérisé en ce que** la teneur en Ti est comprise entre 40 et 65% en poids, de préférence entre 40 et 49% en poids et plus préférentiellement entre 46 et 48% en poids. 55
21. Ressort spiral selon l'une des revendications 16 à 20, **caractérisé en ce que** l'âme en Nb-Ti a une microstructure bi-phasée comportant du niobium en phase bêta et du titane en phase alpha.
22. Ressort spiral selon l'une des revendications 16 à 21, **caractérisé en ce qu'il** a une limite élastique supérieure ou égale à 500 MPa, de préférence à 600 MPa, et un module d'élasticité inférieur ou égal à 120 GPa, de préférence inférieur ou égal à 100 GPa.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 19 22 0163

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	EP 3 502 288 A1 (NIVAROX SA [CH]) 26 juin 2019 (2019-06-26)	16-22	INV. G04B17/06
A	* alinéas [0036] - [0044] *	1-15	
A	WO 2018/172164 A1 (UNIV DE LORRAINE [FR]) 27 septembre 2018 (2018-09-27) * page 3, lignes 16-32; revendication 18 * * page 11, ligne 13 - ligne 16 *	1-15	
A	EP 1 039 352 A1 (ROLEX MONTRES [CH]) 27 septembre 2000 (2000-09-27) * revendication 1 *	1-15	
A	TW I 615 690 B (NIVAROX SA [CH]) 21 février 2018 (2018-02-21) * figures 1-3 *	1-22	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			G04B G04F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		11 août 2020	Scordel, Maxime
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**REVENDEICATIONS DONNANT LIEU AU PAIEMENT DE TAXES**

La présente demande de brevet européen comportait lors de son dépôt les revendications dont le paiement était dû.

☐ Une partie seulement des taxes de revendication ayant été acquittée dans les délais prescrits, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les revendications pour lesquelles aucun paiement n'était dû ainsi que pour celles dont les taxes de revendication ont été acquittées, à savoir les revendication(s):

☐ Aucune taxe de revendication n'ayant été acquittée dans les délais prescrits, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les revendications pour lesquelles aucun paiement n'était dû.

ABSENCE D'UNITE D'INVENTION

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet européen ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir:

voir feuille supplémentaire B

☒ Toutes les nouvelles taxes de recherche ayant été acquittées dans les délais impartis, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour toutes les revendications.

☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, la division de la recherche n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.

☐ Une partie seulement des nouvelles taxes de recherche ayant été acquittée dans les délais impartis, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les parties qui se rapportent aux inventions pour lesquelles les taxes de recherche ont été acquittées, à savoir les revendications:

☐ Aucune nouvelle taxe de recherche n'ayant été acquittée dans les délais impartis, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les parties de la demande de brevet européen qui se rapportent à l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications, à savoir les revendications:

☐ Le présent rapport supplémentaire de recherche européenne a été établi pour les parties de la demande de brevet européen qui se rapportent à l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications (Règle 164 (1) CBE)



ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

EP 19 22 0163

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet européen ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-15

Formation d'une couche d'un deuxième matériau ayant une deuxième épaisseur supérieure à l'épaisseur de la couche du premier matériau autour de l'ébauche afin de diminuer la friction entre une ébauche comprenant une première couche d'un premier matériau et des filières pendant des étapes de passe de déformation

2. revendications: 16-22

Choisir un matériaux parmi l'ensemble comprenant le tantale, le vanadium ou un acier austénitique inoxydable, (acier de nuance 316L) afin de colorer un spiral, ou de le rendre moins sensible aux conditions climatiques

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 19 22 0163

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

11-08-2020

10

Document brevet cité
au rapport de recherche

Date de
publication

Membre(s) de la
famille de brevet(s)

Date de
publication

15

EP 3502288 A1 26-06-2019 CN 110007582 A 12-07-2019
EP 3502288 A1 26-06-2019
JP 2019113549 A 11-07-2019
US 2019196406 A1 27-06-2019

20

WO 2018172164 A1 27-09-2018 CN 110573636 A 13-12-2019
EP 3601628 A1 05-02-2020
FR 3064281 A1 28-09-2018
JP 2020515720 A 28-05-2020
KR 20190131517 A 26-11-2019
WO 2018172164 A1 27-09-2018

25

EP 1039352 A1 27-09-2000 CN 1268682 A 04-10-2000
DE 69911913 T2 09-09-2004
EP 1039352 A1 27-09-2000
HK 1027636 A1 16-04-2004
JP 4824711 B2 30-11-2011
JP 2000321371 A 24-11-2000
JP 2008145446 A 26-06-2008
KR 20000062986 A 25-10-2000
SG 84578 A1 20-11-2001
TW 430756 B 21-04-2001

30

TW I615690 B 21-02-2018 CN 104797989 A 22-07-2015
EP 2920653 A1 23-09-2015
HK 1212784 A1 17-06-2016
JP 6209220 B2 04-10-2017
JP 2016502658 A 28-01-2016
KR 20150082572 A 15-07-2015
KR 20170020545 A 22-02-2017
TW 201432397 A 16-08-2014
US 2015301502 A1 22-10-2015
WO 2014075859 A1 22-05-2014

35

40

45

50

55

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82