



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
25.01.2023 Bulletin 2023/04

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
G04B 17/06 (2006.01) C22C 14/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **21187512.5**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
**G04B 17/066; C22C 14/00; C22C 27/02;
C22F 1/18; C22F 1/183**

(22) Date de dépôt: **23.07.2021**

(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
Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

(72) Inventeurs:
• **MICHELET, Lionel**
2114 Fleurier (CH)
• **CHARBON, Christian**
2054 Chézard-St-Martin (CH)

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

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

(54) **RESSORT SPIRAL POUR MOUVEMENT D'HORLOGERIE**

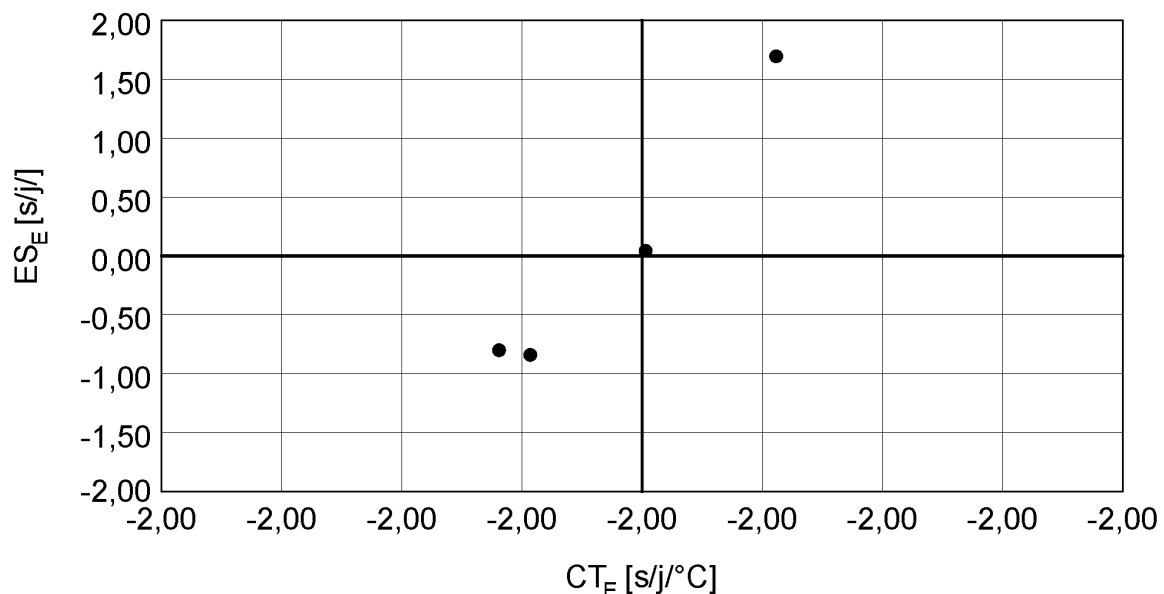
(57) La présente invention concerne un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie, caractérisé en ce que le ressort spiral est réalisé dans un alliage constitué :

- de Nb, Ti, H et de traces éventuelles d'autres éléments choisis parmi O, C, Fe, N, Ni, Si, Cu et Al, avec les pourcentages en poids suivants :
- une teneur en Ti comprise entre 1 et 80%,
- une teneur en H comprise entre 0.17 et 2%,

- une teneur totale pour l'ensemble des autres éléments inférieure ou égale à 0.3% en poids,
- la balance pour atteindre 100% étant constituée du Nb.

La présente invention concerne également son procédé de fabrication avec une étape de traitement thermochimique d'une ébauche réalisée dans un alliage de Nb et de Ti dans une atmosphère comprenant de l'hydrogène de façon à enrichir l'alliage de Nb et de Ti avec de l'hydrogène sous forme d'interstitiels.

Fig. 1



DescriptionDomaine de l'invention

5 **[0001]** L'invention concerne un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie. Elle se rapporte également au procédé de fabrication de ce 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,
- 15 - facilité d'élaboration, notamment de tréfilage et de laminage,
- excellente tenue en fatigue,
- stabilité des performances dans le temps,
- 20 - faibles sections.

[0003] L'alliage choisi pour un ressort spiral doit en outre présenter des propriétés garantissant le maintien des performances chronométriques malgré la variation des températures d'utilisation d'une montre incorporant un tel ressort spiral. Le coefficient thermoélastique, dit aussi CTE, de l'alliage a alors une grande importance. Pour former un oscillateur chronométrique avec un balancier en CuBe ou en maillechort, un CTE de +/- 10 ppm/°C doit être atteint.

[0004] La formule qui lie le CTE de l'alliage et les coefficients de dilatation du spiral (α) et du balancier (β) au coefficient thermique (CT) de l'oscillateur est la suivante :

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

35 les variables M et T étant respectivement la marche en s/j et la température en °C, E étant le module de Young du ressort spiral avec $(1/E \cdot dE/dT)$ qui est le CTE de l'alliage spiral, les coefficients de dilatation étant exprimés en °C-1.

[0005] Pratiquement, le CT est calculé comme suit :

$$CT = \frac{(M_{38^{\circ}C} - M_{8^{\circ}C})}{30}$$

avec une valeur qui doit être comprise entre - 0,6 et + 0,6 s/j°C.

45 **[0006]** De l'art antérieur, on connaît des ressorts spiraux pour l'horlogerie réalisés dans des alliages binaires de Nb-Ti avec des pourcentages en poids de Ti typiquement compris entre 40 et 60% et plus spécifiquement avec un pourcentage de 47%. Avec un schéma de déformation et de traitements thermiques adaptés, ce ressort spiral présente une microstructure biphasée comportant une solution solide de Nb et Ti en phase bêta et du Ti sous forme de précipités en phase alpha. La solution solide de Nb et Ti en phase bêta écroui présente un CTE fortement positif tandis que le Ti en phase alpha possède un CTE fortement négatif permettant de ramener l'alliage biphasé à un CTE proche de zéro, ce qui est particulièrement favorable pour le CT.

50 **[0007]** On observe néanmoins certains désavantages à l'utilisation d'alliages binaires Nb-Ti pour les ressorts spiraux. L'alliage binaire Nb-Ti est particulièrement favorable pour un faible CT comme susmentionné. Par contre, sa composition n'est pas optimisée pour l'erreur secondaire qui est une mesure de la courbure de la marche qui est approximée ci-dessus par une droite passant par deux points (8°C et 38°C). La marche peut s'écarter de ce comportement linéaire entre 8°C et 38°C et l'erreur secondaire à 23°C est une mesure de cet écart à la température de 23°C. Elle est calculée selon la formule suivante :

$$ES_{23^{\circ}C} = M_{23^{\circ}C} - \frac{(M_{8^{\circ}C} + M_{38^{\circ}C})}{2}$$

- 5 **[0008]** Typiquement, pour un alliage NbTi47, l'erreur secondaire est de + 4,5 s/j alors que préférablement elle devrait être comprise entre - 3 et + 3 s/j.

Résumé de l'invention

- 10 **[0009]** L'invention a pour objet de proposer un nouveau procédé de fabrication et une nouvelle composition chimique pour ressort spiral permettant de réduire l'erreur secondaire tout en maintenant un coefficient thermique proche de 0.

[0010] A cet effet, l'invention concerne un ressort spiral d'horlogerie réalisé dans un alliage de niobium, de titane et d'hydrogène. Plus précisément, le ressort spiral est réalisé dans un alliage constitué :

- 15 - de Nb, Ti, H et de traces éventuelles d'autres éléments choisis parmi O, C, Fe, N, Ni, Si, Cu et Al,

avec les pourcentages en poids suivants :

- 20 - une teneur en Ti comprise entre 1 et 80%,
 - une teneur en H comprise entre 0.17 et 2%,
 - une teneur totale pour l'ensemble des autres éléments inférieure ou égale à 0.3% en poids,
 25 - la balance pour atteindre 100% étant constituée du Nb.

[0011] L'ajout d'hydrogène permet de réaliser un ressort spiral avec une erreur secondaire proche de 0 et simultanément avec un coefficient thermique proche de 0.

- 30 **[0012]** Selon l'invention, l'hydrogène est ajouté à l'alliage de Nb-Ti par traitement thermochimique sous atmosphère contrôlée lors du procédé de fabrication.

[0013] Plus précisément, le procédé de fabrication comprend successivement :

- 35 a) une étape d'élaboration ou de mise à disposition d'une ébauche réalisée dans un alliage constitué de Nb, Ti et de traces éventuelles d'autres éléments choisis parmi O, C, Fe, N, Ni, Si, Cu et Al, avec une teneur en Ti comprise entre 1 et 80% et une teneur totale pour l'ensemble des autres éléments inférieure ou égale à 0.3% en poids, la balance pour atteindre 100% étant constituée du Nb,

- 40 b) une étape de traitement de mise en solution et de trempe de type bêta de ladite ébauche, de façon à ce que le titane et le niobium dudit alliage soient essentiellement sous forme de solution solide en phase bêta,

- c) une étape d'application audit alliage d'une succession de séquences de déformation avec optionnellement au moins un traitement thermique entre deux séquences et/ou après la succession de séquences de déformation,

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

- e) une étape de traitement thermique final, dite de fixage,

- 50 le procédé étant caractérisé en ce qu'il comporte une étape additionnelle de traitement thermochimique dans une atmosphère comprenant de l'hydrogène, ladite étape de traitement thermochimique étant réalisée lors du traitement de mise en solution de l'étape b), lors d'un traitement thermique de l'étape c), lors du traitement thermique final de l'étape e), avant l'étape b), entre les étapes b) et c), entre les étapes c) et d), entre les étapes d) et e) ou après l'étape e).

[0014] Avantagusement, le traitement thermochimique est réalisé sur une structure recristallisée.

- 55 **[0015]** Le ressort spiral ainsi élaboré comporte de l'hydrogène majoritairement ou exclusivement sous forme d'interstitiels. On entend par majoritairement, par opposition à exclusivement, que la présence très locale en faible proportion d'hydrures ne peut pas être exclue. Concernant sa microstructure, elle est formée d'une unique phase bêta de Nb et Ti en solution solide.

[0016] Outre sa faible erreur secondaire et son faible coefficient thermique, le ressort spiral élaboré avec le procédé selon l'invention a une charge à la rupture R_m supérieure ou égale à 500 MPa et plus précisément comprise entre 800

et 1000 MPa. De façon avantageuse, il a un module d'élasticité supérieur ou égal à 80 GPa et de préférence supérieur ou égal à 90 GPa.

[0017] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée ci-après.

5 Brève description des figures

[0018]

10 La figure 1 représente l'erreur secondaire en fonction du coefficient thermique pour des nuances ternaires Nb-Ti-H selon l'invention avec 47% de Ti.

La figure 2 représente l'erreur secondaire en fonction du coefficient thermique pour des nuances binaires Nb-Ti selon l'art antérieur avec 47% de Ti.

15 La figure 3 représente la variation du module de Young avec la température pour un alliage Nb-Ti-H selon l'invention ayant été soumis à un traitement thermochimique à 652°C pendant 15 minutes sous 4 bar d'hydrogène. Dans la représentation, le module de Young est normalisé par rapport au module de Young à 23°C.

20 La figure 4 représente pour ce même alliage le spectre de diffraction des rayons X (spectre XRD).

La figure 5 représente pour le pic de gauche (Inv) un agrandissement de ce spectre XRD centré sur $\theta=39^\circ$ avec à droite le pic de référence (Ref) en l'absence de traitement thermochimique.

Description détaillée

25 **[0019]** L'invention concerne un ressort spiral d'horlogerie réalisé dans un alliage de niobium (Nb), de titane (Ti) et d'hydrogène (H). Plus précisément, l'alliage est constitué :

- 30 - de Nb, Ti, H et de traces éventuelles d'autres éléments choisis parmi O, C, Fe, N, Ni, Si, Cu et Al, avec les pourcentages en poids suivants :
 - une teneur en Ti comprise entre 1 et 80%,
 - 35 - une teneur en H comprise entre 0.17 et 2%,
 - une teneur totale pour l'ensemble des autres éléments présents sous forme de traces inférieure ou égale à 0.3% en poids,
 - 40 - la balance pour atteindre 100% étant constituée du Nb.

[0020] De préférence, la teneur en hydrogène est comprise entre 0.2 et 1.5% en poids, plus préférentiellement entre 0.5 et 1% en poids.

[0021] De préférence, la teneur en titane est comprise entre 20 et 60%, de préférence entre 40 et 50% en poids.

45 **[0022]** L'alliage utilisé dans la présente invention ne comprend pas d'autres éléments que le Ti, Nb et H à l'exception des éventuelles et inévitables traces.

[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.

50 **[0024]** 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.

[0025] 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.

[0026] 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.

55 **[0027]** Plus particulièrement, la teneur en silicium est inférieure ou égale à 0.01% en poids du total.

[0028] 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.

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

ou égale à 0.005% en poids du total.

[0030] Plus particulièrement, la teneur en aluminium est inférieure ou égale à 0.01% en poids du total.

[0031] Selon l'invention, l'alliage est enrichi en hydrogène via un traitement thermochimique sous une atmosphère comprenant un gaz porteur en hydrogène.

5 **[0032]** Ce traitement thermochimique peut être réalisé à différentes étapes du procédé de fabrication du ressort spiral, les étapes du procédé étant les suivantes :

10 a) élaboration ou mise à disposition d'une ébauche réalisée dans un alliage constitué de Nb, Ti et de traces éventuelles d'autres éléments choisis parmi O, C, Fe, N, Ni, Si, Cu et Al, avec une teneur en Ti comprise entre 1 et 80% et une teneur totale pour l'ensemble des autres éléments inférieure ou égale à 0.3% en poids, la balance pour atteindre 100% étant constituée du Nb,

15 b) traitement de mise en solution et de trempe, dite de type bêta, de ladite ébauche, de façon à ce que le titane et le niobium soient essentiellement sous forme de solution solide en phase bêta,

20 c) application audit alliage de séquences de déformation avec optionnellement un ou plusieurs traitements thermiques. On entend par déformation une déformation par tréfilage et/ou laminage. Le tréfilage peut nécessiter l'utilisation d'une ou plusieurs filières lors d'une même séquence ou lors de différentes séquences 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 séquence de déformation que le tréfilage ou dans une autre séquence. Avantageusement, la dernière séquence appliquée à l'alliage est un laminage de préférence à profil rectangulaire compatible avec la section d'entrée d'une broche d'estrapadage,

25 d) estrapadage pour former un ressort spiral,

e) traitement thermique final de fixage.

30 **[0033]** Selon l'invention, le traitement thermochimique peut être réalisé lors du traitement de mise en solution de l'étape b), lors d'un traitement thermique de l'étape c), lors du traitement thermique final de fixage de l'étape e) ou entre les étapes a) et b), b) et c), c) et d), d) et e) ou après l'étape e). Avantageusement, ce traitement est réalisé lors de l'étape e) à la fin du procédé de fabrication. Réaliser le traitement thermochimique à la fin du procédé de fabrication permet d'éviter un éventuel relargage de l'hydrogène dans l'atmosphère lors d'une étape ultérieure qui serait effectuée, par exemple, sous vide. Cela permet également de fixer lors d'un seul traitement thermique la géométrie du ressort, le coefficient thermique et l'erreur secondaire.

35 **[0034]** Le traitement thermochimique est réalisé à une température de maintien comprise entre 100 et 900°C, de préférence entre 500 et 800°C, plus préférentiellement entre 600 et 700°C dans une atmosphère comprenant de l'hydrogène. Le traitement thermochimique peut être réalisé dans une atmosphère contenant 100% d'H₂ avec une pression absolue comprise entre 5 mbar et 10 bar, de préférence entre 0.5 et 7 bar, plus préférentiellement entre 1 et 6 bar, encore plus préférentiellement entre 3.5 et 4.5 bar. Le traitement thermochimique peut également être réalisé dans une 40 atmosphère contenant un mélange de gaz, par exemple d'Ar et d'H₂, sous une pression totale comprise entre 5 mbar et 10 bar, de préférence entre 0.5 et 7 bar, plus préférentiellement entre 1 et 6 bar, encore plus préférentiellement entre 3.5 et 4.5 bar, avec un pourcentage volumique d'H₂ compris entre 5 et 90%. Avantageusement, le traitement thermochimique est réalisé pendant un temps compris entre 1 minute et 5 heures.

45 **[0035]** A l'étape b), le traitement de mise en solution et de trempe, dite type bêta, préalable aux séquences de déformation est un traitement sous vide à une température comprise entre 600°C et 1000°C avec une durée comprise entre 5 minutes et 2 heures, suivi d'un refroidissement sous gaz. Plus particulièrement encore, le traitement est réalisé à 800°C pendant 1 heure sous vide et suivi d'un refroidissement sous gaz.

50 **[0036]** A l'étape c), chaque séquence de déformation 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 écroui. Le cumul global des déformations sur l'ensemble de cette succession de séquences amène un taux total de déformation compris entre 1 et 14.

[0037] Plus particulièrement, le procédé comporte entre une et cinq séquences de déformation.

[0038] Plus particulièrement, la première séquence comporte une première déformation avec au moins 30 % de réduction de section.

55 **[0039]** Plus particulièrement, chaque séquence, autre que la première, comporte une déformation avec au moins 25 % de réduction de section.

[0040] Entre les séquences de déformation et/ou après l'ensemble des séquences de déformation, il est possible de réaliser un traitement thermique. Ce traitement thermique peut avoir plusieurs buts : réaliser un traitement de mise en

solution et de trempe de type bêta comme précédemment, précipiter la phase alpha de titane ou encore restaurer/re-cristalliser la structure. Le traitement de mise en solution et de trempe de type bêta est réalisé sous vide à une température comprise entre 600°C et 1000°C avec une durée comprise entre 5 minutes et 2 heures, suivi d'un refroidissement sous gaz. La précipitation de la phase alpha du titane est réalisée à une température comprise entre 300 et 500°C pendant un temps compris entre 1h et 200h. La restauration/recristallisation est réalisée à une température comprise entre 500 et 600°C pendant un temps compris entre 30 minutes et 20h.

[0041] A l'étape e), le traitement thermique final est réalisé pendant une durée comprise entre 1 heure et 200 heures à une température comprise entre 300°C et 700°C. Plus particulièrement, la durée est comprise entre 5 heures et 30 heures à une température de maintien comprise entre 400°C et 600°C.

[0042] Le procédé peut en outre avantageusement comporter une étape additionnelle se déroulant après l'étape a) d'élaboration ou de mise à disposition de ladite ébauche en alliage, et avant les séquences de déformation de l'étape c), on ajoute à l'ébauche une couche superficielle de matériau ductile pris parmi le cuivre, le nickel, le cupro-nickel, le cupro-magnanèse, l'or, l'argent, le nickel-phosphore Ni-P et le nickel-bore Ni-B, ou similaire, pour faciliter la mise en forme sous forme de fil lors de la déformation. Et, entre les dernières séquences de déformation, après les séquences de déformation ou après l'étape d) d'estrapadage, on débarrasse le fil de sa couche du matériau ductile, notamment par attaque chimique.

[0043] Dans une variante, on dépose la couche superficielle de matériau ductile de façon à constituer un ressort spiral dont le pas n'est pas un multiple de l'épaisseur de la lame. Dans une autre variante, on dépose la couche superficielle de matériau ductile de façon à constituer un ressort dont le pas est variable.

[0044] Dans une application horlogère particulière, du matériau ductile est ainsi ajouté à un moment donné pour faciliter la mise en forme sous forme de fil, de telle manière à ce qu'il en reste une épaisseur de 10 à 500 micromètres sur le fil au diamètre final de 0.3 à 1 millimètres. Le fil est débarrassé de sa couche de matériau ductile notamment par attaque chimique, puis est laminé à plat avant la fabrication du ressort proprement dit par estrapadage. En variante, la couche de matériau ductile est retirée après le laminage à plat et avant l'estrapadage.

[0045] L'apport de matériau ductile peut être galvanique, ou bien mécanique, c'est alors une chemise ou un tube de matériau ductile qui est ajusté sur une barre d'alliage à un gros diamètre, puis qui est amincie au cours des étapes de déformation du barreau composite.

[0046] L'enlèvement de la couche est notamment réalisable par attaque chimique, avec une solution à base de cyanures ou à base d'acides, par exemple d'acide nitrique.

[0047] Revenant à l'étape additionnelle de traitement thermochimique, l'ajout d'hydrogène a pour objet de réduire l'erreur secondaire. Des essais ont été réalisés sur un alliage binaire Nb-Ti avec 47% en poids de Ti et 53% en poids de Nb. Le traitement thermochimique a été réalisé lors du traitement thermique final de fixage à l'étape e) sous une atmosphère comprenant 100% d'H₂ avec les conditions données au tableau 1 ci-après. Le traitement thermochimique a été réalisé soit sur une structure recristallisée (R) ayant été soumise à des séquences de déformation terminée par un traitement thermique pour la recristallisation, soit sur une structure écrouie (E) à la suite de séquences de déformation sans traitement thermique ultérieur de recristallisation. L'erreur secondaire (ES) a été mesurée à 23°C selon la formule suivante :

$$ES_{23^{\circ}C} = M_{23^{\circ}C} - \frac{(M_{8^{\circ}C} + M_{38^{\circ}C})}{2}$$

[0048] Il s'agit de l'écart de marche à 23°C par rapport à la droite reliant la marche à 8°C à celle à 38°C. Par exemple, la marche à 8°C, 23°C et 38°C peut être mesurée à l'aide d'un appareil Witschi type chronoscope. Le coefficient thermique (CT) a été mesuré selon la formule suivante :

$$CT = \frac{(M_{38^{\circ}C} - M_{8^{\circ}C})}{30}$$

avec le même appareillage.

[0049] Les résultats des mesures sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1

Echantillon	Etat	Durée TT	Température	Pression H ₂	CT _E	ES _E
		[min]	[°C]	[bar]	[s/j/°C]	[s/j]
01	R	10	668	4	0.01	0.0
02	E	15	652	4	-0.46	-0.8
03	E	8	668	4	-0.59	-0.8
04	E	15	652	1	0.56	1.7
R = recristallisé, E = écroui						

[0050] Les échantillons 01 à 04 ont des teneurs en hydrogène comprises entre 0.3 et 1% en poids. Tous les échantillons ont une erreur secondaire comprise entre - 3 et + 3 s/j comme souhaité avec des valeurs proches de 0 pour les échantillons traités sous une pression en hydrogène de 4 bar. Le CT est également contenu dans la gamme entre -0.6 et + 0.6 s/j°C comme souhaité. L'optimum est obtenu pour l'échantillon 01 pour lequel le traitement thermochimique a été réalisé sur une structure recristallisée, le coefficient thermique et l'erreur secondaire étant proches de 0 exprimés respectivement en s/j°C et s/j. Cet échantillon a une teneur en hydrogène de l'ordre de 0.6% en poids.

[0051] Les résultats des échantillons 01 à 04 sont reportés dans la figure 1 avec l'erreur secondaire (ES) en fonction du coefficient thermique (CT). De manière générale, il a été observé qu'il y a un lien direct entre le CT et l'ES lorsque l'alliage du ressort spiral comporte de l'hydrogène et ce contrairement à ce qui a été observé sur des essais réalisés dans le passé sur un alliage binaire avec 47% en poids de titane et 53% en poids de niobium. Dans ce dernier cas, tel qu'illustré à la figure 2, il n'y a pas de relation entre le CT et l'ES. La représentation sur un même graphique de ces deux quantités donne un nuage de points, quels que soient les paramètres du procédé de fabrication des échantillons. De plus, on n'obtient jamais de points où CT=ES=0 alors que c'est le cas pour les nuances ternaires Nb-Ti-H. Ainsi, il a été découvert que l'ajout d'hydrogène permet de piloter l'erreur secondaire tout en gardant un faible CT.

[0052] L'influence de la température sur le module de Young de l'échantillon 02 a également été mesurée en continu à l'aide d'un spectromètre mécanique mesurant la fréquence propre d'une poutre en vibration libre, sur une plage allant de -20°C à +60°C (fig.3). On observe peu d'influence de la température sur le module de Young.

[0053] Sur ce même échantillon, une analyse par diffraction des rayons X (configuration Bragg-Brentano) a été effectuée. Le diffractogramme est représenté à la figure 4. Le spectre XRD entre 30° et 80° n'indique pas la présence de phases hydrures TiH₂ ou NbH. En faisant à la figure 5 un zoom centré sur $\theta=39^\circ$, qui correspond à la zone du pic de NbTi [110], on observe que celui-ci est déplacé vers la gauche (pic Inv) suite au traitement thermochimique par rapport au pic de référence (pic Ref) sans traitement thermochimique, ce qui est le signe d'une augmentation du paramètre de maille. On peut en conclure que le traitement thermochimique permet d'introduire l'hydrogène sous forme d'interstitiels sans former des hydrures. Par ailleurs, aucune précipitation du titane en phase alpha n'est observée. L'absence de précipités de titane est attribuée à la présence d'hydrogène qui stabilise la phase bêta du titane.

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 constitué :

- de Nb, Ti, H et de traces éventuelles d'autres éléments choisis parmi O, C, Fe, N, Ni, Si, Cu et Al,

avec les pourcentages en poids suivants :

- une teneur en Ti comprise entre 1 et 80%,
- une teneur en H comprise entre 0.17 et 2%,
- une teneur totale pour l'ensemble des autres éléments inférieure ou égale à 0.3% en poids,
- la balance pour atteindre 100% étant constituée du Nb.

2. Ressort spiral selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** la teneur en H est comprise entre 0.2 et 1.5% en poids.

3. Ressort spiral selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en H est comprise entre 0.5 et 1% en poids.
- 5 4. Ressort spiral selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en Ti est comprise entre 20 et 60%, de préférence entre 40 et 50% en poids.
5. Ressort spiral selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'H est présent majoritairement ou exclusivement sous forme d'interstitiels dans l'alliage.
- 10 6. Ressort spiral selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la microstructure de l'alliage est formée d'une unique phase bêta de Nb et Ti en solution solide.
7. Ressort spiral selon l'une des revendications précédentes, ayant un coefficient thermique, dit CT, compris entre -0.6 et +0.6 s/j°C et une erreur secondaire, dite ES, comprise entre - 3 et + 3 s/j.
- 15 8. Procédé de fabrication d'un ressort spiral destiné à équiper un balancier d'un mouvement d'horlogerie, comprenant successivement :
 - 20 a) une étape d'élaboration ou de mise à disposition d'une ébauche réalisée dans un alliage constitué de Nb, Ti et de traces éventuelles d'autres éléments choisis parmi O, C, Fe, N, Ni, Si, Cu et Al, avec une teneur en Ti comprise entre 1 et 80% et une teneur totale pour l'ensemble des autres éléments inférieure ou égale à 0.3% en poids, la balance pour atteindre 100% étant constituée du Nb,
 - b) une étape de traitement de mise en solution et de trempe, dite de type bêta, de ladite ébauche, de façon à ce que le titane et le niobium dudit alliage soient essentiellement sous forme de solution solide en phase bêta,
 - 25 c) une étape d'application audit alliage d'une succession de séquences de déformation avec optionnellement au moins un traitement thermique réalisé entre deux séquences de déformation et/ou à la fin de l'ensemble des séquences de déformation,
 - d) une étape d'estrapadage pour former le ressort spiral,
 - 30 e) une étape de traitement thermique final, dite de fixage,

le procédé étant **caractérisé en ce qu'il** comporte une étape additionnelle de traitement thermochimique dans une atmosphère comprenant de l'hydrogène, ladite étape de traitement thermochimique étant réalisée lors du traitement de mise en solution de l'étape b), lors d'un traitement thermique de l'étape c), lors du traitement thermique final de l'étape e), avant l'étape b), entre les étapes b) et c), entre les étapes c) et d), entre les étapes d) et e) ou après l'étape e).

- 35 9. Procédé de fabrication d'un ressort spiral selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** l'étape de traitement thermochimique est réalisée à l'étape e).
- 40 10. Procédé de fabrication d'un ressort spiral selon la revendication 8 ou 9, **caractérisé en ce que** l'étape de traitement thermochimique est réalisée sur une structure de l'ébauche ou du ressort spiral à l'état recristallisé.
- 45 11. Procédé de fabrication d'un ressort spiral selon l'une des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que** l'étape de traitement thermochimique est réalisée à une température comprise entre 100 et 900°C dans une atmosphère comprenant 100% d'hydrogène sous une pression d'hydrogène comprise entre 5 mbar et 10 bar, ou est réalisée dans une atmosphère comprenant un mélange d'hydrogène et d'un autre gaz avec un pourcentage volumique d'hydrogène compris entre 5 et 90%, la pression totale du mélange étant comprise entre 5 mbar et 10 bar.
- 50 12. Procédé de fabrication d'un ressort spiral selon l'une des revendications 8 à 11, **caractérisé en ce que** la pression d'hydrogène ou la pression totale du mélange est comprise entre 0.5 et 7 bar, de préférence entre 1 et 6 bar, plus préférentiellement entre 3.5 et 4.5 bar.
- 55 13. Procédé de fabrication d'un ressort spiral selon l'une des revendications 8 à 12, **caractérisé en ce que** la température est comprise entre 500 et 800°C, de préférence entre 600 et 700°C.
- 14. Procédé de fabrication d'un ressort spiral selon l'une des revendications 8 à 13, **caractérisé en ce que** la pression d'hydrogène ou la pression totale du mélange est comprise entre 3.5 et 4.5 bar et la température est comprise entre 600 et 700°C.

EP 4 123 393 A1

15. Procédé de fabrication d'un ressort spiral selon l'une des revendications 8 à 14, **caractérisé en ce que** le traitement de mise en solution est réalisé, sous vide, à une température comprise entre 600°C et 1000°C pendant une durée comprise entre 5 minutes et 2 heures, suivi d'un refroidissement sous gaz.

5 16. Procédé de fabrication d'un ressort spiral selon l'une des revendications 8 à 15, **caractérisé en ce que**, après l'étape a) d'élaboration ou de mise à disposition de l'ébauche en alliage, et avant l'étape c) d'application d'une succession de séquences, on ajoute à ladite ébauche une couche superficielle de matériau ductile pris parmi le cuivre, le nickel, le cupro-nickel, le cupro-magnanèse, 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 et **en ce que**, avant ou après l'étape d'estrapadage d), on débarrasse
10 ledit fil de sa couche dudit matériau ductile par attaque chimique.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

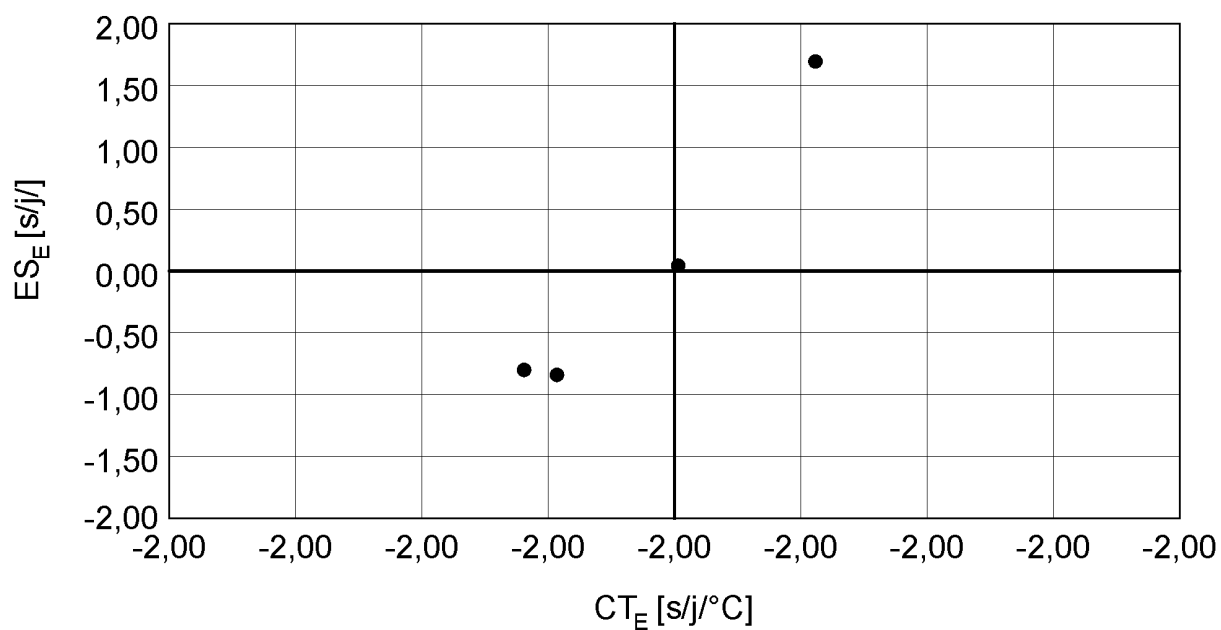


Fig. 2

(ART ANTERIEUR)

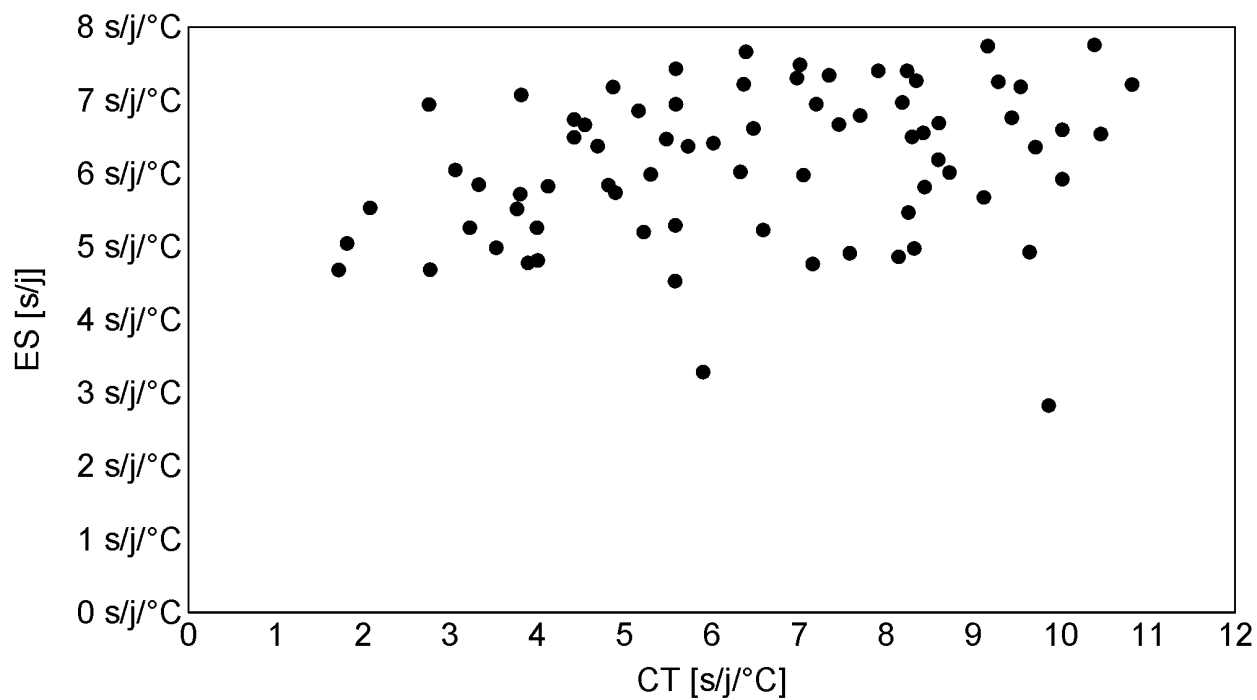


Fig. 3

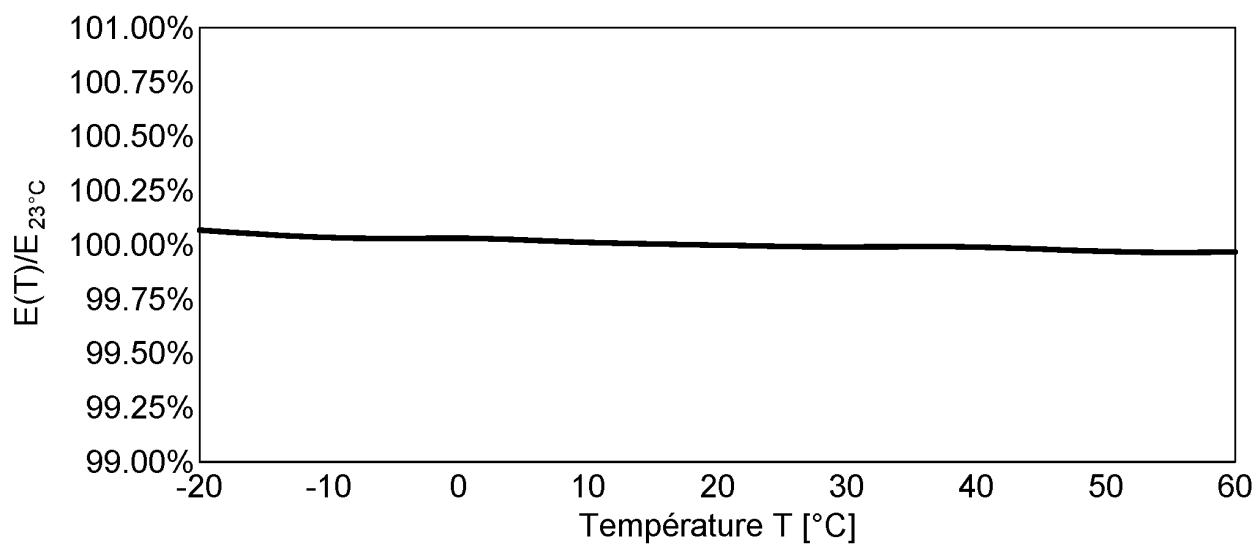


Fig. 4

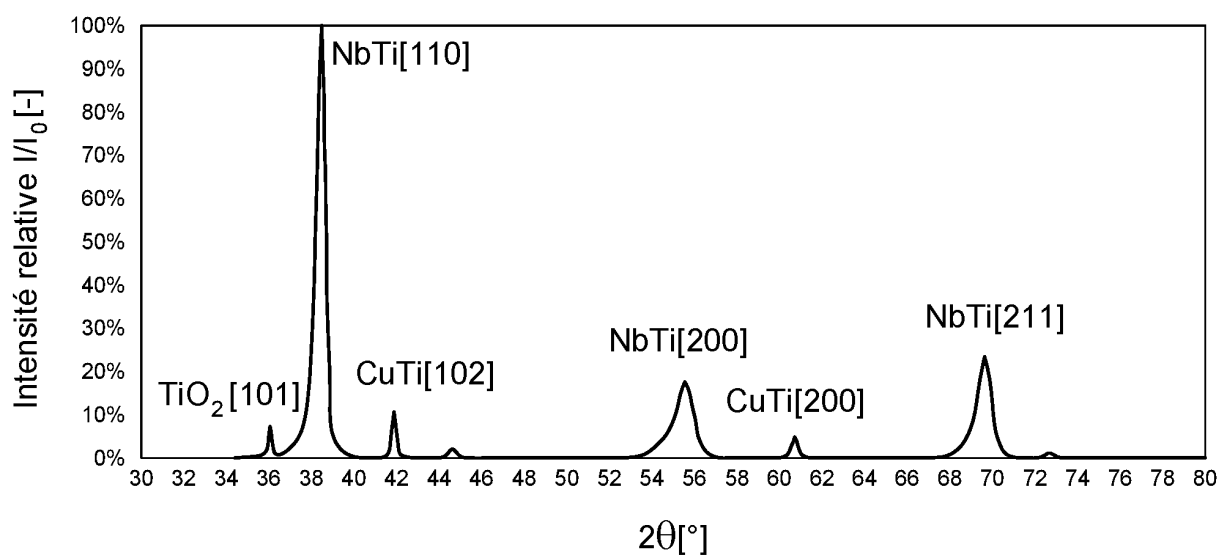
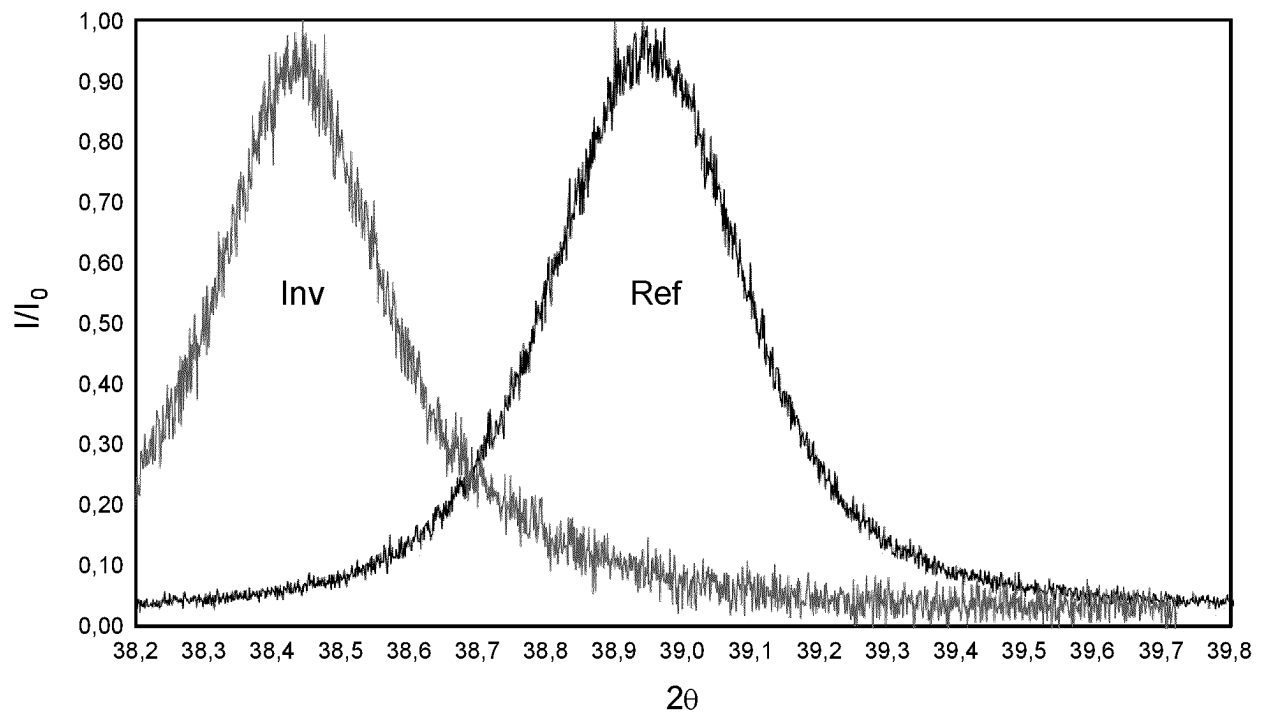


Fig. 5





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 21 18 7512

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	CH 714 494 A2 (NIVAROX SA [CH]) 28 juin 2019 (2019-06-28) * alinéas [0011] - [0065] * -----	1-16	INV. G04B17/06 C22C14/00
A	WO 2018/172164 A1 (UNIV DE LORRAINE [FR]) 27 septembre 2018 (2018-09-27) * page 3, ligne 15 - page 20, ligne 2 * -----	1-16	
A	"Oscillateur pour pièce d'horlogerie ED - Darl Kuhn", IP.COM, IP.COM INC., WEST HENRIETTA, NY, US, 28 mai 2021 (2021-05-28), XP013189494, ISSN: 1533-0001 * pages 2-5 *	1-16	
A	ELIAZ N ET AL: "Hydrogen-assisted processing of materials", MATERIALS SCIENCE, vol. 289, no. 1-2, 1 septembre 2000 (2000-09-01), pages 41-53, XP055872626, AMSTERDAM, NL ISSN: 0921-5093, DOI: 10.1016/S0921-5093(00)00906-0 * pages 41-50 * -----	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) G04B C22C
1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 15 décembre 2021	Examineur Cavallin, Alberto
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 21 18 7512

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.

15-12-2021

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CH 714494 A2	28-06-2019	AUCUN	
WO 2018172164 A1	27-09-2018	CN 110573636 A	13-12-2019
		EP 3601628 A1	05-02-2020
		FR 3064281 A1	28-09-2018
		JP 2020515720 A	28-05-2020
		KR 20190131517 A	26-11-2019
		RU 2019133673 A	26-04-2021
		US 2020308685 A1	01-10-2020
		WO 2018172164 A1	27-09-2018

EPO FORM P0460

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