(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 3 845 971 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
17.04.2024 Bulletin 2024/16

(21) Numéro de dépôt: **19220163.0**

(22) Date de dépôt: **31.12.2019**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
G04B 17/06 *(2006.01)* ***G04B 17/22*** *(2006.01)*

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
G04B 17/066; G04B 17/227

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

HERSTELLUNGSVERFAHREN FÜR EINE SPIRALFEDER FÜR EIN UHRWERK

METHOD FOR MANUFACTURING AN 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:
07.07.2021 Bulletin 2021/27

(60) Demande divisionnaire:
21218349.5 / 4 009 114

(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- 1 039 352
EP-A1- 3 502 288
EP-B1- 1 039 352
WO-A1-2018/172164
TW-B- I 615 690

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).

EP 3 845 971 B1

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 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. Le document EP 3 502 288 A1 montre toutes les caractéristiques du préambule de la revendication 1.

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 maitrisées 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 maitrisant 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 laminer 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 μm et de préférence 200 nm et 1.5 μm et plus préférentiellement entre 800nm et 1,2μm, 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 en Nb-Ti présentant des diamètres compris entre 15 et 100 μm.

[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 oeuvre 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 oeuvre du procédé la couche du deuxième matériau, typiquement de cuivre 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.

[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 2ln(d0/d), où d0 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).

Description détaillée de l'invention

[0023] 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.

[0024] Le procédé va être décrit plus précisément ci-après avec le niobium comme un premier matériau et le cuivre comme deuxième matériau.

[0025] 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.

[0026] 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).

Le procédé est maintenant décrit plus en détail.

[0027] 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 minoré pour éviter la formation de phase martensitique entraînant des problèmes de fragilité de l'alliage lors de sa mise en oeuvre.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] Plus particulièrement, la teneur en tantale est inférieure ou égale à 0.10% en poids du total.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 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 en-

core inférieure ou égale à 0.0075% en poids du total.

[0034] 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.

[0035] Plus particulièrement, la teneur en silicium est inférieure ou égale à 0.01% en poids du total.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] Plus particulièrement, la teneur en aluminium est inférieure ou égale à 0.01% en poids du total.

[0039] 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.

[0040] 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'issu de l'étape a).

[0041] 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.

[0042] 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'issu de l'étape b).

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] L'étape d) de déformation est réalisée en plusieurs séquences. On entend par déformation une déformation par tréfilage et/ou laminage.

[0046] 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.

[0047] 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.

[0048] 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).

[0049] 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 2ln(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.

[0050] 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.

[0051] 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).

[0052] 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.

[0053] 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.

[0054] 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.

[0055] 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.

[0056] L'âme du ressort spiral a une microstructure biphasée comportant du niobium en phase bêta et du titane en phase alpha.

[0057] En outre le ressort spiral réalisé selon ce procédé 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.

[0058] 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 ppm 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, ledit procédé étant **caractérisé en ce que** la couche du deuxième matériau a 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 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, où le premier matériau est choisi parmi l'ensemble le niobium, l'or, le tantale, le vanadium, un acier austénitique inoxydable, tel qu'un 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, notamment l'alliage Cu-Zn30.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, où le premier matériau est le niobium et en ce que le deuxième matériau est le cuivre.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où 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, où 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, où 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, où 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, où 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, où 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, comportant 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, où 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 1,2μm 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, où 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, où 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.

14. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, où 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.

15. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, où 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).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Spiralfeder, die dazu bestimmt ist, eine Unruh eines Uhrwerks auszustatten, umfassend:

a) einen Schritt zum Bereitstellen eines Rohwerks mit einem Kern aus Nb-Ti, der aus einer Legierung gefertigt ist, bestehend aus:

- Niob: Balance zu 100 Gew.-%,
- Titan: zwischen 5 Gew.-% und 95 Gew.-%,
- Spuren eines oder mehrerer Elemente, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus

O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu und Al besteht, wobei jedes der Elemente in einer Menge vorhanden ist, die zwischen 0 ppm und 1600 ppm, bezogen auf das Gewicht, liegt, wobei die Gesamtmenge, die aus der Gesamtheit der Elemente besteht, zwischen 0 Gew.-% und 0,3 Gew.-% liegt,

b) einen Schritt zum Bilden einer Schicht aus einem ersten Werkstoff, die eine erste Dicke aufweist, um das Rohwerk mit dem Kern aus Nb-Ti herum,
c) einen Schritt zum Bilden einer Schicht aus einem zweiten Werkstoff, wobei das Verfahren **dadurch gekennzeichnet ist, dass** die Schicht aus dem zweiten Werkstoff eine zweite Dicke aufweist, die größer als die Dicke der Schicht aus dem ersten Werkstoff um das aus Schritt b) erhaltene Rohwerk herum ist, wobei der erste und zweite Werkstoff ausgewählt sind, damit der zweite Werkstoff selektiv physikalisch oder chemisch entfernt werden kann, ohne den ersten Werkstoff wesentlich anzugreifen
d) einen Schritt zum Verformen des Rohwerks in mehreren Abfolgen, umfassend:

d1) eine Abfolge von Verformungsdurchgangsschritten, um das in Schritt c) erhaltene Rohwerk auf einen bestimmten, Kalibrierungsdurchmesser genannten, Durchmesser zu bringen, und
d2) eine Abfolge von Flachwalzschritten des in Schritt d1) erhaltenen runden Rohwerks

e) einen Schritt zum Schneiden des gewalzten Drahts in Klingen mit einer bestimmten Länge
f) einen Schritt zum Aufwinden, um die Spiralfeder zu bilden,
g) einen abschließenden Wärmebehandlungsschritt an der Spiralfeder,

und wobei das Verfahren weiter einen Schritt h) umfasst, der darin besteht, die in Schritt c) gebildete Schicht aus dem zweiten Werkstoff zu entfernen, wenn das Rohwerk einen solchen Durchmesser erreicht hat, dass das Rohwerk vor dem ersten Walzschritt d2) oder spätestens vor dem letzten Durchgang des Schritts d2) noch durch mindestens einen Ziehstein mit einer Dehnungsrate des Rohwerks von etwa 10 % geführt werden kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der erste Werkstoff aus der Einheit von Niob, Gold, Tantal, Vanadium, rostfreiem austenitischem Stahl, wie Stahl der Sorte 316L, ausgewählt ist, und dadurch, dass der zweite Werkstoff aus der Einheit ausgewählt ist, welche Kupfer, Silber, eine Kupfer-Nickel-Legierung, eine einphasige Alpha-Kupfer-Zink-Legierung, insbesondere die Cu-Zn30-Legierung, umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der erste Werkstoff Niob ist und dadurch, dass der zweite Werkstoff Kupfer ist.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Schritt h) durchgeführt wird, wenn das Rohwerk einen solchen Durchmesser erreicht hat, dass das Rohwerk vor dem ersten Walzschritt d2) noch durch zwei Ziehsteine mit einer Dehnungsrate des Rohwerks von jeweils etwa 10 % geführt werden kann.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Schritt d1) darin besteht, das in Schritt c) erhaltene Rohwerk durch Hämmern und/oder Ziehen und/oder Drahtziehen kalt zu verformen.

6. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorstehenden Ansprüche in Verbindung mit den Ansprüchen 2 oder 3, wobei der Schritt des Entfernens der Kupferschicht durch einen chemischen Angriff in einer Lösung auf Basis von Cyanid oder Säuren durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei zumindest vor dem Schritt d1) und/oder d2) ein Beta-Abschreckungsschritt des Rohwerks durchgeführt wird, sodass das Titan der Legierung im Wesentlichen in Form einer festen Lösung mit dem Niob in einer Beta-Phase vorliegt.

8. Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 7, wobei der Abschreckschritt β eine Behandlung durch Lösungsglühen mit einer Dauer, die zwischen 5 Minuten und 2 Stunden liegt, bei einer Temperatur zwischen 700 °C und 1000 °C unter Vakuum, gefolgt von einer Abkühlung unter Gas ist.

9. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die abschließende Wärmebehandlung von Schritt g) eine Ausfällungsbehandlung von Titan in Alpha-Phase mit einer Dauer, die zwischen 1 Stunde und 80 Stunden liegt, bei einer Temperatur zwischen 350 °C und 700 °C, vorzugsweise zwischen 5 Stunden und 30 Stunden zwischen 400 °C und 600 °C, ist.

10. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorstehenden Ansprüche, das weiter zwischen jeder Abfolge oder zwischen bestimmten Abfolgen der Verformungsschritte d1) und/oder d2) eine Zwischenwärmebehandlung zur Ausfällung des Titans in der Alpha-Phase mit einer Dauer, die zwischen 1 Stunde und 80 Stunden liegt, bei einer Temperatur zwischen 350 °C und 700 °C, vorzugsweise zwischen 5 Stun-

den und 30 Stunden zwischen 400 °C und 600 °C, beinhaltet.

11. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Schicht aus dem ersten Werkstoff am Ende von Schritt d2) eine Dicke aufweist, die zwischen 50 nm und 5 μm und vorzugsweise 200 nm und 1,5 μm und bevorzugter zwischen 800 nm und 1,2 μm liegt, und dadurch, dass der Kern aus Nb-Ti einen Durchmesser aufweist, der zwischen 15 und 50 μm liegt.

12. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die in Schritt c) gebildete Schicht aus dem zweiten Werkstoff eine Dicke aufweist, die zwischen 1 μm und 100 μm liegt, wenn der Durchmesser des Kerns des Drahtes aus Nb -Ti 100 μm beträgt.

13. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei jede Abfolge mit einer Verformungsrate durchgeführt wird, die zwischen 1 und 5 liegt, wobei die Gesamtsumme der Verformungen über die Gesamtheit der Abfolgen zu einer Gesamtverformungsrate führt, die zwischen 1 und 14 liegt.

14. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Schritt b) zur Bildung der Schicht aus dem ersten Werkstoff durch Aufwickeln eines Bandes aus dem ersten Werkstoff um den Kern aus Nb-Ti durchgeführt wird.

15. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Schritt c) zur Bildung der Schicht aus dem zweiten Werkstoff durch Einführen des am Ende des Schrittes b) erhaltenen Rohwerks in ein Rohr aus dem zweiten Werkstoff und anschließendes Ziehen und/oder Hämmern und/oder Strecken des gesamten Rohres und des nach Schritt b) erhaltenen Rohwerks durchgeführt wird.

Claims

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

a) a step of making available a blank with a core made of Nb-Ti made from an alloy consisting of:

- niobium: balance to 100% by weight,
- titanium: between 5% and 95% by weight,
- traces of one or more elements chosen from the group consisting of O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu and Al, each of said elements being present in a quantity between 0 ppm and 1600 ppm by weight, the total quantity formed by all of said elements being between 0% and 0.3% by weight,

b) a step of forming a layer of a first material having a first thickness around the blank with the core made of Nb-Ti,
c) a step of forming a layer of a second material, said method being **characterised in that** the layer of the second material has a second thickness greater than the thickness of the layer of the first material around the blank obtained from step b), the first and second materials being chosen so that the second material is able to be selectively eliminated physically or chemically without substantially attacking the first material,
d) a step of forming the blank in several sequences comprising:

d1) a succession of forming-stage steps for bringing the blank obtained in step c) to a determined diameter called calibration diameter and
d2) a succession of steps of flat rolling the round blank obtained in step d1),

e) a step of cutting the rolled wire into blades having a determined length,
f) a step of winding to form the balance-spring,
g) a step of final heat treatment of the balance-spring,

and wherein said method further comprises a step h) of removing said layer of the second material formed in step c), when the blank has reached a diameter such that it is still possible to pass said blank at least through one draw-plate with a degree of elongation of the blank of approximately 10% before the first rolling step d2) or at the latest before the last stage of step d2).

2. Method according to claim 1, wherein the first material is chosen from the set niobium, gold, tantalum, vanadium, an austenitic stainless steels, such as grade steel 316Land in that the second material is chosen from the set comprising copper, silver, an alloy of copper and of nickel, a single-phase alpha alloy of copper and of zinc, in particular alloy CuZn30.

3. Method according to claim 1 or 2, wherein the first material is niobium and in that the second material is copper.

4. Method according to one of the previous claims, wherein step h) is carried out when the blank has reached a diameter such that it is still possible to

pass said blank through two draw-plates with a degree of elongation of the blank of approximately 10% each before the first rolling step d2).

5. Method according to one of the previous claims, wherein step d1) involves cold forming the blank obtained in step c) by hammering and/or drawing.

6. Manufacturing method according to one of the previous claims taken together with claims 2 or 3, wherein the step of removing the layer of copper is carried out by chemical attack in a solution containing cyanides or acids.

7. Method according to one of the previous claims, wherein at least before step d1) and/or d2) a step of hardening of the beta type of said blank is carried out, in such a way that the titanium of said alloy is substantially in the form of a solid solution with the niobium in beta phase.

8. Manufacturing method according to claim 7, wherein step of β hardening is a solution treatment, with a duration between 5 minutes and 2 hours at a temperature between 700°C and 1000°C, under vacuum, followed by cooling under gas.

9. Manufacturing method according to one of the previous claims, wherein the final heat treatment of step g) is a treatment of precipitation of the titanium in alpha phase having a duration between 1 hour and 80 hours at a temperature between 350°C and 700°C, preferably between 5 hours and 30 hours between 400°C and 600°C.

10. Manufacturing method according to one of the previous claims, it further including between each sequence or between certain sequences of the forming steps d1) and/or d2) an intermediate heat treatment of precipitation of the titanium in alpha phase having a duration between 1 hour and 80 hours at a temperature between 350°C and 700°C, preferably between 5 hours and 30 hours between 400°C and 600°C.

11. Manufacturing method according to one of the previous claims, wherein the layer of the first material at the end of step d2) has a thickness between 50 nm and 5 μm and preferably 200 nm and 1.5 μm and more preferably between 800 nm and 1.2 μm and in that the core made of Nb-Ti has a diameter between 15 and 50 μm.

12. Manufacturing method according to one of the previous claims, wherein the layer of the second material formed in step c) has a thickness between 1 μm and 100 μm when the diameter of the core of the wire made of Nb-Ti is equal to 100 μm.

13. Manufacturing method according to one of the previous claims, wherein each sequence is carried out with a degree of deformation between 1 and 5, the overall total of the forming steps over all of the sequences leading to a total degree of deformation between 1 and 14.

14. Manufacturing method according to any one of the previous claims, wherein the step b) of forming the layer of the first material is carried out by winding a strip of the first material around the core made of Nb-Ti.

15. Manufacturing method according to any one of the previous claims, wherein the step c) of forming the layer of the second material is carried out by inserting the blank obtained at the end of step b) into a tube of the second material followed by drawing and/or hammering the assembly of the tube and of the blank obtained at the end of step b).

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 3502288 A1 **[0006]**