

(19)



(11)

EP 3 502 785 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
12.08.2020 Bulletin 2020/33

(51) Int Cl.:
G04B 17/06 (2006.01) **C22C 14/00** (2006.01)
C22C 27/02 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **17209682.8**

(22) Date de dépôt: **21.12.2017**

(54) **RESSORT SPIRAL POUR MOUVEMENT D'HORLOGERIE ET SON PROCÉDÉ DE FABRICATION**
SPIRALFEDER FÜR UHRWERK, UND IHR HERSTELLUNGSVERFAHREN
HAIRSPRING FOR CLOCK MOVEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(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:
26.06.2019 Bulletin 2019/26

(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- 1 114 876 EP-A1- 1 258 786
EP-A1- 2 696 381 EP-A1- 2 993 531
EP-A2- 1 083 243 WO-A1-2018/172164
WO-A2-2005/045532 WO-A2-2015/189278
GB-A- 1 166 701

EP 3 502 785 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).

DescriptionDomaine de l'invention

5 **[0001]** L'invention concerne un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie, ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel ressort spiral.

Arrière-plan de l'invention

10 **[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,
- 15 - excellente tenue en fatigue,
- stabilité des performances dans le temps,
- faibles sections.

20 **[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] Toute amélioration sur au moins l'un de ces points, et en particulier sur la sensibilité aux champs magnétiques limitée et sur la compensation thermique, représente donc une avancée significative.

25 **[0005]** Le document WO 2005/045532 au nom de Seiko décrit un ressort d'horlogerie permettant d'assurer une précision élevée et un fonctionnement stable de mécanismes de précision tels que des horloges, qui peut être un ressort d'horlogerie, un ressort moteur, ou un spiral. Ce ressort est formé d'un alliage spécial de titane et a une forme en S lorsqu'il est librement déployé, dans lequel le point d'inflexion auquel la direction de courbure de la forme librement déployée change est formé plus à l'intérieur que le milieu d'une extrémité intérieure à l'extrémité du côté d'enroulement et d'une extrémité extérieure à l'extrémité opposée à l'extrémité intérieure. L'alliage de titane présente une contrainte de traction élevée et un module d'Young moyen faible, permettant d'augmenter l'énergie mécanique accumulée dans le ressort moteur. Cet alliage peut être un alliage de titane avec un élément du groupe vanadium, avec notamment une proportion massique d'élément du groupe vanadium de 20 à 80%, et plus particulièrement de 30 à 60%. La proportion massique des constituants autres que le titane peut dépasser 50%. Aucune composition plus précise de l'alliage n'est pour autant divulguée pour le ressort décrit.

35 **[0006]** Le document WO2015/189278 au nom de Cartier décrit un ressort-spiral en alliage de titane contenant: une base en titane, de 10 à 40 % atomiques d'au moins un élément parmi Nb, Ta ou V, de 0 à 3% atomiques d'oxygène, de 0 à 6% atomiques de zirconium; et de 0 à 5 % atomiques de hafnium. Ce spiral est moins sensible à la température, et a une densité plus faible qu'un spiral classique.

40 **[0007]** Le document WO2018/172164 au nom de Université de Lorraine décrit un alliage de titane β métastable comprenant, en pourcentage massique, entre 24 et 45% de niobium, entre 0 et 20% de zirconium, entre 0 et 10% de tantale et/ou entre 0 et 1.5% de silicium et/ou moins de 2% d'oxygène. Cet alliage présente une structure cristallographique qui comprend un mélange de phase austénitique et de phase alpha, et une présence de précipités de phase oméga dont la fraction volumique est inférieure à 10%. Ce document décrit encore un ressort d'horlogerie réalisé à base d'un tel alliage, et un procédé de fabrication d'un tel ressort.

45 **[0008]** Le document EP2993531 au nom de Précision Engineering AG décrit un procédé de mise en forme d'un ressort mécanique, en particulier un ressort-spiral, comprenant les étapes consistant à préparer un ressort, en particulier un ressort-spiral, comprenant au moins une section courbe prévue pour une remise en forme avec au moins une section déformable, puis à effectuer une étape de chauffe locale d'au moins la section déformable à une première température, qui se situe dans une plage de températures de formation semi-chaude du matériau de la section déformable, puis à imprimer un mouvement de la section déformable pour obtenir une forme de courbe prédéterminée dans la section déformable, ce mouvement étant effectué, ou bien après ou pendant l'étape de chauffe et dans un état semi-chaud, ou bien avant l'étape de chauffe.

50 **[0009]** Un bulletin de presse H. Moser & Cie et Précision Engineering du 22.11.2016 décrit un ressort-spiral pour organe réglant horloger en alliage niobium-titane, dont la composition n'est pas divulguée.

Résumé de l'invention

[0010] L'invention se propose de définir un nouveau type de ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie, basé sur la sélection d'un matériau particulier, et de mettre au point le procédé de fabrication adéquat.

[0011] A cet effet, l'invention concerne un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie, le ressort spiral étant réalisé dans un alliage à base de niobium constitué de :

- niobium : balance à 100% en poids,
- titane : entre 40 et 49% en poids,
- traces d'éléments sélectionnés parmi le groupe constitué de O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al, chacun desdits éléments étant présent dans une quantité comprise entre 0 et 1600 ppm en poids, la quantité totale constituée par l'ensemble desdits éléments étant comprise entre 0% et 0.3% en poids,

et dans lequel le titane est essentiellement sous forme de solution solide avec le niobium en phase β (structure cubique centrée), la teneur en titane en phase α (structure hexagonale compacte) étant inférieure ou égale à 10% en volume, ledit alliage présentant une limite élastique supérieure ou égale à 600 MPa et un module d'élasticité inférieur à 100 GPa.

[0012] La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel ressort spiral qui comprend :

- une étape d'élaboration d'une ébauche dans un alliage à base de niobium constitué de :
 - niobium : balance à 100% en poids,
 - titane: entre 40 et 49% en poids,
 - traces d'éléments sélectionnés parmi le groupe constitué de O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al, chacun desdits éléments étant présent dans une quantité comprise entre 0 et 1600 ppm en poids, la quantité totale constituée par l'ensemble desdits éléments étant comprise entre 0% et 0.3% en poids,
- une étape de trempe de type β de ladite ébauche à un diamètre donné, de façon à ce que le titane de l'alliage à base de niobium soit essentiellement sous forme de solution solide avec le niobium en phase β , la teneur en titane en phase α étant inférieure ou égale à 5% en volume,
- au moins une étape de déformation dudit alliage alternée avec au moins une étape de traitement thermique, le nombre d'étapes de traitement thermique et de déformation étant limité de sorte que l'alliage à base de niobium obtenu conserve une structure dans laquelle le titane de l'alliage à base de niobium est essentiellement sous forme de solution solide avec le niobium en phase β , la teneur en titane en phase α étant inférieure ou égale à 10% en volume et présente une limite élastique supérieure ou égale à 600 MPa et un module d'élasticité inférieur ou égal à 100 GPa, une étape d'estrapadage pour former le ressort-spiral étant effectuée avant la dernière étape de traitement thermique.

[0013] Le ressort spiral selon l'invention est réalisé dans un alliage à base de niobium présentant une structure essentiellement monophasée, est paramagnétique et présente les propriétés mécaniques et le coefficient thermoélastique requis pour son utilisation en tant que ressort spiral pour balancier. Il est obtenu selon un procédé de fabrication simple à mettre en œuvre, permettant une mise en forme et un ajustement de la compensation thermique faciles, en peu d'étapes.

Description détaillée des modes de réalisation préférés

[0014] L'invention concerne un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie et réalisé dans un alliage de type binaire comportant du niobium et du titane.

[0015] Conformément à l'invention, le ressort spiral est réalisé dans un alliage à base de niobium constitué de :

- niobium : balance à 100% en poids,
- titane : entre 40 et 49% en poids,
- traces d'éléments sélectionnés parmi le groupe constitué de O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al, chacun desdits éléments étant présent dans une quantité comprise entre 0 et 1600 ppm en poids, la quantité totale constituée par l'ensemble desdits éléments étant comprise entre 0% et 0.3% en poids,

et dans lequel le titane est essentiellement sous forme de solution solide avec le niobium en phase β , la teneur en titane en phase α étant inférieure ou égale à 10% en volume.

[0016] Ainsi, le ressort spiral selon l'invention est réalisé dans un alliage NbTi présentant une structure essentiellement

monophasée sous forme de solution solide β -Nb-Ti, la teneur en titane sous forme α étant inférieure ou égale à 10% en volume.

[0017] La teneur en titane sous forme α est de préférence inférieure ou égale à 5% en volume, et plus préférentiellement inférieure ou égale à 2.5% en volume.

[0018] D'une manière avantageuse, l'alliage utilisé dans la présente invention comprend entre 44% et 49% en poids de titane, de préférence entre 46% et 48% en poids de titane, et de préférence ledit alliage comprend plus de 46.5% en poids de titane et ledit alliage comprend moins de 47.5% en poids de titane.

[0019] Si le taux de titane est trop élevé, il apparait une phase martensitique entraînant des problèmes de fragilité de l'alliage lors de sa mise en œuvre. Si le taux de niobium est trop élevé, l'alliage sera trop mou. La mise au point de l'invention a permis de déterminer un compromis, avec un optimum entre ces deux caractéristiques voisin de 47 % en poids de titane.

[0020] Aussi, plus particulièrement, la teneur en titane est supérieure ou égale à 46.5% en poids par rapport au total de la composition.

[0021] Plus particulièrement, la teneur en titane est inférieure ou égale à 47.5% en poids par rapport au total de la composition.

[0022] D'une manière particulièrement avantageuse, l'alliage NbTi 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.

[0023] 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.

[0024] Plus particulièrement, la teneur en tantale est inférieure ou égale à 0.10% en poids du total.

[0025] 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.

[0026] 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.

[0027] Plus particulièrement, la teneur en azote est inférieure ou égale à 0.02% en poids du total, notamment inférieure ou égale à 0.015% en poids du total, voire encore inférieure ou égale à 0.0075% en poids du total.

[0028] 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.

[0029] Plus particulièrement, la teneur en silicium est inférieure ou égale à 0.01% en poids du total.

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] Plus particulièrement, la teneur en aluminium est inférieure ou égale à 0.01% en poids du total.

[0033] Le ressort spiral de l'invention a une limite élastique supérieure ou égale à 600 MPa.

[0034] De manière avantageuse, ce ressort spiral a un module d'élasticité inférieur ou égal à 100 GPa, et de préférence compris entre 60 GPa et 80 GPa.

[0035] En outre le ressort spiral selon l'invention présente un coefficient thermoélastique, dit aussi CTE, lui permettant de garantir le maintien des performances chronométriques malgré la variation des températures d'utilisation d'une montre incorporant un tel ressort spiral.

[0036] Pour former un oscillateur chronométrique répondant aux conditions COSC, le CTE de l'alliage doit être proche de zéro (± 10 ppm/°C) pour obtenir un coefficient thermique de l'oscillateur égal à ± 0.6 s/j/°C.

[0037] La formule qui lie le CTE de l'alliage et les coefficients de dilatation du spiral et du balancier est la suivante :

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

[0038] Les variables M et T sont respectivement la marche et la température. E est le module de Young du ressort-spiral, et, dans cette formule, E, β et α s'expriment en °C⁻¹.

[0039] CT est le coefficient thermique de l'oscillateur, $(1/E \cdot dE/dT)$ est le CTE de l'alliage spiral, β est le coefficient de dilatation du balancier et α celui du spiral.

[0040] Un CTE et donc un CT adéquats sont facilement obtenus lors de la mise en œuvre des différentes étapes du procédé de l'invention comme on le verra ci-dessous.

[0041] La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un ressort spiral en alliage de type binaire NbTi tel que défini ci-dessus, ledit procédé comprenant:

- une étape d'élaboration d'une ébauche dans un alliage à base de niobium constitué de :

- niobium : balance à 100% en poids,
- titane: entre 40 et 49% en poids,
- traces d'éléments sélectionnés parmi le groupe constitué de O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al, chacun desdits éléments étant présent dans une quantité comprise entre 0 et 1600 ppm en poids, la quantité totale constituée par l'ensemble desdits éléments étant comprise entre 0% et 0.3% en poids,

- une étape de trempe de type β de ladite ébauche à un diamètre donné, de façon à ce que le titane de l'alliage à base de niobium soit essentiellement sous forme de solution solide avec le niobium en phase β , la teneur en titane en phase α étant inférieure ou égale à 5% en volume,
- au moins une étape de déformation dudit alliage alternée avec au moins une étape de traitement thermique, le nombre d'étapes de traitement thermique et de déformation étant limité de sorte que l'alliage à base de niobium obtenu conserve une structure essentiellement monphasée dans laquelle le titane de l'alliage à base de niobium est essentiellement sous forme de solution solide avec le niobium en phase β , la teneur en titane en phase α étant inférieure ou égale à 10% en volume et présente une limite élastique supérieure ou égale à 600 MPa et un module d'élasticité inférieur ou égal à 100 GPa, une étape d'estrapadage pour former le ressort-spiral étant effectuée avant la dernière étape de traitement thermique, cette dernière étape permettant de fixer la forme du spiral et d'ajuster le coefficient thermoélastique.

[0042] Plus particulièrement, 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, suivie d'un refroidissement sous gaz.

[0043] Plus particulièrement encore, cette trempe bêta est un traitement de mise en solution, entre 5 minutes et 1 heure à 800°C sous vide, suivie d'un refroidissement sous gaz.

[0044] De préférence, le traitement thermique est réalisé pendant une durée comprise entre 1 heure et 15 heures à une température comprise entre 350°C et 700°C. Plus préférentiellement, le traitement thermique est réalisé pendant une durée comprise entre 5 heures et 10 heures à une température comprise entre 350°C et 600°C. Encore plus préférentiellement, le traitement thermique est réalisé pendant une durée comprise entre 3 heures et 6 heures à une température comprise entre 400°C et 500°C.

[0045] Une 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. Avantageusement, 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.

[0046] Avantageusement, le taux de déformation total est compris entre 1 et 5, de préférence entre 2 et 5. Ce taux de déformation répond à la formule classique $2\ln(d_0/d)$, où d_0 est le diamètre de la dernière trempe bêta, et où d est le diamètre du fil écroui.

[0047] D'une manière particulièrement avantageuse, on utilise une ébauche dont les dimensions sont au plus proche des dimensions finales recherchées de manière à limiter le nombre d'étapes de traitement thermique et de déformation et conserver une structure essentiellement monphasée β de l'alliage NbTi. La structure finale de l'alliage NbTi du ressort spiral peut être différente de la structure initiale de l'ébauche, par exemple la teneur en titane sous forme α peut avoir varié, l'essentiel étant que la structure finale de l'alliage NbTi du ressort spiral soit essentiellement monphasée, le titane de l'alliage à base de niobium étant essentiellement sous forme de solution solide avec le niobium en phase β , la teneur en titane en phase α étant inférieure ou égale à 10% en volume, de préférence inférieure ou égale à 5% en volume, plus préférentiellement inférieure ou égale à 2.5% en volume. Dans l'alliage de l'ébauche après la trempe β , la teneur en titane en phase α est de préférence inférieure ou égale à 5% en volume, plus préférentiellement inférieure ou égale à 2.5% en volume, voire voisine ou égale à 0.

[0048] Ainsi, de préférence, le procédé de l'invention comprend une seule étape de déformation avec un taux de déformation compris entre 1 et 5, de préférence entre 2 et 5. Le taux de déformation répond à la formule classique $2\ln(d_0/d)$, où d_0 est le diamètre de la dernière trempe bêta ou de celui d'une étape de déformation, et d est le diamètre du fil écroui obtenu à l'étape de déformation suivante.

[0049] Ainsi, un procédé particulièrement préféré de l'invention comprend, après l'étape de trempe β , une étape de déformation incluant un tréfilage au moyen de plusieurs filières puis un laminage, une étape d'estrapadage puis une dernière étape de traitement thermique (appelée fixage).

[0050] Le procédé de l'invention peut en outre comprendre au moins une étape de traitement thermique intermédiaire, de sorte que le procédé comprend par exemple après l'étape de trempe β , une première étape de déformation, une étape de traitement thermique intermédiaire, une seconde étape de déformation, l'étape d'estrapadage puis une dernière

étape de traitement thermique.

[0051] D'une manière particulièrement avantageuse, le taux de déformation total obtenu après plusieurs étapes de déformation, et de préférence par une seule étape de déformation, le nombre de traitement thermique ainsi que les paramètres des traitements thermiques sont choisis pour obtenir un ressort spiral présentant un coefficient thermoélastique le plus proche possible de 0.

[0052] Plus le taux de déformation après la trempe β est élevé, plus le coefficient thermique CT est positif. Plus le matériau est recuit après la trempe β , dans la gamme de température adéquate, par les différents traitements thermiques, plus le coefficient thermique CT devient négatif. Un choix approprié du taux de déformation et des paramètres des traitements thermiques permet de ramener l'alliage NbTi monophasé à un CTE proche de zéro, ce qui est particulièrement favorable.

[0053] D'une manière avantageuse, le procédé de l'invention comprend en outre, avant l'étape de déformation, et plus particulièrement avant le tréfilage, une étape de dépôt, sur l'ébauche en alliage, d'une couche superficielle 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.

[0054] Le matériau ductile, de préférence du cuivre, est ainsi déposé à un moment donné pour faciliter la mise en forme du fil par étirage et tréfilage, 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.

[0055] L'apport de matériau ductile, notamment du cuivre, peut être galvanique, 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 niobium-titane à un gros diamètre, puis qui est amincie au cours de la ou des étapes de déformation du barreau composite.

[0056] D'une manière avantageuse, l'épaisseur de la couche de matériau ductile déposée est choisie de sorte que le rapport surface de matériau ductile/surface de NbTi 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.

[0057] Une telle épaisseur de matériau ductile, et notamment de cuivre, permet de laminier aisément le matériau composite Cu/NbTi.

[0058] Selon une première variante, le procédé de l'invention peut comprendre, après l'étape de déformation, une étape d'élimination de ladite couche superficielle de matériau ductile. De préférence, le matériau ductile est éliminé une fois toutes les opérations de traitement de déformation effectuées, c'est-à-dire après le dernier laminage, avant l'estrapadage.

[0059] 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.

[0060] Selon une autre variante du procédé de l'invention, la couche superficielle de matériau ductile est conservée sur le ressort spiral, le coefficient thermoélastique de l'alliage à base de niobium étant adapté en conséquence de manière à compenser l'effet du matériau ductile. Comme on l'a vu ci-dessus, le coefficient thermoélastique de l'alliage à base de niobium peut être ajusté facilement en choisissant le taux de déformation et les traitements thermiques appropriés. La couche superficielle de matériau ductile conservée permet d'obtenir une section finale de fil parfaitement régulière. Le matériau ductile peut être ici du cuivre ou de l'or, déposé par voie galvanique, PVD ou CVD.

[0061] Le procédé de l'invention peut en outre comprendre une étape de dépôt, sur la couche superficielle de matériau ductile conservée, d'une couche finale d'un matériau choisi parmi le groupe comprenant Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 et AlO , par PVD ou CVD. On peut également prévoir une couche finale d'or déposée par flash d'or galvanique si l'or n'a pas déjà été utilisé comme matériau ductile de la couche superficielle. On peut aussi utiliser le cuivre, le nickel, le cupro-nickel, le cupro-manganèse, l'argent, le nickel-phosphore Ni-P et le nickel-bore Ni-B pour la couche finale, pour autant que le matériau de la couche finale soit différent du matériau ductile de la couche superficielle.

[0062] Cette couche finale présente une épaisseur de 0.1 μm à 1 μm et permet de colorer le spiral ou d'obtenir une insensibilité au vieillissement climatique (température et humidité).

[0063] L'invention permet ainsi la réalisation d'un ressort spiral pour balancier en alliage de type niobium-titane, typiquement à 47 % en poids de titane (40-49%). Par un nombre limité d'étapes de déformation et de traitement thermique, il est possible d'obtenir une microstructure essentiellement monophasée de β -Nb-Ti dans laquelle le titane est sous forme β . 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.

[0064] Un tel alliage est connu et utilisé pour la fabrication de supraconducteurs, tels qu'appareils d'imagerie par résonance magnétique, ou accélérateurs de particules, mais n'est pas utilisé en horlogerie.

[0065] Un alliage de type binaire comportant du niobium et du titane, du type sélectionné ci-dessus pour la mise en œuvre 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.

[0066] De plus, un tel alliage est paramagnétique.

[0067] En outre, un tel alliage permet de fabriquer un ressort spiral selon un procédé de fabrication simple, comprenant peu d'étapes, permettant une mise en forme aisée et un ajustement de la compensation thermique. En effet, cet alliage de type niobium-titane se laisse facilement recouvrir de matériau ductile, tel que le cuivre, ce qui facilite grandement sa déformation par tréfilage. De plus, un choix approprié du taux de déformation et des traitements thermiques simples et

en nombre limité permet d'ajuster facilement le coefficient thermoélastique de l'alliage.

[0068] La présente invention sera maintenant illustrée plus en détails par l'exemple non limitatif qui suit.

[0069] Un spiral a été fabriqué selon le procédé de l'invention à partir d'un fil de diamètre donné en alliage à base de niobium constitué de 53% en poids de niobium et de 47% en poids de titane et ayant subi une étape de trempe de type β de façon à ce que le titane soit essentiellement sous forme de solution solide avec le niobium en phase β .

[0070] Selon le procédé de l'invention, le fil subit une première étape de déformation (tréfilage), une étape de traitement thermique intermédiaire, une seconde étape de déformation (tréfilage et laminage), l'étape d'estrapadage puis la dernière étape de traitement thermique correspondant au fixage du spiral.

[0071] Le spiral est associé à un balancier en cupro-béryllium et on mesure le coefficient thermique CT de l'oscillateur ainsi obtenu.

[0072] Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Ex.	Diamètre aprèstrempe β (mm)	Traitement thermique intermédiaire	Diamètre après traitement thermique intermédiaire (mm)	Fixage	Diamètre final (mm)	CT (s/j/ °C)
1	2.0	450°C/10h	0.7	450°C/ 10h	0.1	+0.42

[0073] Cet exemple démontre qu'un choix approprié du taux de déformation et des traitements thermiques simples et en nombre limité permet d'ajuster facilement le coefficient thermoélastique de l'alliage.

Revendications

1. Ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie, **caractérisé en ce que** le ressort spiral est réalisé dans un alliage à base de niobium constitué de :

- niobium : balance à 100% en poids,

- titane : entre 40 et 49% en poids,

- traces d'éléments sélectionnés parmi le groupe constitué de O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al, chacun desdits éléments étant présent dans une quantité comprise entre 0 et 1600 ppm en poids, la quantité totale constituée par l'ensemble desdits éléments étant comprise entre 0% et 0.3% en poids, et dans lequel le titane est essentiellement sous forme de solution solide avec le niobium en phase β , la teneur en titane en phase α étant inférieure ou égale à 10% en volume,

ledit alliage présentant une limite élastique supérieure ou égale à 600 MPa et un module d'élasticité inférieur à 100 GPa.

2. Ressort spiral selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la teneur en titane en phase α est inférieure ou égale à 5% en volume.

3. Ressort spiral selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit alliage comprend entre 44% et 49% en poids de titane, et de préférence entre 46% et 48% en poids de titane.

4. Ressort spiral selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ledit alliage comprend plus de 46.5% en poids de titane.

5. Ressort spiral selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** ledit alliage comprend moins de 47.5% en poids de titane.

6. Procédé de fabrication d'un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie, **caractérisé en ce qu'il** comprend :

EP 3 502 785 B1

- une étape d'élaboration d'une ébauche dans un alliage à base de niobium constitué de :

- niobium : balance à 100% en poids,

- titane: entre 40 et 49% en poids,

- traces d'éléments sélectionnés parmi le groupe constitué de O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al, chacun desdits éléments étant présent dans une quantité comprise entre 0 et 1600 ppm en poids, la quantité totale constituée par l'ensemble desdits éléments étant comprise entre 0% et 0.3% en poids,

- une étape de trempe de type β de ladite ébauche à un diamètre donné, de façon à ce que le titane de l'alliage à base de niobium soit essentiellement sous forme de solution solide avec le niobium en phase β , la teneur en titane en phase α étant inférieure ou égale à 10% en volume,

- au moins une étape de déformation dudit alliage alternée avec au moins une étape de traitement thermique, le nombre d'étapes de traitement thermique et de déformation étant limité de sorte que l'alliage à base de niobium obtenu conserve une structure dans laquelle le titane de l'alliage à base de niobium est essentiellement sous forme de solution solide avec le niobium en phase β , la teneur en titane en phase α étant inférieure ou égale à 10% en volume et présente une limite élastique supérieure ou égale à 600 MPa et un module d'élasticité inférieur ou égal à 100 GPa, une étape d'estrapadage pour former le ressort-spiral étant effectuée avant la dernière étape de traitement thermique.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'étape de déformation comprend un tréfilage et/ou un laminage.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le dernier traitement de déformation appliqué à l'alliage est un laminage.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, **caractérisé en ce qu'il** comprend une seule étape de déformation avec un taux de déformation compris entre 1 et 5, de préférence entre 2 et 5.

10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, **caractérisé en ce que** le taux de déformation total, le nombre de traitement thermique ainsi que les paramètres des traitements thermiques sont choisis pour obtenir un ressort spiral présentant un coefficient thermoélastique le plus proche possible de 0.

11. Procédé selon l'une des revendications 6 à 10, **caractérisé en ce qu'il** comprend après l'étape de trempe β , une étape de déformation, une étape d'estrapadage et une étape de traitement thermique.

12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape de traitement thermique intermédiaire.

13. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 6 à 12, **caractérisé en ce que** ladite étape de trempe β est un traitement de mise en solution, avec une durée comprise entre 5 minutes et 2 heures à une température comprise entre 700°C et 1000°C, sous vide, suivie d'un refroidissement sous gaz.

14. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 6 à 13, **caractérisé en ce que** le traitement thermique est réalisé pendant une durée comprise entre 1 heure et 15 heures à une température comprise entre 350°C et 700°C.

15. Procédé de fabrication selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** le traitement thermique est réalisé pendant une durée comprise entre 5 heures et 10 heures à une température comprise entre 350°C et 600°C.

16. Procédé de fabrication selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** le traitement thermique est réalisé pendant une durée comprise entre 3 heures et 6 heures à une température comprise entre 400°C et 500°C.

17. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 6 à 16, **caractérisé en ce qu'il** comprend, avant l'étape de déformation, une étape de dépôt, sur l'ébauche en alliage, d'une couche superficielle 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.

18. Procédé de fabrication selon la revendication 17, **caractérisé en ce qu'il** comprend, après l'étape de déformation, une étape d'élimination de ladite couche superficielle de matériau ductile.

19. Procédé de fabrication selon la revendication 17, **caractérisé en ce que** la couche superficielle de matériau ductile est conservée, le coefficient thermoélastique de l'alliage à base de niobium étant adapté en conséquence.

20. Procédé de fabrication selon la revendication 19, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape de dépôt, sur la couche superficielle de matériau ductile conservée, d'une couche finale d'un matériau choisi parmi le groupe comprenant le cuivre, le nickel, le cupro-nickel, le cupro-manganèse, l'argent, le nickel-phosphore Ni-P, le nickel-bore Ni-B, l'or, choisis différents du matériau ductile de la couche superficielle, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 et AlO .

Patentansprüche

1. Spiralfeder, bestimmt zur Ausstattung einer Unruh eines Uhrwerks, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spiralfeder aus einer Legierung auf Niob-Basis gebildet ist, die erstellt ist aus:

- Niob: Saldierung auf 100 Gew.-%,
- Titan: zwischen 40 und 49 Gew.-%,
- Spuren von Elementen, die aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu und Al, wobei jedes dieser Elemente in einer Menge vorhanden ist, die im Bereich von 0 bis 1600 Gew.-ppm liegt, die durch die Gesamtheit dieser Elemente gebildete Gesamtmenge im Bereich von 0 bis 0,3 Gew.-% liegt, und Titan im Wesentlichen in Form einer festen Lösung mit Niob in der β -Phase vorliegt, wobei der Gehalt an Titan in der α -Phase kleiner oder gleich 10 Vol.-% ist,

wobei die Legierung eine Elastizitätsgrenze größer oder gleich 600 MPa und einen Elastizitätsmodul kleiner als 100 GPa aufweist.

2. Spiralfeder nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Titan in der α -Phase kleiner oder gleich 5 Vol.-% ist.

3. Spiralfeder nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung zwischen 44 und 49 Gew.-% Titan und vorzugsweise zwischen 46 und 48 Gew.-% Titan enthält.

4. Spiralfeder nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung mehr als 46,5 Gew.-% Titan enthält.

5. Spiralfeder nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung weniger als 47,5 Gew.-% Titan enthält.

6. Verfahren für die Herstellung einer Spiralfeder, die zur Ausstattung einer Unruh eines Uhrwerks bestimmt ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** es umfasst:

- einen Schritt zum Ausarbeiten eines Rohlings aus einer Legierung auf Niob-Basis, die gebildet ist aus:

- Niob: Saldierung auf 100 Gew.-%,
- Titan: zwischen 40 und 49 Gew.-%,
- Spuren von Elementen, die aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu und Al, wobei jedes dieser Elemente in einer Menge im Bereich von 0 bis 1600 Gew.-ppm vorhanden ist, und die durch die Gesamtheit dieser Elemente gebildete Gesamtmenge im Bereich von 0 bis 0,3 Gew.-% liegt,

- einen Schritt des Abschreckhärtens des β -Typs des Rohlings bei einem gegebenen Durchmesser, derart, dass das Titan der Legierung auf Niob-Basis im Wesentlichen in Form einer festen Lösung mit dem Niob in der β -Phase vorliegt, wobei der Gehalt an Titan in der α -Phase kleiner oder gleich 10 Vol.-% ausmacht,

- mindestens einen Verformungsschritt der Legierung im Wechsel mit mindestens einem Wärmebehandlungsschritt, wobei die Anzahl der Wärmebehandlungs- und Verformungsschritte so begrenzt ist, dass die erhaltene Legierung auf Niob-Basis eine Struktur beibehält, in der das Titan der Legierung auf Niob-Basis im Wesentlichen in Form einer festen Lösung mit Niob in der β -Phase vorliegt, wobei der Gehalt an Titan in der α -Phase kleiner oder gleich 10 Vol.-% ist, und eine Elastizitätsgrenze größer als oder gleich 600 MPa und einen Elastizitätsmodul kleiner oder gleich 100 GPa aufweist, wobei vor dem letzten Wärmebehandlungsschritt ein Federwindungsschritt ausgeführt wird, um die Spiralfeder zu formen.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verformungsschritt Drahtziehen und/oder Walzen umfasst.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die letzte auf die Legierung angewendete Verformungsbehandlung Walzen ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen einzigen Verformungsschritt mit einem Verformungsanteil zwischen 1 und 5, vorzugsweise zwischen 2 und 5, umfasst.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der gesamte Verformungsanteil, die Anzahl von Wärmebehandlungen sowie die Parameter der Wärmebehandlungen so gewählt sind, dass man eine Spiralfeder mit einem thermoelastischen Koeffizienten möglichst nahe bei 0 erhält.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es nach dem Schritt des β -Abschreckhärtens einen Verformungsschritt, einen Federwindungsschritt und einen Wärmebehandlungsschritt umfasst.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen Wärmebehandlungs-Zwischenschritt umfasst.
- 20 13. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt des β -Abschreckhärtens eine Bearbeitung des Einbringens in eine Lösung ist mit einer Dauer zwischen 5 Minuten und 2 Stunden und bei einer Temperatur zwischen 700 °C und 1000 °C im Vakuum, gefolgt von einem Abkühlen in Gas.
- 25 14. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wärmebehandlung während einer Dauer zwischen 1 Stunde und 15 Stunden bei einer Temperatur zwischen 350 °C und 700 °C ausgeführt wird.
- 30 15. Herstellungsverfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wärmebehandlung während einer Dauer zwischen 5 Stunden und 10 Stunden bei einer Temperatur zwischen 350 °C und 600 °C ausgeführt wird.
- 35 16. Herstellungsverfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wärmebehandlung während einer Dauer zwischen 3 Stunden und 6 Stunden bei einer Temperatur zwischen 400 °C und 500 °C ausgeführt wird.
- 40 17. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** es vor dem Verformungsschritt einen Schritt des Ablagerns auf dem Legierungsrohling einer Oberflächenschicht aus einem duktilen Material umfasst, das aus der Gruppe gewählt ist, die Kupfer, Nickel, Kupfernickel, Kupfermangan, Gold, Silber, Nickelphosphor, Ni-P, und Nickelbor, Ni-B, enthält, um die Formgebung in Drahtform zu erleichtern.
- 45 18. Herstellungsverfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** es nach dem Verformungsschritt einen Schritt des Entferns der Oberflächenschicht aus dem duktilen Material umfasst.
19. Herstellungsverfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberflächenschicht aus dem duktilen Material beibehalten wird, wobei der thermoelastische Koeffizient der Legierung auf Niob-Basis entsprechend angepasst wird.
- 50 20. Herstellungsverfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen Schritt des Ablagerns auf der beibehaltenen Oberflächenschicht aus einem duktilen Material einer letzten Schicht aus einem Material umfasst, das aus der Gruppe gewählt ist, die Kupfer, Nickel, Kupfernickel, Kupfermangan, Silber, Nickelphosphor, Ni-P, Nickelbor, Ni-B, Gold, die verschieden von dem duktilen Material der Oberflächenschicht gewählt sind, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 und AlO enthält.

Claims

- 55 1. Spiral spring intended to equip a balance wheel of a clock or watch movement, **characterized in that** the spiral spring is made of a niobium-based alloy consisting of:

- niobium: balance to 100 wt%,
- titanium: between 40 and 49 wt%,
- traces of elements selected from the group consisting of O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al, each of said elements being present in an amount between 0 and 1600 ppm by weight, the total amount representing all of said elements being between 0 wt% and 0.3 wt%,

and in which the titanium is essentially in the form of a solid solution with the niobium in β phase, the content of titanium in α phase being less than or equal to 10 vol%,
said alloy having an elastic limit greater than or equal to 600 MPa and an elastic modulus below 100 GPa.

2. Spiral spring according to Claim 1, **characterized in that** the titanium content in α phase is less than or equal to 5 vol%.
3. Spiral spring according to Claim 1 or 2, **characterized in that** said alloy comprises between 44 wt% and 49 wt% of titanium, and preferably between 46 wt% and 48 wt% of titanium.
4. Spiral spring according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** said alloy comprises more than 46.5 wt% of titanium.
5. Spiral spring according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** said alloy comprises less than 47.5 wt% of titanium.
6. Method of manufacturing a spiral spring intended to equip a balance wheel of a clock or watch movement, **characterized in that** it comprises:
 - a step of producing a blank in a niobium-based alloy consisting of:
 - niobium: balance to 100 wt%,
 - titanium: between 40 and 49 wt%,
 - traces of elements selected from the group consisting of O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al, each of said elements being present in an amount between 0 and 1600 ppm by weight, the total amount representing all of said elements being between 0 wt% and 0.3 wt%,
 - a step of β type hardening of said blank at a given diameter, in such a way that the titanium of the niobium-based alloy is essentially in the form of a solid solution with niobium in β phase, the content of titanium in α phase being less than or equal to 10 vol%,
 - at least one step of deformation of said alloy alternating with at least one step of heat treatment, the number of steps of heat treatment and of deformation being limited so that the niobium-based alloy obtained retains a structure in which the titanium of the niobium-based alloy is essentially in the form of a solid solution with niobium in β phase, the content of titanium in α phase being less than or equal to 10 vol% and it has an elastic limit greater than or equal to 600 MPa and an elastic modulus less than or equal to 100 GPa, a step of winding to form the spiral spring being carried out before the last heat treatment step.
7. Method according to Claim 6, **characterized in that** the deformation step comprises wiredrawing and/or rolling.
8. Method according to Claim 7, **characterized in that** the last deformation treatment applied to the alloy is rolling.
9. Method according to one of Claims 6 to 8, **characterized in that** it comprises a single deformation step with a degree of deformation between 1 and 5, preferably between 2 and 5.
10. Method according to one of Claims 6 to 9, **characterized in that** the total degree of deformation, the number of heat treatments as well as the parameters of the heat treatments are selected to obtain a spiral spring having a thermoelastic coefficient as close as possible to 0.
11. Method according to one of Claims 6 to 10, **characterized in that** it comprises, after the β hardening step, a deformation step, a step of winding and a step of heat treatment.
12. Method according to Claim 11, **characterized in that** it comprises a step of intermediate heat treatment.

13. Method of manufacture according to one of Claims 6 to 12, **characterized in that** said 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.
- 5 14. Method of manufacture according to one of Claims 6 to 13, **characterized in that** the heat treatment is carried out for a time between 1 hour and 15 hours at a temperature between 350°C and 700°C.
15. Method of manufacture according to Claim 14, **characterized in that** the heat treatment is carried out for a time between 5 hours and 10 hours at a temperature between 350°C and 600°C.
- 10 16. Method of manufacture according to Claim 15, **characterized in that** the heat treatment is carried out for a time between 3 hours and 6 hours at a temperature between 400°C and 500°C.
- 15 17. Method of manufacture according to one of Claims 6 to 16, **characterized in that** it comprises, before the deformation step, a step of depositing, on the alloy blank, a surface layer of a ductile material selected from the group comprising copper, nickel, cupro-nickel, cupro-manganese, gold, silver, nickel-phosphorus Ni-P and nickel-boron Ni-B, to facilitate forming in the form of wire.
- 20 18. Method of manufacture according to Claim 17, **characterized in that** it comprises, after the deformation step, a step of removing said surface layer of ductile material.
19. Method of manufacture according to Claim 17, **characterized in that** the surface layer of ductile material is preserved, the thermoelastic coefficient of the niobium-based alloy being adapted in consequence.
- 25 20. Method of manufacture according to Claim 19, **characterized in that** it comprises a step of depositing, on the preserved surface layer of ductile material, a final layer of a material selected from the group comprising copper, nickel, cupro-nickel, cupro-manganese, silver, nickel-phosphorus Ni-P, nickel-boron Ni-B, gold, selected to be different from the ductile material of the surface layer, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 and AlO .

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

- WO 2005045532 A [0005]
- WO 2015189278 A [0006]
- WO 2018172164 A [0007]
- EP 2993531 A [0008]