



(11)

EP 3 828 642 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
02.06.2021 Bulletin 2021/22

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

(21) Numéro de dépôt: **19212457.6**(22) Date de dépôt: **29.11.2019**

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

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

(72) Inventeurs:

- MICHELET, Lionel
2114 Fleurier (CH)
- CHARBON, M. Christian
2054 Chézard-St-Martin (CH)
- VERARDO, M. Marco
2336 Les Bois (CH)

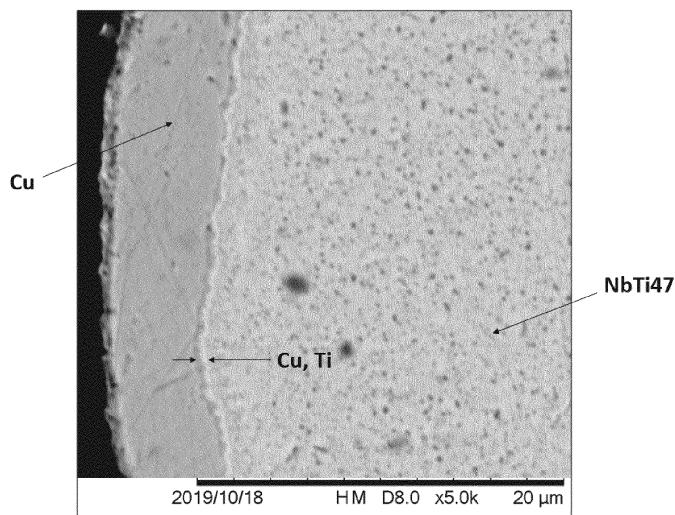
(74) Mandataire: **ICB SA
Faubourg de l'Hôpital, 3
2001 Neuchâtel (CH)**

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

(57) La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un ressort spiral, comprenant :
 a) une étape de mise à disposition d'une ébauche avec une âme en Nb-Ti,
 b) une étape de trempe de type bêta de ladite ébauche,
 c) une étape de déformation en plusieurs séquences de l'ébauche,
 d) une étape d'estrapadage pour former le ressort spiral,
 e) une étape de traitement thermique final sur le ressort spiral,
 et étant caractérisé en ce que:
 - l'ébauche de l'étape a) comprend une couche en X avec

un matériau X choisi parmi le Cu, Sn, Fe, Pt, Pd, Rh, Al, Au, Ni, Ag, Co et le Cr ou un alliage d'un de ces éléments autour de l'âme en Nb-Ti,
 - il comprend une étape de traitement thermique pour transformer partiellement ladite couche en X en une couche d'intermétalliques X,Ti autour de l'âme en Nb-Ti, ladite étape étant effectuée entre l'étape b) et l'étape c) ou entre deux séquences de l'étape de déformation c),
 - une étape d'enlèvement de ladite partie de la couche en X, ladite étape étant effectuée entre l'étape b) et l'étape c), entre deux séquences de l'étape de déformation c) ou entre l'étape c) et l'étape d).

Fig. 1



DescriptionDomaine de l'invention

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

Arrière-plan de l'invention

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

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

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

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

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

[0006] Cette couche de cuivre sur le fil présente un désavantage. Elle 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 des couples des spiraux.

Résumé de l'invention

[0007] Pour remédier aux inconvénients précités, la présente invention propose un procédé de fabrication d'un ressort spiral qui permette de faciliter la mise en forme par déformation tout en évitant les inconvénients liés au cuivre.

[0008] A cet effet, le procédé de fabrication du ressort spiral selon l'invention comporte une étape de traitement thermique visant à transformer une partie de la couche en Cu enrobant l'âme en Nb-Ti en une couche d'intermétalliques Cu_xTi et à enlever la couche de Cu restante. Cette couche d'intermétalliques 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'estrapadage.

[0009] La couche d'intermétalliques est conservée sur le spiral à l'issue du procédé de fabrication. Elle est suffisamment fine avec une épaisseur comprise entre 20 nm et 10 microns, de préférence entre 300 nm et 1.5 µm, pour ne pas significativement modifier le coefficient thermoélastique (CTE) du spiral. Elle est par ailleurs parfaitement adhérente à l'âme en Nb-Ti.

[0010] L'invention est plus spécifiquement décrite pour une couche de Cu transformée partiellement en une couche d'intermétalliques Cu_xTi. Cependant, la présente invention est d'application pour d'autres éléments tels que le Sn, Fe, Pt, Pd, Rh, Al, Au, Ni, Ag, Co et le Cr également aptes à former des intermétalliques avec le Ti. Elle est également d'application pour un alliage d'un de ces éléments.

Brève description des figures

[0011] La figure 1 représente une microscopie de l'ébauche avec une âme réalisée dans l'alliage NbTi₄₇ enrobée d'une couche de Cu partiellement transformée en intermétalliques avec le traitement thermique du procédé selon l'invention.

La figure 2 représente, selon l'art antérieur, le spectre XRD de cet alliage avec la couche de Cu en l'absence du traitement thermique selon le procédé de l'invention.

La figure 3 représente le spectre XRD de ce même alliage avec la couche de Cu en présence du traitement thermique selon le procédé de l'invention.

La figure 4 est un agrandissement du spectre XRD de la figure 3 pour les pics relatifs aux intermétalliques.

Description détaillée de l'invention

[0012] L'invention concerne un procédé de fabrication d'un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie. Ce ressort spiral est réalisé dans un alliage de type binaire comportant du niobium et du titane. Elle se rapporte également au ressort spiral

issu de ce procédé.

[0013] 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 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,

c) une étape de déformation en plusieurs séquences de l'ébauche,

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

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

[0014] Selon une variante de l'invention, l'ébauche de l'étape a) comporte une couche autour de l'âme en Nb-Ti d'un matériau X choisi parmi le Cu, Sn, Fe, Pt, Pd, Rh, Al, Au, Ni, Ag, Co et le Cr ou un alliage d'un ces éléments. Par exemple, il peut s'agir du Cu, Cu-Sn, Cu-Ni, etc. Selon une autre variante, le procédé comprend une étape d'apport dudit matériau X autour de l'âme en Nb-Ti pour former la couche en X, ladite étape étant effectuée entre l'étape a) et l'étape c) de déformation.

[0015] Le procédé de fabrication comporte également une étape de traitement thermique pour transformer partiellement la couche en X en une couche d'intermétalliques X,Ti autour de l'âme en Nb-Ti. Le traitement thermique est réalisé à une température comprise entre 200 et 900°C durant 15 minutes à 100 heures. L'ébauche comprend ainsi successivement l'âme en Nb-Ti, la couche d'intermétalliques X,Ti et la partie restante de la couche en X, ladite étape étant effectuée entre l'étape b) et l'étape c) ou entre deux séquences de l'étape de déformation c).

[0016] Le procédé de fabrication comporte ensuite une étape d'enlèvement de la partie restante de la couche en X. Cette étape est effectuée entre l'étape b) et l'étape c), entre deux séquences de l'étape de déformation c)

ou entre l'étape c) et l'étape d).

[0017] Le procédé est maintenant décrit plus en détail.

[0018] A l'étape a), l'âme est réalisée dans un alliage Nb-Ti comportant entre 5 et 95% en poids de titane.

5 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 œuvre.

10 **[0019]** 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.

15 **[0020]** 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.

[0021] Plus particulièrement, la teneur en tantale est inférieure ou égale à 0.10% en poids du total.

20 **[0022]** 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.

25 **[0023]** 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.

30 **[0024]** 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.

35 **[0025]** 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.

40 **[0026]** Plus particulièrement, la teneur en silicium est inférieure ou égale à 0.01% en poids du total.

45 **[0027]** 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.

50 **[0028]** 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.

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

55 **[0030]** Selon l'invention, l'âme en Nb-Ti de l'ébauche à l'étape a) est enrobée d'une couche du matériau X tel que listé ci-avant. L'apport de la couche en X autour de l'âme peut être réalisé par voie galvanique, par PVD, CVD ou par voie mécanique. Dans ce dernier cas, un tube du matériau X 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 mise à disposition à l'étape a). La présente invention n'exclut pas d'apporter la couche en X lors du procédé de fabrication du ressort spiral entre l'étape a) et l'étape c) de déformation. L'épaisseur de la couche en X est choisie de sorte que le rapport surface de matériau X/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.

[0031] La trempe de type bêta à l'étape b) est un traitement de mise en solution. 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.

[0032] L'étape c) de déformation est réalisée en plusieurs séquences. On entend par déformation une déformation par tréfilage et/ou laminage. Avantageusement, l'étape de déformation comporte au moins successivement une première séquence de tréfilage, une deuxième séquence de tréfilage de calibration et une troisième séquence de laminage, de préférence à profil rectangulaire compatible avec la section d'entrée d'une broche d'estrapadage. Chaque séquence est effectuée avec un taux de déformation donné compris entre 1 et 5, ce taux de déformation répondant à la formule classique $2\ln(d_0/d)$, où d_0 est le diamètre de la dernière trempe bêta, et où d est le diamètre du fil écrouï. Le cumul global des déformations sur l'ensemble de cette succession de séquences amène un taux total de déformation compris entre 1 et 14.

[0033] Selon l'invention, le procédé de fabrication comporte l'étape de traitement thermique pour transformer partiellement la couche en X en une couche d'intermétalliques X,Ti autour de l'âme en Nb-Ti. Cette étape est réalisée durant 15 minutes à 100 heures à une température comprise entre 200 et 900°C. De préférence, elle est réalisée durant 5 à 20 heures entre 400 et 500°C. Cette étape de traitement thermique peut être mise à profit pour précipiter le titane en phase alpha.

[0034] A l'issue de cette étape, la couche d'intermétalliques 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. La couche restante de X a une épaisseur comprise entre 1 et 25 µm. Dans le cas du Cu, la couche d'intermétalliques comporte, par exemple, du Cu_4Ti , Cu_2Ti , CuTi , Cu_3Ti_2 et du CuTi_2 . A titre illustratif, la microscopie à la figure 1 représente la structure de l'ébauche après le traitement thermique à 450°C d'un alliage niobium-titane avec 47% en poids de titane recouvert d'une couche de cuivre. On observe successivement l'âme en NbTi_{47} , la couche d'intermétalliques

Cu,Ti ayant une épaisseur de l'ordre de 700 nm et la couche de cuivre restante ayant une épaisseur de l'ordre de 5 µm. La figure 3 représente le spectre XRD pour ce même alliage du ressort spiral selon l'invention après enlèvement de la couche de Cu et après les étapes d'estrapadage et de fixage. A titre comparatif, le spectre XRD pour ce même alliage avec la couche de cuivre mais en l'absence du traitement thermique est représenté à la figure 2. On observe une série de petits pics à côté du pic de Nb qui sont représentés en agrandissement à la figure 4. Il y a des pics pour le Cu_4Ti , Cu_2Ti , CuTi , Cu_3Ti_2 et le CuTi_2 .

[0035] Ce traitement thermique visant à former des intermétalliques peut être réalisé avant l'étape de déformation c) ou entre deux séquences de déformation lors de l'étape c). Avantageusement, il est réalisé à l'étape c) entre la première séquence de tréfilage et la deuxième séquence de tréfilage de calibration.

[0036] Ensuite, la couche en X restante est enlevée de manière à avoir comme couche externe la couche d'intermétalliques. Cette étape peut être réalisée par attaque chimique dans une solution à base de cyanures ou d'acides, par exemple d'acide nitrique. On précisera que la présente invention n'exclut pas que certains intermétalliques soient également dissous dans l'acide. C'est par exemple le cas du Cu_4Ti dans une solution d'acide nitrique.

[0037] La couche en X peut être enlevée à différents moments du procédé selon l'effet recherché. De préférence, elle est retirée à l'étape c) avant le tréfilage de calibration de manière à contrôler très finement les dimensions finales du fil spiral. Les intermétalliques présents en couche externe empêchent alors le collement du fil dans les filières, contre les rouleaux de laminage et entre les spiraux lors du fixage. Plus préférentiellement, elle est enlevée entre la première séquence de tréfilage et la deuxième séquence de tréfilage de calibration. Selon une variante moins avantageuse, elle est retirée après le tréfilage de calibration avant le laminage, de manière à empêcher le collement du fil contre les rouleaux de laminage et entre les spiraux lors du fixage. Selon une variante également moins avantageuse, elle est retirée à la fin de l'étape de déformation c) avant l'étape d'estrapadage. Dans ce cas, la couche externe d'intermétalliques permet seulement d'éviter le collement entre les spiraux lors du fixage.

[0038] L'étape d'estrapadage d) pour former le ressort spiral est suivie de l'étape e) 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.

[0039] Pour finir, on précisera que le procédé peut comporter des traitements thermiques intermédiaires entre les séquences de déformation dans cette même gamme de temps et températures.

[0040] 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.

[0041] Le ressort spiral comporte une âme en Nb-Ti enrobée d'une couche d'intermétalliques X,Ti avec X choisi parmi le Cu, Sn, Fe, Pt, Pd, Rh, Al, Au, Ni, Ag, Co et le Cr ou un alliage d'un de ces éléments, ladite couche d'intermétallique ayant une épaisseur comprise entre 20 nm et 10 µm, de préférence entre 300 nm et 1.5 µm, plus préférentiellement entre 400 nm et 800 nm. De préférence, la couche d'intermétalliques est une couche Cu, Ti.

[0042] L'âme du ressort spiral a une microstructure biphasée comportant du niobium en phase bêta et du titane en phase alpha.

[0043] En outre le ressort spiral réalisé selon l'invention présente un coefficient thermoélastique, dit aussi CTE, lui permettant de garantir le maintien des performances chronométriques malgré la variation des températures d'utilisation d'une montre incorporant un tel ressort spiral.

[0044] 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-titanium, typiquement à 47 % en poids de titane (40-60%). Cet alliage présente des propriétés mécaniques élevées, en combinant une limite élastique très élevée, supérieure à 600 MPa, et un module d'élasticité très bas, de l'ordre de 60 Gpa à 80 GPa. Cette combinaison de propriétés convient bien pour un ressort spiral. De plus, un tel alliage est paramagnétique.

Revendications

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

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

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

b) une étape de 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,

- c) une étape de déformation en plusieurs séquences de l'ébauche,
- d) une étape d'estrapadage pour former le ressort spiral,
- e) une étape de traitement thermique final sur le ressort spiral,

ledit procédé étant **caractérisé en ce que**:

- l'ébauche de l'étape a) comprend, autour de l'âme en Nb-Ti, une couche en X avec un matériau X choisi parmi le Cu, Sn, Fe, Pt, Pd, Rh, Al, Au, Ni, Ag, Co, et le Cr ou un alliage d'un de ces éléments, ou le procédé comprend une étape d'apport dudit matériau X autour de l'âme en Nb-Ti pour former la couche en X, ladite étape étant effectuée entre l'étape a) et l'étape c),

- il comprend une étape de traitement thermique durant 15 minutes à 100 heures à une température comprise entre 200°C et 900°C pour transformer partiellement ladite couche en X en une couche d'intermétalliques X,Ti autour de l'âme en Nb-Ti, l'ébauche comprenant ainsi successivement l'âme en Nb-Ti, la couche d'intermétalliques X,Ti et une partie de la couche en X, ladite étape étant effectuée entre l'étape b) et l'étape c) ou entre deux séquences de l'étape de déformation c),

- il comprend une étape d'enlèvement de ladite partie de la couche en X, ladite étape étant effectuée entre l'étape b) et l'étape c), entre deux séquences de l'étape de déformation c) ou entre l'étape c) et l'étape d).

2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'étape de déformation c) comporte au moins successivement une première séquence de tréfilage, une deuxième séquence de tréfilage de calibration et une troisième séquence de laminage.

3. Procédé de fabrication selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'étape de traitement thermique est effectuée entre deux séquences de l'étape de déformation c).

4. Procédé de fabrication selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** l'étape de traitement thermique est réalisée entre la première séquence et la deuxième séquence.

5. Procédé de fabrication selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** l'étape d'enlèvement de ladite partie de la couche en X est réalisée entre la première séquence et la deuxième séquence.

6. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 2 à 4, **caractérisé en ce que** l'étape d'enlèvement de ladite partie de la couche en X est effectuée entre la deuxième séquence et la troisième séquence. 5
7. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 2 à 4, **caractérisé en ce que** l'étape d'enlèvement de ladite partie de la couche en X est effectuée entre l'étape c) et l'étape d). 10
8. Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'étape d'enlèvement de ladite partie de la couche en X est effectuée par attaque chimique dans une solution à base de cyanures ou d'acides. 15
9. Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ladite étape de trempe β est un traitement de mise en solution, avec une durée comprise entre 5 minutes et 2 heures à une température comprise entre 700°C et 1000°C, sous vide, suivi d'un refroidissement sous gaz. 20
10. Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le traitement thermique final de l'étape e) 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. 25
11. Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte entre chaque séquence ou entre certaines séquences de l'étape de déformation c) 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. 30
12. Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche X a une épaisseur comprise entre 1 et 500 μm . 35
13. Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche d'intermétalliques a une épaisseur comprise entre 20 nm et 10 μm . 40
14. Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** chaque séquence est effectuée avec un taux de déformation compris entre 1 et 5, le cumul global des déformations sur l'ensemble des séquences amenant un taux total de déformation compris entre 1 et 14. 45
15. Ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie, comprenant une âme en Nb-Ti réalisée dans un alliage constitué de : - niobium : balance à 100% en poids, - titane : entre 5 et 95% en poids, - traces d'éléments sélectionnés parmi le groupe constitué de O, H, C, Fe, Ta, N, Ni, Si, Cu, Al, chacun desdits éléments étant présent dans une quantité comprise entre 0 et 1600 ppm en poids, la quantité totale constituée par l'ensemble desdits éléments étant comprise entre 0% et 0.3% en poids, **caractérisé en ce que** l'âme en Nb-Ti est enrobée d'une couche d'intermétalliques X,Ti avec X choisi parmi le Cu, Sn, Fe, Pt, Pd, Rh, Al, Au, Ni, Ag, Co et le Cr ou un alliage d'un de ces éléments, ladite couche d'intermétalliques ayant une épaisseur comprise entre 20 nm et 10 μm . 50
16. Ressort spiral selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** la couche d'intermétalliques a une épaisseur comprise entre 300 nm et 1.5 μm . 55
17. Ressort spiral selon la revendication 15 ou 16, **caractérisé en ce que** la couche d'intermétalliques a une épaisseur comprise entre 400 nm et 800 nm.
18. Ressort spiral selon l'une des revendications 15 à 17, **caractérisé en ce que** X est du Cu et **en ce que** la couche d'intermétalliques comporte du Cu_2Ti , CuTi , Cu_3Ti_2 et du CuTi_2 .
19. Ressort spiral selon l'une des revendications 15 à 18, **caractérisé en ce que** la teneur en Ti est comprise entre 40 et 55% en poids, de préférence entre 45 et 49% en poids.
20. Ressort spiral selon l'une des revendications 15 à 19, **caractérisé en ce que** l'âme en Nb-Ti a une microstructure bi-phasée comportant du niobium en phase bêta et du titane en phase alpha.
21. Ressort spiral selon l'une des revendications 15 à 20, **caractérisé en ce qu'il** a une limite élastique supérieure ou égale à 500 MPa, de préférence à 600 MPa, et un module d'élasticité inférieur ou égal à 120 GPa, de préférence inférieur ou égal à 100 GPa.

Fig. 1

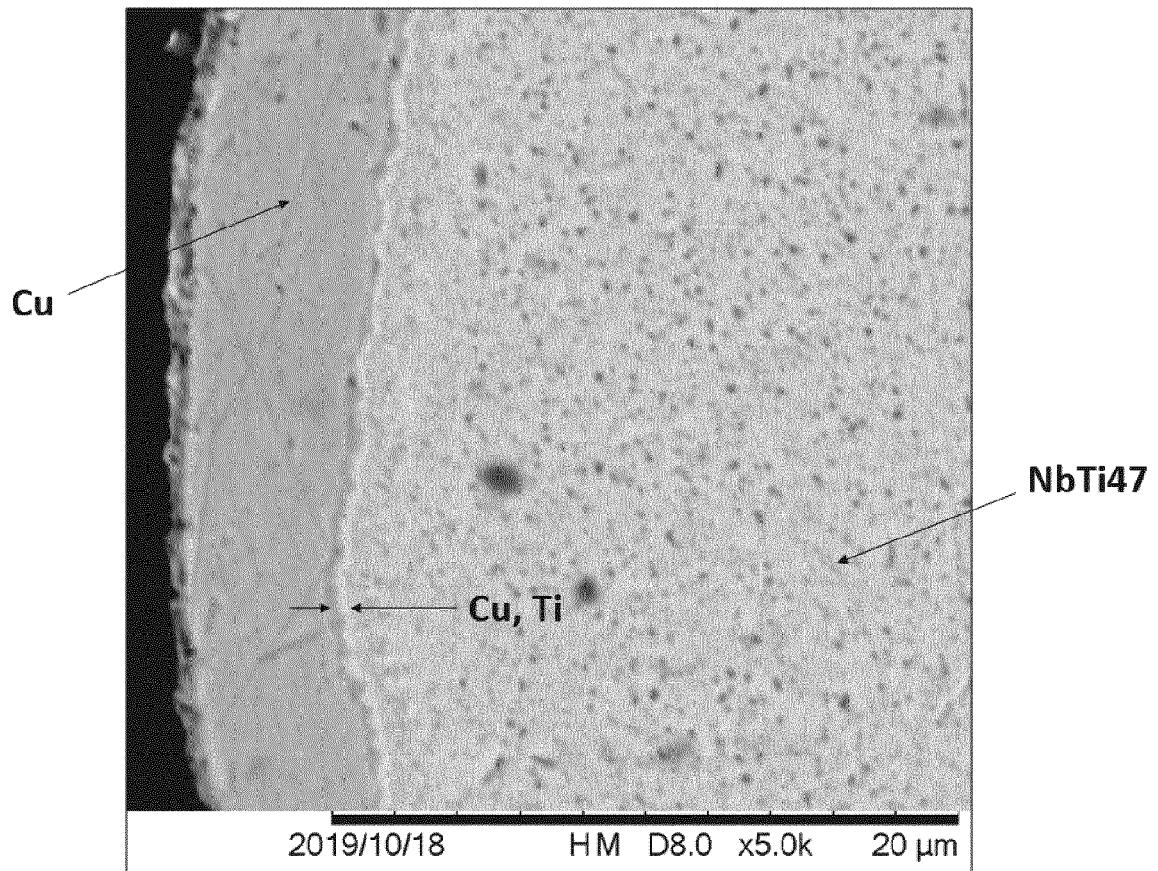


Fig. 2

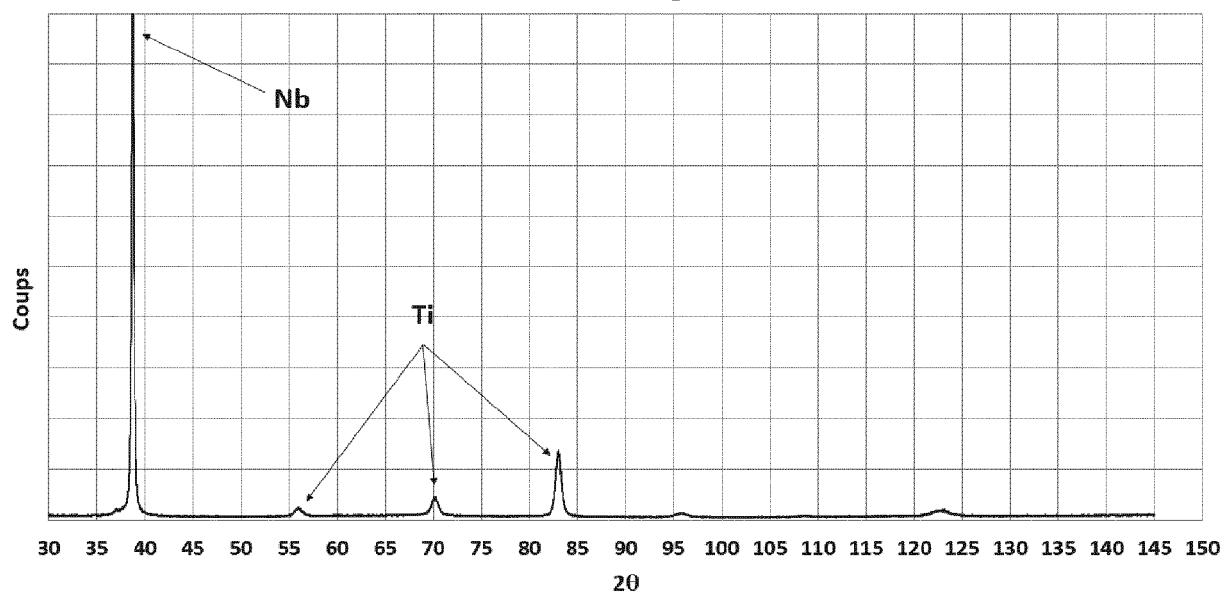


Fig. 3

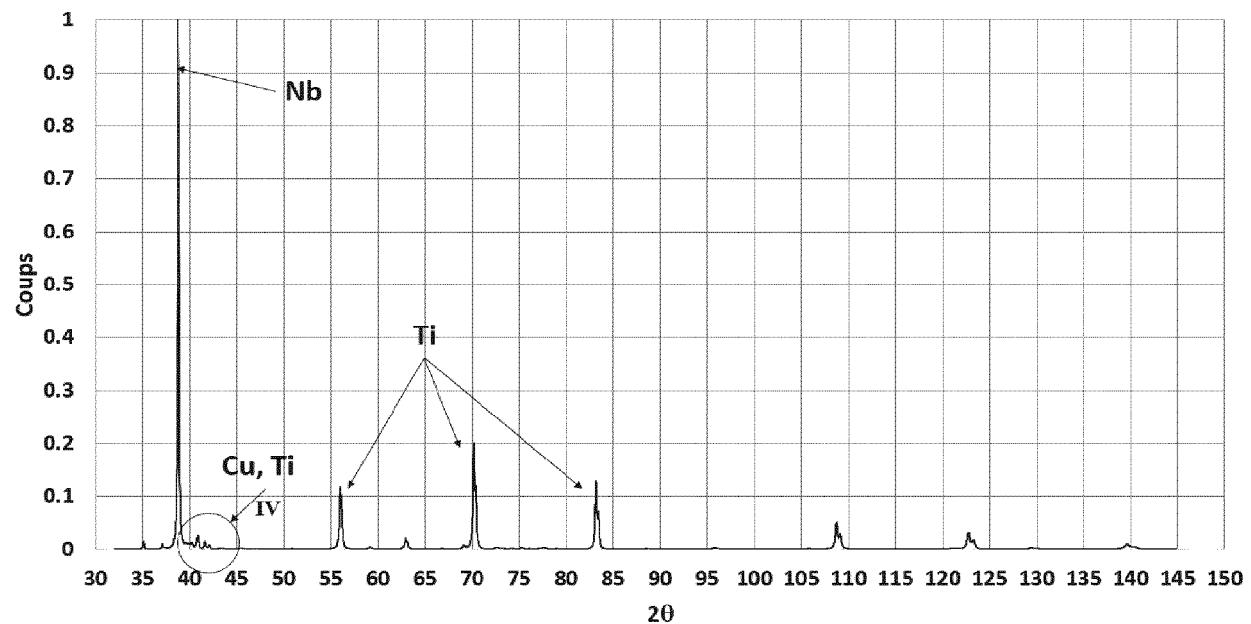
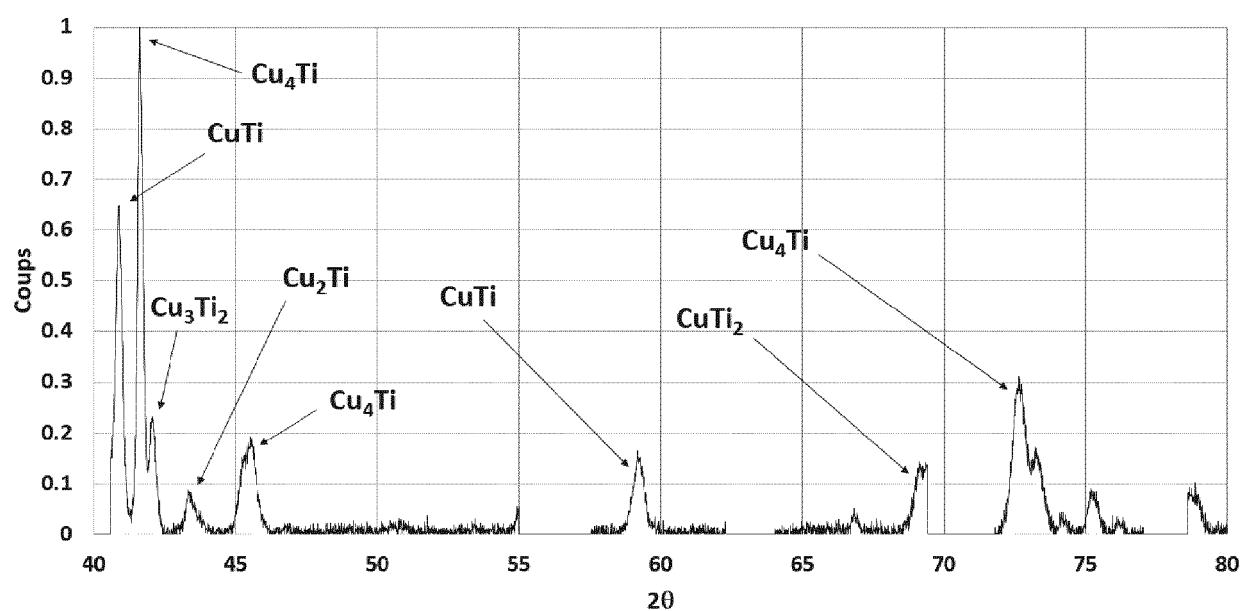


Fig. 4





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 19 21 2457

5

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)	
10 X	EP 3 502 288 A1 (NIVAROX SA [CH]) 26 juin 2019 (2019-06-26) * alinéas [0004], [0008], [0009], [0036] - [0041], [0055], [0056], [0058] *	1-21	INV. G04B17/06	
15 A	----- EP 3 502 289 A1 (NIVAROX SA [CH]) 26 juin 2019 (2019-06-26) * alinéas [0008], [0009], [0040], [0041], [0044] - [0047], [0050], [0060], [0061]; revendications 1,9 *	1-21		
20 A	----- MARTIN N WILSON: "Advances in low-loss Nb-Ti strand cable", PROCEEDINGS / WAMSDÖ WORKSHOP : ACCELERATOR MAGNET SUPERCONDUCTORS, DESIGN AND OPTIMIZATION ; CERN, GENEVA, SWITZERLAND, 19 - 23 MAY 2008, , 1 janvier 2009 (2009-01-01), pages 8-12, XP009139537, ISBN: 978-92-9083-325-3 Extrait de l'Internet: URL: http://cdsweb.cern.ch/record/1163708/files/p8.pdf * page 8, colonne 2, alinéa 4 *	1-21		
25	30	35	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)	
30			G04B	
35	A	WARNES W H ET AL: "Critical current distributions in superconducting composites", CRYOGENICS, ELSEVIER, KIDLINGTON, GB, vol. 26, no. 12, 1 décembre 1986 (1986-12-01), pages 643-653, XP024048697, ISSN: 0011-2275, DOI: 10.1016/0011-2275(86)90162-1 [extrait le 1986-12-01] * page 644, colonne 2, alinéas 4,5 *	1-21	
40				
45				
50	1	Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications		
55	EPO FORM 1503 03-82 (P04C02)	Lieu de la recherche La Haye	Date d'achèvement de la recherche 10 juin 2020	Examinateur Laeremans, Bart
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES				
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention			
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date			
A : arrière-plan technologique	D : cité dans la demande			
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons			
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant			

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

EP 19 21 2457

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10-06-2020

10	Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
15	EP 3502288 A1 26-06-2019	CN EP JP US	110007582 A 3502288 A1 2019113549 A 2019196406 A1	12-07-2019 26-06-2019 11-07-2019 27-06-2019
20	EP 3502289 A1 26-06-2019	CN EP JP US	109960132 A 3502289 A1 2019113544 A 2019196407 A1	02-07-2019 26-06-2019 11-07-2019 27-06-2019
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55	EPO FORM P0460			

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