

(19)



(11)

EP 3 736 639 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
03.07.2024 Bulletin 2024/27

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
G04B 17/06 (2006.01) C22C 27/02 (2006.01)
C22F 1/18 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **19173114.0**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
G04B 17/066; C22C 27/02; C22F 1/18

(22) Date de dépôt: **07.05.2019**

(54) **PROCEDE DE FABRICATION D'UN RESSORT SPIRAL POUR MOUVEMENT D'HORLOGERIE**
HERSTELLUNGSVERFAHREN EINER SPIRALFEDER FÜR UHRWERK
METHOD FOR MANUFACTURING A HAIRSPRING FOR CLOCK MOVEMENT

(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

(43) Date de publication de la demande:
11.11.2020 Bulletin 2020/46

(60) Demande divisionnaire:
21170773.2 / 3 889 691

(73) Titulaire: **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)

(56) Documents cités:
EP-A1- 0 886 195 EP-A1- 1 258 786
CH-A2- 713 924

EP 3 736 639 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

Domaine 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. Elle se rapporte également au ressort spiral issu de ce procédé réalisé dans un alliage Nb-Hf.

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

[0005] Toute amélioration sur au moins l'un de ces points, et en particulier sur la facilité d'élaboration, notamment de tréfilage et de laminage, représente donc une avancée significative.

[0006] Le document EP1258786A1 divulgue un ressort-spiral formé dans un alliage Nb-Hf et dont les caractéristiques correspondent à celles énoncées dans le préambule de la revendication 1.

[0007] Le document CH713924A2 concerne un ressort-spiral en Nb-Ti et il enseigne de recouvrir une ébauche d'un tel ressort-spiral avec une couche de matériau ductile, pour faciliter sa mise en forme sous forme de fil.

Résumé de l'invention

[0008] Un objet de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication d'un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie permettant de faciliter les déformations, et plus particulièrement d'obtenir un laminage aisé.

[0009] A cet effet, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie, ce procédé étant défini dans la revendication indépendante 1 annexée.

[0010] Des formes de réalisation préférées sont définies dans les revendications dépendantes.

Description de l'invention

[0011] L'invention concerne un procédé de fabrication d'un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie et réalisé dans un alliage comportant du niobium et de l'hafnium.

[0012] Le procédé comprend les étapes suivantes :

- une étape d'élaboration d'une ébauche dans un alliage de niobium et d'hafnium constitué de :

- niobium : balance à 100% en poids,
- hafnium: entre 5 et 60% en poids, de préférence entre 5 et 30%, et plus préférentiellement entre 8 et 12% en poids,
- un ou plusieurs éléments choisis parmi le Ti, Zr, Ta, W avec un pourcentage pour chaque élément compris entre 0 et 2%, de préférence entre 0.2 et 1.5% en poids,
- impuretés avec un pourcentage total de ces dernières compris entre 0 et 0.5% en poids. Plus précisément, les impuretés peuvent être des traces d'éléments sélectionnés parmi le groupe constitué de O, H, C, Fe, N, Ni, Si, Cu, Al, Cr, Mn, V, Sn, Mg, Mo, Pb, Co, B, chacun desdits éléments étant présent dans une quantité comprise entre 0 et 1000 ppm en poids,

- une étape de recuit suivi d'un refroidissement de ladite ébauche,

- une étape de dépôt d'un matériau ductile sur l'ébauche,

- au moins une étape de déformation de l'ébauche pour former un fil, avec une étape de recuit et refroidissement entre les étapes de déformation lorsqu'il y a plusieurs étapes de déformation,

- une étape d'estrapadage pour former le ressort spiral,

- une étape finale de traitement thermique permettant de fixer la forme du ressort spiral et d'ajuster le coefficient thermoélastique.

[0013] De manière particulièrement préférée, l'ébauche comprend en poids entre 8 et 12% d'hafnium, du Ti, Zr, Ta et du W avec un pourcentage pour chaque élément compris entre 0.2 et 1.5%, et plus préférentiellement du Ti compris dans un pourcentage entre 0.5 et 1.5%, du Zr dans un pourcentage compris entre 0.5 et 0.9%, du Ta dans un pourcentage compris entre 0.3 et 0.7%, du W dans un pourcentage compris entre 0.3 et 0.7%.

[0014] Préférentiellement, l'ébauche en alliage NbHf

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.

[0015] Plus particulièrement, la teneur en oxygène est inférieure ou égale à 0.10% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.05% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.03% en poids du total.

[0016] Plus particulièrement, la teneur en carbone est inférieure ou égale à 0.04% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.02% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.015% en poids du total.

[0017] Plus particulièrement, la teneur en fer est inférieure ou égale à 0.05% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.02% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.005% en poids du total.

[0018] Plus particulièrement, la teneur en azote est inférieure ou égale à 0.04% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.02% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.015% en poids du total.

[0019] 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 0.001% en poids du total.

[0020] Plus particulièrement, la teneur en silicium est inférieure ou égale à 0.05% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.02% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.005% en poids du total.

[0021] Plus particulièrement, la teneur en nickel est inférieure ou égale à 0.05% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.01% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.002% en poids du total.

[0022] Plus particulièrement, la teneur en élément en solution solide ductile, tel que le cuivre, dans l'alliage, est inférieure ou égale à 0.05% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.01% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.004% en poids du total.

[0023] Plus particulièrement, la teneur en aluminium est inférieure ou égale à 0.05% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.01% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.002% en poids du total.

[0024] Plus particulièrement, la teneur en chrome est inférieure ou égale à 0.05% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.01% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.002% en poids du total.

[0025] Plus particulièrement, la teneur en manganèse est inférieure ou égale à 0.05% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.01% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.002% en poids du total.

[0026] Plus particulièrement, la teneur en vanadium est inférieure ou égale à 0.05% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.01% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.002% en poids du total.

[0027] Plus particulièrement, la teneur en étain 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 0.001% en poids du total.

[0028] Plus particulièrement, la teneur en magnésium est inférieure ou égale à 0.05% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.01% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.002% en poids du total.

[0029] Plus particulièrement, la teneur en molybdène est inférieure ou égale à 0.05% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.01% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.002% en poids du total.

[0030] Plus particulièrement, la teneur en plomb est inférieure ou égale à 0.05% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.01% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.002% en poids du total.

[0031] Plus particulièrement, la teneur en cobalt 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 0.001% en poids du total.

[0032] Plus particulièrement, la teneur en bore est inférieure ou égale à 0.005% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.0001% en poids du total.

[0033] L'étape de recuit est un traitement de mise en solution, avec une durée comprise, de préférence, entre 5 minutes et 2 heures à une température comprise entre 650°C et 1750°C, sous vide, suivie d'une trempe par exemple sous gaz pour obtenir l'Hf en solution solide sursaturée dans le Nb β . Selon une variante, un refroidissement naturel sous vide peut aussi être envisagé.

[0034] L'étape de dépôt qui fait plus particulièrement l'objet de l'invention consiste à déposer une couche d'un matériau ductile choisi parmi le groupe comprenant le cuivre, le nickel, le cupro-nickel, le cupro-manganèse, l'or, l'argent, le nickel-phosphore Ni-P et le nickel-bore Ni-B, pour faciliter la mise en forme sous forme de fil. L'épaisseur de la couche de matériau ductile déposée est choisie de sorte que le rapport surface de matériau ductile/surface de l'alliage NbHf 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. A titre d'exemple, pour un diamètre total du fil de 0.1 mm, la couche de matériau ductile peut avoir une épaisseur de 7 μ m pour une section en alliage de NbHf de 0.086 mm de diamètre. Cela correspond à un rapport entre la surface de cuivre (0.002 mm²) et la surface de NbHf (0.0058 mm²) de 0.35.

[0035] Une telle épaisseur de matériau ductile, et notamment de cuivre, permet d'étirer, de tréfiler et de laminier aisément le matériau composite Cu/NbHf. En effet, l'épaisseur de cuivre est optimisée pour que la pointe, créée par limage ou par étirage à chaud, nécessaire à l'introduction du fil dans la filière lors de l'étirage ou du tréfilage soit recouverte de cuivre.

[0036] Le matériau ductile, de préférence du cuivre, est ainsi déposé à un moment donné pour faciliter la mise en forme du fil par étirage, tréfilage et laminage, de telle manière à ce qu'il en reste une épaisseur de préférence comprise entre 1 et 500 micromètres sur le fil au diamètre total de 0.2 à 1 millimètre.

[0037] L'apport de matériau ductile peut être galvanique, par PVD ou CVD, ou bien mécanique, c'est alors

une chemise ou un tube de matériau ductile tel que le cuivre qui est ajusté sur une barre d'alliage NbHf à un gros diamètre, puis qui est amincie au cours de la ou des étapes de déformation du barreau composite. Ainsi, une possibilité est de former une billette composite par assemblage d'une barre de Nb-Hf et d'une chemise de cuivre qui est ensuite extrudée.

[0038] L'étape de déformation désigne d'une manière globale un ou plusieurs traitements de déformation, qui peuvent comprendre le tréfilage et/ou le laminage. Le tréfilage peut nécessiter l'utilisation d'une ou plusieurs filières lors de la même étape de déformation ou lors de différentes étapes de déformation si nécessaire. Le tréfilage est réalisé jusqu'à l'obtention d'un fil de section ronde. Le laminage peut être effectué lors de la même étape de déformation que le tréfilage ou dans une autre étape de déformation ultérieure. Avantagusement, le dernier traitement de déformation appliqué à l'alliage est un laminage, de préférence à profil rectangulaire compatible avec la section d'entrée d'une broche d'estrapadage.

[0039] Le procédé peut comporter une étape ou plusieurs étapes de déformation avec un taux de déformation pour chaque étape compris entre 1 et 5, de préférence entre 2 et 5, le taux de déformation répondant à la formule classique $2\ln(d_0/d)$ où d_0 et d sont respectivement le diamètre avant et après déformation. Le taux total de déformation peut être compris entre 1 et 14.

[0040] Le procédé peut comporter des étapes intermédiaires de recuit entre les différentes étapes de déformation.

[0041] Le procédé de l'invention comprend, après l'étape de déformation, et avant l'étape d'estrapadage, une étape d'élimination de ladite couche de matériau ductile.

[0042] De préférence, le matériau ductile est éliminé une fois toutes les opérations de déformation effectuées, c'est-à-dire après le dernier laminage, avant l'estrapadage. Cependant, il n'est pas exclu d'éliminer la couche de matériau ductile avant d'avoir finalisé toutes les opérations de déformation. Il est ainsi envisageable lors d'un laminage en plusieurs passes d'éliminer la couche de matériau ductile avant la dernière passe de laminage. De préférence, le fil est débarrassé de sa couche de matériau ductile, tel que le cuivre, notamment par attaque chimique, avec une solution à base de cyanures ou à base d'acides, par exemple d'acide nitrique.

[0043] Le recuit préalable à l'étape de déformation de même que les recuits intermédiaires effectués entre les étapes de déformation est réalisé pendant une durée comprise entre 5 minutes et 2 heures, de préférence entre 10 minutes et 1 heure à une température comprise entre 650°C et 1750°C.

[0044] Le traitement thermique final après l'estrapadage est réalisé à une température comprise entre 500 et 1250°C pendant un temps compris entre 30 minutes et 30 heures. Selon la composition de l'alliage et les températures, une structure monophasée de type cubique

centrée ou biphasée avec une structure cubique centrée et une structure hexagonale compacte peut être obtenue à l'issue de ce traitement thermique.

[0045] 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-hafnium. 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 100 GPa. Cette combinaison de propriétés convient bien pour un ressort spiral. De plus, un tel alliage est paramagnétique.

[0046] Un alliage de type binaire comportant du niobium et de l'hafnium, du type sélectionné ci-dessus pour la mise en oeuvre de l'invention, présente également un effet similaire à celui de l'« Elinvar », avec un coefficient thermo-élastique pratiquement nul dans la plage de températures d'utilisation usuelle de montres, et apte à la fabrication de spiraux auto-compensateurs.

Revendications

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

- une étape d'élaboration d'une ébauche dans un alliage de niobium et d'hafnium constitué de :

- niobium : balance à 100% en poids,
- hafnium: entre 5 et 60% en poids, de préférence entre 5 et 30%, et plus préférentiellement entre 8 et 12% en poids,
- un ou plusieurs éléments choisis parmi le Ti, Zr, Ta et le W avec un pourcentage pour chaque élément compris entre 0 et 2%, de préférence entre 0.2 et 1.5% en poids,
- impuretés avec un pourcentage total compris entre 0 et 0.5% en poids.

- une étape de recuit et refroidissement de l'ébauche,
- au moins une étape de déformation de l'ébauche recuite pour former un fil,
- une étape d'estrapadage pour former le ressort spiral,
- une étape de traitement thermique final du ressort spiral,

caractérisé en ce qu'il comprend, avant l'étape de déformation, une étape de dépôt, sur l'ébauche, d'une couche d'un matériau ductile choisi parmi le groupe comprenant le cuivre, le nickel, le cupro-nickel, le cupro-manganèse, l'or, l'argent, le nickel-phosphore Ni-P et le nickel-bore Ni-B, pour faciliter la mise en forme sous forme de fil, **en ce que** l'épaisseur de la couche de matériau ductile déposée est

choisie de sorte que le rapport surface de matériau ductile/surface de l'alliage pour une section de fil donnée soit inférieur à 1, de préférence inférieur à 0.5, et plus préférentiellement compris entre 0.01 et 0.4 et **en ce qu'il** comprend, avant l'étape d'estrapadage, une étape d'élimination de ladite couche de matériau ductile.

2. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'étape de déformation est réalisée par tréfilage et/ou laminage.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte une ou plusieurs étapes de déformation avec pour chaque étape une déformation effectuée avec un taux de déformation compris entre 1 et 5, le cumul global des déformations sur l'ensemble des étapes amenant un taux total de déformation compris entre 1 et 14.
4. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce qu'il** comporte une étape de recuit et refroidissement entre les étapes de déformation.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** chaque étape de recuit et refroidissement est un traitement de mise en solution, avec une durée comprise entre 5 minutes et 2 heures à une température comprise entre 650°C et 1750°C, sous vide, suivie d'une trempe sous gaz ou par refroidissement naturel sous vide, pour obtenir l'Hf en solution solide sursaturée dans le Nb.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'étape de traitement thermique final est réalisée pendant une durée comprise entre 30 minutes et 30 heures à une température comprise entre 500°C et 1250°C.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Spiralfeder, die dazu bestimmt ist, eine Unruh eines Uhrwerks auszustatten, umfassend:
 - einen Schritt zum Ausarbeiten eines Rohwerks aus einer Niob- und Hafnium-Legierung, bestehend aus:
 - Niob: Ausgleich zu 100 Gew.-%,
 - Hafnium: zwischen 5 und 60 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 30 Gew.-% und bevorzugter zwischen 8 und 12 Gew.-%,
 - einem oder mehreren Elementen, die aus Ti, Zr, Ta und W ausgewählt sind, mit einem Prozentsatz für jedes Element zwischen 0 und 2 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2

und 1,5 Gew.-%,

- Verunreinigungen mit einem Gesamtprozentsatz zwischen 0 und 0,5 Gew.-%.

- 5 - einen Schritt zum Ausglühen und Abkühlen des Rohwerks,
- mindestens einen Schritt zum Verformen des ausgeglühten Rohwerks, um einen Draht zu bilden,
- 10 - einen Schritt zum Aufwinden, um die Spiralfeder zu bilden,
- einen Schritt zur abschließenden Wärmebehandlung der Spiralfeder, **dadurch gekennzeichnet, dass** es vor dem Schritt des Verformens einen Schritt des Abscheidens auf dem Rohwerk einer Schicht aus einem duktilen Werkstoff umfasst, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die Kupfer, Nickel, Kupfernickel, Kupfermangan, Gold, Silber, Nickel-Phosphor Ni-P und Nickel-Bor Ni-B umfasst, um die Formgebung in Drahtform zu erleichtern, dadurch, dass die Dicke der abgeschiedenen Schicht aus duktilem Werkstoff gewählt ist, sodass das Verhältnis zwischen duktiler Werkstoffoberfläche/Legierungsfläche für einen gegebenen Drahtquerschnitt kleiner als 1, vorzugsweise kleiner als 0,5, und bevorzugter zwischen 0,01 und 0,4 liegt, und dadurch, dass es vor dem Schritt zum Aufwinden einen Schritt zum Entfernen der Schicht aus duktilem Werkstoff umfasst.
- 20
2. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt zum Verformen durch Drahtziehen und/oder Walzen durchgeführt wird.
- 25
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen oder mehrere Verformungsschritte mit, für jeden Schritt, einer Verformung beinhaltet, der mit einem Verformungsgrad durchgeführt wird, der zwischen 1 und 5 liegt, wobei die Gesamtkumulierung der Verformungen über alle Schritte hinweg zu einem Gesamtverformungsgrad führt, der zwischen 1 und 14 liegt.
- 30
4. Verfahren nach dem vorstehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen Schritt zum Ausglühen und Abkühlen zwischen den Verformungsschritten beinhaltet.
- 35
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** jeder Schritt zum Ausglühen und Abkühlen eine Behandlung zum Lösungsglühen mit einer Dauer, die zwischen 5 Minuten und 2 Stunden liegt, bei einer Temperatur, die zwischen 650 °C und 1750 °C liegt, unter Vakuum ist, gefolgt von einem Abschrecken unter Gas oder durch natürliches Abkühlen unter Vakuum, um das
- 40
- 45
- 50
- 55

Hf in übersättigter fester Lösung im Nb zu erhalten.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt zur abschließenden Wärmebehandlung für eine Dauer, die zwischen 30 Minuten und 30 Stunden liegt, bei einer Temperatur durchgeführt wird, die zwischen 500 °C und 1250 °C liegt.

Claims

1. Method for manufacturing a balance spring intended to equip a balance of a horological movement, comprising:

- a step of producing a blank made of a niobium and hafnium alloy containing:

- niobium: the remainder to 100 wt%,
- hafnium: between 5 and 60 wt%, preferably between 5 and 30 wt%, and more preferably between 8 and 12 wt%,
- one or more elements selected from Ti, Zr, Ta and W, the percentage of each element lying in the range 0 to 2 wt%, preferably in the range 0.2 to 1.5 wt%,
- impurities, the total percentage whereof lies in the range 0 to 0.5 wt%.

- a step of annealing and cooling the blank,
- at least one step of deforming the annealed blank in order to form a wire,
- a winding step for forming the balance spring,
- a final step of heat treating the balance spring,

characterised in that it comprises, before the deformation step, a step of depositing, on the blank, a layer of a ductile material chosen from the group consisting of copper, nickel, cupronickel, cupro-manganese, gold, silver, nickel-phosphorus Ni-P and nickel-boron Ni-B, in order to facilitate the wire shaping operation, **in that** the thickness of the ductile material layer deposited is chosen such that the ratio of the area of ductile material to the area of the alloy for a given wire cross-section is less than 1, preferably less than 0.5, and more preferably lies in the range 0.01 to 0.4 and **in that** it comprises, before the winding step, a step of eliminating said layer of ductile material.

2. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the deformation step is carried out by wire drawing and/or rolling.

3. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** it includes one or more deformation steps with, for each step, a deformation car-

ried out with a deformation ratio that lies in the range 1 to 5, the total cumulation of the deformations over all of the steps producing a total deformation ratio that lies in the range 1 to 14.

4. Method according to the preceding claim, **characterised in that** it includes an annealing and cooling step between the deformation steps.

5. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** each annealing and cooling step is a dissolving treatment, with a duration that lies in the range 5 minutes to 2 hours at a temperature that lies in the range 650°C to 1,750°C, in a vacuum, followed by quenching, in a gas or by natural cooling in a vacuum, to obtain a supersaturated solid solution of Hf in Nb.

6. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the final heat treatment step is carried out for a duration that lies in the range 30 minutes to 30 hours at a temperature that lies in the range 500°C to 1,250°C.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 1258786 A1 [0006]
- CH 713924 A2 [0007]