



(51) МПК

G04B 17/06 (2006.01)

C22C 27/02 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G04B 17/063 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018145228, 20.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.12.2018Дата регистрации:  
09.08.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
21.12.2017 ЕР 17209690.1

(45) Опубликовано: 09.08.2019 Бюл. № 22

Адрес для переписки:  
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО  
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

ШАРБОН Кристиан (CH)

(73) Патентообладатель(и):

НИВАРОКС-ФАР С.А. (CH)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 5881026 A, 09.03.1999. WO  
2015189278 A2, 17.12.2015. CH 708067 B1,  
28.11.2014.

## (54) ВОЛОСОК ДЛЯ ЧАСОВОГО МЕХАНИЗМА И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к волоску, предназначенному для установки в балансе часовогом механизма, и к способу изготовления такого волоска. Способ изготовления такого волоска включает в себя: этап создания заготовки из ниобиево-титанового сплава, содержащего: - ниобий: остаток до 100 вес.%; - титан: от 40 до 60 вес.%; - следы элементов из группы, включающей в себя O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al, каждый из которых составляет от 0 до 1600 млн<sup>-1</sup> по весу и которые вместе составляют от 0 до 0,3 вес.%; этап  $\beta$ -закаливания указанной заготовки заданного диаметра, так чтобы титан указанного сплава находился в основном в форме твердого раствора с  $\beta$ -фазным ниобием, а содержание  $\alpha$ -фазного титана было меньше или равно 5% по объему; по меньшей мере один этап деформации указанного сплава, чередующийся с по меньшей мере одним этапом термообработки, так чтобы полученный ниобиево-титановый сплав имел предел

упругости, больший или равный 600 МПа, и модуль упругости, меньший или равный 100 ГПа. Этап навивки для формирования волоска выполняют до этапа окончательной термообработки. Перед этапом деформации способ включает в себя этап нанесения на заготовку из сплава поверхностного слоя пластичного материала, выбиаемого из группы, в состав которой входят медь, никель, мельхиор, медно-марганцевый сплав, золото, серебро, никель-фосфор NiP и никель-бор NiB, причем указанный поверхностный слой пластичного материала сохраняют на волоске, а температурный коэффициент упругости ниобиево-титанового сплава соответствующим образом регулируют. Изобретение обеспечивает снижение чувствительности к воздействию магнитного поля, улучшение температурной компенсации и упрощение технологии изготовления. 2 н. и 23 з.п. ф-лы.

2 697 060 С1

RU 2 697 060 С1

R U 2 6 9 7 0 6 0 C 1

RUSSIAN FEDERATION



(19)

RU

(11)

2 697 060<sup>(13)</sup> C1

(51) Int. Cl.  
*G04B 17/06* (2006.01)  
*C22C 27/02* (2006.01)

FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC  
*G04B 17/063 (2019.05)*

(21)(22) Application: 2018145228, 20.12.2018

(24) Effective date for property rights:  
20.12.2018

Registration date:  
09.08.2019

Priority:

(30) Convention priority:  
21.12.2017 EP 17209690.1

(45) Date of publication: 09.08.2019 Bull. № 22

Mail address:  
109012, Moskva, ul. Ilinka, 5/2, OOO "Soyuzpatent"

(72) Inventor(s):  
SHARBON Kristian (CH)

(73) Proprietor(s):  
NIVAROKS-FAR S.A. (CH)

(54) CLOCKWORK HAIR AND METHOD OF ITS MANUFACTURING

(57) Abstract:

FIELD: watches and other time measuring instruments.

SUBSTANCE: invention relates to a hair intended for installation in balance of a clock mechanism, and to a method for making such a hair. Method of making such a hair comprises: a step of making a workpiece from a niobium-titanium alloy containing: niobium: residue up to 100 wt%; titanium: from 40 to 60 wt%; traces of elements from the group, which includes O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al, each of which ranges from 0 to 1,600 mln<sup>-1</sup> by weight and which together form 0 to 0.3 wt%; stage  $\beta$ -punning of said workpiece of specified diameter, so that titanium of said alloy was mainly in form of solid solution with  $\beta$ -phase niobium, and content  $\alpha$ -phase titanium was less than or equal to 5 % by volume; at least one stage of deformation of said alloy alternating with at least one heat treatment

step so that obtained niobium-titanium alloy has elastic limit greater than or equal to 600 MPa, and modulus of elasticity less than or equal to 100 GPa. Stage of winding for hair formation is performed till final thermal treatment stage. Prior to the deformation step, the method includes a step of applying on a workpiece of an alloy of a surface layer of plastic material selected from a group comprising copper, nickel, nickel, copper-manganese alloy, gold, silver, nickel-phosphorus NiP and nickel-boron NiB, note here that said surface layer of plastic material is retained by hair, while temperature coefficient of elasticity of niobium-titanium alloy is adjusted accordingly.

EFFECT: invention provides reduced sensitivity to magnetic field effect, improved temperature compensation and simplified manufacturing process.

25 cl

R U 2 6 9 7 0 6 0 C 1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к волоску, предназначенному для установки в балансе часового механизма, и к способу изготовления такого волоска.

Уровень техники

К извлечению волосков для часового дела предъявляется ряд требований, которые, на первый взгляд, часто кажутся невыполнимыми:

- необходимость получения высокого предела упругости;
- простота изготовления, в частности этапа волочения и прокатки проволоки;
- необходимость получения отличной усталостной прочности;
- стабильность характеристик по времени;
- малые размеры поперечного сечения.

Изготовление волосков сконцентрировано на температурной компенсации с целью обеспечения постоянных хронометрических характеристик. Это требует получения температурного коэффициента упругости, близкого к нулю. При этом стараются получить волоски с ограниченной чувствительностью к воздействию магнитного поля.

Любое улучшение по меньшей мере одного из этих пунктов, в частности снижение чувствительности к воздействию магнитного поля, температурная компенсация и упрощение технологии изготовления, в частности вытяжки, волочения и прокатки проволоки, таким образом, является сложной задачей.

Раскрытие сущности изобретения

Задачей настоящего изобретения является создание часового волоска нового типа, предназначенного для установки в балансе часового механизма, основанное на выборе конкретного материала и разработке соответствующего способа изготовления.

В связи с этим, настоящим изобретением предлагается волосок, предназначенный для установки в балансе часового механизма и выполненный из ниобиево-титанового сплава, содержащего:

- ниобий: остаток до 100 вес.%;
- титан: от 40 до 60 вес.%;
- следы элементов из группы, включающей в себя O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al,

причем каждый из указанных элементов присутствует в количестве от 0 до 1600 млн<sup>-1</sup> по весу, при этом общее количество всех указанных элементов составляет от 0 до 0,3 вес.%;

причем указанный сплав имеет предел упругости, больший или равный 600 МПа, и модуль упругости менее 100 ГПа, при этом указанный сплав покрыт слоем пластичного материала, выбранного из группы, включающей в себя медь, никель, мельхиор, медно-марганцевый сплав, золото, серебро, никель-фосфор Ni-P и никель-бор NiB.

Настоящее изобретение также относится к способу изготовления такого волоска, включающему в себя:

- этап создания заготовки из ниобиево-титанового сплава, содержащего:
- ниобий: остаток до 100 вес.%;
- титан: от 40 до 60 вес.%;
- следы элементов из группы, включающей в себя O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al,

причем каждый из указанных элементов присутствует в количестве от 0 до 1600 млн<sup>-1</sup> по весу, при этом общее количество всех указанных элементов составляет от 0 до 0,3 вес.%;

- этап  $\beta$ -закаливания указанной заготовки заданного диаметра, так чтобы титан указанного сплава находился в основном в форме твердого раствора с  $\beta$ -фазным ниобием (центрированная кубическая структура), а содержание  $\alpha$ -фазного титана

(гексагональная плотноупакованная структура) было меньше или равно 5% по объему;

- по меньшей мере один этап деформации указанного сплава, чередующийся с по меньшей мере одним этапом термообработки, так чтобы полученный ниобиево-титановый сплав имел предел упругости, больший или равный 600 МПа, и модуль упругости, меньший или равный 100 ГПа, причем этап навивки для формирования волоска выполняют до этапа окончательной термообработки.

Согласно настоящему изобретению, перед этапом деформации предлагаемый способ включает в себя этап нанесения на заготовку из сплава поверхностного слоя пластичного материала, выбиравшегося из группы, в состав которой входят медь, никель, мельхиор, медно-марганцевый сплав, золото, серебро, никель-фосфор NiP и никель-бор NiB, причем указанный поверхностный слой пластичного материала сохраняется на окончательно получаемом волоске, при этом температурный коэффициент упругости ниобиево-титанового сплава соответствующим образом регулируется.

Волосок согласно настоящему изобретению выполняется из парамагнитного

ниобиево-титанового сплава, обладающего механическими свойствами и температурным коэффициентом упругости, необходимыми для волоска часового механизма. Это достигается за счет способа изготовления, облегчающего формирование проволоки из заготовки из ниобиево-титанового сплава, в частности облегчающего операции вытяжки, волочения и прокатки проволоки, и позволяющего получать проволоку идеально

20 постоянной формы поперечного сечения.

Осуществление изобретения

Настоящее изобретение относится к волоску, предназначенному для установки в баланс часовного механизма и выполненному из бинарного сплава, содержащего ниобий и титан.

Согласно настоящему изобретению, волосок выполнен из ниобиево-титанового сплава, содержащего:

- ниобий: остаток до 100 вес.%;
- титан: от 40 до 60 вес.%;
- следы элементов из группы, включающей в себя O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al,

30 причем каждый из указанных элементов присутствует в количестве от 0 до 1600 млн<sup>-1</sup> по весу, при этом общее количество всех указанных элементов составляет от 0 до 0,3 вес.%, причем указанный сплав имеет предел упругости, больший или равный 600 МПа, и модуль упругости менее 100 ГПа.

Согласно настоящему изобретению, указанный ниобиево-титановый сплав покрывается поверхностным слоем из пластичного материала, выбиравшегося из группы, включающей в себя медь, никель, мельхиор, медно-марганцевый сплав, золото, серебро, никель-фосфор NiP и никель-бор NiB.

Сохраняющийся поверхностный слой из пластичного материала обеспечивает возможность получения проволоки идеально постоянной формы поперечного сечения.

40 В качестве пластичного материала, предпочтительно, может использоваться медь или золото.

Предпочтительно, волосок может содержать, на поверхностном слое пластичного материала, окончательный слой из материала, выбиравшегося из группы, включающей в себя медь, никель, мельхиор, медно-марганцевый сплав, серебро, никель-фосфор NiP, никель-бор NiB, золото, при условии, что материал окончательного слоя отличается от материала поверхностного слоя, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> и AlO. Толщина этого

окончательного слоя составляет от 0,1 до 1 мкм и дает возможность окрасить волосок или уменьшить влияние атмосферных условий (температуры и влажности).

Предпочтительно, сплав, используемый в настоящем изобретении, содержит от 40 до 49 вес.% титана, предпочтительно от 44 до 49 вес.% титана, более предпочтительно от 46 до 48 вес.% титана, при этом предпочтительно, чтобы указанный сплав содержал более 46,5 вес.% титана и менее 47,5 вес.% титана.

5 Если содержание титана слишком высоко, появляется мартенситная фаза, что приводит к проблемам хрупкости сплава при его использовании. Если содержание ниобия слишком высоко, сплав будет слишком мягким. Разработка настоящего изобретения позволила достичь компромисса между двумя вышеупомянутыми характеристиками при содержании титана, близким к 47 вес.%.

10 Кроме того, в частности, содержание титана в общем составе сплава больше или равно 46,5 вес.%.

В частности, содержание титана в общем составе сплава меньше или равно 47,5 вес.%.

15 Особенno выгoдно то, что ниобиево-титановый сплав согласно настоящему изобретению не содержит каких-либо иных элементов, за исключением некоторых неизбежных следов. Это позволяет избежать образования хрупких фаз.

В частности, содержание кислорода меньше или равно 0,10 вес.% от общего количества или меньше или равно 0,085 вес.% от общего количества.

В частности, содержание тантала меньше или равно 0,10 вес.% от общего количества.

20 В частности, содержание углерода меньше или равно 0,04 вес.% от общего количества, в частности меньше или равно 0,020 вес.% от общего количества, или меньше или равно 0,0175 вес.% от общего количества.

25 В частности, содержание железа меньше или равно 0,03 вес.% от общего количества, в частности меньше или равно 0,025 вес.% от общего количества, или меньше или равно 0,020 вес.% от общего количества.

В частности, содержание азота меньше или равно 0,02 вес.% от общего количества, в частности меньше или равно 0,015 вес.% от общего количества, или меньше или равно 0,0075 вес.% от общего количества.

30 В частности, содержание водорода меньше или равно 0,01 вес.% от общего количества, в частности меньше или равно 0,0035 вес.% от общего количества, или меньше или равно 0,0005 вес.% от общего количества.

В частности, содержание кремния меньше или равно 0,01 вес.% от общего количества.

В частности, содержание никеля меньше или равно 0,01 вес.% от общего количества, в частности меньше или равно 0,16 вес.% от общего количества.

35 В частности, содержание пластичного материала, такого как медь, в сплаве меньше или равно 0,01 вес.% от общего количества, в частности меньше или равно 0,005 вес.% от общего количества.

В частности, содержание алюминия меньше или равно 0,01 вес.% от общего количества.

40 Предел упругости волоска согласно изобретению больше или равен 600 МПа.

Предпочтительно, модуль упругости этого волоска меньше или равен 100 ГПа, предпочтительно составляет от 60 до 80 ГПа.

45 Кроме того, волосок согласно изобретению имеет температурный коэффициент упругости (ТЕС), который обеспечивает сохранение хронометрических характеристик при изменении рабочей температуры часов, содержащих такой волосок.

Для формирования хронометрического осциллятора, отвечающего требованиям, предъявляемым Швейцарским институтом официального тестирования хронометров (COSC), ТЕС сплава должен быть близок к нулю ( $\pm 10 \text{ млн}^{-1}/^\circ\text{C}$ ) для получения

температурного коэффициента осциллятора, равного  $\pm 0,6$  с/сут/ $^{\circ}\text{C}$ .

Формула, связывающая ТЕС сплава с коэффициентами расширения волоска и баланса, выглядит следующим образом:

$$5 \quad \text{TC} = \frac{dM}{dT} = \left( \frac{1}{2E} \cdot \frac{dE}{dT} - \beta + \frac{3}{2} \alpha \right) \times 86400 \frac{s}{^{\circ}\text{C}},$$

где переменные М и Т представляют собой соответственно скорость и температуру;

Е - это модуль Юнга волоска, при этом Е,  $\beta$  и  $\alpha$  в данной формуле выражены в  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ;

ТС - это температурный коэффициент осциллятора;

10 (1/E·dE/dT) - это ТЕС сплава волоска;

$\beta$  - коэффициент расширения баланса;

$\alpha$  - коэффициент расширения волоска.

Как будет показано ниже, можно легко получить подходящий ТЕС и, следовательно, ТС путем нанесения поверхностного слоя и любого окончательного слоя в ходе выполнения различных этапов способа согласно настоящему изобретению.

Согласно первому варианту, указанный ниобиево-титановый сплав волоска имеет однофазную структуру, при этом титан находится практически в форме твердого раствора с  $\beta$ -фазным ниобием, а содержание  $\alpha$ -фазного титана меньше или равно 10% по объему, предпочтительно меньше или равно 5% по объему, и более предпочтительно 20 меньше или равно 2,5% по объему.

Согласно второму варианту, указанный волосок имеет двухфазную структуру, включающую в себя твердый раствор ниобия с  $\beta$ -фазным титаном и твердый раствор ниобия с  $\alpha$ -фазным титаном, содержание  $\alpha$ -фазного титана в котором больше 10% по объему.

25 Настоящее изобретение также относится к способу изготовления волоска, выполненного из вышеописанного бинарного ниобиево-титанового сплава, включающему в себя:

- этап создания заготовки из ниобиево-титанового сплава, содержащего:

- ниобий: остаток до 100 вес.%;

30 - титан: от 40 до 60 вес.%;

- следы элементов из группы, включающей в себя О, Н, С, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al,

причем каждый из указанных элементов присутствует в количестве от 0 до 1600 млн<sup>-1</sup> по весу, при этом общее количество всех указанных элементов составляет от 0 до 0,3 вес.%;

35 - этап  $\beta$ -закаливания указанной заготовки заданного диаметра, так чтобы титан указанного сплава находился в основном в форме твердого раствора с  $\beta$ -фазным ниобием, а содержание  $\alpha$ -фазного титана было меньше или равно 5% по объему, более предпочтительно меньше или равно 2,5% по объему;

40 - по меньшей мере один этап деформации указанного сплава, чередуемый с по меньшей мере одним этапом термообработки, так чтобы полученный ниобиево-титановый сплав имел предел упругости, больший или равный 600 МПа, и модуль упругости, меньший или равный 100 ГПа, причем этап навивки для формирования волоска выполняют до этапа окончательной термообработки; указанный этап окончательной термообработки дает возможность зафиксировать форму волоска и отрегулировать температурный коэффициент упругости;

45 - перед этапом деформации, этап нанесения на заготовку из сплава поверхностного слоя пластиичного материала, выбиравшегося из группы, в состав которой входят медь, никель, мельхиор, медно-марганцевый сплав, золото, серебро, никель-фосфор NiP и

никель-бор NiB, причем указанный поверхностный слой пластичного материала сохраняют на получаемом волоске, а температурный коэффициент упругости ниобиево-титанового сплава соответствующим образом регулируют.

Как будет показано ниже, температурный коэффициент упругости ниобиево-

5 титанового сплава легко можно отрегулировать путем выбора соответствующей скорости деформации и соответствующей термообработки.

Предпочтительно, толщину наносимого слоя пластичного материала выбирают такой, чтобы отношение площади пластичного материала к площади ниобиево-титанового сплава для данного поперечного сечения проволоки составляло меньше 1, 10 предпочтительно меньше 0,5, и более предпочтительно от 0,01 до 0,4.

Такая толщина пластичного материала, в частности меди, дает возможность легко осуществлять этапы вытяжки, волочения и прокатки композитного Cu/NbTi материала.

Таким образом, пластичный материал, предпочтительно медь, наносится в заданное время для облегчения процесса формования проволоки путем вытяжки и волочения, 15 так что остаточная толщина пластичного материала на проволоке с окончательным диаметром от 0,2 мм до 1 мм, предпочтительно, составляет от 1 до 500 мкм.

Кроме того, оставшийся поверхностный слой пластичного материала обеспечивает возможность получения проволоки идеально постоянной формы поперечного сечения.

Нанесение слоя пластичного материала, особенно меди, может производиться

20 гальваническим методом, путем осаждения из паровой фазы или химического осаждения из паровой фазы, или с помощью механического метода; в последнем случае слой пластичного материала наносится на пруток из ниобиево-титанового сплава в виде рукава или трубы приблизительно соответствующего диаметра, который затем уменьшается в ходе этапа деформации этого композитного прутка.

25 В качестве пластичного материала, предпочтительно, используется медь или золото, наносимые гальваническим методом, посредством осаждения из паровой фазы или химического осаждения из паровой фазы.

Способ согласно настоящему изобретению может также включать в себя этап 30 нанесения на оставшийся поверхностный слой пластичного материала окончательного слоя, выбираемого из группы, включающей в себя  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  и  $AlO$ , причем нанесение осуществляется путем осаждения из паровой фазы или химического осаждения из паровой фазы. Кроме того, способ может также включать в себя нанесение окончательного слоя золота путем металлизации оплавлением, при условии, что золото не использовалось ранее в качестве пластичного материала поверхностного слоя. В 35 качестве материала для окончательного слоя могут быть использованы также медь, никель, мельхиор, медно-марганцевый сплав, серебро, никель-фосфор NiP и никель-бор NiB, при условии, что материал окончательного слоя отличается от пластичного материала поверхностного слоя.

40 Толщина этого окончательного слоя составляет от 0,1 мкм до 1 мкм и дает возможность окрасить волосок или уменьшить влияние атмосферных условий (температуры и влажности).

Предпочтительно,  $\beta$ -закаливание представляет собой обработку на твердый раствор, выполняемую в течение от 5 минут до 2 часов при температуре от 700°C до 1000°C в вакууме, с последующим охлаждением в газовой среде.

45 Более конкретно,  $\beta$ -закаливание представляет собой обработку на твердый раствор продолжительностью от 5 минут до 1 часа, выполняемую при температуре 800°C в вакууме, с последующим охлаждением в газовой среде.

Предпочтительно, термообработка выполняется в течение от 1 часа до 80 часов, и

более предпочтительно от 1 часа до 15 часов, при температуре от 350°C до 700°C. Более предпочтительно, термообработка производится в течение от 5 часов до 10 часов при температуре от 350°C до 600°C. Еще более предпочтительно, термообработка производится в течение от 3 часов до 6 часов при температуре от 400°C до 500°C.

5 Этап деформации, в целом, служит для обозначения одной или нескольких деформационных обработок, которые могут включать в себя волочение и/или прокатку проволоки. Волочение проволоки может требовать применения одной или нескольких фильтров во время одного и того же этапа деформации или, при необходимости, в ходе нескольких различных этапов деформации. Волочение проволоки производится до тех 10 пор, пока не будет получено круглое поперечное сечение проволоки. Прокатка может выполняться в процессе как того же самого этапа деформации, что и волочение проволоки, так и в ходе другого, последующего этапа деформации. Предпочтительно, в качестве последнего этапа деформационной обработки сплава выполняется прокатка с целью получения прямоугольного профиля, соответствующего поперечному сечению 15 подающего намоточного шпинделя.

Особенно предпочтительно, чтобы общая скорость деформации, количество операций термообработки и параметры термообработки были выбраны таким образом, чтобы температурный коэффициент упругости получаемого волоска был как можно более близок к нулю. Кроме того, в зависимости от общей скорости деформации, количества 20 операций термообработки и параметров термообработки, получают однофазный или двухфазный ниобиево-титановый сплав.

В частности, согласно первому варианту осуществления изобретения, количество этапов термообработки и деформации ограничено, так что ниобиево-титановый сплав получаемого волоска сохраняет структуру, в которой титан находится в основном в 25 форме твердого раствора с  $\beta$ -фазным ниобием (центрированная кубическая структура), а содержание  $\alpha$ -фазного титана меньше или равно 10% по объему, предпочтительно меньше или равно 5% по объему, и более предпочтительно меньше или равно 2,5% по объему.

Предпочтительно, общая скорость деформации составляет от 1 до 5, предпочтительно 30 от 2 до 5.

Особенно предпочтительно, чтобы использовалась заготовка, размеры которой были бы как можно ближе к размерам окончательной детали, с целью ограничения количества этапов термообработки и деформации и сохранения в основном единой  $\beta$ -фазной структуры ниобиево-титанового сплава. Окончательная структура ниобиево-35 титанового сплава волоска может отличаться от исходной структуры заготовки, например содержание  $\alpha$ -фазного титана может измениться; важным является то, что окончательная структура ниобиево-титанового сплава волоска в основном однофазная, и титан в указанном сплаве содержится в основном в форме твердого раствора с  $\beta$ -фазным ниобием, причем содержание  $\alpha$ -фазного титана меньше или равно 10% по 40 объему, предпочтительно меньше или равно 5% по объему, более предпочтительно меньше или равно 2,5% по объему. Предпочтительно, в сплаве заготовки после  $\beta$ -закалывания содержание  $\alpha$ -фазного титана меньше или равно 5% по объему, более предпочтительно меньше или равно 2,5% по объему, или даже близко к или равно 0.

Таким образом, согласно данному варианту, получают волосок из ниобиево-45 титанового сплава с практически однофазной структурой в форме твердого раствора  $\beta$ -Nb-Ti, содержание  $\alpha$ -фазного титана в котором меньше или равно 10% по объему, предпочтительно меньше или равно 5% по объему, более предпочтительно меньше или равно 2,5% по объему.

Предпочтительно, предлагаемый способ включает в себя единственный этап деформации со скоростью деформации от 1 до 5, предпочтительно от 2 до 5.

Таким образом, особо предпочтительный способ согласно настоящему изобретению, после этапа  $\beta$ -закаливания, включает в себя этап нанесения на заготовку сплава 5 поверхностного слоя пластичного материала, этап деформации, включающий волочение проволоки через несколько фильтров, затем процесс прокатки, этап навивки, и, наконец, последний этап термообработки (так называемый этап фиксирующей термообработки).

Способ изготовления согласно настоящему изобретению может также включать в себя по меньшей мере один этап промежуточной термообработки, так что предлагаемый 10 способ, после этапа  $\beta$ -закаливания, включает в себя, например, этап нанесения на заготовку сплава поверхностного слоя пластичного материала, первый этап деформации, этап промежуточной термообработки, второй этап деформации, этап навивки, а затем этап окончательной термообработки.

Чем выше скорость деформации после этапа  $\beta$ -закаливания, тем более положительным 15 будет температурный коэффициент ТС. Чем больший отжиг материала в подходящем температурном интервале будет произведен после  $\beta$ -закаливания, с помощью различных термообработок, тем более отрицательным будет температурный коэффициент ТС. Правильный выбор скорости деформации и параметров термообработки дает 20 возможность получить ТЕС однофазного ниобиево-титанового сплава, близкий к нулю, что является особенно выгодным.

Согласно второму варианту, ряд последовательностей из этапа деформации, чередуемого с этапом термообработки, производится до тех пор, пока не будет получен ниобиево-титановый сплав с двухфазной структурой, включающей в себя твердый раствор ниобия с  $\beta$ -фазным титаном (объемно-центрированная кубическая структура) 25 и твердый раствор ниобия с  $\alpha$ -фазным титаном (гексагональная плотноупакованная структура), содержание  $\alpha$ -фазного титана в котором больше 10% по объему.

Для получения такой двухфазной структуры необходимо осадить часть  $\alpha$ -фазы посредством операций термообработки с вышеуказанными параметрами, с высокой степенью деформации между операциями термообработки. Однако предпочтительна 30 более длительная термообработка, чем используемая для получения однофазного пружинного сплава, например термообработка в течение от 15 часов до 75 часов при температуре от 350°C до 500°C. Например, можно использовать термообработку от 75 часов до 400 часов при температуре 350°C, термообработку в течение 25 часов при температуре 400°C или в течение 18 часов при температуре 480°C.

Во втором, "двуфазном" варианте используется заготовка, которая после  $\beta$ -закаливания имеет намного больший диаметр, чем диаметр заготовки, приготовленной для первого, "однофазного" варианта. Таким образом, во втором варианте используется, например, заготовка, имеющая диаметр 30 мм после  $\beta$ -закаливания, в то время как во 40 втором варианте диаметр заготовки после  $\beta$ -закаливания составляет от 0,2 мм до 2,0 мм.

Предпочтительно, в этих парах последовательностей деформация/термообработка каждая деформация выполняется со скоростью от 1 до 5, а суммарная общая скорость деформации для всех из указанного ряда последовательностей обеспечивает общую скорость деформации, составляющую от 1 до 14.

Скорость деформации определяется по повсеместно принятой формуле  $2\ln(d_0/d)$ , где 45  $d_0$  - диаметр заготовки после последнего  $\beta$ -закаливания или во время этапа деформации, а  $d$  - диаметр закаленной проволоки, полученной в ходе последующего этапа деформации.

Предпочтительно, способ согласно настоящему изобретению во втором варианте включает в себя от трех до пяти пар последовательностей деформация/термообработка.

В частности, первая пара последовательностей деформация/термообработка включает в себя первую деформацию с уменьшением площади поперечного сечения заготовки по меньшей мере на 30%.

Более конкретно, каждая пара последовательностей деформация/термообработка, кроме первой, включает в себя одну деформацию между двумя термообработками с уменьшением площади поперечного сечения заготовки по меньшей мере на 25%.

В указанном втором варианте холоднодеформированный  $\beta$ -фазный сплав имеет

10 чисто положительный температурный коэффициент ТС, и осаждение  $\alpha$ -фазы, которое способствует образованию сильно отрицательного ТС, позволяет получить двухфазный сплав с ТЕС, близким к нулю, что является особенно выгодным.

15 Таким образом, способ согласно настоящему изобретению дает возможность производить, а точнее формировать, волосок для баланса, выполненный из ниобиево-титанового сплава, содержащего обычно 47 вес.% титана (40-60%), имеющего в основном однофазную  $\beta$ -Nb-Ti микроструктуру, титан в котором находится в форме твердого раствора с  $\beta$ -фазным ниобием, или очень тонкую слоистую двухфазную микроструктуру, включающую в себя твердый раствор ниобия с  $\beta$ -фазным титаном и твердый раствор ниобия с  $\alpha$ -фазным титаном. Кроме того, получаемая волосок имеет

20 идеально правильную форму поперечного сечения и не содержит каких-либо неровностей или неравномерностей на поверхности проволоки. Вышеописанный ниобиево-титановый сплав обладает высокими механическими свойствами в сочетании с очень высоким пределом упругости (выше 600 МПа) и очень низким модулем упругости (приблизительно от 60 до 80 ГПа). Такое сочетание свойств идеально

25 подходит для волоска.

Такой сплав известен и используется для изготовления сверхпроводников, таких как магнитно-резонансные устройства формирования изображений или ускорители элементарных частиц, но до сих пор не использовался в часовом деле.

Содержащий ниобий и титан бинарный сплав вышеописанного типа согласно 30 настоящему изобретению оказывает также аналогичное влияние на сплав "Элинвар", с практически нулевым температурным коэффициентом упругости в нормальном температурном рабочем диапазоне наручных или карманных часов, и пригоден для изготовления волосков с самокомпенсацией.

Кроме того, предлагаемый сплав является парамагнитным.

35

### (57) Формула изобретения

1. Волосок, предназначенный для установки в балансе часового механизма и выполненный из ниобиево-титанового сплава, содержащего:

- ниобий: остаток до 100 вес.%;

40 - титан: от 40 до 60 вес.%;

- следы элементов из группы, включающей в себя O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al,

причем каждый из указанных элементов присутствует в количестве от 0 до 1600 млн<sup>-1</sup> по весу, при этом общее количество всех указанных элементов составляет от 0 до 0,3 вес.%;

45 причем указанный сплав имеет предел упругости, больший или равный 600 МПа, и модуль упругости менее 100 ГПа;

отличающийся тем, что указанный сплав покрыт поверхностным слоем из пластиичного материала, выбранного из группы, включающей в себя медь, никель,

мельхиор, медно-марганцевый сплав, золото, серебро, никель-фосфор NiP и никель-бор NiB.

2. Волосок по п. 1, отличающийся тем, что на поверхностном слое пластичного материала он содержит окончательный слой из материала, выбранного из группы, включающей в себя медь, никель, мельхиор, медно-марганцевый сплав, серебро, никель-фосфор NiP, никель-бор NiB, золото, и отличного от пластичного материала поверхностного слоя,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{AlO}$ .

3. Волосок по п. 1 или 2, отличающийся тем, что указанный сплав содержит от 40 до 49 вес.% титана, предпочтительно от 44 до 49 вес.% титана, более предпочтительно от 46 до 48 вес.% титана.

4. Волосок по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что указанный сплав содержит более 46,5 вес.% титана.

5. Волосок по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что указанный сплав содержит менее 47,5 вес.% титана.

6. Волосок по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что указанный ниобиево-титановый сплав имеет однофазную структуру, при этом титан находится в основном в форме твердого раствора с  $\beta$ -фазным ниобием, а содержание  $\alpha$ -фазного титана меньше или равно 10% по объему.

7. Волосок по п. 6, отличающийся тем, что содержание  $\alpha$ -фазного титана меньше или равно 5% по объему.

8. Волосок по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что указанный ниобиево-титановый сплав имеет двухфазную микроструктуру, содержащую твердый раствор ниobia с  $\beta$ -фазным титаном и твердый раствор ниobia с  $\alpha$ -фазным титаном, причем содержание  $\alpha$ -фазного титана больше 10% по объему.

9. Способ изготовления волоска, предназначенного для установки в балансе часового механизма, включающий в себя:

- этап создания заготовки из ниобиево-титанового сплава, содержащего:

- ниобий: остаток до 100 вес.%;

- титан: от 40 до 60 вес.%;

- следы элементов из группы, включающей в себя O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al,

причем каждый из указанных элементов присутствует в количестве от 0 до 1600  $\text{млн}^{-1}$  по весу, при этом общее количество всех указанных элементов составляет от 0 до 0,3 вес.%;

- этап  $\beta$ -закаливания указанной заготовки заданного диаметра, так чтобы титан указанного сплава находился в основном в форме твердого раствора с  $\beta$ -фазным ниобием, а содержание  $\alpha$ -фазного титана было меньше или равно 5% по объему;

- по меньшей мере один этап деформации указанного сплава, чередующийся с по меньшей мере одним этапом термообработки, так чтобы полученный ниобиево-титановый сплав имел предел упругости, больший или равный 600 МПа, и модуль упругости, меньший или равный 100 ГПа, причем этап навивки для формирования волоска выполняют до этапа окончательной термообработки;

отличающийся тем, что, перед этапом деформации, он включает в себя этап нанесения на заготовку из сплава поверхностного слоя пластичного материала, выбранного из группы, в состав которой входят медь, никель, мельхиор, медно-марганцевый сплав, золото, серебро, никель-фосфор NiP и никель-бор NiB, причем указанный поверхностный слой пластичного материала сохраняют на волоске, при этом температурный коэффициент упругости ниобиево-титанового сплава соответствующим образом регулируют.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что толщину наносимого слоя пластичного материала выбирают такой, чтобы отношение площади пластичного материала к площади сплава NbTi для данного поперечного сечения проволоки составляло меньше 1, предпочтительно меньше 0,5, более предпочтительно от 0,01 до 0,4.

5 11. Способ по п. 9 или 10, отличающийся тем, что он включает в себя этап нанесения на поверхностный слой из пластичного материала, сохраненного на волоске, окончательного слоя из материала, выбираемого из группы, включающей в себя медь, никель, мельхиор, медно-марганцевый сплав, серебро, никель-фосфор NiP, никель-бор NiB, золото, и отличного от пластичного материала поверхностного слоя,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,

10  $\text{SiO}_2$  и  $\text{AlO}$ .

12. Способ по любому из пп. 9-11, отличающийся тем, что этап деформации включает в себя процесс волочения и/или прокатки проволоки.

13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что последней деформационной обработкой сплава является процесс прокатки.

15 14. Способ по любому из пп. 9-13, отличающийся тем, что общая скорость деформации, количество этапов термообработки и параметры термообработки выбирают так, чтобы получить волосок с температурным коэффициентом упругости как можно более близким к нулю.

20 15. Способ по любому из пп. 9-14, отличающийся тем, что указанный этап  $\beta$ -закаливания представляет собой обработку на твердый раствор, продолжительность которой составляет от 5 минут до 2 часов при температуре от 700°C до 1000°C, в вакууме, с последующим охлаждением в газовой среде.

25 16. Способ по любому из пп. 9-15, отличающийся тем, что термообработку выполняют в течение от 1 часа до 80 часов при температуре от 350°C до 700°C.

25 17. Способ по любому из пп. 9-16, отличающийся тем, что количество этапов термообработки и деформации ограничено, так чтобы ниобиево-титановый сплав получаемого волоска сохранял структуру, в которой титан указанного сплава находится в основном в форме твердого раствора с  $\beta$ -фазным ниобием, а содержание  $\alpha$ -фазного титана было меньше или равно 10% по объему.

30 18. Способ по п. 17 отличающийся тем, что он включает в себя единственный этап деформации со скоростью деформации от 1 до 5, предпочтительно от 2 до 5.

19. Способ по п. 17 или 18, отличающийся тем, что после этапа  $\beta$ -закаливания он включает в себя этап деформации, этап навивки и этап термообработки.

35 20. Способ по п. 19, отличающийся тем, что он включает в себя этап промежуточной термообработки.

21. Способ по любому из пп. 17-20, отличающийся тем, что термообработку выполняют в течение от 5 часов до 10 часов при температуре от 350°C до 600°C.

40 22. Способ по п. 21, отличающийся тем, что термообработку осуществляют в течение от 3 часов до 6 часов при температуре от 400°C до 500°C.

40 23. Способ по любому из пп. 9-16, отличающийся тем, что осуществляют ряд последовательностей из этапа деформации, чередуемого с этапом термообработки, до тех пор, пока не будет получен ниобиево-титановый сплав с двухфазной микроструктурой, включающей в себя твердый раствор ниобия с  $\beta$ -фазным титаном и твердый раствор ниобия с  $\alpha$ -фазным титаном, содержание  $\alpha$ -фазного титана в котором больше 10% по объему.

45 24. Способ по п. 23, отличающийся тем, что каждую деформацию выполняют со скоростью деформации от 1 до 5, при этом суммарная общая скорость деформации для всех из указанного ряда последовательностей стремится к общей скорости деформации,

составляющей от 1 до 14.

25. Способ по п. 23 или 24, отличающийся тем, что термообработку выполняют в течение от 15 часов до 75 часов при температуре от 350°C до 500°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45