(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Bucureşti

ROMÂNIA

(11) RO 126481 A2
(51) Int.Cl.
C30B 29/00 (2006.01)

(12) # CERERE DE BREVET DE INVENŢIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 01037**

(22) Data de depozit: **11.12.2009**

(41) Data publicării cererii:
29.07.2011 BOPI nr. **7/2011**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA "DUNĂREA DE JOS" DIN GALAŢI**, *STR. DOMNEASCĂ NR.111, GALAŢI, GL, RO*

(72) Inventatori:
• **BANU MIHAELA**, *STR.SATURN NR.10, BL.B2, SC.3, AP.28, GALAŢI, GL, RO;*
• **BURUIANĂ ALICE NICOLETA**, *STR. SLĂNIC NR.1, BL.4G, AP.36, GALAŢI, GL, RO;*
• **STAN FELICIA**, *STR. CĂLUGĂRENI NR.11, BL. L 1 A, SC.2, PARTER, AP.21, GALAŢI, GL, RO;*
• **MARINESCU VASILICĂ**, *STR. GEORGE COŞBUC NR.37, BLOC C 20, AP.35, GALAŢI, GL, RO;*
• **EPUREANU ALEXANDRU**, *STR. ALEXANDRU LĂPUŞNEANU NR.16, BL.B6, AP.16, GALAŢI, GL, RO*

(54) # METODĂ PENTRU ÎMBUNĂTĂŢIREA CARACTERISTICILOR MECANICE ALE MATERIALELOR METALICE POLICRISTALINE NANOSTRUCTURATE PRIN DEFORMARE PLASTICĂ SEVERĂ

(57) **Rezumat:**

Invenţia se referă la o metodă de îmbunătăţire a proprietăţilor mecanice finale ale materialelor policristaline, cum sunt modulul de elasticitate Young sau rezistenţa la tracţiune, care se nanostructurează prin derformare plastică severă, folosind forfecarea multidirecţională controlată. Metoda conform invenţiei constă în modificarea parametrilor procesului de deformare plastică severă, cum sunt traiectoria de deformare şi viteza de deformare a materialelormetalice cu mărimea grăunţilor mai mică de 50 nm, valorile optime ale acestor parametri calculându-se pe baza corelaţiei dintre evoluţia gradului de deformare aplicat materialului care se nanostructurează, pe de o parte, şi evoluţia profilului energetic al canalului de dislocaţii, calculat ca o energie liberă de tip potenţial Gibbs, pe de altă parte, canalul de dislocaţie asimilându-se cu un lanţ de proteină Chymotrypsin Inhibitor 2, care parcurge o succesiune de plieri - deplieri marcate în profilul energetic prin tranziţii de stare, preluând de la proteină profilul energetic ce reprezintă toată evoluţia de pliere - depliere, pe intervalul considerat, putându-se determina valorile parametrilor ce se aplică unui proces de deformare plastică severă, astfel încât evoluţia dislocaţiilor din acel material să fie similară cu evoluţia geometrică a proteinei de la starea nativă, pliată, cu energie maximă, la starea denaturată cu energie minimă, depliată, iar în final, la un cumul de traiectorii cunoscute ale canalelor de dislocaţii, se vor obţine structuri ordonate ale atomilor, aşa cum se structurează şi lanţurile de proteine în stare nativă, pliată.

Revendicări: 3
Figuri: 5

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecţia conferită potrivit dispoziţiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepţia cazurilor în care cererea de brevet de invenţie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecţiei conferite de cererea de brevet de invenţie este determinată de revendicările conţinute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).

RO 126481 A2

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Cerere de brevet de invenţie
Nr. a 2009 01037
Data depozit 11-12-2009

- Descrierea inventiei -

Inventia se refera la o metoda de imbunatatire a caracteristicilor mecanice finale ale materialelor policristaline care se nanostructureaza prin deformare plastica severa, cum ar fi spre exemplu modulul de forfecare, prin intermediul caruia se evalueaza plasticitatea materialului.

Metoda poate fi aplicata la acele procese de nanostructurare prin deformare plastica severa la care directia dupa care are loc deformarea plastica a materialului poate fi modificata in cursul procesului, cum ar fi spre exemplu metoda de forfecare multidirectionala controlata.

Se cunoaste faptul ca nanostructurarea metalelor are ca efect diminuarea marimii grauntilor cristalini. Functie de nivelul de diminuare, caracteristicile mecanice ale materialelor metalice se modifica, in sensul cresterii rezistentei la tractiune a materialului sau cresterii plasticitatii acestuia. In prezent, modificarea caracteristicilor mecanice este un rezultat natural al procesului de nanostructurare prin deformare plastica severa, fiind obtinut fara nici un fel de interventie in procesul de nanostructurare, nici in ceea ce priveste caracteristica mecanica ce se modifica prin nanostructurare si nici in ceea ce priveste nivelul acestei modificari.

Privitor la metodele de nanostructurare prin deformare plastica severa, o metoda recent aparuta este aceea bazata pe forfecare multidirectionala controlata, la care cinematica procesului de deformare plastica este controlata numeric si permite schimbarea permanenta a directiei de forfecare.

Unul dintre dezavantajele actualelor metode de nanostructurare prin deformare plastica severa este acela ca nu se tine cont de legatura ce exista intre caracteristicile structurii cristaline a materialului, starea de tensiune la care acesta este supus in timpul procesului de nanostructurare, directia dupa care are loc deformarea plastica, pe de o parte, si, pe de alta parte, valorile finale ale caracteristicile mecanice ale materialului nanostructurat.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in furnizarea unei metode de imbunatatire a caracteristicilor mecanice ale materialelor metalice policristaline nanostructurate prin deformare plastica severa, metoda prin care se poate asigura utilizarea mai completa a capacitatii materialului de a-si imbunatati prin nanostructurare anumite proprietati mecanice, cum ar fi de exemplu modulul de elasticitate, modulul de forfecare sau rezistenta la rupere, si anume acele proprietati care corespund nevoilor tehnologice ori functionale, specifice unui anumit caz concret.

Metoda pentru imbunatatirea caracteristicilor mecanice ale materialelor metalice policristaline nanostructurate prin deformare plastica severa, potrivit inventiei, inlatura dezavantajele de mai sus, prin aceea ca, **a)** consta in controlul distributiei dislocatiilor, prin modificarea permanenta a directiei dupa care are loc deformarea plastica severa, precum si prin aceea ca, **b)** controlul distributiei dislocatiilor se bazeaza pe controlul densitatii de dislocatie care, la randul ei, se obtine printr-un anumit patern al deplasarii si intersectiei dislocatiilor, patern care in continuare este controlat prin modificarea dupa program a traiectoriei liniei de forfecare a materialului, program stabilit de operatorul instalatiei de nanostructurare

si de asemenea prin aceea ca, **c)** printr-un model biomimetic, se determina succesiunea de secvente pe care dislocatiile ar trebui sa o urmeze, astfel incat sa se obtina densitatea de dislocatii necesara, valoarea careia a fost in prealabil determinata prin simulari bazate pe modelare cu dinamica moleculara si identificare cu modele ARMA.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- asigura in permanenta folosirea completa a capacitatii materialelor de imbunatatire prin nanostructurare a caracteristicilor lor mecanice;
- se poate aplica la toate instalatiile de nanostructurare unde starea de tensiuni si deformatii la care este supus materialul in timpul nanostructurarii poate fi modificata, atat in ceea ce priveste marimea, cat si directia;
- permite imbunatatirea uneia sau alteia dintre caracteristicile mecanice ale materialului, functie de nevoile tehnologice sau functionale, specifice fiecarui caz concret.

Un exemplu de aplicare a inventiei, in cazul nanostructurarii prin forfecare multidirectionala controlata, se prezinta in continuare, in legatura cu fig. 1...5, unde:
- fig. 1 prezinta schema procedeului de nanostructurare prin forfecare multidirectionala controlata, unde a) este o sectiune longitudinala prin dispozitivul de nanostructurare iar b) este traiectoria pe care o are orice punct material apartinand semifabricatului si care se afla in zona de nanostructurare; 1 - semifabricat supus nanostructurarii, 2, 3 - semimatrite de deformare;
- fig. 2 prezinta algoritmul de aplicare a metodei, unde: G_I - modulul de forfecare initial al materialului inainte de nanostructurare, G_F - modulul de forfecare final al materialului dupa nanostructurare, δ_D – densitatea de dislocatii μm^{-2}, N – functia de forma pentru energia libera, $F_{1,2}$ – fortele aplicate materialului supus nanostructurarii in procesul de deformare plastica la rece prezentat in figura 1, s – avansul semifabricatului in procesul prezentat in figura 1 a, v – viteza de deplasare a semimatritei 3 fata de semimatrita 2; coordonatele traiectoriei de deformare sunt cele corspunzatoare traiectoriei pe care o urmeaza orice punct material apartinand semifabricatului si care se afla in zona de nanostructurare, asa cum acest lucru este exemplificat in figura 1 b.
- fig. 3 prezinta functia de forma a energiei necesare tranzitiei de la o stare la alta;
A – traiectoria dislocatiei la energie de activare minima la un grad de deformare plastica normala; N – traiectoria dislocatiei la energie de activare mare, corespunzator unui grad de deformare mare (structura ordonata).
Aceste functii de forma se obtin la anumite succesiuni de pliere – depliere ale proteinei CI2. Astfel, prin analogie intre traiectoria urmata de un reziduu apartinand unei proteine si atomii dintr-un plan transversal al unui canal de dislocatie, se alege o functie de forma corespunzatoare acelor secvente de pliere – depliere care prin cumulare duc la o energie echivalenta cu ΔG_d, unde: a) este traiectoria unei dislocatii obtinuta pentru Cu, prin simulare cu dinamica moleculara in urmatoarele conditii: modul de forfecare initial G_I = 42 GPa, coeficientul lui Poisson ν = 0,347, vectorul Burger b = 0,256 nm, raza de indentare ri=50nm, modulul de elasticitate longitudinal E=123GPa; numarul de atomi folositi in simulare 149, intr-un volum

reprezentativ de 6.9x6.9 μm cu un increment de timp de 0,5-0,6ns si o tensiune tangentiala de forfecare τmax=10,7GPa, temperatura fiind de 225^{0}C iar b) este traiectoria prin care proteina CI2 se depliaza (starea N – nativa este pliata in care energia libera este maxima, starea D – denaturata in care energia libera este minima, si corespunde cu starea de entropie minima, adica stare amorfa);
- fig. 4 prezinta analogia dintre traiectoria dislocatiilor la nanostructurarea Cu (a) si traiectoria de deformare a proteinei CI2 (inhibitor chimostripsina) la 225^{0}C (b);
- fig. 5 prezinta evolutia energiei libere in functie de densitatea de dislocatii. Cand densitatea de dislocatii creste, se ajunge la o valoare critica, ρ_{crit} care verifica egalitatea dintre energia libera a dislocatiilor si energia libera corespunzatoare starii amorfe. Aceasta stare corespunde superplasticitatii, cand deformarea in continuare se bazeaza pe alunecarea atomilor unii fata de ceilalti.

Procedeul de nanostructurare a materialelor policristaline la care se exemplifica aplicarea metodei este acela bazat pe forfecarea multidirectionala controlata a materialului. Schema acestui procedeu este prezentata in figura 1. Bara de material **1** este supusa unei compresiuni axiale prin aplicarea fortelor **F1** si **F2** si unei forfecari transversale, prin deplasarea semimatritei **2** in raport cu semimatrita fixa **3**. Deplasarea semimatritei **2** are loc dupa traiectoria **T** si este controlata cu ajutorul unui sistem de comanda numerica. Forma traiectoriei **T** poate fi programată. De exemplu, în cazul din figura 1, traiectoria (paternul de deformare) programata este **O-t1-t2-t3-t4-t5...O**. În plus, prin deplasarea **s** a semifabricatului, în direcția axială, zona de deformare este deplasată de-a lungul axei semifabricatului, iar paternul de deformare se schimbă sau nu periodic. În acest fel, în două secțiuni transversale vecine, paternul de deformare realizat poate fi același sau diferit. Distanța dintre două secțiuni vecine reprezintă pasul de nanostructurare și poate fi reglată corespunzător

Metoda consta in aplicarea unei succesiuni de pasi, astfel stabiliti incat caracteristicile mecanice finale ale materialului nanostructurat sa fie superioare celor ale materialului supus nanostructurarii.

Pasul 1 consta in determinarea marimii parametrului ce corespunde proprietatilor mecanice finale ale materialului nanostructurat.

Pasul 2 consta in exprimarea variatiei de energie (ΔG_d) in functie de densitatea de dislocatii (ρ_d) intr-un cristal cu volum molar cunoscut (M_v), vectorul Burger (b) si modulul de forfecare (G_F), [Tromans and Meech, Miner. Eng. 12 (6), 1999] folosind legatura dintre aceste marimi in urmatoarea forma:

$$\Delta G_d = \rho_d M_v \frac{b^2 G_F}{4\pi} \ln\left(\frac{2\rho_d^{-1/2}}{b}\right) \qquad (1)$$

In starea amorfa, energia este exprimata prin relatia (2):

$$\Delta G_{am} = \left(\frac{\Delta H_f}{T_m}\right)(T_m - T) \qquad (2)$$

unde ΔG_{am} reprezinta energia necesara transformarii de la starea cristalina la starea amorfa, ΔH_f este caldura de topire necesara trecerii de la stare cristalina la stare amorfa, T_m este temperatura lichidus iar T este temperatura curenta.

Starea de nanostructurare sub 20 nm este similara starii amorfe. Din acest motiv, energia libera poate fi exprimata prin

$$\Delta G_d = \Delta G_{am} \qquad (3)$$

Inlocuind (1) si (2) in (3) se calculeaza densitatea de dislocatie corespunzatoare trecerii de la stare cristalina la stare amorfa, corespunzatoare unei nanostructurari cu graunti de 20 nm.

Pasul 3 consta in aceea ca, pentru a obtine, in microstructura, valoarea densitatii de dislocatie calculata, se determina coordonatele paternului de deformare **O-t1-t2-t3-t4-t5...O**, ce va fi utilizat in nanostructurare.

Pentru a ajunge la nivelul energetic necesar, se considera o anumita evolutie a acestei marimi, ale carei functii de forma se asimileaza cu functia de forma a energiei de activare a plierii-deplierii proteinelor. Aceasta functie de forma, corespunzatoare plierii-deplierii proteinelor, este prezentata in figura 3.

La anumite succesiuni de pliere – depliere ale proteinei **CI2**, aceste functii de forma sunt specifice. Prin analogie intre traiectoria urmata de un reziduu apartinand unei proteine si atomii dintr-un plan transversal al unui canal de dislocatie, se alege o functie de forma corespunzatoare acelor secvente de pliere – depliere care prin cumulare duc la o energie echivalenta cu cea necesara.

Pasul 4 consta in stabilirea succesiunii paternurilor pe care canalele de dislocatie din material trebuie sa le urmeze.

Pasul 5 consta in aceea ca, prin simulare cu dinamica moleculara, se genereaza o baza de date, cu diferite traiectorii ale canalelor de dislocatie, corespunzatoare diferitelor conditii de process (diferite traiectorii **O-t1-t2-t3-t4-t5...O**).

Folosind un model ARMA se identifica acea traiectorie **O-t1-t2-t3-t4-t5...O** care corespunde secventelor de pliere-depliere ale canalelor de dislocatie ce conduc la obtinerea densitatii de dislocatie calculate si implicit la valoarea caracteristicii mecanice tintita, de exemplu la valoarea modulului de forfecare tinta.

a-2009-01037--
11 -12- 2019

- Revendicari –

1. Metoda pentru imbunatatirea caracteristicilor mecanice ale materialelor metalice policristaline nanostructurate prin deformare plastica severa, caracterizata prin aceea ca, in scopul de a obtine imbunatatirea unei anumite caracteristici mecanice a materialului nanostructurat, consta in controlul distributiei dislocatiilor, prin modificarea permanenta a directiei dupa care are loc deformarea plastica severa.

2. Metoda pentru imbunatatirea caracteristicilor mecanice ale materialelor metalice policristaline nanostructurate prin deformare plastica severa, potrivit revendicarii 1, caracterizata prin aceea ca pentru a controla distributia dislocatiilor se controleaza densitatatea de dislocatie care, la randul ei, se obtine printr-un anumit patern al deplasarii si intersectiei dislocatiilor, patern care la randul lui este controlat prin modificarea dupa program a traiectoriei liniei de forfecare a materialului, program stabilit de operatorul instalatiei de nanostructurare.

3. Metoda pentru imbunatatirea caracteristicilor mecanice ale materialelor metalice policristaline nanostructurate prin deformare plastica severa, potrivit revendicarii 1, caracterizata prin aceea ca, printr-un model biomimetic, se determina succesiunea de secvente pe care dislocatiile ar trebui sa o urmeze, astfel incat sa se obtina densitatea de dislocatii necesara, valoarea careia a fost in prealabil determinata prin simulari bazate pe modelare cu dinamica moleculara si identificare cu modele ARMA.

- Figuri –

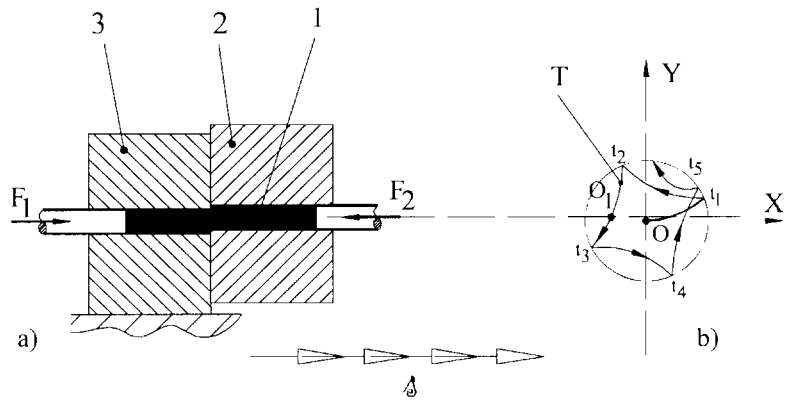


Figura 1

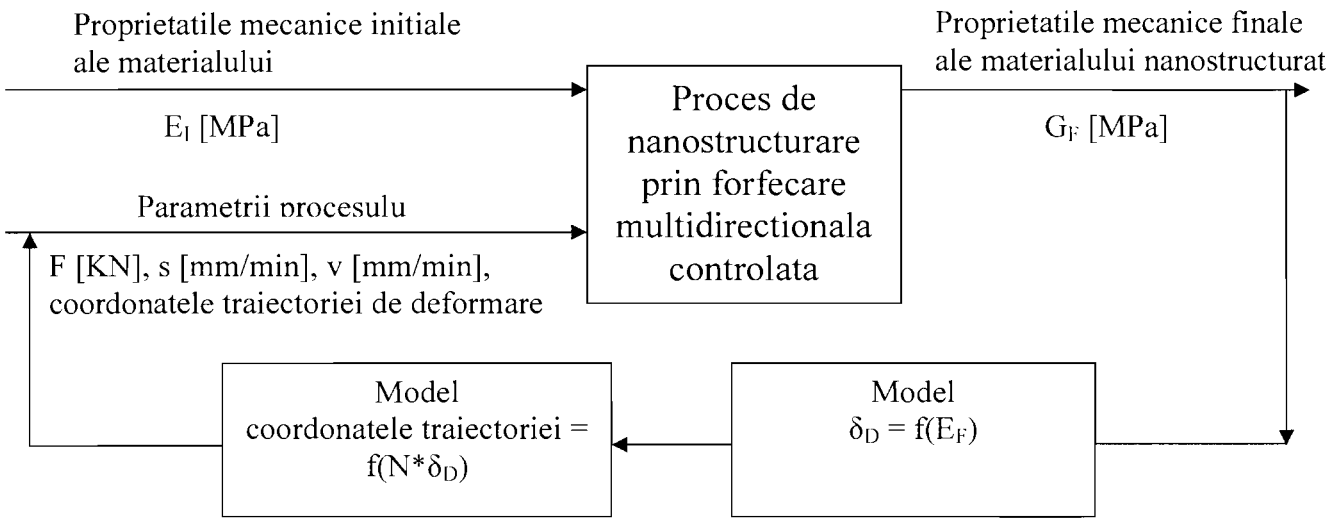


Figura 2

a-2009-01037--
1-12-2019

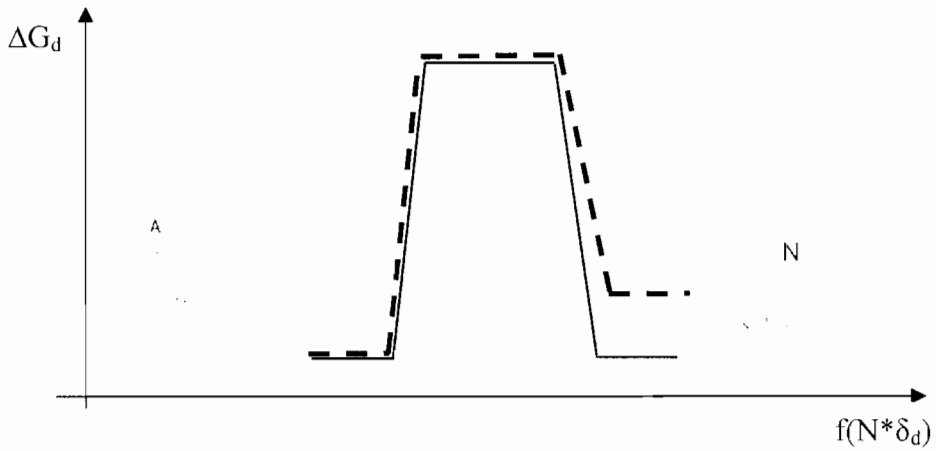
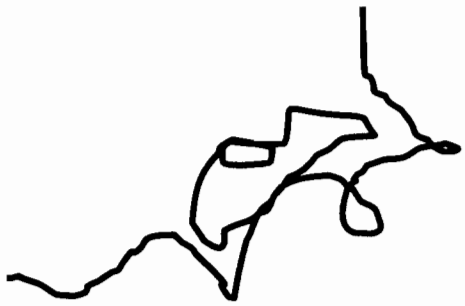
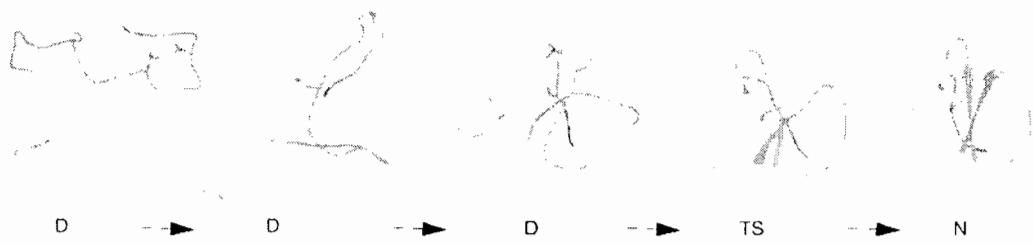


Figura 3



a)



b)

Figura 4

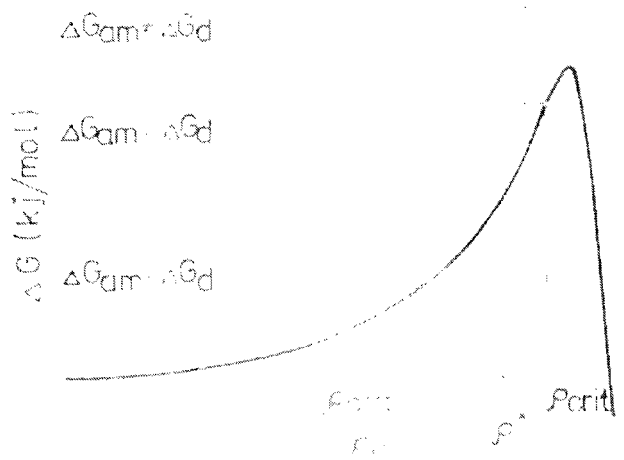


Figura 5