



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **714 491 A2**

(19)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(51) Int. Cl.: **G04B** 17/06 (2006.01)
C22F 1/18 (2006.01)
C22F 1/02 (2006.01)
C22C 27/02 (2006.01)
G04D 3/00 (2006.01)

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 01590/17

(71) Requérant:
Nivarox-FAR S.A., Avenue du Collège 10
CH-2400 Le Locle (CH)

(22) Date de dépôt: 21.12.2017

(72) Inventeur(s):
Christian Charbon, 2054 Chézard-St-Martin (CH)

(43) Demande publiée: 28.06.2019

(74) Mandataire:
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets 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 ressort spiral pour balancier en alliage de niobium et de titane à structure essentiellement monophasée, et son procédé de fabrication 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, entre 0 et 1600 ppm en poids en individuel, avec cumul inférieur à 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.

Description

Domaine de l'invention

[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

[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] 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.

Résumé de l'invention

[0005] 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.

[0006] 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.

[0007] 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.

[0008] Le ressort spiral selon l'invention est réalisé dans un alliage à base de niobium présentant une structure essentiellement monphasée, 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

[0009] 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.

CH 714 491 A2

[0010] 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.

[0011] 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.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] Si le taux de titane est trop élevé, il apparaît 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.

[0015] Aussi, plus particulièrement, la teneur en titane est supérieure ou égale à 46.5% en poids par rapport au total de la composition.

[0016] Plus particulièrement, la teneur en titane est inférieure ou égale à 47.5% en poids par rapport au total de la composition.

[0017] 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.

[0018] 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.

[0019] Plus particulièrement, la teneur en tantale est inférieure ou égale à 0.10% en poids du total.

[0020] 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.

[0021] 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.

[0022] 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.

[0023] 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.

[0024] Plus particulièrement, la teneur en silicium est inférieure ou égale à 0.01% en poids du total.

[0025] 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.

[0026] 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.

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

[0028] Le ressort spiral de l'invention a une limite élastique supérieure ou égale à 600 MPa.

[0029] 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 805 GPa.

[0030] 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.

[0031] Pour former un oscillateur chronométrique répondant aux conditions COSC, le CTE de l'alliage doit être proche de zéro (± 10 ppm/ $^{\circ}$ C) pour obtenir un coefficient thermique de l'oscillateur égal à ± 0.6 s/ j° C.

[0032] La formule qui lie le CTE de l'alliage et les coefficients de dilatation du spiral et du balancier est la suivante:

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

[0033] 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 $^{\circ}C^{-1}$.

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] 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 monophasée 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.

[0037] 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 $^{\circ}C$ et 1000 $^{\circ}C$, sous vide, suivie d'un refroidissement sous gaz.

[0038] Plus particulièrement encore, cette trempe bêta est un traitement de mise en solution, entre 5 minutes et 1 heure à 800 $^{\circ}C$ sous vide, suivie d'un refroidissement sous gaz.

[0039] De préférence, le traitement thermique est réalisé pendant une durée comprise entre 1 heure et 15 heures à une température comprise entre 350 $^{\circ}C$ et 700 $^{\circ}C$. Plus préférentiellement, le traitement thermique est réalisé pendant une durée comprise entre 5 heures et 10 heures à une température comprise entre 350 $^{\circ}C$ et 600 $^{\circ}C$. Encore plus préférentiellement, le traitement thermique est réalisé pendant une durée comprise entre 3 heures et 6 heures à une température comprise entre 400 $^{\circ}C$ et 500 $^{\circ}C$.

[0040] 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. Avantagusement, 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.

[0041] Avantagusement, 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 $2\ln(d0/d)$, où d0 est le diamètre de la dernière trempe bêta, et où d est le diamètre du fil écroui.

[0042] 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 monophasée 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 monophasée, 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.

[0043] 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 $2\ln(d0/d)$, où $d0$ est le diamètre de la dernière trempe β ou de celui d'une étape de déformation, et d est le diamètre du fil écroui obtenu à l'étape de déformation suivante.

[0044] 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).

[0045] 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.

[0046] 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.

[0047] 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.

[0048] 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.

[0049] 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.

[0050] 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.

[0051] 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.

[0052] Une telle épaisseur de matériau ductile, et notamment de cuivre, permet de laminer aisément le matériau composite Cu/NbTi.

[0053] 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.

[0054] 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.

[0055] 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.

[0056] 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.

[0057] 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).

[0058] 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

CH 714 491 A2

p. 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.

[0059] 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.

[0060] 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.

[0061] De plus, un tel alliage est paramagnétique.

[0062] 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.

[0063] La présente invention sera maintenant illustrée plus en détails par l'exemple non limitatif qui suit.

[0064] 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 .

[0065] 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.

[0066] Le spiral est associé à un balancier en cupro-béryllium et on mesure le coefficient thermique CT de l'oscillateur ainsi obtenu.

[0067] Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous:

Ex.	Diamètre après trempe 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

[0068] 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.

CH 714 491 A2

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:
 - 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

CH 714 491 A2

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 .