



### **Science Arts & Métiers (SAM)**

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers Institute of Technology researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <https://sam.ensam.eu>  
Handle ID: [.http://hdl.handle.net/10985/16415](http://hdl.handle.net/10985/16415)

#### **To cite this version :**

Pascal LAHEURTE, Pierre CHARBONNIER, Laurent PELTIER - Alliage de titane métastable, ressort d'horlogerie à base d'un tel alliage et son procédé de fabrication. 2018-09-28. Brevet n° 3064281

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository

Administrator : [scienceouverte@ensam.eu](mailto:scienceouverte@ensam.eu)



12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 24.03.17.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 28.09.18 Bulletin 18/39.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : UNIVERSITE DE LORRAINE Etablis-  
sment public — FR.

72 Inventeur(s) : LAHEURTE PASCAL, CHARBON-  
NIER PIERRE et PELTIER LAURENT.

73 Titulaire(s) : UNIVERSITE DE LORRAINE Etablis-  
sment public.

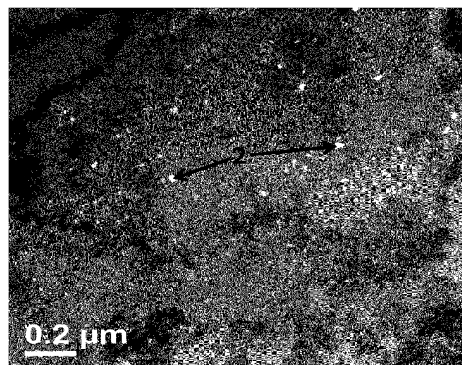
74 Mandataire(s) : PONTET ALLANO & ASSOCIES.

54 ALLIAGE DE TITANE BETA METASTABLE, RESSORT D'HORLOGERIE A BASE D'UN TEL ALLIAGE ET SON  
PROCEDE DE FABRICATION.

57 L'invention se rapporte à un alliage de titane  $\beta$  mé-  
tastable comprenant, en pourcentage massique, entre 24 et 45  
% de niobium, entre 0 et 20 % de zirconium, entre 0 et 10 %  
de tantale et/ou entre 0 et 1,5 % de silicium et/ou moins de  
2 % d'oxygène, ledit alliage étant caractérisé en ce qu'il pré-  
sente une structure cristallographique comprenant:

-un mélange de phase austénitique et de phase alpha,  
et  
-une présence de précipités de phase oméga dont la  
fraction volumique est inférieure à 10 %.

L'invention se rapporte également à un ressort d'horlo-  
gerie réalisé à base d'un tel alliage et à un procédé de fabri-  
cation d'un tel ressort.



FR 3 064 281 - A1



« Alliage de titane  $\beta$  métastable, ressort d'horlogerie à base d'un tel alliage et son procédé de fabrication »

### **Domaine technique**

La présente invention concerne un alliage de titane  $\beta$  métastable et son utilisation comme ressort d'horlogerie.

L'invention concerne également un procédé de mise en œuvre d'un  
5 ressort d'horlogerie réalisé à base d'un alliage de titane  $\beta$  métastable.

L'invention concerne, en outre, une utilisation particulière de l'alliage de titane  $\beta$  métastable comme ressort spiral et comme ressort de barillet.

### **Etat de la technique antérieure**

10 Les matériaux utilisés dans la fabrication des ressorts d'horlogerie sont des organes essentiels des montres mécaniques et requièrent des propriétés spécifiques variant selon la fonction du ressort.

L'ensemble balancier-spiral est l'organe réglant de la montre, il délivre un couple en oscillant autour d'une position d'équilibre avec une  
15 fréquence propre. Afin que la montre se dérègle le moins possible, le ressort spiral se doit de délivrer un couple le plus constant possible et de présenter une fréquence propre variant le moins possible. Le ressort spiral est caractérisé par son couple de rappel qui est directement proportionnel à la limite élastique du ressort spiral.

20 Par conséquent, l'amélioration des performances du ressort spiral nécessite de limiter l'impact des facteurs de dérive du couple et de la fréquence propre. Ces facteurs sont principalement liés à l'effet de paramètres physiques environnementaux, en particulier la température et le champ magnétique. En outre, les effets de dilatation et de variation des  
25 propriétés mécaniques sous l'effet de la température et les effets de magnetostriction d'un matériau métallique sous l'effet d'un champ magnétique modifient les caractéristiques mécaniques du ressort spiral.

L'ensemble barillet-ressort de barillet est l'organe destiné à fournir l'énergie à la montre. Afin de fournir une quantité d'énergie constante la  
30 plus grande possible, le ressort de barillet doit présenter un couple le plus constant possible et être capable de stocker une quantité d'énergie potentiellement restituable la plus grande possible. Le ressort de barillet est

caractérisé par son potentiel élastique directement proportionnel à la limite élastique et au module d'élasticité du ressort à barillet.

De ce fait, outre les propriétés requises pour les ressorts spiral, l'amélioration des performances des ressorts à barillet réside dans  
5 l'utilisation de matériaux présentant une limite élastique la plus élevée possible.

Un autre critère essentiel est celui du procédé de fabrication de tels ressorts. En effet, les ressorts doivent présenter une taille la plus faible possible, ils font donc l'objet d'une miniaturisation poussée lors de leur mise  
10 en forme. Le procédé utilisé pour la mise en forme d'une telle miniaturisation ne doit être accompagné ni d'une diminution des propriétés mécaniques du matériau, ni d'une irrégularité quant à la taille de la pièce, ni d'une diminution de la qualité de l'état surface de la pièce.

15 Concernant les ressorts spiral on connaît dans l'état de la technique antérieure des alliages à base de Fer-Nickel, également désignés par l'homme du métier par alliages « élinvar ». Ce type d'alliage reste aujourd'hui principalement utilisé pour la fabrication de ressorts spiral, on trouve, en particulier, des alliages de ce type vendus sous les noms  
20 commerciaux de Nivarox et Nispan. On trouve également d'autres alliages du même type présentant des compositions voisines et vendus sous les noms commerciaux de Métélinvar et d'Isoval. Une des limitations principale de tels alliages est liée au fait qu'ils présentent une forte sensibilité aux champs magnétiques. De ce fait, le couple et la fréquence propre des  
25 ressorts d'horlogerie à base de tels matériaux peuvent dériver significativement en présence de perturbations magnétiques.

Concernant les ressorts à barillet, on connaît dans l'état de la technique antérieure des alliages à base de Cobalt-Nickel-Chrome, dont un des alliages commerciaux le plus répandu est connu sous le nom de  
30 Nivaflex. Ce type d'alliage s'avère présenter un module élastique relativement élevé. De fait, la réserve de marche de tels ressorts est modérée.

On connaît également dans l'état de la technique des procédés de mise en forme standards des alliages à base de titane. Néanmoins, compte  
35 tenu des propriétés mécaniques et tribologiques de tels alliages, leur mise

en forme, et en particulier leur miniaturisation, est extrêmement difficile et limitée.

Un but de l'invention est de proposer un alliage de titane  $\beta$  métastable et un procédé de mise en forme d'un ressort d'horlogerie à partir d'un tel alliage permettant de palier au moins en partie aux inconvénients précités.

Un autre but de l'invention est de proposer un alliage présentant un comportement super-élastique.

10 Un autre but de l'invention est de proposer un alliage présentant un faible module d'Young.

Un autre but de l'invention est de proposer un alliage présentant une susceptibilité magnétique négligeable.

Un autre but de l'invention est de proposer un alliage dont le module élastique présente une sensibilité négligeable aux variations de température.

### **Exposé de l'invention**

A cet effet, selon un premier aspect de l'invention, il est proposé un alliage de titane  $\beta$  métastable comprenant, en pourcentage massique, entre 20 24 et 45 % de niobium, entre 0 et 20 % de zirconium, entre 0 et 10 % de tantale et/ou entre 0 et 1,5 % de silicium et/ou moins de 2 % d'oxygène.

Selon l'invention, l'alliage de titane  $\beta$  métastable présente une structure cristallographique comprenant :

25 -un mélange de phase austénitique et de phase alpha, et  
-une présence de précipités de phase oméga dont la fraction volumique est inférieure à 10 %.

Dans la suite de la description, le terme « alliage » employé seul sera utilisé pour désigner l'alliage de titane  $\beta$  métastable selon l'invention.

30 Les bornes des gammes des pourcentages massiques des éléments de l'alliage sont comprises dans lesdites gammes.

De manière avantageuse, l'alliage comprend uniquement du titane et du niobium.

De manière avantageuse, l'alliage comprend du titane et entre 35 et 35 45 % de niobium.

De manière avantageuse, l'alliage comprend du titane et 40,5 % de niobium.

La présence de phase austénitique dans l'alliage confère audit alliage des propriétés super-élastiques. La phase austénitique est également désignée par phase bêta par l'homme du métier.

Les propriétés super-élastiques comprennent une déformation recouvrable conséquente et une limite d'élasticité élevée.

La présence de phase alpha dans l'alliage permet de durcir ledit alliage.

10 La présence de phase oméga dans l'alliage permet de durcir ledit alliage.

Le mélange de phase austénitique et de phase alpha permet à l'alliage de présenter un faible module élastique et une sensibilité négligeable du module élastique aux variations de températures.

15 Une présence de précipités de phase oméga au sein de l'alliage n'affecte pas les propriétés mécaniques de l'alliage lorsqu'elle est inférieure à une quantité seuil.

Une quantité de précipités de phase oméga au sein de l'alliage doit être inférieure à une valeur seuil de 10 % afin que l'alliage conserve un faible module élastique.

20 La fraction volumique des précipités de phase oméga peut être inférieur à 5 %, de préférence à 2 %, de préférence encore à 1 %.

La phase alpha de l'alliage peut présenter une fraction volumique comprise entre 1 et 40%, de préférence entre 2 et 35%, de préférence entre 5 et 30%.

25 La présence d'une fraction volumique de phase alpha compris entre 5 et 30% permet à l'alliage de présenter des propriétés mécaniques optimales.

La présence d'une fraction volumique de phase alpha compris entre 1 et 40% permet de conserver un module élastique relativement faible.

30 De manière avantageuse, la phase alpha et la phase oméga sont présentes sous forme de précipités au sein d'une matrice constituée de grains austénitique.

La présence des précipités de phases alpha au sein d'une matrice constituée de grains austénitiques permet de durcir l'alliage.

La présence des précipités de phase oméga est nécessaire pour initier l'apparition des précipités de phase alpha.

5

Une taille de grain de l'alliage peut être inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

L'alliage comprenant des grains de taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$  présente une limite de déformation élastique augmentée.

Les grains de l'alliage peuvent être, de préférence, équiaxes.

10  

De manière avantageuse, la taille de grain de l'alliage est inférieure à 500 nm.

La taille de grains de l'alliage inférieurs à 500 nm permet d'améliorer la limite élastique de l'alliage.

15  

L'alliage peut comprendre :

-une taille de précipités de phase alpha inférieure à 500 nm, et

-une taille de précipités de phase oméga inférieure à 100 nm.

20  

De manière avantageuse, la taille de précipités de phase alpha est inférieure à 300 nm, de préférence inférieure à 200 nm, de préférence encore inférieure à 150 nm.

De manière avantageuse, la taille de précipités de phase oméga est inférieure à 50 nm, de préférence inférieure à 30 nm.

25  

La présence initiale de phase oméga au sein de la matrice bêta permet une meilleure répartition desdits précipités de phase alpha entre les grains austénitiques.

La meilleure répartition des précipités de phase alpha au sein des grains austénitiques permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage.

30  

La phase oméga et/ou alpha présente une structure cristalline différente de la phase austénitique.

La phase alpha permet de durcir le matériau et d'ainsi augmenter la résistance mécanique de l'alliage.

35  

L'alliage présente un module d'élasticité constant sur une gamme de température comprise entre  $-10^{\circ}\text{C}$  et  $55^{\circ}\text{C}$ .

L'alliage présente une susceptibilité magnétique négligeable.

L'alliage présente un module d'Young inférieur à 80 GPa (GigaPascal) sur une gamme de température comprise entre -70°C et 210°C.

L'alliage présente une résistance de rupture maximale de 1500 MPa et une déformation réversible supérieure ou égale à 2 % pour des températures inférieures à 55°C.

Selon un second aspect de l'invention, il est proposé un ressort d'horlogerie réalisé en alliage de titane  $\beta$  métastable selon le premier aspect  
10 de l'invention.

Dans la suite de la description, le terme « ressort » employé seul sera utilisé pour désigner le ressort d'horlogerie selon l'invention.

On entend par couple d'un ressort un couple de rappel du ressort.

Les propriétés super-élastiques de l'alliage confèrent au ressort un  
15 couple plus constant.

La susceptibilité magnétique négligeable de l'alliage permet que le couple et la fréquence propre du ressort restent constants lors d'expositions de l'alliage à des champs magnétiques environnants.

La sensibilité négligeable de l'alliage à la température permet au  
20 couple du ressort de rester constant dans une gamme de température comprise -10°C et 55°C.

Le faible module d'Young et la faible masse volumique de l'alliage permettent au ressort de présenter une énergie élastique potentiellement restituable supérieure à celles des alliages couramment utilisés.  
25

Selon un mode de réalisation du second aspect de l'invention, le ressort est un ressort spiral.

Selon un autre mode de réalisation du second aspect de l'invention,  
30 le ressort est un ressort de barillet.

Selon un troisième aspect de l'invention, il est proposé un ensemble balancier-spiral comprenant :

-le ressort spiral selon le second aspect de l'invention,



-un balancier en alliage de titane  $\beta$  métastable selon le premier aspect de l'invention.

Selon un quatrième aspect de l'invention, il est proposé un ensemble  
5 ressort-barillet comprenant :

- le ressort de barillet selon le second aspect de l'invention,
- un barillet en alliage de titane  $\beta$  métastable selon le premier aspect de l'invention.

10 Selon un cinquième aspect de l'invention, il est proposé un procédé de fabrication d'un ressort d'horlogerie selon le second aspect de l'invention, ledit procédé comprenant :

- un écrouissage de l'alliage à un taux d'écrouissage supérieur ou égal à 50 %,   
15
- une mise en forme du ressort à partir de l'alliage écroui,
- un traitement thermique de l'alliage mis en forme à une température comprise entre 300°C et 600°C pendant un temps compris entre 2 et 30 min.

Selon l'invention, l'étape d'écrouissage comprend :

- 20 -une introduction de l'alliage dans un outillage utilisé pour écrouir ledit alliage, ledit alliage ayant une température inférieure à 500°C lors de son introduction dans l'outillage utilisé pour l'écrouissage,
- un chauffage de l'outillage utilisé pour écrouir ledit alliage à une température comprise entre 150°C et 500°C.

25 De manière avantageuse, le taux d'écrouissage est supérieur ou égal à 100%.

De manière avantageuse, le traitement thermique de l'alliage mis en forme est mis en œuvre à une température comprise entre 350°C et 550°C.

De manière avantageuse, le traitement thermique de l'alliage mis en  
30 forme est mis en œuvre pendant une durée comprise 5 et 20 min.

De manière avantageuse, l'outillage utilisé pour écrouir ledit alliage est chauffé à une température comprise entre 200°C et 450°C.

De manière avantageuse, l'alliage est introduit dans l'outillage utilisé pour écrouir ledit alliage à une température inférieure à 450°C.

De manière avantageuse, l'alliage est introduit dans l'outillage utilisé pour écrouir ledit alliage à une température comprise entre 250°C et 400°C.

L'étape d'écrouissage peut être itérée au moins deux fois préalablement à l'étape de mise en forme.

5 Le taux d'écrouissage de l'alliage peut diminuer d'une itération à l'autre.

L'itération de l'étape d'écrouissage peut être définie comme le passage de l'alliage dans l'outil utilisé pour écrouir ledit alliage plusieurs fois successivement.

10 L'itération de l'étape d'écrouissage peut être définie comme le passage de l'alliage dans l'outil utilisé pour écrouir ledit alliage plusieurs fois consécutivement.

La gamme de température d'écrouissage selon le procédé, comprise entre 150°C et 500°C, permet de diminuer les efforts de passage de  
15 l'alliage dans l'outillage.

Les inventeurs ont découvert que La gamme de température d'écrouissage selon le procédé, comprise entre 150°C et 500°C, permet d'éviter une précipitation généralisée de phases tout en conservant un écrouissage efficace.

20 Les inventeurs ont découvert que la mise en œuvre de l'écrouissage à une gamme de température comprise entre 150°C et 500°C permet d'accélérer la précipitation des phases alpha et oméga au cours de l'étape de traitement thermique subséquente à l'écrouissage.

Il est connu de l'homme du métier d'introduire le matériau à écrouir  
25 chaud dans l'outillage utilisé pour écrouir le matériau, ledit outillage étant froid lors de l'introduction du matériau.

Les inventeurs ont découvert que (i) lorsque l'alliage présente une température inférieure à 500°C lors de son introduction dans l'outillage utilisé pour l'écrouissage et (ii) que l'outillage est chauffé, il y a une  
30 diminution substantielle de la casse de l'alliage lors de l'étape d'écrouissage.

Les inventeurs ont découvert que (i) lorsque l'alliage présente une température inférieure à 500°C lors de son introduction dans l'outillage utilisé pour l'écrouissage et (ii) que l'outillage est chauffé, il est possible d'augmenter substantiellement le taux d'écrouissage de l'alliage.

La gamme de température, comprise entre 300°C et 600°C, utilisée lors de l'étape de traitement thermique permet une recristallisation des grains de phase alpha de très faible taille, typiquement une taille de grains de phase alpha recristallisés peut être inférieure à 500 nm, de préférence 5 inférieure à 300 nm.

La gamme de température, comprise (i) entre 300°C et 600°C, de préférence (ii) entre 350°C et 550°C, utilisée lors de l'étape de traitement thermique permet d'obtenir une taille de grains de phase alpha recristallisés (i) inférieure à 200 nm, (ii) inférieure à 150 nm.

10 Le traitement thermique permet également une précipitation d'une phase alpha sous forme de grain alpha au sein d'une matrice constituée de grains austénitiques.

La précipitation de la phase alpha pendant le traitement thermique est initiée par la présence de phase oméga.

15 Les paramètres combinés de mise en œuvre des étapes (i) d'écrouissage et (ii) de traitement thermique permettent une présence de grains de phase oméga minimale.

Les paramètres combinés de mise en œuvre des étapes (i) d'écrouissage et (ii) de traitement thermique permettent une présence de 20 grains de phase alpha dans une proportion optimale.

Les paramètres combinés de mise en œuvre des étapes (i) d'écrouissage et (ii) de traitement thermique permettent une répartition optimale des grains de phase alpha et de grains de phase oméga au sein de la matrice de grains austénitiques.

25 Les paramètres combinés de mise en œuvre des étapes (i) d'écrouissage et (ii) de traitement thermique permettent l'obtention de tailles de grains optimales.

La combinaison de l'hyperdéformation et du traitement thermique de l'alliage permettent d'améliorer la résistance de rupture et la déformation 30 réversible de l'alliage.

La mise en forme du ressort peut comprendre :

-un laminage à froid de l'alliage, à un taux de réduction d'une section de l'alliage inférieur ou égal à 50%,

35 -un estropage dudit alliage laminé,

-un traitement thermique à une température comprise entre 300°C et 900°C.

Le taux de réduction de la section de l'alliage peut être compris entre 8 et 25%.

5 Le traitement thermique réalisé dans le cadre de l'étape de mise en forme a pour effet, entre autre, de fixer la forme du ressort.

La température du traitement thermique peut être comprise entre 300°C et 600°C, de préférence entre 350°C et 500°C.

10 Le procédé peut comprendre une étape de préparation à l'écrouissage, l'étape de préparation à l'écrouissage comprenant :

-un chauffage de l'alliage à une température de dépôt,

-un dépôt à base de graphite sur une surface de l'alliage,

-un séchage de l'alliage à une température comprise entre 100°C et

15 500°C.

De manière avantageuse, l'étape de séchage de l'alliage est mise en œuvre à une température comprise entre 250°C et 400°C.

Il est connu de l'homme du métier de lubrifier un matériau à écrouir au moyen d'un lubrifiant liquide, ledit lubrifiant étant entraîné par ledit  
20 matériau à écrouir dans l'outil utilisé pour l'écrouissage dudit matériau à écrouir.

L'étape de préparation permet à l'alliage de résister, lors de l'écrouissage, à des pressions, exercées par l'outil utilisé pour écrouir l'alliage, plus importantes que celles auxquelles il résisterait s'il était écroui  
25 selon les procédés d'écrouissage connus de l'homme du métier.

L'étape de préparation à l'écrouissage peut être supplémentaire à l'étape de lubrification, connue de l'homme du métier, de l'outil utilisé pour écrouir un matériau.

L'étape de préparation à l'écrouissage peut se substituer à l'étape de  
30 lubrification, connue de l'homme du métier, de l'outil utilisé pour écrouir un matériau.

L'étape de préparation à l'écrouissage permet d'améliorer substantiellement l'état de surface de l'alliage obtenu après écrouissage.

35 La température de dépôt peut être comprise entre 100°C et 500°C.

De manière avantageuse, la température de dépôt est comprise entre 250°C et 400°C.

Le dépôt de graphite peut être réalisé en phase liquide.

Le dépôt de graphite peut être réalisé par :

- 5            -trempage de l'alliage dans une solution aqueuse comprenant du graphite en suspension, ou  
              -aspersion, ou pulvérisation, de ladite solution aqueuse sur ledit alliage.

10           Le dépôt peut être réalisé, en outre, par un procédé de dépôt sous vide, tels que, entre autre, un dépôt chimique en phase vapeur ou un dépôt physique en phase vapeur.

Selon l'invention, l'érouissage peut être mis en œuvre par tréfilage.

- 15           La gamme de température, comprise entre 150°C et 500°C, utilisée lors du tréfilage permet de mettre en forme l'alliage sous forme de fils de faibles diamètres, typiquement de diamètres inférieurs à 100µm, en limitant considérablement les risques de rupture des fils.

20           Selon l'invention, les passages successifs d'un fil dans une filière s'effectuent, de préférence, toujours dans le même sens.

Le procédé de mise en œuvre du ressort permet d'obtenir une régularité et une précision inférieure au micromètre, ainsi qu'un état de surface compatible avec les applications horlogères.

- 25           Selon un sixième aspect de l'invention, il est proposé un procédé d'érouissage d'un matériau comprenant :

-une introduction du matériau dans un outillage utilisé pour érouir ledit matériau, ledit matériau ayant une température inférieure à 500°C lors de son introduction dans l'outillage utilisé pour l'érouissage,

- 30           -un chauffage de l'outillage utilisé pour érouir ledit matériau à une température supérieure à 250°C.

Le matériau à érouir peut être un alliage.

De manière avantageuse, le matériau est introduit dans l'outillage utilisé pour érouir le matériau à température inférieure à 350°C.

De manière avantageuse, le matériau est introduit dans l'outillage utilisé pour écrouir le matériau à température inférieure à 150°C.

De manière avantageuse, le matériau est introduit dans l'outillage utilisé pour écrouir le matériau à température ambiante.

5 Il est entendu par température ambiante, une température d'un environnement dans lequel est mis en œuvre le procédé.

De manière avantageuse, le matériau est introduit dans l'outillage utilisé pour écrouir le matériau en l'absence d'étape de chauffage du matériau préalable.

10 Le procédé d'écrouissage peut comprendre une étape de préparation à l'écrouissage, l'étape de préparation à l'écrouissage comprenant :

- un chauffage du matériau à une température de dépôt,
- un dépôt de graphite sur une surface du matériau,
- un séchage du matériau à une température de séchage supérieure à

15 100°C.

De manière avantageuse, la température de séchage est supérieure à 250°C.

La température de dépôt peut être supérieure à 100°C.

De manière avantageuse, la température de dépôt est supérieure à  
20 250°C.

Le dépôt de graphite peut être réalisé en phase liquide.

Le dépôt de graphite peut être réalisé par :

- trempage du matériau dans une solution comprenant du graphite en suspension, ou
- 25 -aspersion, ou pulvérisation, de ladite solution sur ledit matériau.

Le dépôt peut être réalisé, en outre, par un procédé de dépôt sous vide, tels que, entre autre, un dépôt chimique en phase vapeur ou un dépôt physique en phase vapeur.

### 30 **Description des figures et modes de réalisation**

D'autres avantages et particularités de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée de mises en œuvre et de modes de réalisation nullement limitatifs, et des dessins annexés suivants :

- Sur la FIGURE 1 sont présentés un diffractogramme d'un  
35 alliage A1 selon l'invention ayant été soumis à une étape de tréfilage E1

selon l'invention et un diffractogramme d'un alliage A2 correspondant à l'alliage A1 ayant été soumis à une étape de traitement thermique T1 selon l'invention,

- Sur la FIGURE 2 est présentée une image de l'alliage A2  
5 obtenue par Microscopie à force atomique (AFM),
- Sur les FIGURE 3, 4 et 5 sont présentées des images de l'alliage A2 obtenues par Microscopie Electronique à transmission (MET) et diffraction des rayons X,
- Sur la FIGURE 6 est représenté le coefficient de dilatation  
10 linéaire de l'alliage A2 et d'un alliage, vendu sous le nom commercial de Nispan C, principalement utilisé pour la fabrication de ressorts spiral,
- Sur la FIGURE 7 sont représentées les courbes de traction d'un alliage, vendu sous le nom commercial de Nivaflex, principalement utilisé pour la fabrication de ressorts du barrillet, et de l'alliage A2,
- 15 - Sur la FIGURE 8 sont représentés le module d'élasticité et la résistance de rupture en fonction de la température de l'alliage A2,
- Sur la FIGURE 9 est représenté le diamètre d'un fil en alliage A2, obtenu par le procédé E1 selon l'invention, en fonction de la longueur tréfilée,
- 20 - Sur la FIGURE 10 sont représentées des mesures magnétométriques réalisées sur l'alliage Nispan C et sur l'alliage A2.

Les modes de réalisation décrits ci-après étant nullement limitatifs, on pourra notamment considérer des variantes de l'invention ne  
25 comprenant qu'une sélection de caractéristiques décrites, isolées des autres caractéristiques décrites (même si cette sélection est isolée au sein d'une phrase comprenant ces autres caractéristiques), si cette sélection de caractéristiques est suffisante pour conférer un avantage technique ou pour différencier l'invention par rapport à l'état de la technique antérieure. Cette  
30 sélection comprend au moins une caractéristique, de préférence fonctionnelle sans détails structurels, ou avec seulement une partie des détails structurels si cette partie uniquement est suffisante pour conférer un avantage technique ou pour différencier l'invention par rapport à l'état de la technique antérieure.

Il est décrit un mode de réalisation d'un ressort d'horlogerie conforme à l'invention. Le ressort d'horlogerie est obtenu à partir d'un fil de 2 à 3 mm de diamètre en alliage de titane  $\beta$  métastable comprenant 40.5 % de Niobium en pourcentage massique.

5 Le procédé de mise en œuvre du ressort comprend un chauffage du fil à une température de 350°C, suivi d'un trempage du fil dans une solution aqueuse comprenant du graphite en suspension. Le fil est alors séché à une température de 400°C pendant 5 à 30 secondes. Le fil est ensuite tréfilé dans une filière en carbure de tungstène ou diamant chauffée à une  
10 température de 400°C. Le fil est introduit sans être chauffé dans la filière. Le fil est passé plusieurs fois dans la filière. La déformation appliquée diminue progressivement d'une passe à l'autre et varie de 25 à 8 % en variation de la section du fil. Lorsque la section du fil est comprise entre 2 et 1 mm, le taux de réduction de la section du fil est de 15% par passe,  
15 lorsque la section du fil est comprise entre 1 et 0,5 mm, le taux de réduction de la section du fil est de 10% par passe et lorsque la section du fil est inférieure à 0,5 mm, le taux de réduction de la section du fil est de 8% par passe. Le fil est toujours tréfilé dans le même sens. L'ensemble des étapes précédemment décrites constituent l'étape de tréfilage notée E1 et  
20 l'alliage selon le mode de réalisation ayant été soumis à l'étape E1 est noté A1.

Le fil est ensuite laminé à froid, la réduction de la section appliquée est de 10% de manière à obtenir un ruban métallique élastique de section rectangulaire.

25 Le ruban est ensuite estropadé sur un mandrin de manière à former une spirale d'Archimède comportant 15 tours.

Le ruban est ensuite immobilisé puis traité thermiquement à une température de 475°C pendant 600 secondes. L'étape de traitement thermique constitue l'étape notée T1. L'alliage A2 correspond à l'alliage A1  
30 ayant subséquentement été soumis à l'étape T1.

En référence à la FIGURE 1, il est illustré, au travers des diffractogrammes de A1 et A2, l'effet de l'étape de traitement thermique T1 sur la structure cristalline de l'alliage selon l'invention. Le diffractogramme  
35 de A1 ne présente que les pics caractéristiques de la phase  $\beta$  (austénitique).



Après l'étape T1, le diffractogramme de A2 présente les pics caractéristiques des phases  $\beta$  et  $\alpha$ . La largeur significative de la base des pics indique la présence d'un écrouissage important de l'alliage.

Les inventeurs ont observé une gamme de température optimale, 5 comprise entre 200 et 450°C, pour l'écrouissage de l'alliage A1 pour laquelle il y a, (i) une absence de précipitation généralisée de phases et (i) un écrouissage de l'alliage efficace.

Les inventeurs ont également observé une gamme de fraction volumique de phase alpha de l'alliage A1 optimale. Cette gamme 10 correspond à une fraction volumique de phase alpha compris entre 5 et 30%, il permet, après mise en œuvre des étapes E1 et T1, (i) d'obtenir des propriétés super-élastiques, (ii) d'augmenter la résistance mécanique de l'alliage, (iii) de présenter un faible module élastique et (iv) d'obtenir une sensibilité négligeable du module élastique aux variations de températures.

15

En référence à la FIGURE 2, on observe une image AFM de la microstructure d'un fil en alliage A2 de 285  $\mu\text{m}$  de diamètre. La FIGURE 2 montre la présence de grains équiaxes recristallisés d'une taille comprise entre 150 et 200 nm. Les inventeurs ont observé que lorsqu'un traitement 20 thermique est réalisé dans les conditions précédemment décrites, c'est-à-dire à des températures modérées et pendant une courte durée, il permet une recristallisation de grains de très faibles diamètres, typiquement des grains inférieurs à 150 nm.

25 En référence aux FIGURES 3, 4 et 5, il est présenté des images de MET de la microstructure d'un fil en alliage A2 de 285  $\mu\text{m}$  de diamètre. La FIGURE 3 révèle la présence de grains 1 d'une phase alpha au sein d'une matrice de grains de phase bêta. Ces grains 1 de phase alpha sont présents sous forme de grains équiaxes de 100 à 200 nm au sein de grains de phase 30  $\beta$ . Dans les conditions du procédé selon l'invention, les grains 1 de phase alpha sont peu nombreux et répartis de manière homogène parmi les grains de phase  $\beta$ . Les inventeurs ont observé que le traitement thermique permet une précipitation d'une phase alpha et une germination homogène de la phase alpha au sein des précipités de phase  $\beta$ . Ces grains 1 de phase alpha 35 présentent une taille moyenne inférieure à 150 nm. Sur l'encart I1 situé en

haut à droite de la FIGURE 3, est présenté un diagramme de diffraction électronique de zone sélectionnée. On peut observer que la diffraction des grains de phase bêta tend à former des anneaux indiquant une randomisation des orientations cristallographiques des grains de phase bêta. Cette randomisation des orientations cristallographiques des grains de phase bêta confirme une recristallisation induite par l'étape T1.

La FIGURE 4, confirme la présence de grains 2 de phase oméga au sein de la matrice de grains de phase bêta. Ces grains 2 de phase oméga présentent une taille moyenne inférieure à 50 nm. Dans les conditions du procédé selon l'invention, les grains de phase oméga, néfastes pour les propriétés mécaniques de l'alliage mais nécessaires pour initier la précipitation des grains de phase alpha, (i) sont dispersés au sein des grains de phase bêta, (ii) présentent une faible fraction volumique, typiquement inférieure à 5% et (iii) présentent une faible taille moyenne de grains.

La FIGURE 5, confirme la présence conjuguée des phases alpha, bêta et oméga au sein de l'alliage A2. Sur l'encart I1 situé en haut à droite de la FIGURE 3, est présenté un diagramme de diffraction électronique de zone sélectionnée. Le diffractogramme indique la présence de grains de phase alpha et oméga au sein de la matrice de grains de phase bêta.

Les inventeurs ont observé que la précipitation des grains de phase alpha est initiée par la présence des grains de phase oméga.

De plus, la précipitation de phase oméga et alpha au cours de l'étape T1 est accélérée par l'étape antérieure d'écrouissage lors du tréfilage à tiède de l'étape E1.

En référence à la FIGURE 6, il est illustré l'évolution des coefficients de dilatation linéaires de l'alliage A2 et d'un alliage vendu sous le nom commercial de Nispan. La courbe 3 illustre l'évolution du coefficient de dilatation de l'alliage A2 en fonction de la température et la courbe 4 illustre l'évolution du coefficient de dilatation du Nispan en fonction de la température. La valeur du coefficient de dilatation linéaire est de  $9.10^{-6}$  pour l'alliage A2 et de  $8.10^{-6}$  pour le Nispan. La valeur du coefficient de dilatation d'un matériau reflète l'influence de la température sur les dimensions du ressort par les effets de contraction et de dilatation du

matériau. La valeur du coefficient de dilatation d'un matériau reflète donc l'influence de la température sur les propriétés mécaniques du ressort et donc l'influence de la température sur le couple délivré par un ressort composé par ce matériau. On remarque ici, que le coefficient de l'alliage A2 est faible et identique à celui du Nispan.

En référence à la FIGURE 7, sont illustrées des courbes de traction d'un alliage vendu sous le nom commercial de Nivaflex 5 et de l'alliage A2 6. La résistance de rupture est de 1000 MPa pour l'alliage A2 et de 2000 MPa pour le Nivaflex, le module élastique est de 40 GPa pour l'alliage A2 et de 270 GPa pour le Nivaflex et la déformation recouvrable est de 3% pour l'alliage A2 et de 0,7% pour le Nivaflex. L'aire sous la courbe de traction en décharge permet de calculer l'énergie élastique potentiellement restituable, cette énergie élastique est de 10Kj/mm<sup>3</sup> pour le Nivaflex et de 16 Kj/mm<sup>3</sup> pour l'alliage A2. Cette caractéristique indique qu'un ressort de barillet en alliage A2 permet de stocker une quantité d'énergie supérieure aux ressorts à barillet en Nivaflex.

En référence à la FIGURE 8, sont représentés le module d'élasticité et la résistance élastique de l'alliage A2 en fonction de la température. Le module d'élasticité est quasi-constant entre 200 et -50°C, il diminue d'une valeur de 54 GPa pour une température de 200°C à une valeur de 53 GPa pour une température de -50°C. Cette caractéristique indique que le couple d'un ressort en alliage A2 présente une grande stabilité sur une gamme de température comprise entre 200 et -50°C. La résistance de rupture augmente d'une valeur d'environ 800MPa pour une température de 200°C à une valeur de 1350 MPa pour une température de -50°C.

En référence à la FIGURE 9, il est présenté l'évolution du diamètre du fil en alliage A2 en fonction de longueur de fil tréfilée. On remarque que pour un fil de diamètre final de 85 microns et une longueur tréfilée de 15 m, la variation maximale du diamètre sur toute la longueur du fil est comprise entre 0,1 et 0,2 µm.

La régularité et l'état de surface des fils obtenus par le procédé de tréfilage selon l'invention sont compatibles avec les exigences requises pour les applications horlogères.

5 En référence à la FIGURE 10, sont présentés l'évolution du moment induit en fonction du champ magnétique appliqué, pour des températures de -10°C (références 6 et 9), 20°C (références 7 et 10) et 45°C (références 9 et 11), pour le Nispan 6,7,8 et l'alliage A2 9,10,11. En raison de la valeur négligeable du moment induit dans l'alliage A2, un agrandissement 12 des  
10 courbes 9,10,11 est réalisé. On remarque également qu'en dépit de l'agrandissement 12, les courbes 9,10,11 demeurent superposées. Pour le Nispan, le moment induit sature à partir de 550 mT et présente des valeurs comprises entre 60 à 80 emu/g, selon la température. En comparaison, pour l'alliage A2, le moment induit dans le matériau pour un champ  
15 magnétique appliqué de 3 T est d'environ 0,15 emu/g. A 550 mT, le moment induit dans l'alliage A2 est 1000 fois inférieur au moment induit dans le Nispan.

L'inconvénient principal des alliages commerciaux utilisés aujourd'hui pour la confection des ressorts d'horlogerie réside dans la sensibilité de ces  
20 alliages aux champs magnétiques environnants. Cette sensibilité introduit une dérive continue et cumulative du couple du ressort. La très faible susceptibilité magnétique de l'alliage A2 permet de significativement augmenter la constance du couple des ressorts d'horlogerie en alliage selon l'invention car l'effet des champs magnétiques environnants sur lesdits  
25 ressorts est infinitésimal.

Bien sûr, l'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être décrits et de nombreux aménagements peuvent être apportés à ces  
30 exemples sans sortir du cadre de l'invention.

De plus, les différentes caractéristiques, formes, variantes et modes de réalisation de l'invention peuvent être associés les uns avec les autres selon diverses combinaisons dans la mesure où ils ne sont pas incompatibles ou exclusifs les uns des autres.

35

REVENDEICATIONS

**1.** Alliage de titane  $\beta$  métastable comprenant, en pourcentage massique, entre 24 et 45 % de niobium, entre 0 et 20 % de zirconium, entre 0 et 10 % de tantale et/ou entre 0 et 1,5 % de silicium et/ou moins de 2 % d'oxygène, ledit alliage étant caractérisé en ce qu'il présente une structure  
5 cristallographique comprenant :

- un mélange de phase austénitique et de phase alpha, et
- une présence de précipités de phase oméga dont la fraction volumique est inférieure à 10 %.

10 **2.** Alliage selon la revendication 1, dans lequel la phase alpha présente une fraction volumique compris entre 1 et 40%, de préférence entre 2 et 35%, de préférence entre 5 et 30%.

15 **3.** Alliage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la phase alpha et la phase oméga sont présentes sous forme de précipités au sein d'une matrice constituée de grains austénitique.

**4.** Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel une taille de grain est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

20

**5.** Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel :  
-une taille de précipités de phase alpha est inférieure à 500 nm, et  
-une taille de précipités de phase oméga est inférieure à 100 nm.

25 **6.** Ressort d'horlogerie réalisé en alliage de titane  $\beta$  métastable selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

**7.** Ressort selon la revendication 6, dans lequel le ressort est un ressort spiral.

30

**8.** Ressort selon la revendication 6, dans lequel le ressort est un ressort de barillet.

**9.** Ensemble balancier-spiral comprenant :

- le ressort spiral selon la revendication 7,
- un balancier en alliage de titane  $\beta$  métastable selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

5

**10.** Ensemble ressort-barillet comprenant :

- le ressort de barillet selon la revendication 8,
- un barillet en alliage de titane  $\beta$  métastable selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

10

**11.** Procédé de fabrication d'un ressort d'horlogerie selon l'une des revendications 6 à 8, ledit procédé comprenant :

- un écrouissage de l'alliage à un taux d'écrouissage supérieur ou égal à 50 %,

15

- une mise en forme du ressort à partir de l'alliage écroui,
- un traitement thermique de l'alliage mis en forme à une température comprise entre 300°C et 600°C pendant un temps compris entre 2 et 30 min ;

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'étape d'écrouissage comprend :

20

- une introduction de l'alliage dans un outillage utilisé pour écrouir ledit alliage, ledit alliage ayant une température inférieure à 500°C lors de son introduction dans l'outillage utilisé pour l'écrouissage,
- un chauffage de l'outillage utilisé pour écrouir ledit alliage à une température comprise entre 150°C et 500°C.

25

**12.** Procédé selon la revendication 11, dans lequel la mise en forme du ressort comprend :

- un laminage à froid de l'alliage, à un taux de réduction d'une section de l'alliage inférieur ou égal à 50%,

30

- un estrapadage dudit alliage laminé,
- un traitement thermique à une température comprise entre 300°C et 900°C.

**13.** Procédé selon la revendication 11 ou 12, comprenant une étape de préparation à l'écroissage, ladite étape de préparation à l'écroissage comprend :

- un chauffage de l'alliage à une température de dépôt,
- 5        -un dépôt à base de graphite sur une surface dudit alliage,
- un séchage dudit alliage à une température comprise entre 100°C et 500°C.

**14.** Procédé selon la revendication 13, dans lequel la température de dépôt  
10 est comprise entre 100°C et 500°C.

**15.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, dans lequel l'écroissage est mis en œuvre par tréfilage.

1 / 3

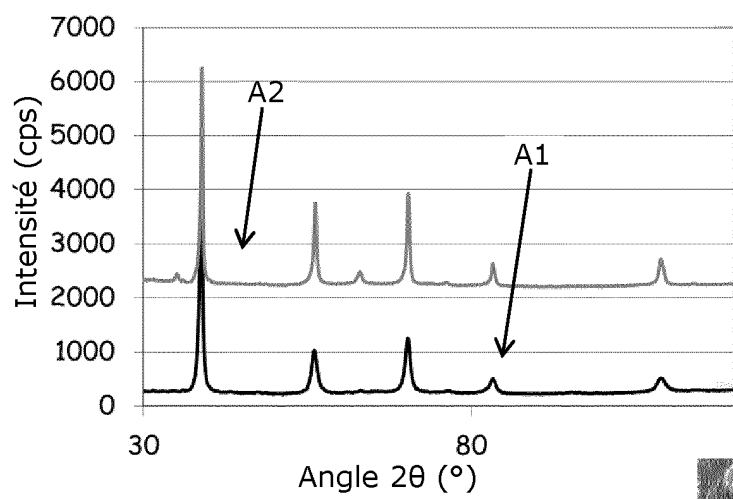


Fig. 1

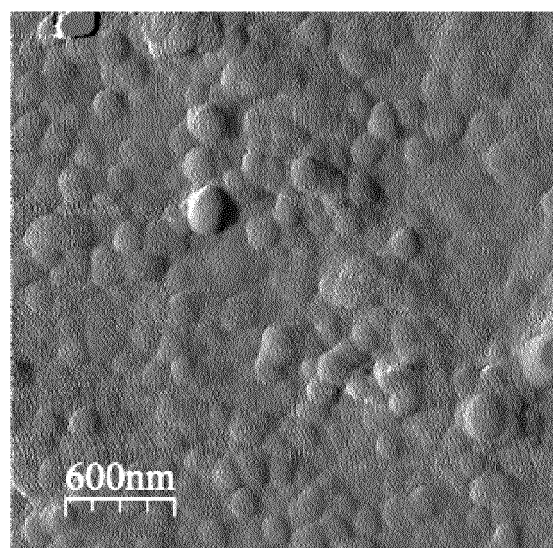


Fig. 2

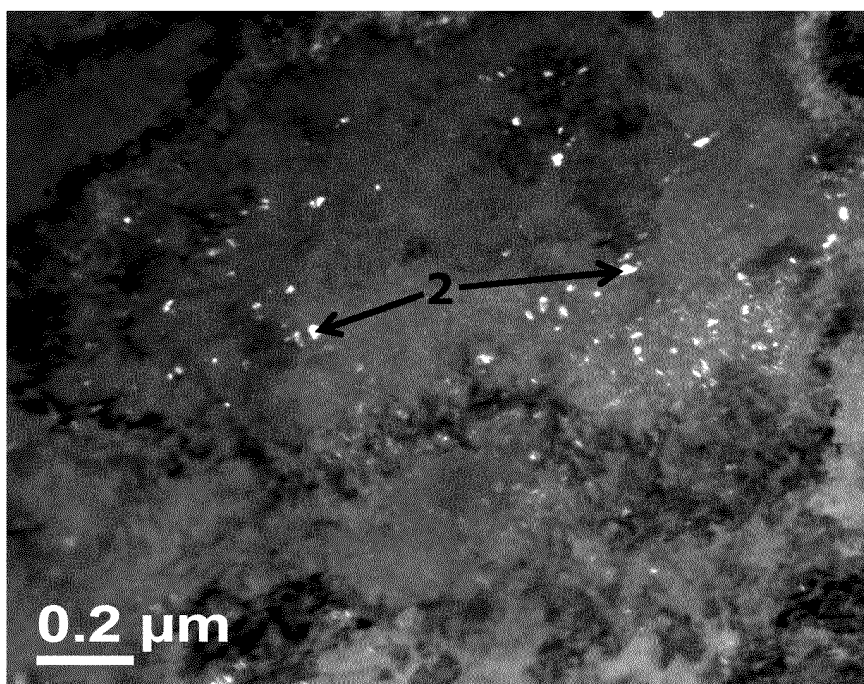


Fig. 4



2 / 3

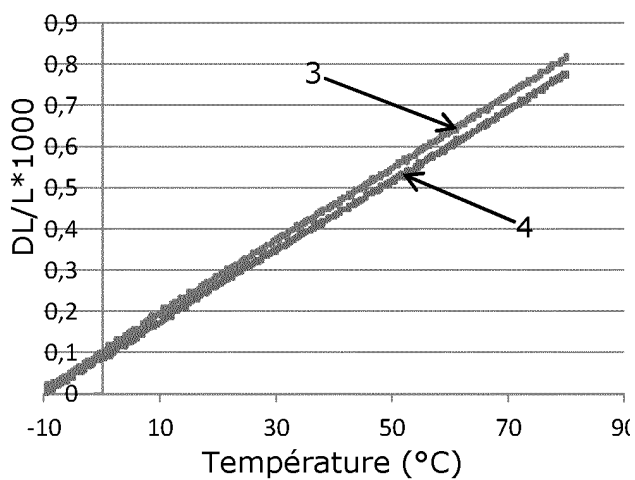


Fig. 6

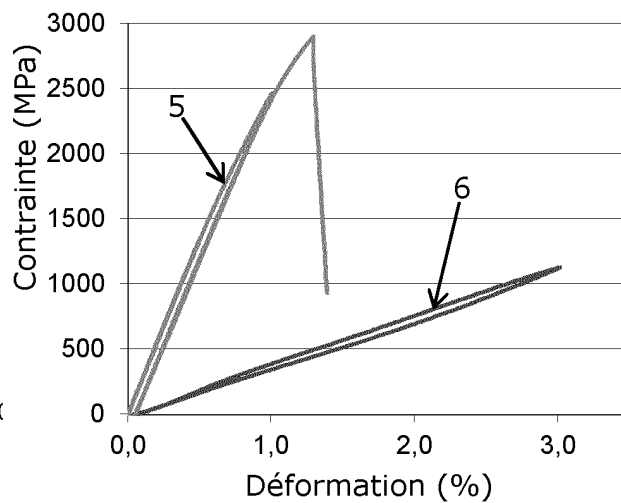


Fig. 7

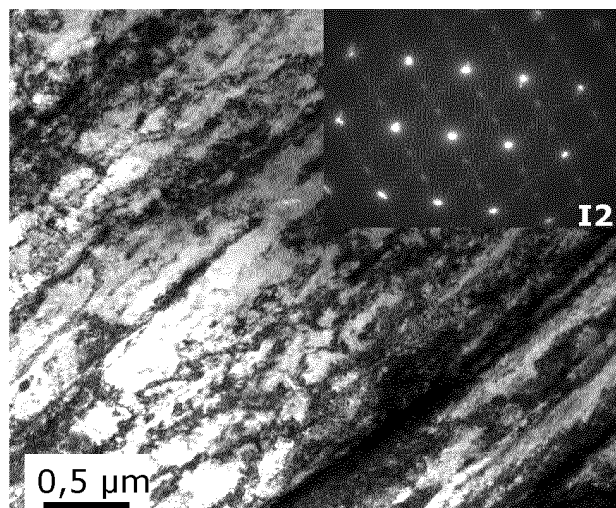


Fig. 5

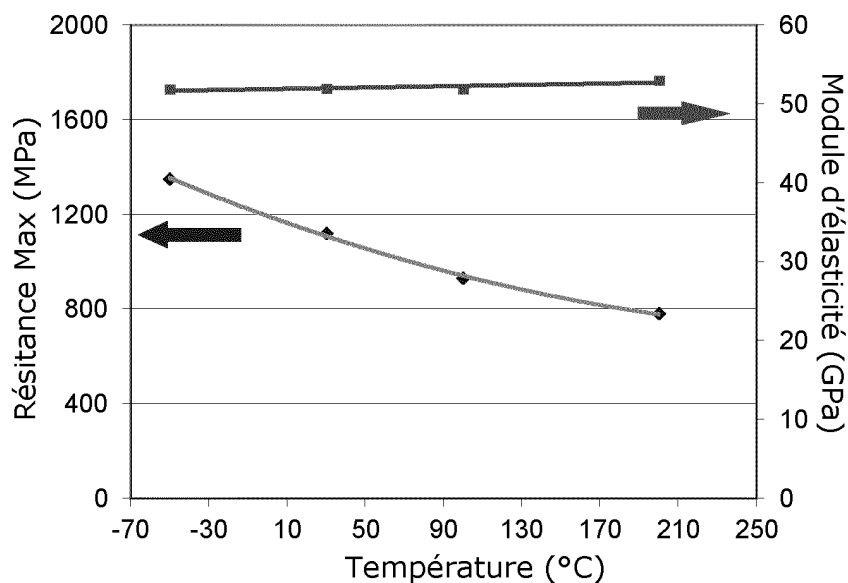


Fig. 8

3 / 3

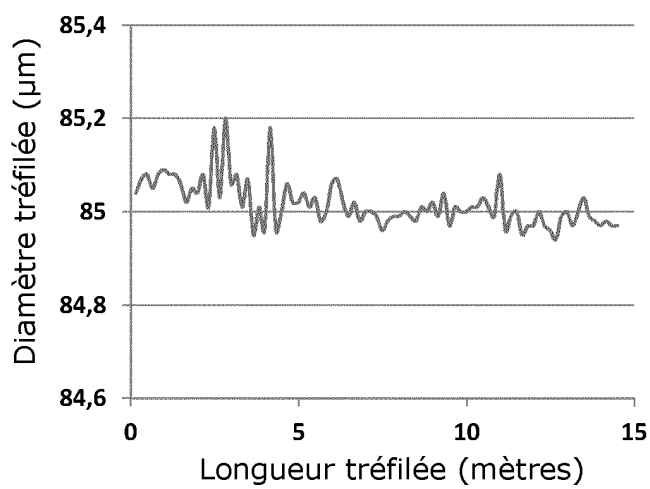


Fig. 9

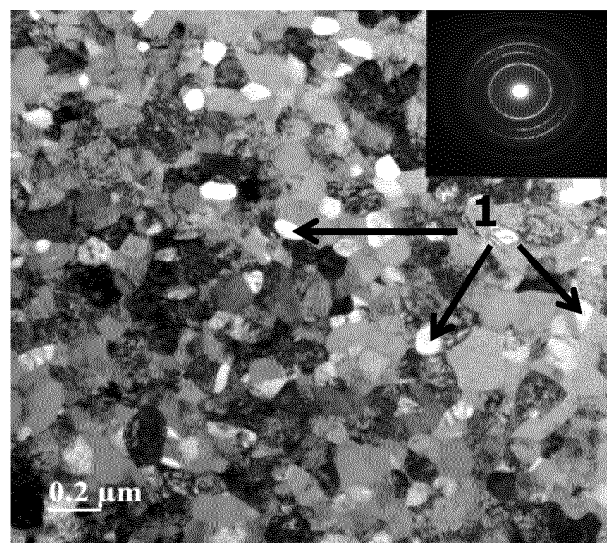


Fig. 3

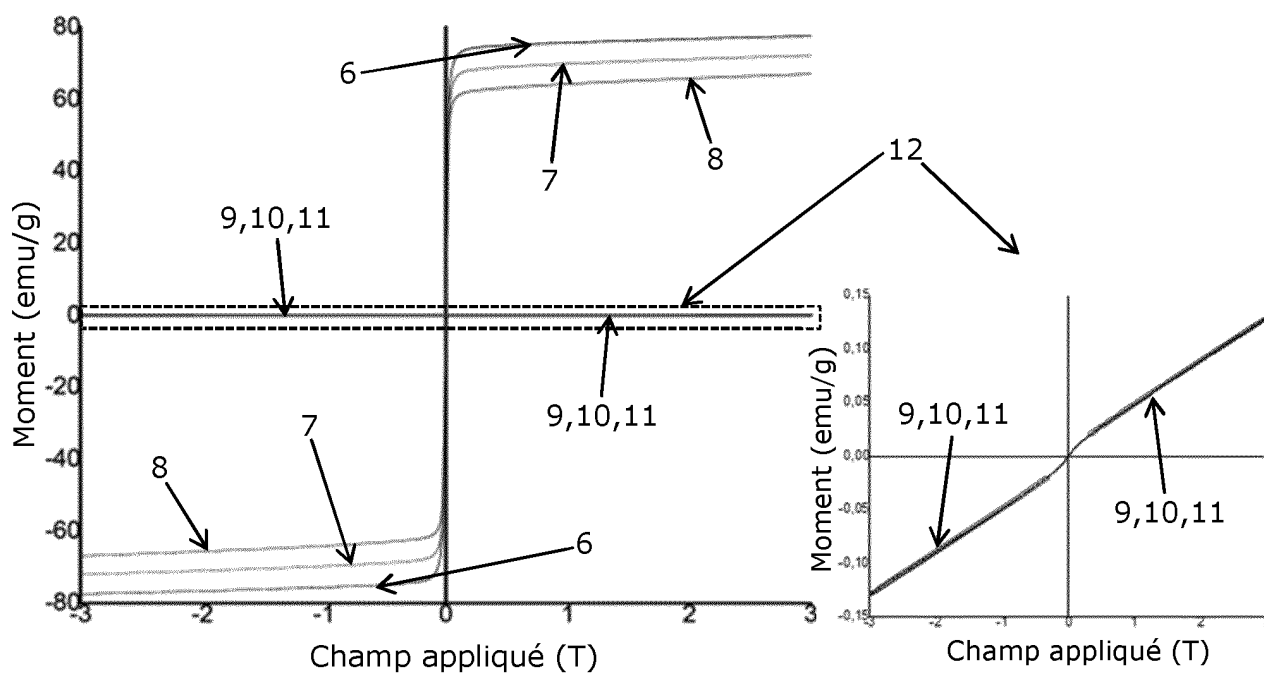


Fig. 10



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 838810  
FR 1752503

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CREMASCO A ET AL: "Correlations between aging heat treatment, phase precipitation and mechanical properties of a cast TiNb alloy", MATERIALS AND DESIGN, LONDON, GB, vol. 32, no. 4, 5 novembre 2010 (2010-11-05), pages 2387-2390, XP028132484, ISSN: 0261-3069, DOI: 10.1016/J.MATDES.2010.11.012 [extrait le 2010-11-11] * page 2389 *	1,3	C22C14/00 C22F1/18 G04B1/14 G04B1/16
X	----- W. ELMAY ET AL: "Improvement of Superelastic Performance of Ti-Nb Binary Alloys for Biomedical Applications", JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE., vol. 23, no. 7, 1 juillet 2014 (2014-07-01), pages 2471-2476, XP055416345, US ISSN: 1059-9495, DOI: 10.1007/s11665-014-0876-0 * page 2474; figures 4,5 *	1,3-5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C22C C22F
X	----- KIM H Y ET AL: "Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti-(26-28)at.% Nb alloys", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 438-440, 25 novembre 2006 (2006-11-25), pages 839-843, XP027953270, ISSN: 0921-5093 [extrait le 2006-11-25] * page 52; figures 6,7 *	1,3-5	
	----- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 octobre 2017		Brown, Andrew	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 838810  
FR 1752503

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 2015/189278 A2 (CARTIER CRÉATION STUDIO SA [CH]) 17 décembre 2015 (2015-12-17) * le document en entier * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		18 octobre 2017	Brown, Andrew
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1  
EPO FORM 1503 12.99 (P4/C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1752503 FA 838810**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **18-10-2017**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015189278	A2	17-12-2015	AUCUN
-----			