

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN
IAȘI**

**Școala Doctorală
a Facultății de Știința și Ingineria Materialelor**

**Metode și tehnici de cercetare în domeniu.
Planificarea cercetării.
Training pe aparatură/Software
performante**

- curs -

Prof.univ.dr.ing. **Petrică Vizureanu**

2011

1. INTRODUCERE

Conform concepțiilor științifice moderne, pentru caracterizarea unui material este necesară luarea în considerare a unui ansamblu de proprietăți comune, reprezentative precum și a criteriilor structurale. Din acest punct de vedere materialele metalice se deosebesc de cele nemetalice printr-o tendință accentuată de a forma rețele cristaline compacte, prin opacitate, luciu metalic, insolubilitate în solvenți obișnuiți, conductibilitate termică și electrică deosebit de mari, prin proprietăți mecanice și de prelucrabilitate speciale.

Metalele manifestă și alte proprietăți care le diferențiază de nemetale, proprietăți fizice cum ar fi: densitate ridicată, temperatura de topire și de fierbere mai ridicată decât în cazul nemetalelor, duritate mare. Toate acestea atestă existența în rețelele cristaline specifice metalelor a unor legături foarte puternice între atomi, respectiv legături metalice. Ca elemente chimice, peste 80% din totalul celor cunoscute, cuprinse în tabelul periodic al elementelor sunt metale, aplicațiile lor regăsindu-se practic în toate domeniile științei, tehnicii și vieții cotidiene, de la construcții de mașini la tehnica medicală și biologie, de la minerit la energie nucleară și tehnologie spațială de la electronică și microelectronică sau agricultură la mobilier și artă, de la aplicațiile din domeniile de vârf ale cercetării până la cele mai banale obiecte personale.

Fierul, aluminiul, calciul, sodiul, potasiul, magneziul sunt cele mai utilizate metale, în compuși metalici sau ca materiale metalice sub forma de aliaje. Lor li se adaugă metalele greu fuzibile (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W) și cele rare (Ge, Ga, In, Tl) acestea toate deschizând posibilitatea obținerii unor aliaje cu cele mai variate proprietăți și cele mai spectaculoase utilizări.

Cunoașterea exactă a proprietățile materialelor metalice: fizice, chimice, magnetice, mecanice și de prelucrabilitate este necesară inginerilor proiectanți în procesul de alegere a materialului optim pentru o anumită aplicație practică știut fiind faptul că dimensionarea rațională a elementelor ce alcătuiesc construcțiile ingineresti duce la economii de material și de energie pe tot parcursul duratei de existență a unui produs, prin urmare, la eficiență și competitivitate.

Materialele metalice sunt de obicei corpuri cristaline. La nivel de monocristal ele prezintă anizotropie (valorile măsurilor proprietăților sunt diferite în funcție de direcția de măsurare) dar, în mod obișnuit, aceste materiale fiind policristaline, caracterul proprietăților lor este cvasi izotrop.

Proprietățile materialelor metalice pot fi: proprietăți fizice, proprietăți chimice, proprietăți mecanice și proprietăți tehnologice.

Proprietățile fizice sunt la rândul lor proprietăți termice, proprietăți electrice și proprietăți magnetice.

Proprietățile chimice ale materialelor metalice pot fi discutate separat drept proprietăți ale metalelor și proprietăți ale aliajelor.

În ceea ce privește proprietățile chimice ale metalelor pure literatura de specialitate din domeniul acestei științe fundamentale este mai mult decât generoasă. Pentru aliajele utilizate frecvent în tehnica, principalele fenomene chimice care prezintă interes sunt cele legate de coroziune.

Proprietățile mecanice se referă la comportarea materialelor metalice atunci când asupra lor se acționează din exterior cu forțe. Se pot studia proprietățile elastice, relațiile

între tensiuni și deformații, rezistența la rupere, rezistența la deformare plastică, fluajul și așa mai departe.

Proprietățile tehnologice și de utilizare se referă la capacitatea materialelor metalice de a fi prelucrate prin anumite procedee tehnologice (călibilitate, sudabilitate, așchiabilitate și altele) și de a fi exploatate cu rezultate previzibile în anumite condiții de mediu și solicitare. După alt criteriu proprietățile materialelor metalice se mai pot clasifica după natură, în proprietăți intrinseci (proprietăți fizice, chimice, mecanice) și în proprietăți de utilizare (proprietăți tehnologice și de exploatare).

După sensibilitatea față de structură proprietățile materialelor metalice pot fi clasificate drept: insensibile la defecte reticulare și sensibile structural.

Ceea ce trebuie menționat aici cu claritate este faptul că prin modificarea structurii cristaline se poate produce modificarea tuturor proprietăților materialelor metalice atât a celor sensibile cât și a celor insensibile la defecte reticulare; structura materialelor metalice determină proprietățile lor.

De altfel, în utilizările industriale curente, proprietățile materialelor metalice din construcția pieselor componente ale mașinilor utilajelor, construcțiilor etc. sunt implicate de natura materialului, de compoziția chimică, de structura și de modul de prelucrare.

2. STUDIUL MATERIALELOR PRIN MICROSCOPE OPTICE

Formarea imaginii unei probe într-un microscop optic este datorată contrastului de imagine (diferența între înegrirea maximă și minimă într-un loc pe probă). Contrastul poate fi de două feluri: contrast de relief (sau topografic) și contrast de material. Contrastul de relief este cauzat de existența pe suprafața oricărei probe a unor microdenivelări obținute la pregătirea suprafeței probei ca urmare a faptului că fazele componente au caracteristici mecanice diferite și se comportă diferit la atacul chimic.

Contrastul de material apare atât datorită diferențelor existente în proprietățile fizice ale fazelor componente cât și datorită dependenței capacității de reflexie de orientarea cristografică a fazelor constituențe.

2.1. Caracteristici generale ale microscopelor optice

În principiu, microscopul optic reprezintă o combinație de două sisteme optice: primul, numit sistem obiectiv mărește obiectul iar al doilea, sistemul ocular, mărește imaginea obținută cu ajutorul obiectivului. Microscopul optic folosit la cercetarea materialelor se deosebesc de cele folosite curent în biologie, geologie, etc, obiectul de cercetat fiind examinat prin reflexie și nu prin transparență. Enumerăm mai jos principalele caracteristici ale microscopelor optice:

a) Puterea (capacitatea) de separare a microscopului. Una dintre cele mai importante proprietăți ale unui microscop este puterea sa de separare sau de rezoluție. Limitarea capacității de separare a unui aparat optic este determinată de aberațiile elementelor sistemului optic și de fenomenele de difracție a luminii. În cazul unui microscop puterea de separare este dată de obiectiv, ocularul putând să redea numai detaliile receptate de obiectiv.

Două puncte luminoase situate la distanța d pot fi observate (separate), distinct dacă îndeplinesc criteriul de rezoluție Rayleigh, (adoptat în marea majoritate a țărilor cu industrie optică).

După Rayleigh, două puncte aflate la distanța d pot fi separate, dacă marginile primelor inele întunecate de difracție coincid cu centrele petelor centrale (figura 2.1), sau pe curba totală de distribuție a iluminării minimul scade cu 20% față de cele două maxime, ceea ce se percepe prin contrast [Bojin D., 1986]. În figura 2.1. este arătată distanța minimă d la care pot fi două puncte luminoase ca să apară distincte (pe ordonată este dată energia luminoasă în procente).

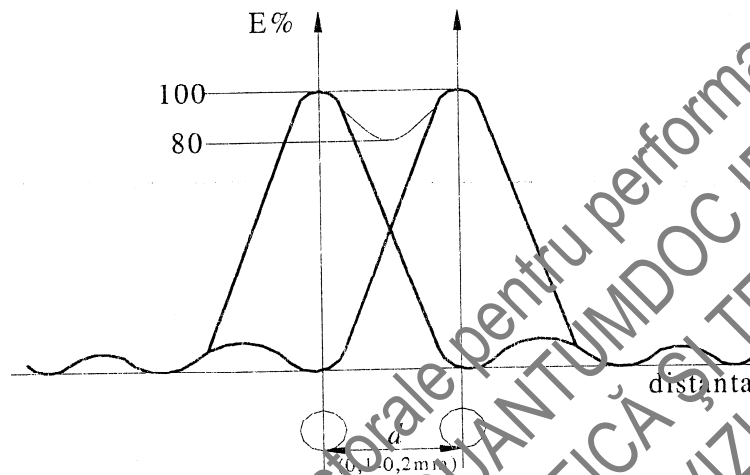


Fig. 2.1. Puterea de separare după Rayleigh.

Pentru ochiul uman, aceasta ar corespunde la două puncte situate la 250 mm de ochi și distanța între ele de 0,1 mm ($\sim 106 \lambda$) pentru un ochi perfect (în medie se ia 0,2 mm). Aceasta în cazul ochiului ar corespunde la un unghi limită de separație de $\theta \approx 3 \cdot 10^4 \text{ rad} \approx 1'$.

Puterea de separare (rezoluție) a unui microscop optic depinde numai de obiectiv și este dată de relația:

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} = \frac{\lambda}{2A} \quad (2.1)$$

unde a este apertura unghiulară, figura 2.2.a., n este indicele de refracție al mediului interpus între probă și obiectiv, figura 2.2.b. iar $A = n \sin \alpha$ este apertura numerică. Puterea de separare nu trebuie confundată cu vizibilitatea deoarece un obiect poate fi vizibil fără să se vadă detaliile acestuia.

Rezultă din relația (2.1) că puterea separatoare a microscopului este cu atât mai mare (d mai mic) cu cât apertura numerică a obiectivului este mai mare și lungimea de undă a luminii utilizate mai mică. Astfel, pentru un obiectiv cu $a = 72^\circ$, lucrând în imersie cu ulei de cedru ($n = 1,515$), cu radiații ultraviolete ($\lambda = 3000 \text{ \AA}$) se ajunge la o putere de separare de circa $0,1 \mu\text{m}$, care este la limita de funcționare a unui microscop optic.

b) Puterea de mărire a microscopului. Mărirea M a unui microscop este egală cu:

$$M = M_{ob} M_{oc} \quad (2.2)$$

unde M_{ob} este mărirea obiectivului iar M_{oc} este mărirea dată de ocular. Obiectivele utilizate la microscopia optică au M_{ob} cuprins de la 5x la 125x și apertura numerică A cuprinsă între 0,003 și 1,6. Ocularele au M_{oc} între 2,5x la 32x. Aceste mărimi sunt marcate pe obiectiv respectiv pe ocular.

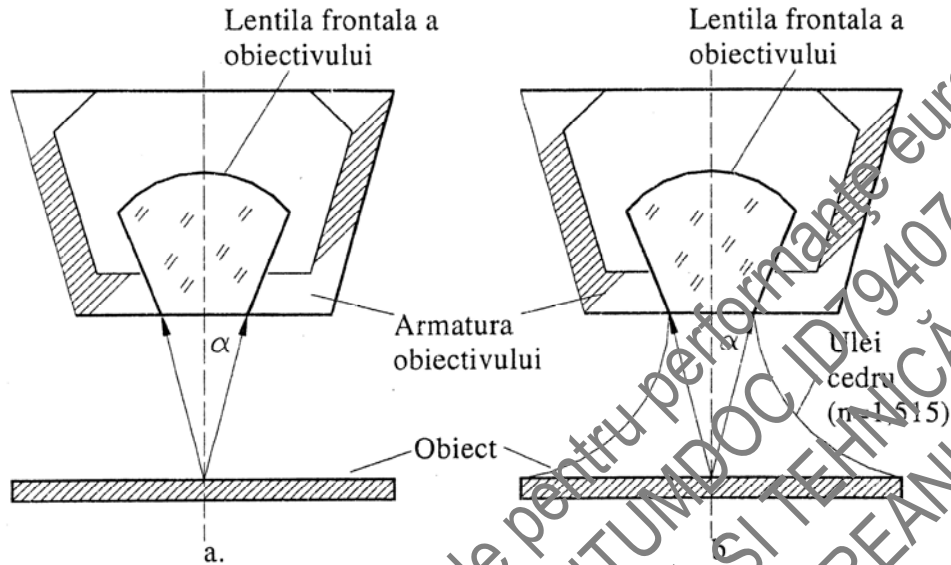


Fig. 2.2. Apertura unghiulară a obiectivului; a) obiectiv uscat; b) obiectiv cu imersie

În principiu puterea de mărire a unui microscop poate fi oricât de mică sau oricât de mare. În realitate ea nu poate fi oricât de mică deoarece la mărimi mici nu este posibil să se evidențieze toate detaliile structurii obiectului a cărei imagine este formată de obiectivul cu apertura numerică A . Nici puteri foarte mari de mărire nu au sens deoarece peste o anumită limită mărirea este inutilă ne mai obținându-se noi detalii ale structurii.

În cazul utilizării luminii albe puterea de mărire utilă a unui microscop după E. Abbe se află în limitele:

$$M_u = (500 \dots 1000) \cdot A \quad (2.3)$$

O putere de mărire dată a unui microscop poate fi realizată prin asocieri de diverse obiective, lentile și oculare, însă pentru a obține detaliile clare ale structurii trebuie ales mai întâi obiectivul astfel încât să satisfacă relația (3.3).

c) Puterea de separare pe verticală (câmpul în profunzime). Puterea de separare pe verticală h reprezintă proprietatea unui obiectiv de a separa detaliile ale obiectului dispuse în diferite planuri perpendiculare pe axa optică. Puterea de separare pe verticală este egală cu:

$$h = \frac{0.2 \cdot n}{M \cdot A} (mm) \quad (2.4)$$

d) Distanța frontală (distanța liberă de lucru) reprezintă distanța dintre fațeta lentilei frontale a obiectivului și fața superioară a probei. Unei distanțe focale

scurte a obiectivului îi corespunde o distanță frontală mică, apertura fiind de asemenea mare.

2.2. Metode speciale de microscopie optică

a) Microscopia în câmp întunecat. La acest tip de microscopie razele de lumină nu ajung direct în obiectiv, imaginea fiind creată numai de razele reflectate, refractate sau difractate. Se pot pune în evidență detalii de structură mai mici decât capacitatea de separare a obiectivului (datorită modului de iluminare). Obiectele apar cu un contur strălucitor pe un fond întunecat și li se poate analiza forma, dimensiunea, dar nu și structura.

b) Microscopia la temperaturi înalte. Principial un astfel de microscop este asemănător microscopelor obișnuite. El însă trebuie să fie echipat cu un dispozitiv de încălzire a probei, să asigure protejarea probei de oxidare și să asigure protejarea împotriva deteriorării datorită temperaturii înalte a diferitelor părți calde ale microscopului și în particular a lentilelor obiectiv. Încălzirea probei se realizează obișnuit prin rezistență electrică, iar protecția lor împotriva oxidării se face prin încălzire în vid de 10^{-4} – 10^{-7} mm/Hg (10^{-2} – 10^{-5} N/mm²). Încălzirea în vid prezintă dezavantajul că unele faze pot emite vapori care se depun prin condensare pe ferestrele de examinare.

c) Microscopia în ultraviolet. Microscopia în ultraviolet este utilizată pentru obținerea unor rezoluții respectiv mărimi utile, mai mari decât cele care se obțin cu lumină vizibilă. Acest lucru este posibil deoarece rezoluția este cu atât mai mare cu cât lungimea de undă a radiației folosite în aparatul optic este mai mic; lungimile de undă ale radiațiilor ultraviolete sunt cuprinse aproximativ între 2000 și 4000 Å față de 4000-7000 Å cât corespund luminii vizibile. Datorită acestui fapt distanța minimă de separare a microscopelor care lucrează în ultraviolet scade la aproape jumătate din distanța minimă de separare a microscopelor cu lumină vizibilă.

d) Microscopia în lumină polarizată. Microscopul metalografic, utilizat în microscopia cu lumină polarizată, se deosebește de microscopul metalografic obișnuit prin aceea că este echipat cu polarizor și analizor. Polarizorul se introduce înaintea lentilei condensează, lângă sursa de lumină, iar analizorul în interiorul tubului microscopic în fața ocularului.

Examinând cu nicolii încrucișați o probă optic izotropă (metal cu structură cubică) neașteptat se obține extincție (câmpul microscopic este întunecat), care se menține și la rotirea probei în jurul axului optic a microscopului. Spre deosebire de aceasta, la examinarea cu nicolii încrucișați a unui grăunte optic anizotrop (metale cu structură tetragonală, rombică, hexagonală) acesta apare luminos.

La rotirea probei în jurul axului optic a microscopului grăunțele își schimbă periodic luminozitatea existând, la materialele puternic anizotrope, patru poziții de maximă intensitate luminoasă și patru poziții de extincție (în cazul materialelor slab anizotrope există câte două astfel de poziții). În cazul unui material policristalin anizotrop, cu grăunții orientați la întâmplare, la examinare cu nicolii încrucișați, pe probe lustruite fără atac, se obține imaginea structurii. În această imagine grăunții se deosebesc între ei prin gradul de luminozitate [Geru N., 1991].

Rotirea probei duce la întunecarea, respectiv luminarea periodică a fiecărui grăunte. Aducând nicolii paraleli, luminozitatea fiecărui grăunte crește dar scade contrastul. La examinarea cu nicolii încrucișați a unei probe formate din părți optic izotrope și optic anizotrope, părțile izotrope apar întunecate iar cele anizotrope luminoase. La rotirea probei, în timp ce părțile izotrope rămân tot timpul întunecate, cele anizotrope își schimbă periodic luminozitatea. Cercetarea structurii materialelor metalice în lumină polarizată este deosebit de utilă la studierea fazelor intermediare din aliajele metalice și a incluziunilor nemetalice din oțeluri, fonte și aliaje neferoase.

e) Microscopia cu contrast de fază. În timp ce în microscopia obișnuită contrastul imaginii este creat de absorbția și reflexia diferită a luminii de către grăunții, fazele și constituenții metalografici (ceea ce crează diferențe de amplitudine dec. de intensitate luminoasă) microscopia cu contrast de fază se bazează pe crearea unei diferențe de fază între razele de lumină reflectate de suprafața probei. Diferențe de fază sunt datorate atât microdenivelărilor, care se formează pe suprafața probei în timpul pregătirii probei, cât și capacități diferite de refracție a diferitelor faze, acestea având indici de refracție diferiți.

f) Microscopia interferențială. Microscopia optică interferențială este cea mai sensibilă și precisă metodă optică pentru determinarea microtopografiilor (microreliefurilor) probelor metalice. Microinterferometrul este un aparat complex alcătuit dintr-un microscop și un interferometru. Cu ajutorul unui astfel de aparat se obține imaginea microscopică a probei, peste care este suprapus un sistem de franj e de interferență. Similar cu citirea liniilor de nivel de pe o hartă obișnuită, în acest caz se fac aprecieri cu privire la adâncimea reliefului probei cercetate.

g) Microscopia cantitativă. Examinarea microscopică calitativă. În cadrul căreia se determină forma și constituenții unei structuri este completată de metode cantitative microscopice în cadrul cărora se determină prin măsurători mărimea constituenților, proporția lor, distribuția după mărime etc. Se folosesc pentru aceasta : metode manuale (cu oculare de integrare) și metode automate de analiză a imaginii (cu măsură integratoare tip "Epiquant" sau cu analizoare de imagini tip "Quantimet") [Lee S. M., 1989].

2.3. Principalele tipuri de microscopie optice folosite la studiul materialelor opace

În figura 2.3 este redată o secțiune printr-un microscop folosit la examinarea metalelor, care lucrează cu lumină reflectată în câmp luminos. Proba se așează pe suportul microscopului (platina microscopului reglabilă), cu suprafața perpendiculară pe direcția fascicului incident de lumină.

Iluminatorul microscopului este format dintr-un bec cu incandescență, condensor, diafragma de apertură și de câmp. Lumina de la iluminator ajunge la o oglindă semitransparentă înclinată la 45° de unde trece prin obiectiv către probă.

Lumina reflectată de către probă trece prin obiectiv, oglindă semitransparentă, lentila intermediară, sistemul de prisme din capul binocular, iar prin cele două oculare ajunge la observator. Mărirea se poate regla prin schimbarea obiectivelor și a ocularilor, capul binocular este detașabil permițând montarea de aparate de fotografiat sau de minicamere de televiziune.

Un microscop asemănător dar care lucrează cu lumină reflectată în câmp întunecat este prezentat în figura 2.3.

Lumina de la iluminator, prin intermediul unui sistem de prisme ajunge la o oglindă inelară înclinată la 45° , care trimite lumina în oglinda inelară a obiectivului, de unde lumina cade sub un unghi mare pe suprafața probei [Mohan G., 1982].

Lumina reflectată trece prin obiectiv, lentila intermediară, iar din ocular la observator. Datorită folosirii câmpului întunecat, iluminarea probei se face cu un unghi înclinat crescând apertura, ceea ce face ca imaginea să aibă un contrast și o putere de separare mai mare ca în câmp luminos.

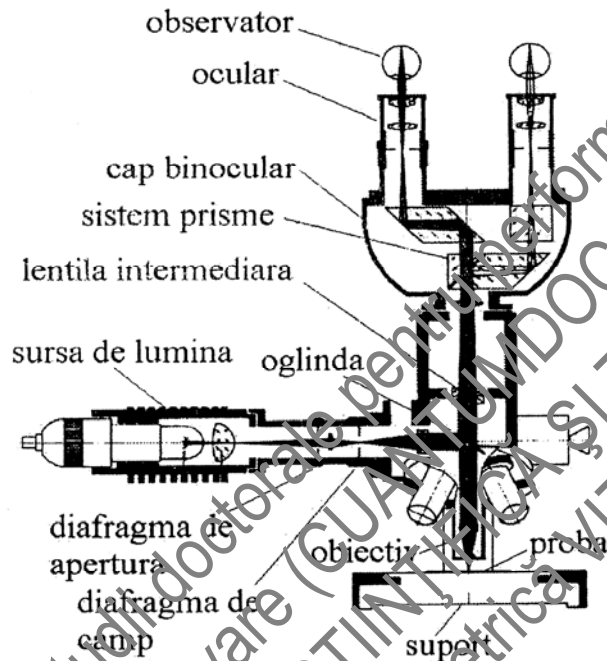


Fig. 2.3. Secțiune printr-un microscop cu lumină reflectată în câmp luminos.

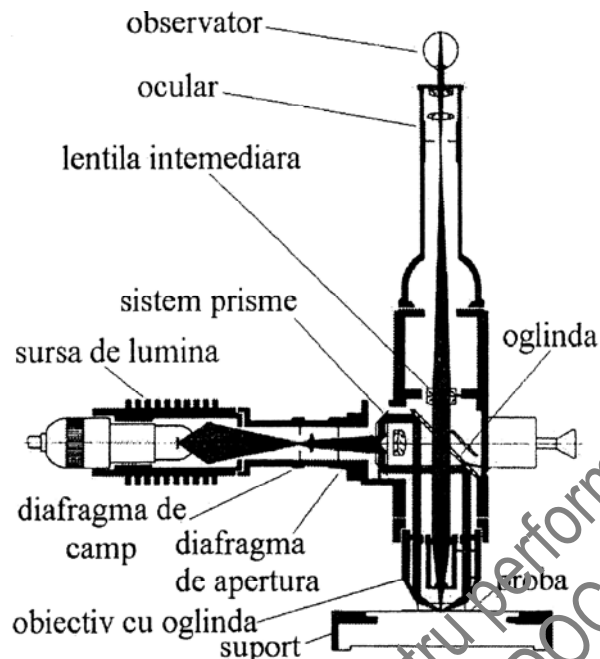


Fig. 2.4. Secțiune printr-un microscop cu lumină reflectată în câmp întunecat. lumină reflectată în câmp întunecat.

Dintre caracteristicile acestor tipuri de microscop amintim:

- Putere separatoare maximă 0,25 μm ;
- Grosisment în trepte 25x... 2500x.

2.4. Studiarea probelor cu microscopul optic

a) Pregătirea probei constă din următoarele operații : luarea probei din materialul de examinat, fixarea sau montarea probei (când este necesar), obținerea unei suprafețe plane de probă șlefuirea, lustruirea și atacarea suprafeței probei cu reactivi chimici specifici. Aceste etape se parcurg atât pentru materiale metalice cât și pentru materiale nemetalice.

b) Reglarea și centrarea microscopului optic. Microscopia modernă presupune posibilitatea trecerii de la o metodă la alta prin interschimbabilitatea sistemului optic de iluminare și observare. Proprietățile sistemului de formare a imaginii depinde în mare măsură de calitatea obiectivelor, ocularelor și de folosirea lor corespunzătoare.

Cei trei factori decisivi care concură la realizarea deplină a performanțelor scontate pentru un microscop de calitate sunt: mărirea (grosismentul), puterea de separare și calitatea imaginii formate.

Calitatea imaginii formate este o caracteristică care înglobează toate elementele care conduc la realizarea ei, de la mărirea, putere separatoare, centraj și sistem de iluminare la corecția optică a subansamblurilor ce conduc lumina. În microscopul modern atât pentru observare vizuală cât și pentru microfotografie în lumină transmisă sau reflectată obținerea unei imaginii corecte, implică reglarea iluminării probei conform principiului lui Köhler.

Iluminatorul Köhler (fig.2.5) este singurul iluminator care satisface în cea mai mare măsură cerințele obținerii unei imagini microscopice de calitate. Este format din condensorul C, diafragma de apertură D_a , diafragma de câmp D_c , lentilele ajutătoare L1 și L2 și oglinda P.

Pentru a obține o iluminare intensă și uniformă a probei și pentru a înlătura influența dăunătoare a radiațiilor parazite și disperse aceste elemente sunt distribuite într-o ordine și în poziții strict determinate.

Astfel imaginea S' a sursei de lumină S, imagine formată de condensorul C, trebuie să fie proiectată pe deschiderea diafragmei de apertură D_a care acționează în acest fel ca o sursă secundară de lumină.

Mai departe imaginea D' a diafragmei D_a și imaginea secundară S'' a sursei S formată de lentilele ajutătoare trebuie să fie proiectate, după reflectarea pe oglinda P, în planul posterior F_{pob} al obiectivului iar imaginea D'' a diafragmei de câmp D_c formată de lentila L1 și obiectivul Ob, în planul focal anterior F_{aob} al obiectivului care coincide practic cu planul probei.

c) Alegerea măririi microscopului. La alegerea măririi microscopului trebuie să se țină seama de ceea ce avem nevoie: de mărire (adică obiectul să fie vizibil) sau de putere de separare.

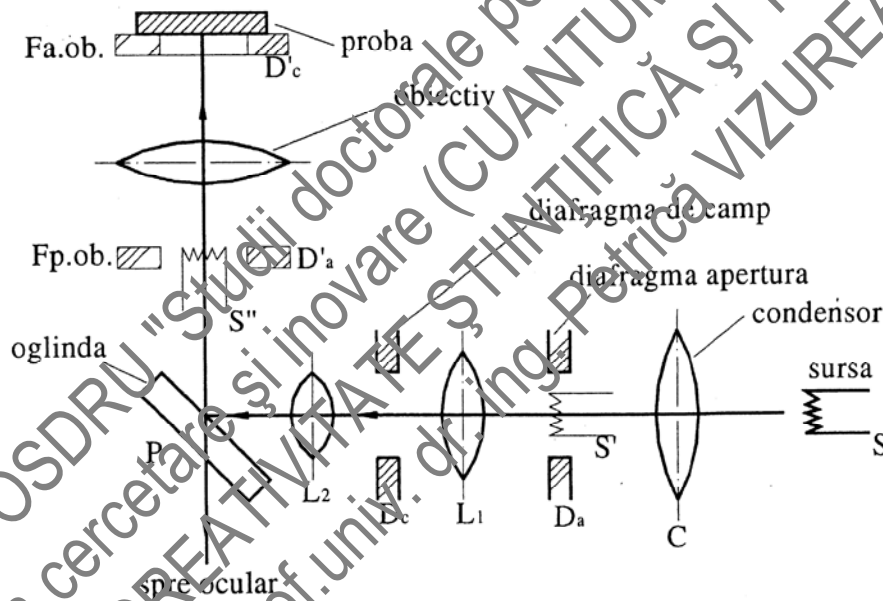


Fig. 2.5. Iluminare de tip Köhler

Mărirea (grosimentul) microscopului este asigurată în trei trepte realizate prin obiectiv, factorul intermediar de mărire (factorul de tub), și ocular. Factorul de tub F este introdus datorită amplasării în tubul microscopului a unei lentile auxiliare. Mărirea totală a microscopului va fi :

$$M_M = M_{ob} \cdot M_{oc} \cdot F \quad (2.5)$$

Pentru realizarea unei măririi date se poate combina obiectivul cu ocularul, ținând cont de factorul de tub și respectând condiția lui Abbe [Flewit P.E.J., 1994].

2.5. Aplicații ale microscopiei optice în studiul materialelor

Microscopia optică este o metodă de lucru indispensabilă în studiul microstructurii materialelor, în mineralogie, în biologie, în medicină, etc. Nivelul de mărire asigurat este suficient pentru studierea constituenților structurali (faze și amestecuri mecanice de faze) din aliaje.

Tipul și proporția diferiților constituenți structurali, mărimea, forma și distribuția grăunților cristalini, incluziunile nemetalice sunt caracteristici importante ale microstructurii aliajelor, de care depind toate proprietățile lor mecanice și o bună parte din proprietățile lor fizice.

Studiul microstructurii aliajelor prin microscopie optică permite următoarele determinări:

- determinarea microscopică a incluziunilor nemetalice în metale și aliaje (sulfuri, oxizi, silicați, nitruri);
- identificarea constituenților structurali din aliaje, a formei, mărimii și a distribuției lor;
- studiul structurilor de tratament termic și termochimic: faze noi formate, adâncimea de modificare a structurii, defecte de tratament;
- studiul modificării grăunților cristalini prin deformare plastică;
- determinarea morfologiei cristalitelor și a distribuției lor după mărime;
- studiul transformărilor în stare solidă funcție de temperatură etc.

Prezentarea în detaliu a acestor aplicații nu intră în obiectivul lucrării de față. Totuși, pentru cititorul neavizat în studiul metalografic, prezentăm în figura 3.6 un exemplu de structură metalografică obținută pe o probă șlefuită, lustruită și atacată cu reactiv Nital (acid azotic diluat în alcool etilic) la o mărire de 500x [Colan H., 1988].

Figura redă microfotografia în câmp luminos a unei probe metalografice din oțel cu 0,4% C, obținut prin sinterizarea unui amestec pulberi de fier/pulberi de fontă.

Se observă în microstructură doi constituenți structurali: faza deschisă la culoare este ferită (soluție solidă de C în Fe α), iar faza închisă la culoare este perlita lamelară (amestec mecanic de ferită și cementită - Fe β C).

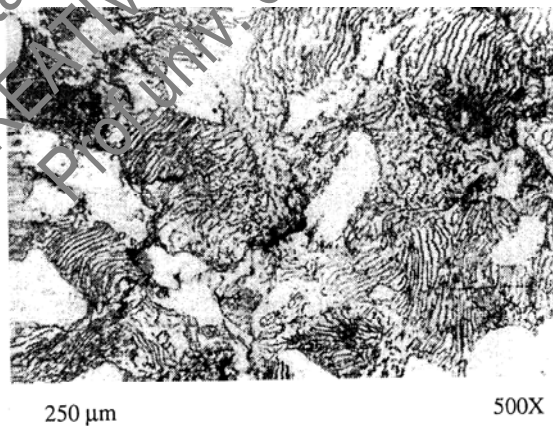


Fig. 2.6. Microstructura unui oțel cu 0,4% C. Se observă structura ferito-perlitică; ferita (faza deschisă), perlita (faza lamelară închisă).

Perlita apare închisă la culoare, datorită difuziei razelor de lumină la limita puternic atacată chimic dintre cele două faze. Rezoluția bună a figurii permite distingerea microstructurii perlitei lamelare, formată din alternanța de lamele de cementită și lamele de ferită [Williams D. B., 1991].

3. MICROSCOPIA ELECTRONICĂ CU SCANARE - SEM

Microscopul electronic, cu diferitele sale variante de principiu și constructive, este astăzi un instrument de studiu indispensabil în fizica și ingineria materialelor, oferind informații multiple despre structura intimă a materialelor.

În prezent nu se poate concepe o cercetare riguroasă în domeniul materialelor, pentru dezvoltarea și caracterizarea de noi materiale sau pentru înțelegerea proprietăților acestora, care să nu apeleze la unul din tipurile de microscopie electronice cunoscute.

Limitarea puterii de rezoluție a microscopului optic (MO) este de natură fizică. Dacă această limitare ar fi fost de natură tehnică, atunci evoluția ulterioară a tehnicii ar fi rezolvat problema. Ceea ce limitează însă puterea de rezoluție a unui microscop, așa cum s-a arătat în paragraful 3.1, este lungimea de undă a radiației folosite.

Pentru microscopia optică lungimea de undă medie poate fi socotită valoarea de 6000 Å, în timp ce într-un microscop electronic lungimea de undă depinde de tensiunea de accelerare a electronilor.

Pentru o tensiune de accelerare de 100 kV lungimea de undă asociată electronilor va fi de 0,037 Å, ceea ce înseamnă că un microscop electronic are o rezoluție mai bună cu trei ordine de mărime decât un microscop optic.

3.1 Tipuri de microscopie electronice

Dezvoltarea microscopiei electronice, începând cu anul 1931, s-a axat pe două tipuri de microscopie electronice, fundamental diferite: microscopul electronic de transmisie, cunoscut în literatura de specialitate sub prescurtarea TEM (în engleză Transmission Electron Microscope) și microscopul electronic de baleiaj, SEM (în engleză Scanning Electron Microscope).

Tablelul 3.1. Comparatie între examinarea la microscopul optic (MO) și microscopul electronic cu baleiaj (SEM).

Probă/caracteristici	MO	SEM
modul de examinare	La presiune atmosferică	În vid
Starea de agregare	Solidă lichidă	Solidă
Conductivitate electrică	Nu este necesară	Necesară (în vid înaintat)
Adâncime de câmp	mică	Mare

Rezoluție maximă	3200 Å (uzual) 1000 Å (condiții speciale)	35 Å (usual) 5 Å (tun cu emisie în camp)
------------------	--	--

Tabelul 3.2. Comparație între caracteristicile microscopelor electronice cu baleiaj (SEM) și ale celor cu transmisie (TEM).

Caracteristici	SEM	TEM
rezoluție maximă	5 Å	1 Å
tensiune de accelerare	0,2 ÷ 50 kV	20 ÷ 1250 kV
forma probei	masivă	Film subțire
imagine	topografia suprafeței permite imagini stereoscopice	Structură internă Imagini de înaltă rezoluție

Ambele tipuri de microscopie au ajuns astăzi la performanțe deosebite, apropiate de limita lor teoretică. În tabelele 3.1 și 3.2 prezentăm comparativ caracteristicile importante ale microscopelor optice, microscopelor electronice cu baleiaj și a microscopelor electronice cu transmisie.

În ultimele două decenii s-a dezvoltat și varianta combinată STEM (scanning transmission electron microscope). Începând cu anul 1981 s-a dezvoltat un nou tip de microscop electronic, cu performanțe deosebite: microscopul de baleiaj prin tunelare - STM (scanning tunneling microscope), autorii lui, Gerd Binnig și Heinrich Rohrer, împreună cu Ernst Ruska (creatorul împreună cu Max Knoll a primului microscop electronic - 1931) primind în anul 1986 Premiul Nobel pentru fizică.

3.2 Părți comune tuturor tipurilor de microscopie electronice

Orice microscop electronic are în componența lui câteva elemente, comune tuturor tipurilor de microscopie electronice: tunul electronic, lentilele electromagnetice, sistemul de vid.

a. Tunul electronic constituie o sursă stabilă de electroni folosită pentru obținerea unui fascicul de electroni cu o anumită distribuție energetică și o anumită viteză, rezultată în urma accelerării electronilor pe traseul catod-anod.

Cel mai comun tip de tun electronic este tunul electronic cu filament de wolfram. Tunul electronic este constituit din catod, anod și cilindrul Wehnelt (figura 3.1). De obicei, catodul este format dintr-un filament de wolfram în formă de V, cu un diametru la vârf de cea 100 μm. Filamentul de W este încălzit cu un curent de filament și este menținut la un potențial de 1 - 50 kV. Pentru W, la temperatura de 2700°C, fasciculul de electroni produs prin emisie termică, guvernată de legea lui Richardson, are o densitate de curent de 1,75 A/cm². Electronii emiși de filament au o distribuție gaussiană funcție de energie, destul de largă (fig.3.2).

Cilindrul Wehnelt este dispus în jurul filamentului ca o apertură și este polarizat negativ la un potențial de 0 - 500 V. Efectul lui este de a opri electronii de joasă energie (fig.3.8). Fasciculul de electroni este accelerat în spațiul dintre catod și anod, anodul fiind polarizat pozitiv la un potențial de 1- 50 kV (tensiunea de lucru a microscopului).

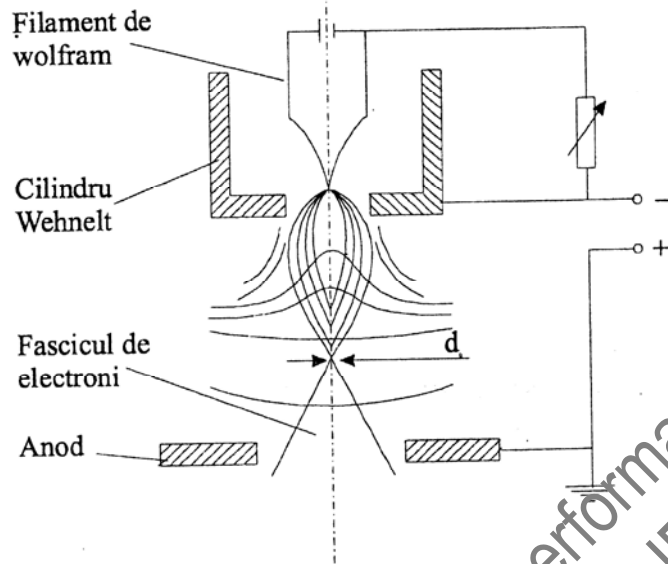


Fig. 3.1. Schema constructivă a unui tun electronic cu filament de wolfram în formă de V

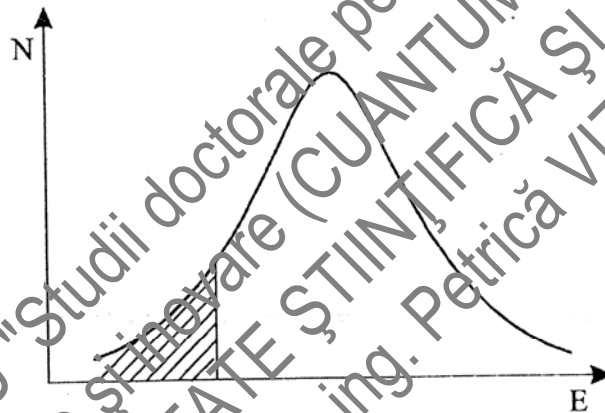


Fig. 3.2. Distribuția după energie a fascicului de electroni emis de filamentul de wolfram. Zona hășurată reprezintă limitarea făcută de cilindru Wehnelt.

Parametrii principali ai unui tun electronic sunt strălucirea β (densitatea de curent în fascicul pe unitate de unghi solid, care trebuie să fie cât mai mare) și diametrul fascicului de electroni d_0 , la ieșirea din tunul electronic, care trebuie să fie cât mai mic. Tunul electronic cu filament de W are $\beta = 5 \times 10^4 - 10^6$ A/cm steradian și $d_0 > 50$ Å. Tunuri electronice neconvenționale (și mai performante) sunt cele cu LaB_6 ($\beta = 6 \times 10^6$ A/cm² steradian și $d_0 \sim 25$ Å) și cele cu emisie câmp ($\beta = 10^7 - 2 \times 10^8$ A/cm² steradian și $d_0 \leq 10$ Å) [Binning G., 1987].

b. Lentilele magnetice. Câmpul magnetic B al unei bobine acționează asupra unui fascicul de electroni care intră în bobină cu viteza v și produce o focalizare a acestuia, pe baza forței Lorentz, reducându-i diametrul.

Microscopul electronic de baleiaj are 2 lentile magnetice: lentila condensor și lentila obiectiv, acestea fiind bobine care au în interior piese polare magnetizate la

saturație, pentru concentrarea fluxului magnetic. Sistemul de lentile condensor și obiectiv este folosit pentru micșorarea diametrului focalizat al fasciculului de electroni de la 2,5 - 5 μm , cât are la ieșirea din tunul electronic, până la 50 - 100 Å la nivelul probei.

Diametrul fasciculului de electroni, denumit și dimensiunea spotului este un parametru important în SEM. Astfel rezoluția aparatului nu poate depăși dimensiunea spotului electronic. Dacă mărimea spotului pentru formarea imaginii la o anumită mărire este de 300 Å, atunci rezoluția maximă atinsă este de 300 Å. Uzual mărimea spotului este cuprinsă între 100 - 200 Å, iar pentru microscopul de mare rezoluție poate coborî până la 30-50 Å.

Spre deosebire de lentilele optice, care au o distanță focală fixă, distanța focală a unei lentile magnetice este variabilă în mod continuu și controlabilă prin curentul de excitație care circulă prin bobină. Un alt efect al lentilelor magnetice asupra fasciculului de electroni este acela de a "tăia" din distribuția fasciculului de electroni, partea corespunzătoare energiilor mari. Lentilele magnetice prezintă, ca și lentilele optice, toate tipurile de aberații: aberația de sfericitate, aberația cromatică și aberația de difracție.

c. Sistemul de vid. Microscopul electronic este dotat cu sistem de vid. Vidul este necesar în coloana microscopului din două motive: pentru a asigura funcționarea filamentului tunului electronic și pentru a asigura deplasarea neperturbată a fasciculului de electroni prin sistemul optic spre probă, adică pentru a reduce înmăștierea electronilor pe atomii elementelor din atmosfera coloanei și implicit aberația cromatică, care limitează rezoluția. Sistemul de vid este format din pompe rotative și pompă de difuzie (pentru vid până la 10^{-5} toni), iar în cazul microscopelor performante pompa de difuzie este înlocuită cu o pompă turbomoleculă, care asigură un vid ultraînalt (10^{-10} torri).

Microscopul electronic de baleiaj de ultimă generație are un sistem de vid cu două variante de lucru pentru camera probei: lucrul în vid înalt (în engleză High Vacuum, HV) sau lucrul în vid scăzut, la presiune cuprinsă între 1 - 270 Pa (în engleză Low Vacuum, LV), necesar pentru examinarea fără acoperire metalică a probelor neconductive electrice (probe ceramice, polimeri, probe biologice). Microscopul electronic de baleiaj care lucrează și cu vid redus se notează prescurtat LV SEM [Ștefan M., 2005].

3.3 Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Microscopul cu scanare de electroni (MSE) se bazează pe aceleași principii ca și microscopul optic, cu singura deosebire că „sursa de lumină” este în acest caz un fascicul de electroni, iar lentilele nu sunt optice, ci electromagnetice.

Microscopul electronic de baleiaj, deși dezvoltat mult mai târziu decât cel cu transmisie și primit, la început, cu mare reticență referitoare la posibilele sale aplicații, este astăzi cel mai folosit microscop electronic în fizica și ingineria materialelor.

Avansul luat, de acest tip de microscop, se datorează unor certe avantaje, dintre care amintim: ușurința în pregătirea probelor pentru examinare, diversitatea informațiilor obținute (de la topografia și compoziția fazică suprafeței examinate la informații calitative și cantitative privind compoziția globală sau punctuală a probei), rezoluția bună asociată cu adâncime de câmp mare, un domeniu întins și continuu al măririi, etc.

Înțelegerea funcționării microscopului electronic cu baleiaj, cât și interpretarea informațiilor furnizate de acesta, nu este posibilă fără o înțelegere clară a fenomenelor fizice care au loc la interacțiunea electronilor cu substanța [Lyman C. E., 1990].

3.3.1 Fenomene produse la interacția unui fascicul de electroni cu substanța

Un fascicul de electroni care cade pe suprafața unei probe va produce la locul de impact un număr de interacțiuni specifice cu atomii din probă. Aceste interacțiuni se pot grupa în interacțiuni elastice, date de interacțiunea electronilor din fasciculul primar cu nucleele atomilor din probă, și interacțiuni neelastice, date de interacțiunea electronilor din fasciculul primar cu electronii atomilor din probă. În figura 3.3 este ilustrată schematic interacțiunea unui fascicul de electroni cu substanța, (materialul probei).

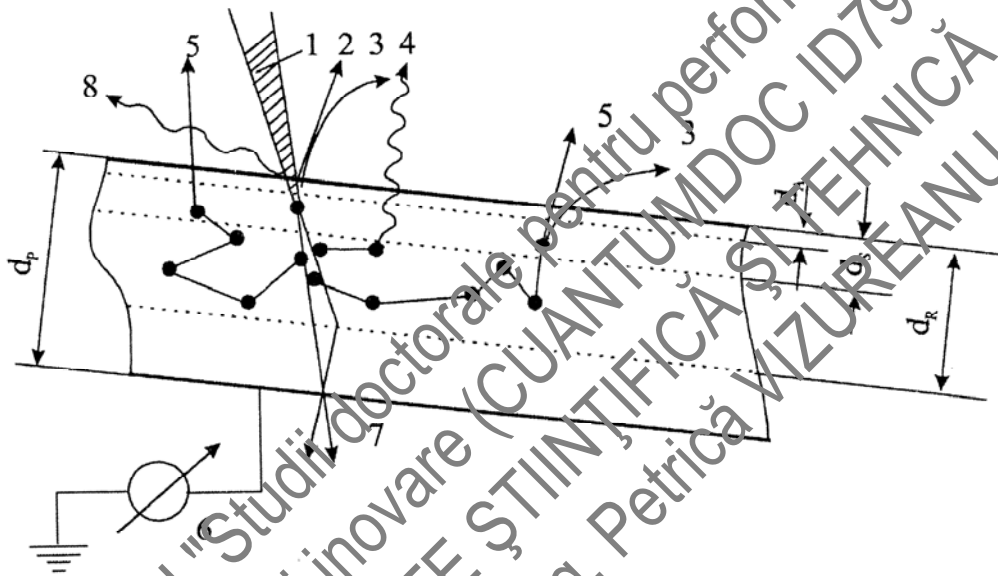


Fig. 3.3. Interacțiunea electronilor cu substanța: 1- electroni incidenti; 2 - electroni Auger; 3 - electroni secundari; 4 - electroni retroîmprăștiați; 5 - radiație X caracteristică; 6 - instrument pentru măsurarea curentului de electroni absorbiți; 7 - electroni transmiși; 8 - catodoluminescența; d_p - grosimea probei; d_A , d_s , d_R - adâncimea de emergență a electronilor Auger, secundari, respectiv retroîmprăștiați.

În urma interacției electronilor din fasciculul primar cu proba se generează următoarele particule și unde electromagnetice, după cum urmează:

1. electroni Auger - sunt produși când, în urma unor procese de ionizare internă a atomilor probei, are loc o rearanjare a electronilor din învelișul electronic, cu expulzarea unui electron de energie caracteristică speciei atomice care l-a emis.
2. electroni secundari - sunt electroni expulzați din atomii probei în urma unor procese de interacțiune neelastice între aceștia și electronii din fasciculul primar.
3. electroni retroîmprăștiați - sunt electroni din fasciculul primar, care, în urma unei serii de ciocniri elastice cu atomii din probă, reușesc să părăsească proba prin suprafața pe care a avut loc impactul fasciculului primar cu proba.

4. radiație X caracteristică - este emisă de atomii din probă, atunci când un atom excitat în urma interacțiunii neelastice cu electronii primari revine la starea fundamentală. Lungimea de undă a radiației X emise, respectiv energia sa, depinde de specia atomică emițătoare. Alături de radiația X caracteristică se emite și radiație X albă (spectrul continuu) în urma proceselor de frânare a electronilor incidenti în câmpurile coulombiene din probă.
5. electroni absorbiți - o parte din electronii incidenti sunt absorbiți în probă în urma pierderii treptate de energie ca urmare a ciocnirilor neelastice cu atomii din probă. Dacă proba este legată la masă, atunci prin probă apare un curent de electroni absorbiți.
6. electroni transmiși - sunt electroni din fasciculul primar, care în anumite condiții de grosime a probei pot să străbată proba.
7. catodoluminescență - reprezintă emisia de radiație electromagnetică în domeniul vizibil în urma unor procese de recombinare electron-gol, în cazul materialelor semiconductoare.

3.3.2 Interacțiunea electron / substanță - sursă de informații în SEM

Fiecare din procesele fizice amintite mai sus poate constitui o sursă de semnal electric exploatabil în SEM, oferind anumite informații despre probă, de la o anumită adâncime din probă și cu o anumită rezoluție. Astfel:

1. electronii Auger sunt electroni de joasă energie, care sunt absorbiți în probă, atunci când ei sunt emiși de straturile interne din probă. Ca urmare numai electronii Auger din stratul superficial ($2 - 10 \text{ \AA}$) pot să părăsească proba. Semnalul de electroni Auger, analizat în spectrometrele Auger, oferă informații despre natura atomilor din stratul superficial.
2. electronii secundari au energii de până la 50 eV și pot părăsi proba numai dacă sunt produși la o adâncime de cel mult 500 \AA . Ei oferă informații despre topografia suprafeței probei, despre distribuția câmpurilor electrice și despre domeniile magnetice, cu o rezoluție tipică de 100 \AA .
3. electronii retroîmprăștiați au energii mari, între 50 eV și energia electronilor incidenti. Ei pot să emeargă din probă de la o adâncime de până la 1000 \AA și oferă informații despre topografia suprafeței și în special despre natura chimică a diferitelor zone din probă. Rezoluția tipică obținută cu electronii reflectați este de 1000 \AA .

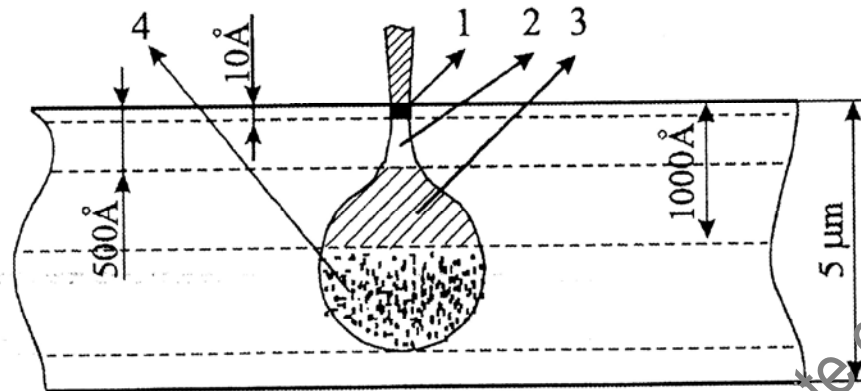


Fig. 3.4. Schema intuitivă privind adâncimea și volumul de la care se obține informația pentru principalele semnale în SEM: 1. - electroni Auger; 2. - electroni secundari; 3. - electroni retroîmprăștiați; 4. - radiația X caracteristică.

4. radiația X caracteristică oferă informații calitative și cantitative despre compoziția chimică a probei. Analiza poate fi făcută global sau pe microariz. Adâncimea de la care se poate obține informațiile este de maxim 5 μm .
5. electronii absorbiți pot produce un curent de electroni absorbiți, dacă proba este legată la masă. Intensitatea acestui curent depinde de natura atomilor din probă, de grosimea probei și de orientarea ei față de axa fascicului incident. Curentul de electroni absorbiți oferă informații despre topografia suprafeței și despre compoziția chimică a probei cu o rezoluție tipică de 500 Å.
6. electronii transmiși prin probă, mai rar utilizați în SEM, pot oferi informații despre structura cristalină a probei și despre compoziția chimică prin faptul că pierderea de energie a acestor electroni are maxime caracteristice speciilor atomice pe care a avut loc împrăștierea neelastică a electronilor.
7. catodoluminescența poate da informații asupra distribuției unor elemente favorizante fenomenului în probă. De asemenea permite studiul stărilor de suprafață cu obținerea de informații privind timpul de viață al purtătorilor majoritari de sarcină și al adâncimii de difuzie a elementelor active din materialele semiconductoare.

În figura 3.4 se prezintă într-o formă intuitivă, pentru principalele procese de interacțiune electron-substanță exploatate în SEM, adâncimea de la care se obține informația și volumul din probă care contribuie la informația respectivă. Este evident că rezoluția obținută este cu atât mai bună cu cât volumul din care se culege informația este mai mic.

3.3.3. Schema constructivă a unui microscop electronic de baleiaj

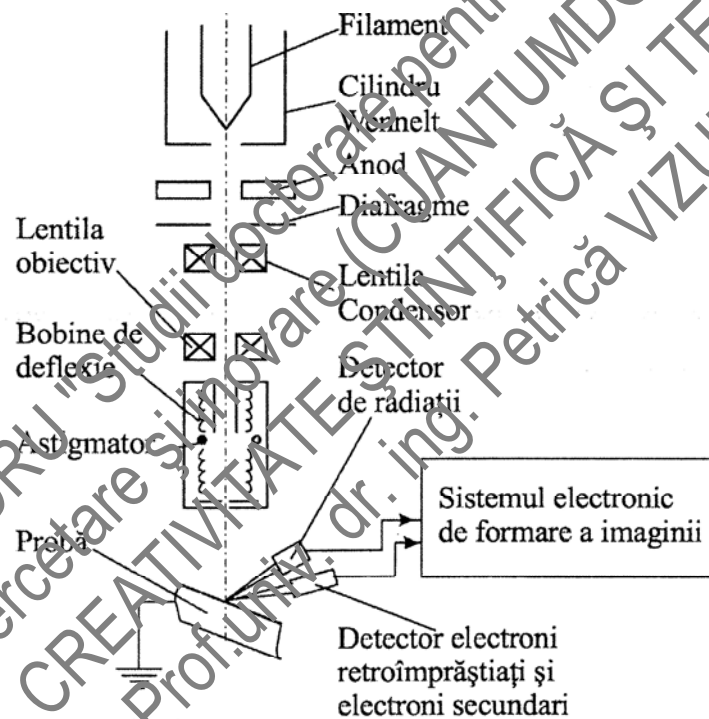
Microscopul electronic cu baleiaj constă din tunul electronic, două sau mai multe lentile magnetice, două lentile de baleiaj, diafragme, lentile stigmator, unul sau mai multe detectoare de semnale și partea electronică de prelucrare a semnalelor culese de la probă și de formare a imaginii (figura 3.5).

Lungimile de undă mult mai mici asociate electronilor din fascicul (conform principiului lui de Broglie) permit formarea unor imagini cu o rezoluție de 1000 de ori mai mare decât în cazul microscopului optic. Astfel MSE-ul permite studiul în profunzime al probei de analizat și poate produce o imagine care să fie o bună reprezentare 3D a probei [Chicinaș I., 1997].

Părți componente ale microscopului electronic cu baleiaj

Componentele microscopului electronic cu baleiaj pot fi grupate în patru sisteme: sistemul de iluminare/imagine - produce fasciculul de electroni și-l focalizează pe probă; sistemul de culegere a informațiilor - culege și amplifică semnalele fizice produse la interacția electronilor cu proba; sistemul de formare a imaginii - produce pe cale electronică o imagine convențională a probei și sistemul de vid. Proba este așezată în camera probei, într-un suport special care permite 5 grade de libertate: două de rotație și trei de translație, x, y, z

Principalele elemente constructive ale MSE-ului sunt: tunul electronic, lentilele magnetice, camera de vid, detectorii de captare și transformare a semnalului electronic.



a)

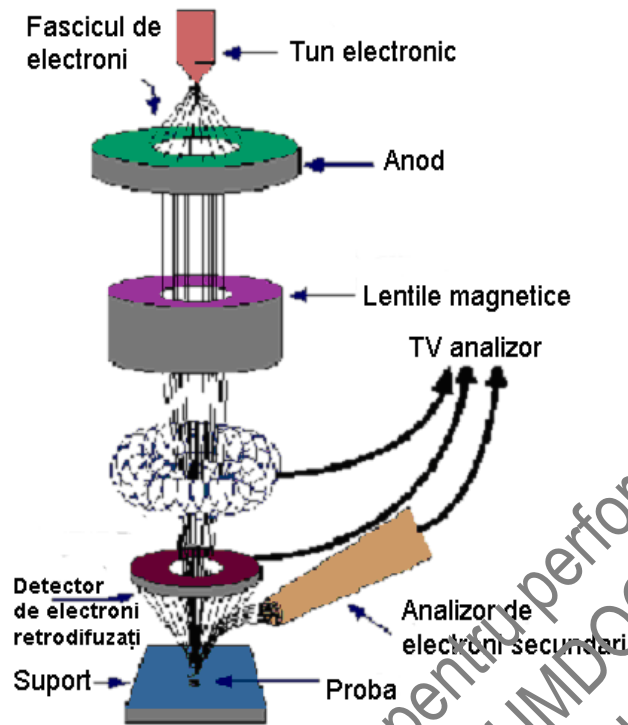


Fig. 3.5. a) Schema constructivă a unui microscop electronic cu balcică, b) schema de funcționare

Sursa de electroni

Fasciculul de electroni este produs de un filament pentru care pot fi folosite diferite tipuri de materiale; cel mai des întâlnit este un filament în formă de „U” din tungsten ce este folosit drept catod. Pe acest „U” se aplica un voltaj care duce la încălzirea lui și la emisia termionică.

Anodul, care este legat la pământ, atrage electronii emiși de catod și îi accelerează spre proba de analizat.

De asemenea, ca și în cazul SEA, pot exista tunuri electronice cu emisie de câmp.

Acești electroni pot fi utilizați pentru a observa diferențele între arii cu compoziții chimice diferite. Acest lucru este posibil când numărul atomic al diverselor regiuni analizate este diferit.

Electronii retrodifuzați pot fi utilizați de asemenea la formarea unei imagini de difracție, cu ajutorul căreia se poate determina structura cristalografică a probei analizate.

Electronii retrodifuzați sunt mai puțini la număr decât cei secundari. Detectarea lor se face fie prin plasarea detectorului în partea laterală a probei, fie prin plasarea unui detector în formă de covrig deasupra probei, în imediata ei vecinătate (**Error! Reference source not found.**).

O imagine generală a unui MSE modern este prezentată în Fig. 3.7.

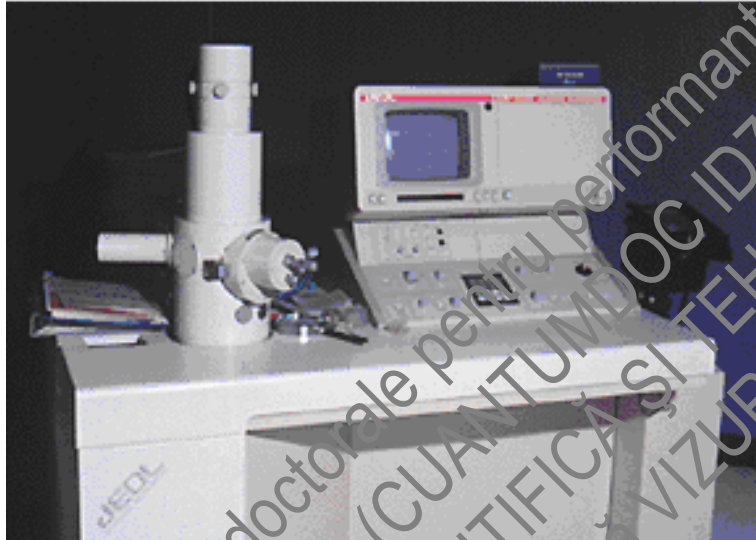


Fig. 3.7. O versiune modernă a SEM-ului

3.3.4 Formarea imaginii în SEM

Procesul de formare a imaginii în SEM, prin cartografierea unei zone din probă pe suprafața unui monitor TV, este fundamental diferit față de procesul formării imaginii în TEM și în microscopia optică. Astfel, dacă în TEM și în MO imaginea este formată de electronii, respectiv razele luminoase, care parcurg traseul sursă – obiect – imagine (puncte e imaginii și ale probei fiind în legătură directă prin intermediul electronilor sau razelor optice), în SEM imaginea nu este formată nici de electronii care provin de la tunul electronic și sunt focalizați pe probă și nici de electronii (sau radiațiile) care emerg din probă în urma interacției electroni - probă.

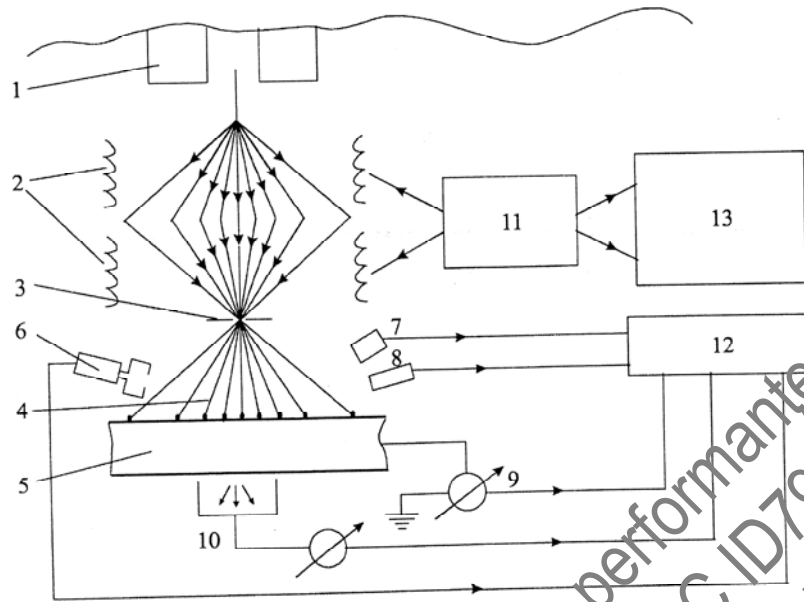


Fig. 3.8. Procesul formării imaginii în SEM: 1 - bobina obiectiv, 2 - bobinele de baleiaj; 3 - diafragma de apertură; 4 - pozițiile succesive ale fascicului de electroni; 5 - proba; 6 - detector pentru electroni secundari și /sau electroni retroîmprăștiați; 7 - detector de raze X; 8 - detector pentru radiații optice; 9 - detectorul pentru curentul de electroni absorbiți; 10 - detector pentru electroni transmiși; 11 - generator de baleiaj; 12 - amplificator; 13 - monitor TV.

Imaginea în SEM este formată de un al treilea fascicul de electroni, produs de tubul catodic al unui monitor TV. În SEM imaginea este o imagine convențională, abstractă, ea este de fapt o hartă a probei, construită electronic. Pentru a înțelege procesul formării imaginii în SEM să plecăm de la ceea ce se întâmplă în partea inferioară a coloanei microscopului (figura 3.8).

Fasciculul de electroni ajunge la prima bobină de baleiaj și este deflectat față de axa optică. A doua bobină de baleiaj produce o nouă deflexie, astfel că fasciculul își schimbă direcția și traversează axa optică. Această dublă deflexie face ca fasciculul să baleieze suprafața probei așezată sub bobinele de baleiaj. În același timp fasciculul de electroni produs de tubul catodic al monitorului TV va baleia suprafața ecranului acestuia.

Cele două mișcări de baleiere sunt perfect sincronizate întrucât ele sunt conduse de același generator de baleiaj. Astfel se realizează o corespondență biunivocă între punctele de pe suprafața baleiată a probei și punctele ecranului TV, ca urmare, fiecărui punct de pe suprafața baleiată îi corespunde o poziție unică pe ecranul TV.

În fiecare punct de pe probă fasciculul va staționa un timp t , determinat de viteza cu care se face baleierea. În timpul acestei staționări electronii din fascicul interacționează cu proba și au loc procesele fizice descrise în paragraful 3.2.3.1.

Timpul necesar de interacțiune pentru un electron dat este mult mai mic decât timpul de staționare t , astfel încât atunci când electronii părăsesc punctul respectiv, interacțiunea pentru acel punct este completă. În funcție de informația care se dorește, se poate folosi unul sau altul din detectorii din figura 3.8.

Semnalul primit de la detectori este amplificat și folosit pentru a modula în intensitate fasciculul care cade pe ecranul TV. În acest mod fiecărui punct de pe probă îi este asociat un punct pe ecran și luminozitatea acestui punct este în legătură cu valoarea semnalului dat de către detector și caracterizează interacțiunea electron-probă.

Dacă această interacțiune ar fi constantă, ecranul ar lumina uniform. Interacțiunea fascicol probă variază însă de la punct la punct și este dependentă de caracteristicile locale ale probei. Astfel și semnalul preluat de detector va varia de la punct la punct și în mod corespunzător va varia și luminozitatea ecranului.

În acest mod relația existentă la interacția electronilor cu punctele probei va fi reprodusă pe ecranul TV. Mărirea care rezultă este egală cu raportul dintre aria baleiată pe ecranul TV și aria baleiată pe probă [Chicinaș I., 1997].

3.3.5 Mecanismele de contrast în SEM

Înterpretarea imaginilor în SEM nu poate fi făcută fără înțelegerea fenomenelor fizice care fac ca semnalul primit de la probă să difere de la punct la punct. Dacă semnalul nu ar diferi de la punct la punct atunci ecranul ar fi luminat uniform și nu am avea nici o imagine a probei.

Numim contrast C diferența relativă dintre semnalele primite de la două puncte vecine:

$$C = \Delta S / S_m \quad (3.5)$$

unde ΔS este diferența de semnal dintre două puncte vecine, iar S_m este semnalul mediu. În general semnalele primite de la două puncte vor diferi din cauza diferențelor fizice în interacția fasciculului de electroni cu proba sau din cauza comportării diferite a produșilor de interacție după ce aceștia au părăsit proba. În cele ce urmează vor fi analizate diferitele tipuri de mecanisme de contrast.

a. Contrastul topografic

Contrastul topografic dă informații despre topografia suprafeței probei și este obținut ca și o contribuție însumată a efectelor date de electronii secundari și de electronii retroîmprăștiți.

a1. Contribuția electronilor secundari la contrastul topografic. Numărul electronilor secundari care reușesc să meargă din probă crește cu creșterea unghiului de înclinare dintre normala la suprafața probei în punctul de interacțiune și axa fasciculului incident. Acest lucru este ilustrat intuitiv în figura 3.9 a, b, c.

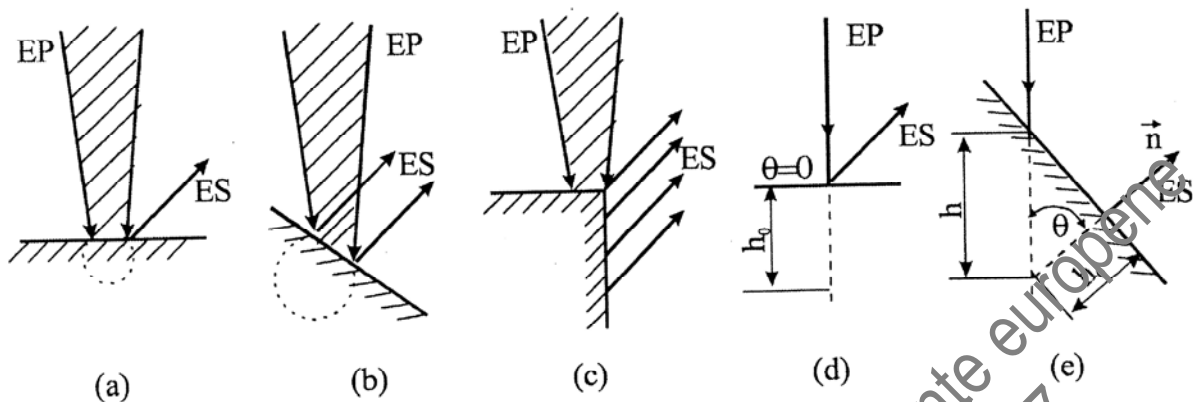


Fig. 3.9. Contrastul topografic cu electroni secundari: EP - electroni din fasciculul primar; ES - electroni secundari, (cu linie punctată este reprezentat varful din care electronii secundari părăsesc proba.

Fenomenul se datorează faptului că electronii secundari pot părăsi proba numai dacă au fost emiși de la adâncimi mai mici de 100 \AA . Pe de altă parte numărul de electroni secundari produși crește cu creșterea drumului parcurs în probă de electronii incidenti. La incidența normală electronii secundari părăsesc proba de la o adâncime maximă $h_0 < 100 \text{ \AA}$ (fig.3.15 d). Dacă proba este înclinată cu unghiul θ față de axa fasciculului, atunci drumul parcurs de electronii incidenti în material este $h = h_0 \sin^2 \theta > h_0$. Semnalul S de electroni secundari va depinde și el de unghiul de înclinare:

$$S = S_0 \sin^{-1} \theta \quad (3.6)$$

și de aici rezultă simpla dependență a contrastului de unghiul de înclinare:

$$dS/S = \operatorname{tg} \theta d\theta \quad (3.7)$$

Pentru un unghi θ dat variația contrastului la o variație mică $d\theta$ a unghiului de înclinare este cu atât mai mare cu cât θ este mai mare. În acest mod contrastul topografic datorat electronilor secundari va descrie topografia suprafeței probei [Smirnovi A. V., 1985].

a2. Contribuția electronilor retroîmprăștiați la contrastul topografic.

Dacă suprafața probei are un anumit relief, să-l presupunem format din fețe plane înclinate la diferite unghiuri față de axa fasciculului incident, atunci semnalul de electroni retroîmprăștiați va depinde de înclinarea suprafeței, coeficientul de retroîmprăștiere crescând cu creșterea unghiului de înclinare. Pe de altă parte, electronii retroîmprăștiați sunt foarte direcționali. Maximul lor se află în planul care conține normala la suprafața și axa fasciculului incident. Detectorul Everhart -Thornley (E-T) folosit pentru captarea electronilor secundari și a electronilor retroîmprăștiați este și el direcțional.

Rezultă evident că numai acele fețe care sunt orientate spre detector vor da semnal, celelalte apărând întunecate. Contrastul topografic cu electroni retroîmprăștiați este deci o combinație a contrastului de număr și de traiectorie, cu efectele de traiectorie dominante.

b. Contrastul de număr atomic

Numărul electronilor retroîmprăștiați produși în urma ciocnirilor elastice electron - nucleu depinde de numărul atomic Z al atomului cu care s-a produs ciocnirea. Astfel, probabilitatea producerii electronilor retroîmprăștiați este mai mare în cazul elementelor cu Z mare decât în cazul elementelor cu Z mic. Coeficientul de retroîmprăștiere η este dat de relația:

$$\eta = (Z-1,5)/6 \quad (3.8)$$

Rezultă astfel că imaginea unei probe cu mai multe faze obținută cu electroni retroîmprăștiați va evidenția zone cu Z mare și deci cu semnal puternic de zone cu Z mic și semnal slab. Spunem în acest caz că avem un contrast de număr atomic. Amplificarea semnalului de electroni retroîmprăștiați și controlul imaginii pe monitorul TV se reglează astfel încât zonele cu cel mai mare Z să apară albe, cele cu cel mai mic Z să apară negre, iar cele intermediare să aibă diferite nuanțe de gri.

Imaginea în electroni retroîmprăștiați a unei probe va pune deci în evidență diferențele de compoziție între diferitele zone din probă: incluziuni, faze distincte, etc. Dependența coeficientului de retroîmprăștiere de numărul atomic Z este dată

În figura 3.10, de unde se observă că elemente cu număr atomic mic vor fi mai puternic evidențiate unele de altele, decât cele cu număr atomic mare.

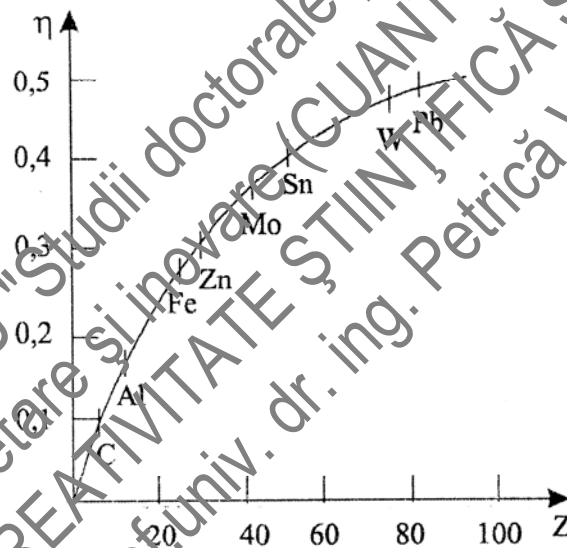


Fig. 3.10. Dependența coeficientului de retroîmprăștiere de numărul atomic Z

c. Contrastul magnetic

Electronii interacționează cu câmpurile magnetice existente în materiale cu ordonare magnetică, ceea ce constituie o sursă de contrast în SEM. Fără a exista o deosebire fundamentală între ele, se consideră că există două tipuri de contrast magnetic, funcție de tipul de electroni care participă la formarea lui.

C1. Contrastul magnetic de tip I.

Acest mecanism de contrast se formează cu electroni secundari și se datorează interacțiunii electronilor secundari cu câmpurile magnetice de închidere externe, interacțiune descrisă de forța Lorentz. Ca urmare, contrastul magnetic de tipul 1 apare numai în materialele care prezintă domenii magnetice la care liniile de câmp se închid prin exteriorul suprafeței (figura 3.11a). La ieșirea din probă electronii secundari vor fi deviați de câmpurile magnetice de închidere externe într-o parte sau în alta, funcție de sensul câmpului magnetic (figura 3.11b).

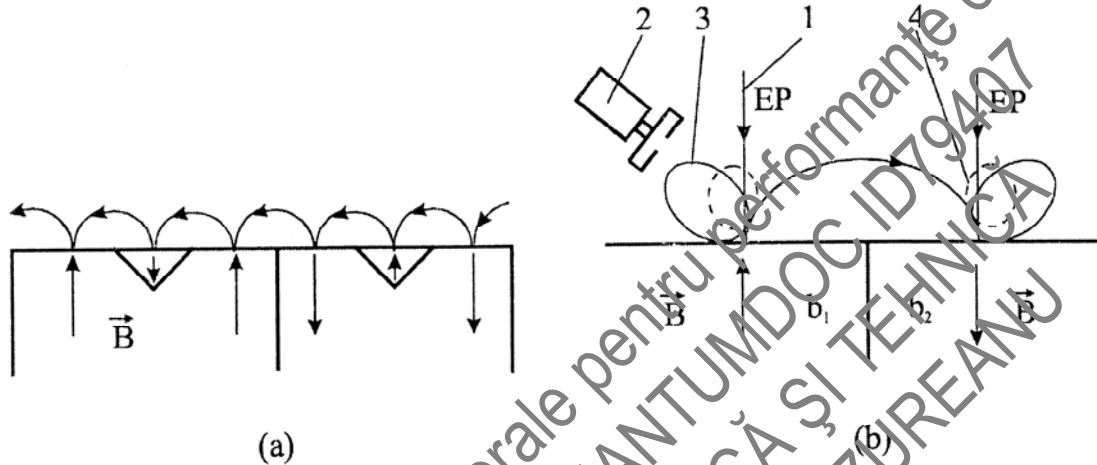


Fig. 3.11. Contrastul magnetic de tip I: a - distribuția domeniilor magnetice; b - formarea contrastului; 1- fasciculu incident; 2- detectorul E-T; 3 - distribuția electronilor secundari deviați de câmpul magnetic al domeniului; 4 - distribuția electronilor secundari în absența domeniilor magnetice. În imaginea probei domeniul b_1 va apărea luminat, iar domeniul b_2 va apărea întunecat.

Cum detectorul pentru electroni secundari E-T este direcțional, rezultă că domeniile magnetice care vor devia electronii secundari în direcția detectorului vor apărea luminate în imagine, iar cele care îi vor devia în sens opus vor apărea întunecate. În figura 3.15b domeniul b_1 va apărea luminat, iar domeniul b_2 va apărea întunecat. În absența câmpurilor magnetice externe traiectoria electronilor secundari va fi cea cuprinsă în volumul desenat în figura 3.9. b cu linie punctată.

C2. Contrastul magnetic de tipul II se formează cu electroni retroîmprăștiați și este caracteristic materialelor feromagnetice care nu prezintă câmpuri magnetice de închidere externe (figura 3.12a). Câmpul magnetic B al domeniilor magnetice interacționează cu electronii retroîmprăștiați și produce, în funcție de sensul său, devierea electronilor reflectați înspre interiorul probei sau înspre afara ei (figura 3.12b). Apare astfel o variație a coeficientului de retroîmprăștiere între două domenii magnetice vecine.

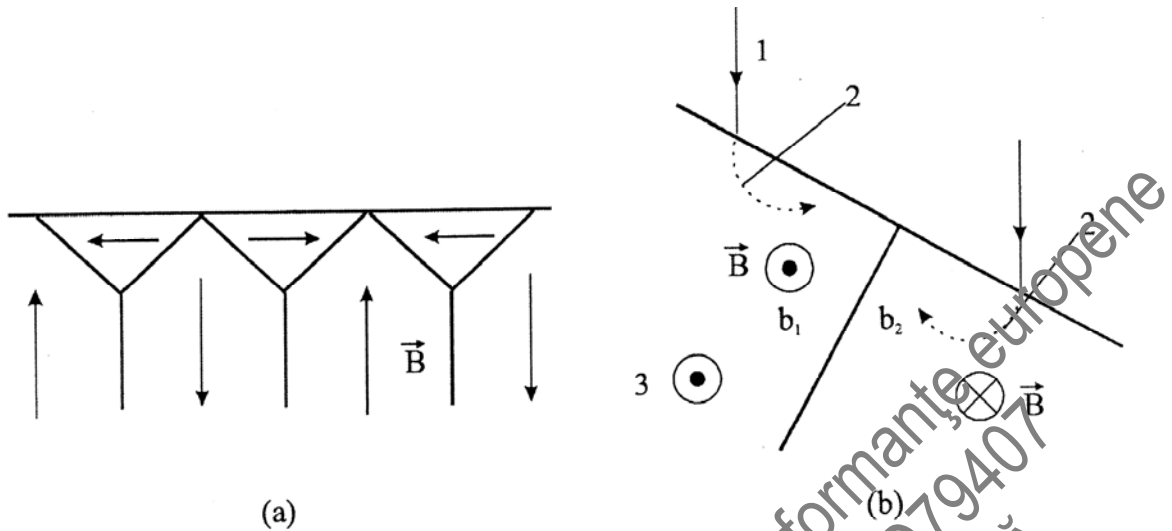


Fig. 3.12. Contrastul magnetic de tip II: a - distribuția domeniilor magnetice; b - formarea contrastului; 1 - fasciculul incident; 2 - devierea electronilor retroîmprăștiați de câmpul magnetic al domeniului; 3 - axa de înclinare a probei. În imaginea probei domeniul b_1 va apărea luminat, iar domeniul b_2 va apărea întunecat.

Contrastul magnetic de tipul I este un contrast magnetic de traiectorie, în timp ce contrastul magnetic de tipul II este un contrast de număr. Cele două tipuri de contrast magnetic sunt utile în studierea distribuției domeniilor magnetice în materiale magnetice.

d. Contrastul de electroni canelați

Coeficientul de retroîmprăștiere al electronilor retroîmprăștiați pentru materialele cristaline este anizotropie și depinde puternic de orientarea fasciculului incident față de planele cristalografice din probă. Pentru explicarea acestui mecanism de contrast trebuie să ținem seama de adâncimea mare de pătrundere a electronilor incidenti, de până la 20.000 Å, mult mai mare decât adâncimea de emergență a electronilor retroîmprăștiați și a electronilor secundari.

Periodicitatea rețelii cristaline afectează modul de interacțiune în vecinătatea suprafeței, modificând efectul de împrăștiere elastică a electronilor incidenti. Astfel, în cazul în care fasciculul incident este aproape paralel cu o familie de plane cristalografice, electronii pătrund foarte adânc în material până să aibă o ciocnire cu atomii din probă. În această situație electronii reimprăștiați (sau electronii secundari) produși la locul ciocnirii nu mai ajung la suprafață (figura 3.13.a).

Rezultă de aici un coeficient de retroîmprăștiere slab, ca și cum electronii ar fi absorbiți în aceste canale din cristal. Dacă unghiul θ dintre fasciculul incident și normala la o familie de plane este mai mic decât unghiul Bragg θ_B (corespunzător lungimii de undă asociate electronilor incidenti), atunci electronii interacționează puternic cu suprafața probei, rezultând un coeficient de retroîmprăștiere r_j mare.

Pentru unghiuri $\theta > \theta_B$ electronii pătrund mai adânc în cristal și va rezulta un coeficient de retroîmprăștiere mic.

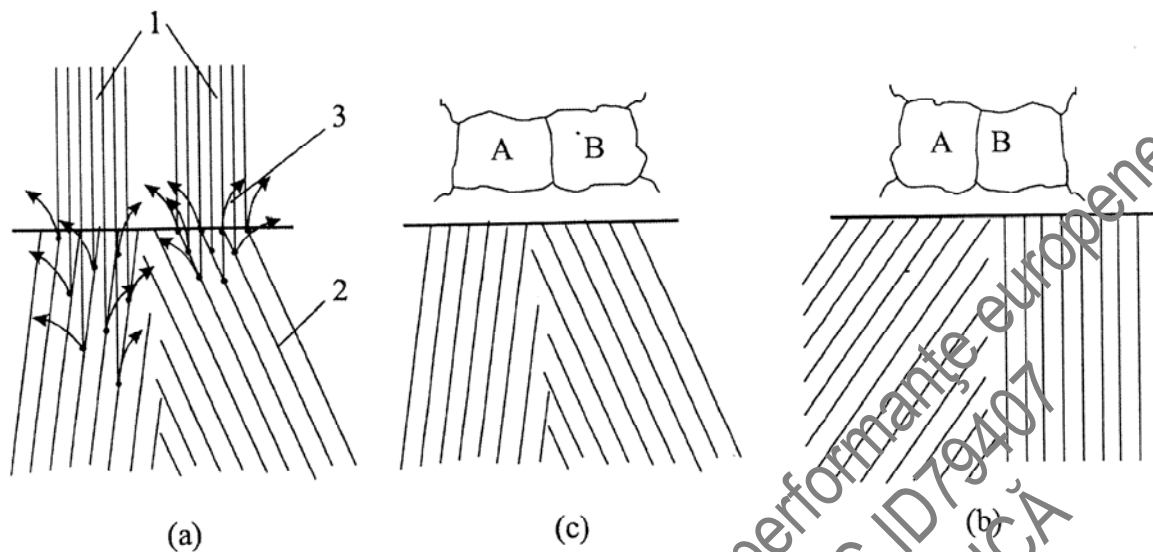


Fig. 3.13. Contrastul de electroni canelați: a - formarea contrastului; b - grăunții A și B apar la fel de luminați; c - înclinând proba, grăunțele B este în poziția de canelare => A va fi luminat, B va fi întunecat: 1 - fasciculi incidenti; 2 - plane cristalografice; 3 - electroni retroîmprăștiați.

Pentru a obține un contrast bun de electroni canelați proba va fi înclinată corespunzător (figura 3.13. b și c). Contrastul de electroni canelați se poate obține și cu electroni retroîmprăștiați și cu electroni secundari, dar în cazul electronilor secundari acesta este acoperit de contrastul topografic, mult mai puternic. Ca tip de contrast, contrastul de canelare este un contrast de număr.

Contrastul de electroni canelați are aplicații atât în studiul materialelor policristaline (se pun în evidență diferenții grăunți cristalini, funcție de orientarea lor față de fasciculi incidenti), cât și în studiul materialelor monocristaline, caz în care se poate determina orientarea acestora, sau se pot pune în evidență defectele cristaline.

e. Contrastul de tensiune

Electronii secundari, având energie mică, sunt afectați în deplasarea lor de potențialele punctelor de pe suprafața probei, prin care aceștia ies din probă. Ca urmare, apare contrastul de tensiune, care are aplicații în studiul microcircuitelor electronice în funcțiune. Contrastul de tensiune este un contrast de traiectorie.

f. Contrastul de curent indus

În cazul joncțiunilor p-n electronii incidenti crează un exces de perechi electron-gol, măbind astfel numărul purtătorilor de sarcină. Acești purtători vor fi colectați în timpul generării lor în probă de către câmpul joncțiunii p-n și va rezulta un curent indus

într-un circuit electric extern la care este conectată joncțiunea. Curentul astfel indus poate constitui semnal video pentru SEM, rezultând contrastul de curent indus.

g. Contrastul de electroni absorbiți

În SEM proba este legată la masă, deci va apare un curent dat de electroni absorbiți, care conform legii I a lui Kirchhoff va fi dat de relația:

$$i_a = i_i - (i_r + i_s) \quad (3.9)$$

unde: i_i este curentul electronilor incidenti, i_r este curentul de electroni retroîmprăștiați, i_s este curentul de electroni secundari. În relația (3.10) am considerat că proba este suficient de groasă pentru ca să nu avem electroni transmiși, adică $i_t = 0$.

Pentru că i_t este constant, contrastul de electroni absorbiți va fi o suprapunere a contrastelor de electroni secundari și de electroni retroîmprăștiați, luând cu semn schimbat.

h. Contrastul de catodoluminescență

Catodoluminescență este un fenomen de suprafață spre deosebire de emisia de radiații X, pentru probele opace și un fenomen de volum pentru probele transparente. Semnalul de catodoluminescență este invers proporțional cu numărul atomic Z și cu coeficientul de retroîmprăștiere η .

Astfel, catodoluminescență este utilă pentru studiul materialelor cu Z mic, în special pentru semiconductorii pe bază de siliciu. Semnalul de catodoluminescență poate fi trimis monitorului TV, caz în care se obține o imagine a probei, sau poate fi trimis unui analizor spectral. În această situație semnalul trece prin: filtre de interferență, monocromator sau analizor optic multicanal, care va măsura lungimea de undă a radiației optice emise.

i. Contrastul de distribuție a elementelor chimice

Radiația X caracteristică emisă de probă în urma interacției cu electronii din fasciculul primar poate, de asemenea constitui semnal modulator în microscopia electronica de baleiaj. Se obține astfel o "imagine" în raze X a probei.

3.3.6. Pregătirea probelor pentru examinare în SEM

Probele examinate în SEM trebuie să îndeplinească două condiții: una de mărime și una de conducție electrică. Din punct de vedere al mărimii, aceasta nu este limitată decât de dimensiunile suportului din camera probei. De notat că în SEM se pot examina probe macroscopice, care pot ajunge la un diametru de 15-25 mm și o înălțime de 15-20 mm, funcție de tipul microscopului. Probele examinate în SEM trebuie să fie conductoare electric, în caz contrar proba se încarcă electrostatic cu electronii absorbiți, iar potențialul negativ creat va perturba mișcarea electronilor din fasciculul incident și va produce descărcări electrice între probă și suportul probei, care vor da o imagine instabilă.

Probele care nu sunt conductoare electric (materiale ceramice, probe biologice, etc.) se pot examina cu succes după o metalizare prealabilă.

Această operație presupune depunerea pe suprafața probei (prin metalizare în vid în instalații speciale) a unui strat conductor (C, Au, Ag, etc), având o grosime de câteva sute de Å, astfel încât să nu acopere informația de pe suprafață.

În noile tipuri de microscopie electronice, care au și varianta constructivă care permite lucrul cu vid redus în camera probei (Low Vacuum), pot fi examinate și probe neconductive fără a fi nevoie să fie metalizate în prealabil.

Atunci când informația căutată este pe suprafața probei (fractografie, spectrometrie de electroni Auger, etc) suprafața probei trebuie decontaminată prin spălare cu solvenți organici (acetonă, etanol, metanol, etc.) în băi de ultrasunete (dacă e posibil) și suflată cu gaz comprimat. Dacă proba este solubilă în solvenți organici, atunci ea va fi curățată cu o perie moale și suflată cu aer comprimat [Reimer L., 1985].

Alte pregătiri suplimentare ale probei sunt necesare numai în funcție de informația care se caută. Astfel vizualizarea incluziunilor sau fazei (examinare cu contrast de număr atomic), vizualizarea domeniilor magnetice (examinare cu contrast magnetic), vizualizarea orientării diferiților grăunți (contrast de cotelare), etc., necesită pregătirea unei suprafețe lustruite a probei, pentru a înlătura topografia suprafeței, întrucât contrastul topografic este cel mai puternic contrast. Studiul structurilor metalografice se face pe suprafețe lustruite și atacate, la fel ca și în cazul microscopiei optice.

Avantaje și dezavantaje

Ca **dezavantaje** ale MSE-ului se pot aminti:

- incapacitatea de a reproduce culoarea (electroni nu au culoare);
- probele trebuie să fie stabile în vid;
- probele trebuie să fie conductoare de electricitate.

Ca **avantaje** ale MSE-ului se pot enumera:

- puterea de focalizare a fascicului, ceea ce duce la obținerea de imagini pentru diferite forme ale suprafețelor;
- largă gamă de mărimi de la $20\times$ până la $> 80000\times$;
- se pot obține imagini 3D și date despre compoziție chimică dacă acest lucru este dorit.

3.3. Metode de analiză asociate microscopiei electronice de baleiaj

Diversitatea proceselor de interacțiune la impactul unui fascicul de electroni pe suprafața unui material oferă nu numai informații de "imagine" a probei, ci și informații privind compoziția chimică elementală a probei sau a stratului superficial.

În cadrul microscopiei electronice de baleiaj s-au dezvoltat două metode de microanaliză chimică: microanaliza cu radiații X și spectrometria de electroni Auger, metode indispensabile astăzi în înțelegerea unor proprietăți ale materialelor.

3.4 Microanaliza cu radiații X în SEM

3.4.1 Radiația X caracteristică. Principiul microanalizei cu radiații X în SEM:

La impactul electronilor de energie mare din fasciculul incident cu proba se produce radiație X. Radiația X emisă de probă are două componente: radiația X de fond (spectrul alb sau spectrul continuu) datorată decelerării electronilor în probă și radiația X caracteristică, produsă în urma tranzițiilor electronice la starea fundamentală în atomii excitați ca urmare a ciocnirilor neelastice ale electronilor incidenti cu atomii din probă.

Emisia radiației X este afectată de numărul atomic Z și de procesele de auto-absorbție în probă, datorate atât atomilor emitenți, cât și celorlalți, atomi din probă. Volumul de excitație (volumul din care se culege semnalul de raze X) este mai mare pentru elemente cu Z mic decât pentru cele cu Z mare.

Creșterea tensiunii de accelerare a electronilor incidenti mărește atât adâncimea de penetrare, cât și volumul de excitație.

Radiația X emisă de către atomii din probă poate fi identificată atât prin lungimea sa de undă λ , cât și prin energia cuantelor E , întrucât între aceste mărimi există relația:

$$E = hc/\lambda \quad (3.10)$$

unde h este constanta lui Planck, iar c este viteza luminii în vid. Această relație stă la baza tehnicilor care folosesc radiația X emisă de probă pentru microanaliza elementală. Determinând distribuția după energie sau după lungimea de undă a radiației X caracteristice emisă de probă se poate determina tipul atomilor din volumul de excitație, deci se poate face o analiză elementală calitativă.

Intensitatea radiației X pentru fiecare lungime de undă, deci pentru fiecare specie atomică emitentă, este proporțională cu concentrația elementului respectiv în probă. Având în vedere dimensiunea volumului de excitație din care se culege semnalul de radiație X, analiza elementală calitativă și cantitativă efectuată în SEM este o analiză punctuală sau o analiză pe microarii, spre deosebire de celelalte metode de analiză chimică [Goldstein J. I., 1975].

3.4.2 Detectarea și procesarea semnalului de radiație X emisă de probă

Detecția radiației X emisă de probă se poate face cu două tipuri de spectrometre: spectrometrul WDS (în engleză Wavelength Dispersive Spectrometer) cu dispersie după lungimea de undă a radiației X și spectrometrul EDS (în engleză Energy Dispersive Spectrometer) cu dispersie după energie. Utilizarea unuia sau altuia dintre aceste spectrometre presupune avantaje și dezavantaje.

În spectrometrul WDS radiația X captată de la probă este receptată de un cristal analizor, unde pe baza fenomenului de difracție este separată după lungimile de undă conținute în fascicul. Astfel la un anumit unghi de incidență θ al fasciculului de raze X provenit de la probă cu suprafața cristalului analizor, radiația cu o anumită lungime de undă λ este difractată pe cristal sub unghi 2θ , conform legii lui Bragg, relația (2.4).

Dacă detectorul este poziționat cu cristalul analizor sub unghiul θ față de fasciculul incident, atunci pot ajunge în analizorul de impulsuri numai fotonii X care au lungimea de undă λ_0 sau $n\lambda_0$.

Pentru efectuarea măsurătorilor cantitative trebuie ca radiația incidentă la cristalul analizor să facă cu suprafața probei un unghi fix, numit unghi de emergență, în general un

unghi de 34° . Această condiție este îndeplinită dacă punctul emisiv de pe probă, cristalul analizor și detectorul de radiații X sunt așezate pe un cerc, numit cerc Rowland.

În practică există două tipuri de spectrometre WDS, cu cerc Rowland vertical și cu cerc Rowland într-un plan oblic. Poziționarea cristalului analizor pentru detectarea peak-ului fiecărei linii caracteristice este făcută automat de un calculator, care face parte integrantă din microscopul electronic [Pumnea C., 1985].

Spectrometrele cu dispersie după energie (EDS) utilizează ca separator al fotonilor X după energie un analizor multicanal așezat după detectorul de raze X. În prealabil impulsurile provenite de la detector trec printr-un preamplificator. Ca detector de semnal se utilizează un detector cu semiconductor (diodă de Si dopat cu Li, notat simplu detector Si (Li)). Energia fotonilor X produce tranziții ale electronilor cristalului de Si din banda de valență în banda de conducție într-o joncțiune de Si polarizată învers.

Semnalul preluat de la spectrometrul WDS sau EDS este prelucrat de unitatea de calcul a microscopului, care face o serie de corecții specifice de fond, de autoabsorbție, de timp mort, etc, determină intensitățile relative ale peak-urilor și pe baza unui program de calcul complex afișează rezultatele.

Spectrometrele WDS și EDS utilizate în analiza radiației X caracteristice emise de probă prezintă următoarele facilități de analiză:

- Spectrometrul WDS este mai performant în analiza elementelor ușoare decât spectrometrul EDS. Cele mai performante spectrometre EDS pot să analizeze elementele chimice de la B ($Z=5$) la U ($Z=92$), eventual chiar și de la Be ($Z=4$) la U.
- detecția radiației X se face în WDS cu o eficiență de 30%, iar în EDS cu o eficiență de 100%;
- unghiul de colectare a radiației este în WDS de 0,001 steradiani, iar în EDS de 0,1 steradiani;
- spectrometrul WDS are o rezoluție mult mai bună decât spectrometrul EDS, reușind să rezolve majoritatea suprapunerilor de peak-uri [Ochin P., 2002].

3.4.3 Analiza elementală calitativă, semicantitativă și cantitativă cu radiații X în SEM

Analiza calitativă constă din obținerea spectrului de radiații X emise de probă și identificarea maximele prin comparație cu tabelele standard ale energiilor sau lungimilor de undă emise de diferitele elemente chimice. Rezultatul acestei analize apare sub forma unui spectru ale cărui maxime sunt nominalizate ca aparținând unuia sau altuia dintre elementele din probă. Un alt mod de analiză calitativă îl reprezintă stabilirea distribuției unui anumit element în probă.

Rezultatul se prezintă sub forma unei imagini în care punctele ecranului sunt luminate acolo unde elementul respectiv este prezent și întunecate acolo unde el este absent.

Determinarea semicantitativă a compoziției chimice a probei se poate face prin stabilirea intensităților relative ale radiației X caracteristice pentru elementele prezente în probă în punctul analizat, prin raportarea intensităților absolute la intensitățile corespunzătoare emise de probe etalon pure, de obicei monocristale, datorită omogenității structurale (lipsa limitelor de grăunte).

Intensitatea relativă a radiației X astfel obținute reprezintă, cu aproximație, concentrația fiecărui element prezent în probă în punctul analizat. Este evident că, înainte de calcularea intensităților relative, softul calculatorului cu care este dotat microscopul va face corecțiile de aparat necesare: corecția de timp mort a detectorului, corecția fondului (prin măsurarea fondului la stânga și la dreapta maximului respectiv), corecția de variație a curentului de sondă, corecția poziției peak-ului.

Analiză cantitativă presupune determinarea unui factor k definit prin raportul dintre intensitatea radiației X pentru elementul a cărui concentrație este necunoscută și intensitatea radiației aceluiași element într-o probă standard și efectuarea corecțiilor de număr atomic, de absorbție și de fluorescență. Astfel concentrația unui anumit element în probă este dată de relația:

$$C = kZAF \quad (3.11)$$

unde k este raportul intensităților, Z este corecția de număr atomic, A este corecția de absorbție și F este corecția de fluorescență.

Această relație simplă este bazată pe un număr mare de factori luați în considerare de către programul de analiză. Programul care face corecțiile de număr atomic Z , de absorbție în matricea probei (A) și de emisie secundară de radiație X (F) este cunoscut sub numele de corecția ZAF.

O analiză cantitativă corectă presupune existența unor etaloane. Microscopul electronic modern este dotat cu softuri sofisticate, care au în componența baze de date pentru anumite categorii de probe.

Softurile de ultimă generație au o serie de facilități, atât în ce privește controlul automat al achiziției, optimizarea spectrului de analizat, compararea spectrului probei cu spectre ale probelor de același tip, sinteza de spectre, analiză de faze, identificarea formulei chimice a fazelor din determinarea proporției elementelor chimice componente, suprapunerea imaginii de electroni secundari cu imaginea de compoziție, etc, cât și în ce privește prezentarea personalizată a rezultatelor și accesul prin internet la baze de date ale producătorului [Marchetti E., 1993].

3.5 Aplicații ale microanalizei de radiație X în știința materialelor

Examinarea unei probe în SEM pune în evidență anumite caracteristici ale acesteia legate de microstructura, morfologie, topografia unei fracturi, etc. În multe cazuri imaginea obținută cu contrast topografic, cu contrast de număr atomic, cu contrast magnetic, etc. evidențiază anumite abateri locale de la caracteristicile generale ale probei. În această situație informațiile despre probă sunt completate de o analiză a compoziției chimice locale.

Aplicațiile microanalizei de raze X în SEM pot fi grupate în 4 categorii: determinarea distribuției unui anumit element chimic în probă, determinarea profilului de concentrație a unui element de-a lungul unei direcții de interes din probă, determinarea spectrului caracteristic de raze X al probei, cu calcularea semicantitativă sau cantitativă a compoziției chimice și analiză de faze. Difuzia unor elemente prin suprafețele de interfață în materialele metalice supuse tratamentelor termice, acoperirilor metalice, îmbinărilor sudate, etc. poate fi studiată prin determinarea distribuției concentrației anumitor elemente în zona de interes.

În cazul prezenței unor incluziuni în materialul de bază, se poate stabili natura acestora, determinând distribuția în zona incluziunii a elementelor chimice bănuite a intra în compoziția incluziunii. În figura 3.14a se prezintă imaginea unui mineral cu matrice de Si și K, care prezintă o incluziune.

Semnalul de radiație X de la această probă poate fi înregistrat, iar pe ecran se pot prezenta cu culori diferite "hărțile" distribuției diferitelor elemente în zona incluziunii. S-a stabilit astfel că incluziunea este un oxid de Fe și Ti, întrucât harta distribuției Fe și Ti indică prezența puternică a acestor elemente în incluziune (fig. 3.14b și c) [Lundquist P.G., 1990].

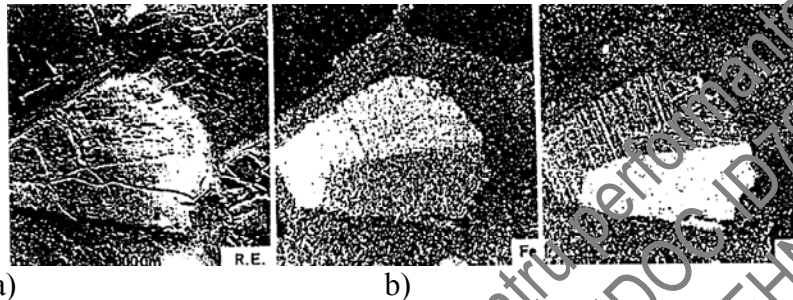


Fig. 3.14. Determinarea naturii unei incluziuni într-un mineral cu matrice de Si și K: a - imaginea probei cu contrast topografic; b - harta distribuției Fe în zona vizualizată în a; c - harta distribuției Ti în zona vizualizată în a (imagine reprodusă din Gabriel B.I., SEM: A User's Manual for Materials Science).

Atunci când anumite proprietăți ale probei variază după o direcție din probă, cauza acestor variații poate fi determinată studiind profilul concentrației elementelor chimice în probă după aceeași direcție.

Acest mod de analiză pe baza radiației X caracteristică este util în cazul tratamentelor termochimice, sau în cazul metalurgiei pulberilor, când oxidarea acestora în timpul pulverizării poate să producă o variație a concentrației elementelor averse de oxigen de-a lungul diametrului. În figura 3.15 se prezintă profilul de concentrație al cromului și al fierului pe diametrul unei granule de pulbere din oțel inoxidabil tip Duplex.

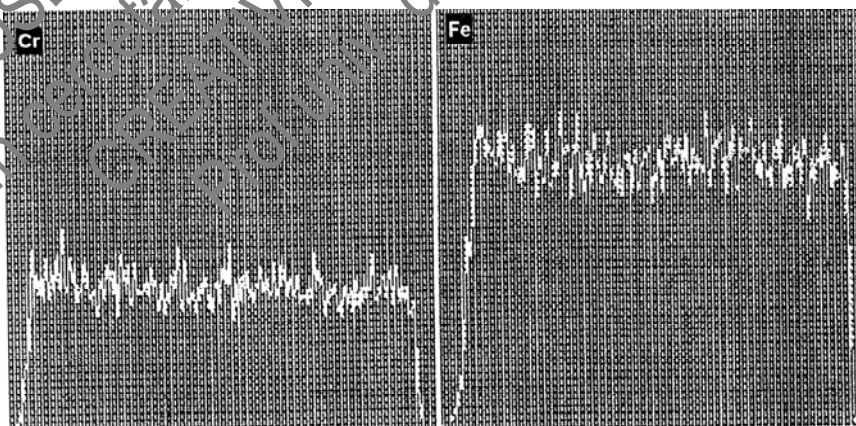
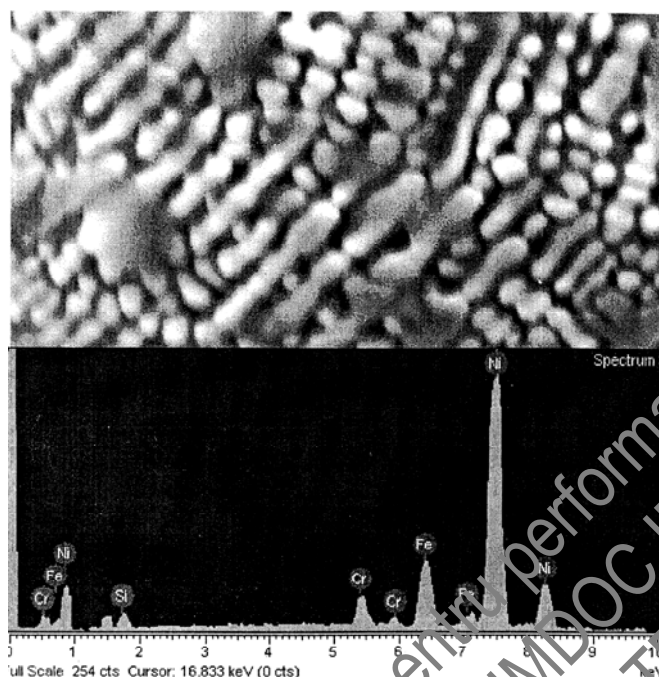


Fig. 3.15. Profilul concentrației cromului și fierului pe diametrul unei granule de oțel inoxidabil tip Duplex..



Procesarea spectrului:

Maxim posibil omis: 1.487 KeV

Standard:

Opțiune de procesare: toate elementele analizate Si K SiO₂ 1 Jun 1999 12:00 AM

(Normalizare)

Cr K Cr 1 Jun 1999 12:00 AM

Număr de iterații=2

Fe K Fe 1 Jun 1999 12:00 AM

Element	Intensitate relativă	% gr	Eroarea %	% at
SiK	0.4915	1.48	0.46	3.01
CrK	1.068	4.04	0.62	4.45
FeK	1.1643	10.96	1.0	11.22
NiK	0.9763	83.52	1.23	81.32
Total		100.0		

Fig. 3.16. Analiza cantitativă cu spectrometrul EDX a unei zone din suprafața unei granule de pulbere din aliaj NiCrFeSi. Raportul de analiză prezintă imaginea topografică a zonei analizate, spectrul de raze X, parametrii de procesare a spectrului, compoziția chimică a zonei analizate și eroarea estimată.

Rezultatul indică o concentrație constantă a celor două elemente în volumul granulelor de pulbere. Un exemplu de analiză chimică cantitativă în microanaliza cu raze X este prezentat în figura 3.16 pe o pulbere de NiCrFeSi [Gandhi F., 1999].

Softul de analiză permite vizualizarea în raportul analizei a următoarelor: imaginea topografică în electroni secundari a zonei din probă de pe care s-a făcut achiziția, spectrul de raze X obținut, cu nominalizarea elementelor chimice identificate,

parametrii de procesare a spectrului și rezultatul analizei chimice exprimat în procente atomice și în procente masice, cu specificarea erorii de determinare.

4 . METODE DE ANALIZĂ A COMPOZIȚIEI CHIMICĂ A MATERIALELOR

4.1 Studiul materialelor prin analiză chimică prin spectrometrie cu scânteie

Spectrometru Foundry Master – model 01J0013, Alimentare 220 VAC, 50/60 Hz, dimensiuni: 368 x 625 x 889 mm, P= 600 W lucru/500 W- standby, reductor de argon: 99,999 % puritate, sistem optic, pompă vid, software, internet.

Spectrometrul Foundry-Master se compune din următoarele părți: - sursa spectrală bazată pe descărcare prin scânteie în argon spectral pur; - optică de intrare dublă pentru vizibil și ultra violet; - dispozitiv dispersiv cu rețea optică de tip blaze grating tangenta la cercul Rowland; - detectori CCD plasați pe cercul Rowland forma din 8x2 CCD-uri întretesute având fiecare 3000 pixeli activi; - circuit de purtare și asigurare a fluxului de argon pentru standul electric; - camera vidată pentru optică internă dispersivă. Principalele caracteristici tehnice ale spectrometrului de emisie optică Foundry Master sunt: - sursa spectrală (scânteie); preponderent analiza se efectuează în modul HEPS-SDAR (High Energy PreSparking- Spark Discharge Argon, 15kV, 200Hz); - sistem de vidare compact (pompa de vid RZ-2); $p \sim 10^{-3}$ bar; - domeniul spectral de analiza 160-460nm; - detectori CCD (Charged Couple Device)- dispozitiv semiconductor care convertește semnalele luminoase în semnale electrice digitale - 16 CCD-uri întretesute așezate pe cercul Rowland al aparatului; - atmosferă de argon de înaltă puritate (99.998-99.999%) pentru mantelarea descărcării electrice; - etaloane de recalibrare SUS (Set Up Samples) furnizate odată cu aparatul de către firma producătoare pentru grade-urile: baza Fe, baza Cu, baza Ti, baza Al, baza Ni.

Domenii de analiza: LISEOFRA dispune pentru încercările efectuate pe echipamentul FOUNDRY MASTER de programe analitice destinate analizei oțelurilor slab aliate, a aliajelor cu baza Ni, a aliajelor cu baza Cu, a aliajelor cu baza AL și a aliajelor cu baza Ti. **Printre încercările acreditate realizate de acest echipament sunt menționate** - analiza spectrochimică a oțelurilor slab aliate; - analiza spectrochimică a aliajelor cu baza Ni; - analiza spectrochimică a aliajelor cu baza Cu; - analiza spectrochimică a aliajelor cu baza AL; - analiza spectrochimică a aliajelor cu baza Ti [<http://www.oxford-instruments.com>].

Compozițiile aliajelor realizate au fost determinate după tratamentul termic de omogenizare cu ajutorul unui spectrometru cu scânteie Foundry Master, prezentat în figura II.7, aflat în dotarea laboratorului Facultății de Știința și Ingineria Materialelor cât și prin analiză EDX (analiză cu raze X a energiei dispersate, cu ajutorul microscopului cu scanare de electroni) [Cimpoeșu N., (2008)].



Figura 4.1. Echipament Foundry Master utilizat în determinarea compoziției chimice a aliajelor feroase și neferoase

Testele se realizează prin analiza a trei-cinci scântei, fiecare de aproximativ 1 mm, în final realizându-se media aritmetică a acestora

4.2 Spectrometria de electroni Auger

Principiul spectrometriei de electroni Auger

Interacțiunea fascicului incident cu substanța produce un număr de procese fizice, printre care și emisiă de electroni Auger. Aceștia sunt produși de o tranziție electronică localizată pe nivelele interne ale atomului, de exemplu un electron L_1 cade pe nivelul K și ca rezultat este emis un electron L_2 ca electron Auger, a cărei energie depinde de numărul atomic Z al atomului emițător.

Conform principiului conservării energiei, această tranziție este însoțită de expulzarea altui electron din stratul superior ($L_{2,3}$), denumit electronul Auger $KL_{2,3}L_{2,3}$, sau mai simplu electronul Auger KLL , prezentată în imaginea următoare.

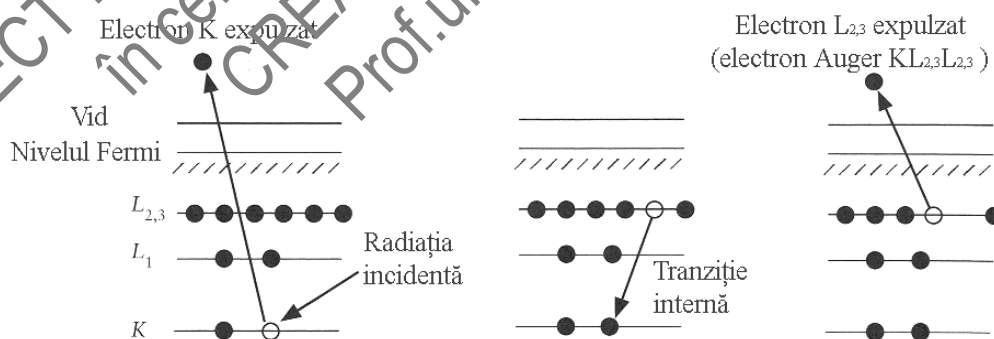


Fig. 4.2. Schematica efectului Auger

Energia cinetică a electronului KLL este aproximativ egală cu diferența dintre energia golului de pe stratul K și energiile celor 2 electroni din stratul superior $L_{2,3}$ (termenul $L_{2,3}$ este folosit deoarece pentru elementele ușoare L_2 și L_3 nu pot fi diferențiate).

Pentru o calculare exactă a acestei energii cinetice trebuie avute în vedere atât energiile nivelelor implicate în tranziție, cât și energiile de interacțiune ale golurilor $L_{2,3}$ (în fig. 3.34).

Un mod de calcul empiric, care ia în considerare toate aceste aspecte, poate calcula satisfăcător energia electronului Auger în funcție de nivelele electronice implicate ale atomului analizat, dar și ale atomului următor din tabelul periodic, conform relației:

$$E_{KL_{2,3}L_{2,3}}(Z) = E_K(Z) - [E_{L_{2,3}}(Z) + E_{L_{2,3}}(Z+1)] \quad (4.1)$$

Energia cinetică a electronului Auger $E_{KL_{2,3}L_{2,3}}$ este specifică fiecărui material și nu depinde de compoziția sau energia fascicului electronic incident.

De aceea, electronul Auger este caracteristic atomului emițator, iar efectul poate fi exploatat pentru analiza spectroscopică a materialelor. Energia electronului Auger este foarte joasă și în consecință numai electronii Auger emiși de un strat foarte subțire de la suprafața probei (câțiva Å) pot ajunge să părăsească materialul pentru a fi detectați de un detector. De aceea, spectroscopia de electroni Auger (AES) este într-adevăr o tehnică de analiză a suprafeței.

Spectrometrul Auger utilizează un fasciculi de electroni care interacționează cu proba într-o cameră cu vid ultra-înalt și un detector cu dispersie după energie, care analizează radiația de energie joasă emisă.

Datorită energiei joase a electronilor Auger, AES este posibilă numai în stratul superficial al probei.

Deoarece la suprafața probelor are loc o contaminare fizică sau chimică, suprafața trebuie curățată înainte de a fi analizată. În figura 4.3 se prezintă un spectru Auger tipic în AES, cu unele peak-uri aparținând elementelor specifice.

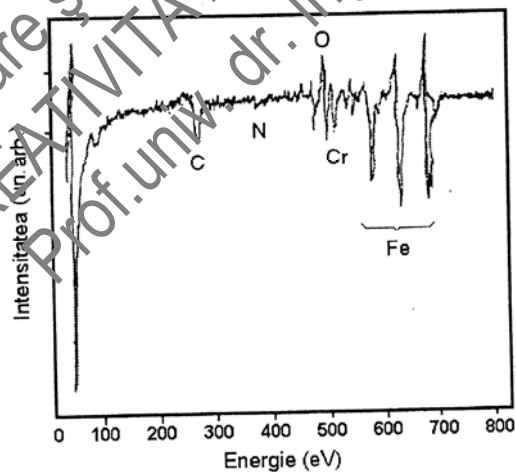


Fig. 4.3. Spectru tipic Auger în AES.

Deoarece contaminarea suprafeței în astfel de straturi subțiri are loc foarte rapid, curățirea trebuie realizată în camera de analiză. Pulverizarea suprafeței este o soluție pentru aceasta. Decontaminarea prin pulverizarea suprafeței se realizează dirijând un fascicul de ioni grei (argon, de exemplu) spre suprafața probei, care va elimina primele straturi atomice, lăsând o suprafață liberă de contaminare.

Trebuie evitată încălzirea suprafeței prin pulverizare, pentru a nu produce nici o alterare a materialului. Pulverizarea suprafeței poate fi folosită și pentru a analiza straturile interne, prin alternarea analizei cu pulverizarea. În acest mod se obține așa numitul profil de adâncime.

Adâncimea stratului analizat depinde de parametrii procesului de pulverizare (viteza de pulverizare energia fasciculului de ioni, aria expusă fasciculului de ioni, etc). Viteza de pulverizare este mai degrabă redusă și poate depinde semnificativ de elementul pulverizat, caz în care se spune că se face o pulverizare selectivă.

Analiza calitativă în AES

Energia electronilor Auger depinde de numărul atomic Z al elementului emițător și de aceea se poate realiza o analiză calitativă. Limita teoretică de detecție este între 0,02 - 0,2 % și depinde de elementul emițător, parametrii analizei și bincențele de calitate a spectrometrului. În orice caz, spectrometria de electroni Auger este potrivită în particular pentru analiza contaminărilor suprafeței. De exemplu, AES este utilizată pentru a studia segregarea elementelor la limita grăunților (cum ar fi fosforul), care fragilizează oțelul, determinând fractura intergranulară. Este posibil să se rupă proba într-o precameră cu vid ultraînalt, obținând o suprafață de analiză constând din suprafața limitei de grăunte. În acest caz, grosimea foarte mică a stratului analizat, permite realizarea analizei chimice a limitei de grăunte, cu o sensibilitate specifică la imparități [Paltalvi A., 1988].

Identificarea peak-urilor în spectrul Auger este realizată prin utilizarea unei hărți cu energiile electronilor ale principalelor peak-uri pentru fiecare element. Toate elementele mai grele decât He produc peak-uri Auger în domeniul energetic 0 - 2000 eV. întrucât elementele produc mai multe peak-uri este posibilă o oarecare suprapunere în spectrele obținute pe aliaje tehnologice. Oricum, fiecare element are unul sau mai multe peak-uri predominante, iar identificarea peak-urilor poate fi făcută de cele mai multe ori fără probleme [Deng J., 2005].

Deoarece starea chimică a suprafeței sau un element poate modifica energia electronilor Auger, nu poate fi realizată perfect coincidența peak-urilor experimentale cu cele prezisă de harta standard. Acest efect trebuie luat în considerare în analiza aliajelor sau compuşilor care diferă de cele standard utilizate pentru a obține harta energiilor. Mai mult, forma peak-urilor (forma liniei) poate fi modificată de starea chimică. În acest caz, cunoașterea acestei modificări permite realizarea identificării unui compus.

Analiză cantitativă în AES:

Înălțimea peak-urilor este proporțională cu concentrația elementului respectiv în probă, ca urmare spectrometria de electroni Auger poate fi utilizată pentru o analiză cantitativă. Evident, intensitatea peak-ului Auger depinde și de unii parametri ai

instrumentului (în principal energia și intensitatea fasciculului primar de electroni), efecte care sunt binecunoscute și pot fi luate în considerare pentru analiză.

De obicei, analiza cantitativă se bazează pe o probă standard, care conține o concentrație cunoscută a elementului de analizat. Această metodă necesită, pentru a putea fi folosită, probe standard pentru fiecare element ce trebuie analizat, iar analiza trebuie realizată în aceleași condiții pentru a evita influența parametrilor de măsurare.

O altă metodă utilizează o probă de Ag pur ca referință pentru toate celelalte elemente. În acest caz, concentrația unui element X este dată de relația:

$$C_x = I_x S_x D_x / I_{Ag} \quad (4.2)$$

unde I_x este intensitatea peak-ului Auger al elementului X, I_{Ag} este intensitatea peak-ului Auger pentru Ag, S_x este factorul de scală între probă și Ag, iar D_x este sensibilitatea relativă între elementele X și Ag, determinată anterior prin utilizarea standardelor specifice.

Utilizarea acestei metode necesită cunoașterea parametrilor S_x și D_x pentru toate elementele. Când standardul utilizat pentru această determinare este diferit de probă, efectele diferitelor matrici pot introduce o eroare, care trebuie evaluată anterior pentru a realiza o analiză cantitativă corectă.

Mai mult, influența stării chimice asupra formei peak-ului poate adăuga o eroare celei datorate matricii diferite. Din aceste motive a doua metodă este mai puțin corectă decât prima, chiar dacă este mai accesibilă.

Spectrometrul electronic Auger este utilizat în analiza chimică localizată a suprafețelor și are o rezoluție maximă de câțiva nanometri [Cimpoesu N. 2008 d].

Elemente constructive ale spectrometrului Auger

Într-o abordare simplistă, orice spectrometru Auger conține: proba de analizat, un tun electronic pentru iradierea primară a acesteia și un analizor pentru energia electronilor, toate conținute într-o cameră aflată sub vid ultra înalt.

În practică vor mai exista o cameră de vid adițională pentru pregătirea probelor și un sistem de achiziționare și procesare a datelor.

Proba de analizat

O condiție necesară pentru analiza Auger este aceea ca proba de analizat să fie stabilă în timp după ce este introdusă în camera de vid ultra înalt. Materialele foarte poroase (unele materiale ceramice și unii polimeri), dar și cele cu componente ce au o presiune de vapori ridicată (10^{-7} mbar) sunt greu de analizat cu spectrometrul Auger.

Tunul electronic

Componentele esențiale ale tunului electronic sunt sursa de electroni și ansamblul de lentile pentru focalizarea, formarea și scanarea fasciculului de electroni. Sursele de electroni pot fi termoionice sau cu emisie de câmp.

Lentilele pot fi electrostatice, sau, pentru aparatele cu rezoluție înaltă, electromagnetice.

Un tun de electroni de înaltă rezoluție, cu o sursă de emisie de câmp este prezentat în figura 3.36.

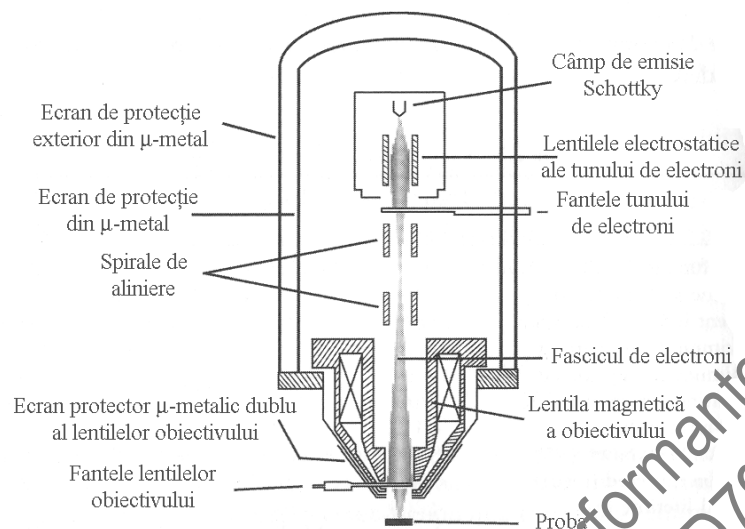


Fig. 4.4. Tunul de electroni al spectrometrului Auger

Analizorul pentru energia electronilor

Există două tipuri de analizoare utilizate pentru SEA: analizorul tip oglindă cilindrică și analizorul sector de emisferă (ASE). Primul este folosit când rezoluția nu este foarte importantă și este necesară colectarea de electroni dintr-o arie relativ mică. Al doilea este folosit când este necesară o rezoluție foarte înaltă.

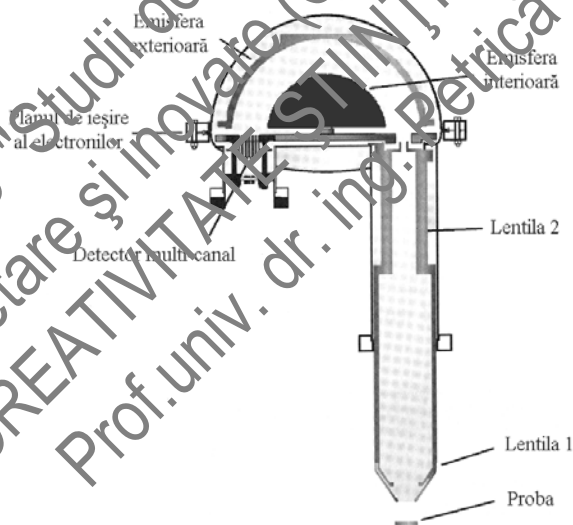


Fig. 4.5. Analizorul sector de emisferă al unui spectrometru Auger prezintă părțile componente ale unui ASE. Electronii incidenti sunt frânați de niște ansambluri de lentile pentru a permite obținerea unei rezoluții înalte. Între cele două emisfere este aplicată o diferență de potențial ΔV .

Doar electronii cu energia $E = e\Delta V \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)$ vor ajunge la detectorul multi-canal (e este sarcina electronului, R_1, R_2 sunt razele de curbura ale emisferelor interioara, respectiv exterioara). ASE poate fi operat în două moduri: energie constantă a analizorului (ECA) sau rată de retardare constantă (RRC).

Imaginea completă a unui sistem SEA este prezentată în fig. 4.6:



Fig. 4.6. Spectrometru electronic Auger

Avantaje și dezavantaje ale spectrometrului Auger

SEA are o adâncime de pătrundere în suprafața de analizat de 5-10 nm și o rezoluție spațială mai mică de 12 nm. Acest fapt creează atât avantaje, cât și dezavantaje.

Principalul avantaj constă în faptul că poate distinge cu precizie și cuantifica componentele chimice ale materialelor pe arii submicronice. De asemenea, cu ajutorul calculatorului, poate crea imagini tridimensionale cu compoziția chimică a ariilor analizate.

Principalele dezavantaje constau în faptul că nu poate analiza materialele organice sau cele volatile, nu poate detecta prezența hidrogenului și prepararea probelor necesită un timp relativ îndelungat.

Aplicații ale AES în știința materialelor

Facilitățile oferite de spectrometria de electroni Auger privind determinarea compoziției chimice în stratul superficial al probei și, prin pulverizarea unor straturi succesive de la suprafață, în straturile interioare permit efectuarea unor studii complexe pentru a înțelege fenomenele care au loc în timpul procesării fizico-chimico-termice ale materialelor cu influență directă asupra proprietăților acestora.

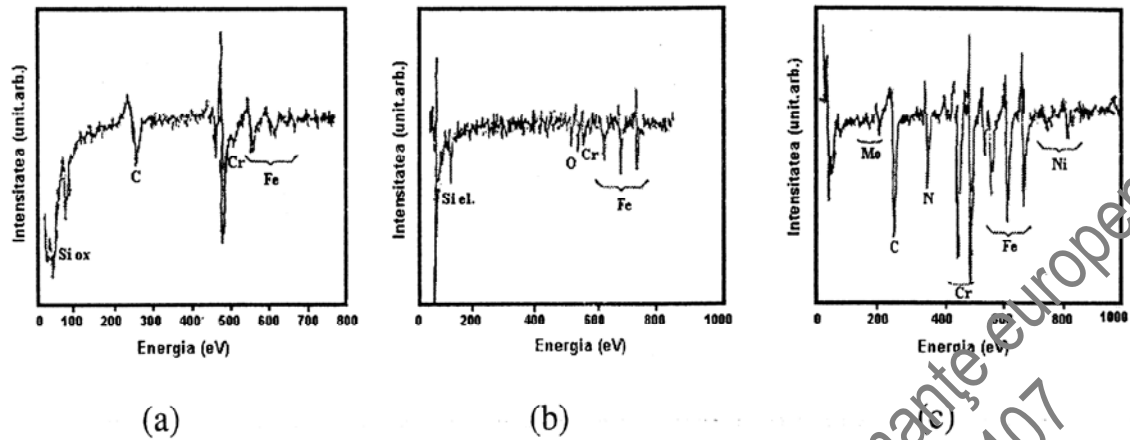


Fig. 4.7. Analiza cu spectrometrie de electroni Auger a unei pulberi din oțel aliat și fracturii oțelului aliat sinterizat: a - spectrul Auger pe suprafața pulberii ferice; b - spectru Auger pe pulbere feritică, după 60 min de pulverizare; c - spectru Auger ilustrând prezența carbonitruurilor de Cr în fractura oțelului sinterizat. [Molinari, A., 1995]

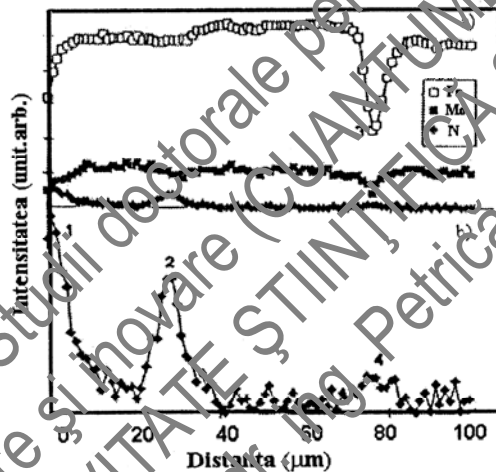


Fig. 4.8 Profilele liniilor Auger într-un material FeMo sinterizat și nitrurat.

În continuare prezentăm două exemple de utilizare a spectrometriei de electroni Auger în metalurgia pulberilor. Studiarea spectrelor AES ale pulberilor și ale probelor sintetizate obținute din acestea permite obținerea de informații privind procesele fizico-chimice în timpul sinterizării. Figura 4.7a prezintă un spectru AES tipic înregistrat pe suprafața pulberii ferice.

El pune în evidență prezența Fe, Cr și oxigenului și, în contrast cu materialul sinterizat, a Si sub formă oxidată. Analiza efectuată după pulverizarea suprafeței timp de 60 minute arată reducerea intensității peak-urilor date de Si și O și un nivel aproape constant al Cr (figura 4.7b).

Determinarea profilurilor de concentrație în adâncime a arătat că granulele de pulbere feritică sunt constituite dintr-o matrice de magnetită în care sunt dispersate particule de SiO_2 (stratul extern) și CrO_2 (stratul intern). Spectrul Auger al suprafeței de

fractură (figura 3.39.c) indică prezența elementelor Fe, Cr, N și O, cu un peak de C de intensitate apreciabilă. Nu au fost detectate Si și Mo pe suprafața porilor în nici o măsurătoare [Zgură Gh., 1999].

O altă posibilitate de aplicație a spectrometriei de electroni Auger este analiza stratului nitrurat într-un aliaj sintetizat. În figura 3.40. se prezintă profilele tipice Auger pentru constituenții unui aliaj Fe - 1,5% gr Mo sinterizat și nitrurat.

Profilele cuprind stratul alb și o adâncime de 100 μm în stratul de difuzie. În secțiunea (a) este prezentată evoluția în adâncime a tuturor elementelor, iar în secțiunea (b) profilul azotului este trasat după o normare a intensităților. Stratul alb este puternic îmbogățit în azot (peak-ul 1).

În adâncimea stratului liniile profilelor trec prin poziții microstructurale tipice unei probe sinterizate. Astfel, corespunzător cu pozițiile precipitatelor, limitelor de grăunți sau porilor, profilele suferă modificări bruște. Peak-ul 2 corespunde unui precipitat de nitrat de fier aflat la 20 μm în stratul alb, iar peak-ul 3 corespunde unui por. Faptul că peak-ul 4 al azotului este exact în poziția porului (peak-ul 3 din (b) confirmă faptul că suprafața porozității interconectate reprezintă traseele de difuzivitate indicată a azotului.

Alte aplicații ale spectrometriei de electroni Auger în studiul materialelor cuprind: studiul interfețelor interne (limite de grăunți, limite interfațice, etc), studii în fractografie, studiul interfeței oxid/metal, studiul segregățiilor, studiul suprafețelor oxidate, etc.

SEA are numeroase aplicații în domeniul științei materialelor, datorită faptului că majoritatea studiilor investighează difuzia unor elemente în matricele metalice. Contribuția majoră a SEA este la investigarea „grain-boundary segregation” și „embrittlement” în oțelurile structurale.

Alte domenii unde SEA are numeroase aplicații sunt: structura electronică a aliajelor metalice, știința și ingineria suprafețelor, știința corodărilor, domeniul materialelor ceramice, microelectronica și materialele semiconductoare, polimerii [Ștefan M., 2005]. Câteva imagini reprezentative sunt prezentate în figura 4.9.

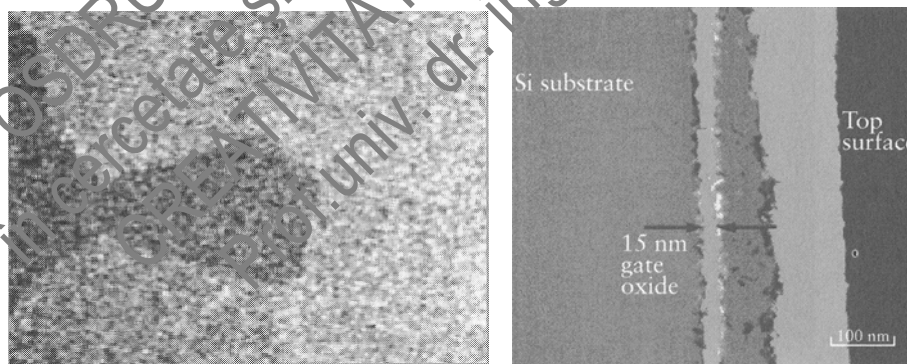


Fig. 4.9. Imagini obținute cu SEA (a) suprafață de aliaj metalic lustruită în care se poate observa separarea elementelor componente; (b) structura chimică a siliciului (natural și oxid)

Ca exemplu de utilizare a SEA în domeniul aliajelor cu memoria forme se prezintă un experiment pentru identificarea compoziției chimice a unui aliaj care are la bază Ti-Ni și a cărui strat exterior a fost îmbogățit cu ioni de N.

Majoritatea formațiunilor care se află după acoperire sunt de tipul TiN dar pot fi întâlnite și mici formațiuni de Ti_3O_5 și TiO_2 . modificarea stratului exterior al materialului cu memoria forme duce la îmbunătățirea proprietăților mecanice cât și la împiedicarea eliberării de Ni, care devine toxic în cantități mari și care poate produce diferite grave alergii, din structura aliajului, în vederea reducerii problemei biocompatibilității aliajului Ti-Ni cu corpul uman [Yinong L., 1990].

Spectrometrul electronic utilizat a fost modelul JAMP-7810 cu un unghi de înclinare de 30° și aliajul testat a fost unul echiatomic cu 49,8%Ti și 50,2%Ni. În continuare sunt prezentate rezultatele obținute cu SEA și din care se observă prezența elementelor: N, O, C, Ti, Ni pe toată suprafața scanată, figura 4.10.

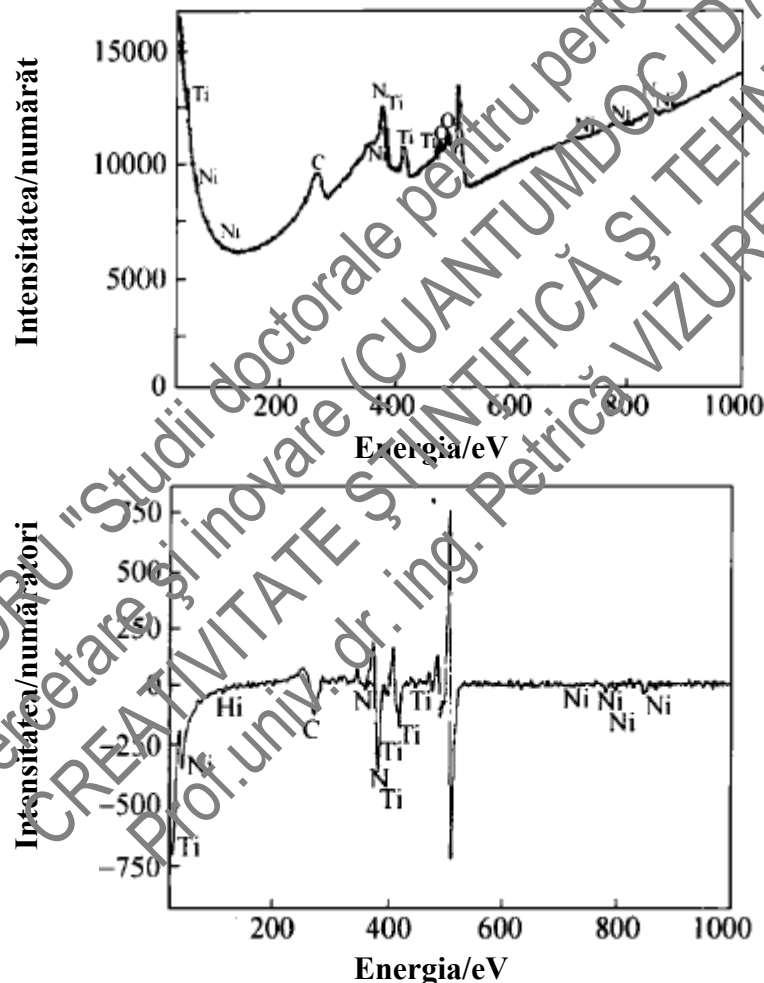


Fig.4.10. Profilul obținut cu spectrometrul electronic Auger pentru suprafața unui aliaj din Ti-Ni care a fost îmbogățit cu N pentru 1×10^{16} ioni/cm²

Se observă că vârfurile care identifică Ti sunt foarte apropiate de cele pentru N, dar s-a constatat cu siguranță prezența N pe suprafața aliajului cu memoria forme prin analiza cu raze X.

4.3 Spectroscop Fotoelectronic cu raze X (SFX)

Principiul tehnicii SFX este bazat pe efectul fotoelectric. Un anod de cupru acoperit cu aluminiu (Al) sau magneziu (Mg), cu energiile caracteristice 1253.6 și respectiv 1486.6 eV, emite fotoni de raze X care ionizează atomii-țintă.

Acești atomi se relaxează prin procesul de emisie de fotoelectroni și spectrul acestor fotoelectroni, asociat direct cu energia de legătură a electronilor de la atomii țintă, reprezintă 'amprente' chimice ale suprafeței.

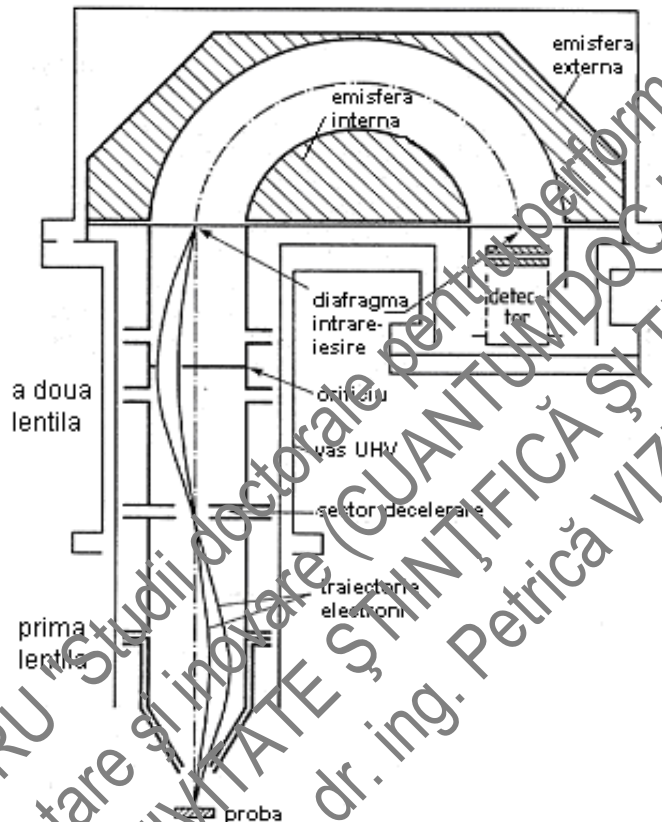


Fig. 4.1. Secțiune transversală a analizorului emisferic concentric

Scala energetică face referire la energia de legătură (EL) la nivelul inițial sau la energia cinetică a fotoelectronilor colectați de analizor. Energia cinetică (EC) și de legătură sunt asociate după relația:

$$EC = h\nu - \Phi - EL$$

unde $h\nu$ este energia fotoelectronilor incidenti de raze X și Φ este funcția de lucru a aparatului.

Spectrul constă într-o serie de maxime observate pe fond, care în general măresc energia de legătură (scad energia cinetică) și care de asemenea arată treapta mărită în energia de legătură înaltă pe fiecare parte a vârfurilor semnificative. Ecuația presupune că această proces de fotoemisie este elastic. Astfel fiecare rază X caracteristică ne va da o serie de maxime ale fotoelectronilor care reflectă o energie de legătură diferită de electronii prezenți în solid.

Intensitatea maximelor depinde de secțiunea transversală a fotoemisie de atomi, precum transmisia caracteristică a analizorului, însăși funcția energiei electronilor. Lățimea maximei, sau lățimea completă la maximul jumătății ΔE , este transformarea câtorva contribuții :

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2)}$$

unde ΔE_n , ΔE_p și ΔE_a sunt lățimile naturale ale nivelului central, sursa de fotoni (linia de raze X) și respectiv rezoluția analizorului.

Maximele sunt de trei tipuri: maxime datorate fotoemisie de la nivelul interior (la nivelul înalt al EL) și nivelul valenței (la nivelul coborât al EL) și maximele datorate emisiei Auger, provocate de razele X. Fotoemisia secțiunii transversale și deci, intensitatea maximei, este mult micșorată pentru valență decât pentru nivelul interior.

Schimbând sursa de raze X de la Mg K_{α} la Al K_{α} va crește energia cinetică a fotoelectronilor aproape de 233 eV, lăsând maximele Auger neschimbate.

Fondul-scăriță crește treptat procesul inelastic de fotoemisie. o fracție de fotoelectroni contribuie la maximele izolate semnificante și eliberarea energiei înainte de a părăsi eventual suprafața și a ajunge la analizor.

Prin proiectul SFX indiferent de sursa de la VG Escalab 200D sistemul poate fi utilizat pentru constatarea stării chimice a elementelor prezente în film și pentru determinarea rației de sp^3/sp^2 legat în atomii de carbon.

Fracția sp^3 determinată prin tehnica SEAX. Sursa de raze X utilizată K_{α} (1486.6 eV). C 1s și O 1 și au fost colectate cu energia de trecere de 20eV și pasul de 0.1eV/canal, spectrul C KLL a fost colectat cu energia de trecere de 20eV în pași de 0,2eV/canal. Probele pot fi depozitate într-o cutie de plastic după depunere și apoi introduse în camera de analiză SFX în serii de 6.

În continuare voi prezenta un studiu realizat cu ajutorul spectrometrului fotoelectronic cu raze X asupra suprafeței unui aliaj cu proprietăți de memoria formei tip $Ni_{2.1}Mn_{0.9}Ga$ pentru diverse condiții de pulverizare și recoacere.

Aliajul studiat este de tip feromagnetic Heusler și prezintă calități deosebite cât și posibilitatea de utilizare în diferite aplicații cum ar fi actuatori, senzori, răcitoare magnetice.

Aliajul tip NiMnGa prezintă modificări interesante ale proprietăților o dată cu schimbarea compoziției, de exemplu cu creșterea lui x din $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ punctul de temperatură Curie, temperatura de tranziție martensitică variaiază sistematic mai mult anizotropia magnetocristalină, magnetizarea, rezistivitatea și rezistența magnetică se schimbă deasemenia cu compoziția. Pentru diferite aplicații filme de NiMnGa epitaxial au fost depuse pe suport de Si, GaAs și aliaj bulc de NiMnGa.

S-a obținut un lingou policristalin $Ni_{2.1}Mn_{0.9}Ga$ prin topire în cuptor și apoi recopt timp de 9 zile în vid la 827 °C, probele fiind apoi călite în apă cu gheață. Structura a fost determinată prin difracție cu raze X, stoechiometria a fost realizată prin însumarea greutăților diferitelor elemente proporționate pentru topire iar din rezistivitate s-a stabilit temperatura de tranziție martensitică la 272 K. analiza cu raze X a energiei de dispersie arată că proba este omogenă.

Măsurătorile realizate cu ajutorul SFX-ului s-au făcut la o presiune de 1×10^{-10} mbar utilizând un analizor comercial de energie a electronilor cu cinci canale de la firma germană Specs GmbH cu o sursă tip Al K_{α} razeX care produce 1486,6 eV fotoni.

Energia de trecere a analizorului a fost setată la 20eV și s-a lucrat cu o deschizătură de 6mm în diametru astfel energia de rezoluție este de aproximativ 1eV. Pentru a determina compoziția suprafeței suprafața de sub vârful spectrului interior SFX a fost determinată folosind o rutină de minimizare a erorii a ultimului pătrat. În figura următoare sunt prezentate liniile de mijloc pentru Ni 3p, Mn 3p și Ga 3d pentru diferite condiții de pulverizare.

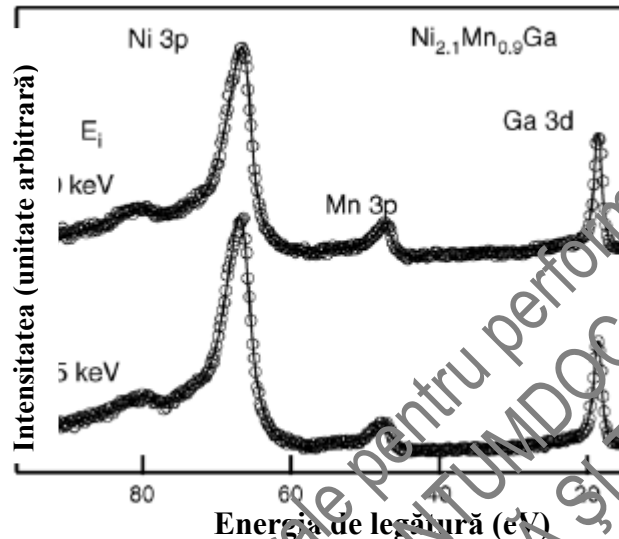


Fig. 4.12 Liniile mijlocii ale spectrului SFX pentru Ni 3p, Mn 3p și Ga 3d după prin pulverizare pe aliajul $Ni_{2.1}Mn_{0.9}Ga$ în funcție de energia ionilor de Ar (E_i)

Aceste linii de mijloc apar la energiile de legătură de $66,8 \pm 0,2$ eV, $47,4 \pm 0,2$ eV, $18,6 \pm 0,2$ eV. Aceste linii de centru au fost alese pentru determinarea compoziției pentru că energiile lor de legătură nu sunt foarte diferite cum sunt cele din analizorul de așteptare cu λ foarte mic.

În figura următoare este prezentat spectrul de linii mijlocii pentru Ni3p, Mn3p, Ga 3d pentru aliajul $Ni_{2.1}Mn_{0.9}Ga$ pulverizat la 3KeV în funcție de temperatura de recoacere.

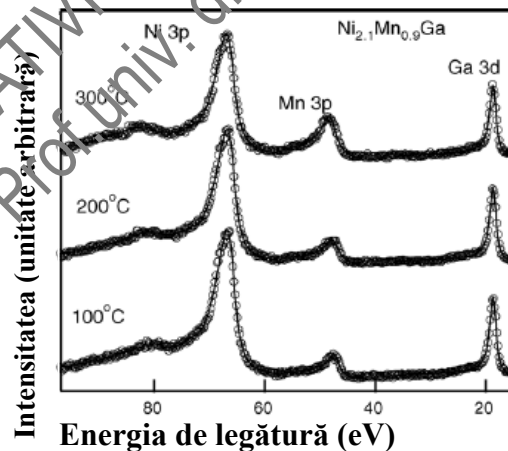


Fig. 4.15 Diagrama liniilor centrale ale spectrului pentru Ni 3p, Mn 3p și Ga 3d în funcție de temperatura de recoacere.

Vârfurile Mn 3p și Ni 3p arată clar că odată cu creșterea temperaturii de recoacere Mn crește în timp ce Ni scadește. S-au găsit următoarele compoziții pentru 100 °C $Ni_{2,47}Mn_{0,44}Ga_{1,09}$ respectiv pentru 200°C $Ni_{2,42}Mn_{0,5}Ga_{1,09}$ și pentru 350°C $Ni_{2,14}Mn_{0,76}Ga_{1,1}$. raportul Ni/Mn dedus din aceste compoziții este expus în următorul grafic ca o funcție de temperatura de recoacere

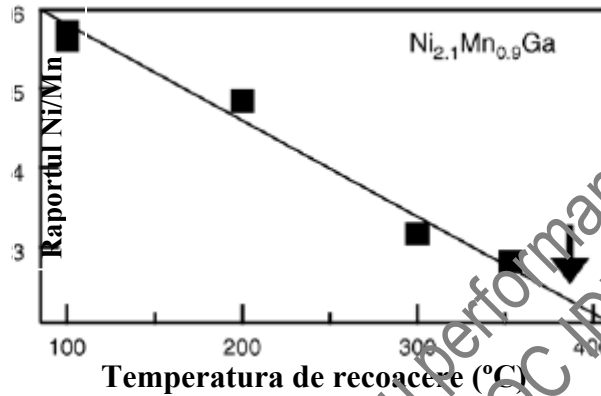


Fig. 4.15 Raportul Ni:Mn ca o funcție de temperatura de recoacere, săgeata indică temperatura unde compoziția bulbului este regenerată.

În fig. 4.16 sunt arătate modificările ce au loc în banda de valență a aliajului $Ni_{2,1}Mn_{0,9}Ga$, se observă foarte bine principalele vârfuri centrale în jurul valorii de 1,4 eV pentru legătura de valență.

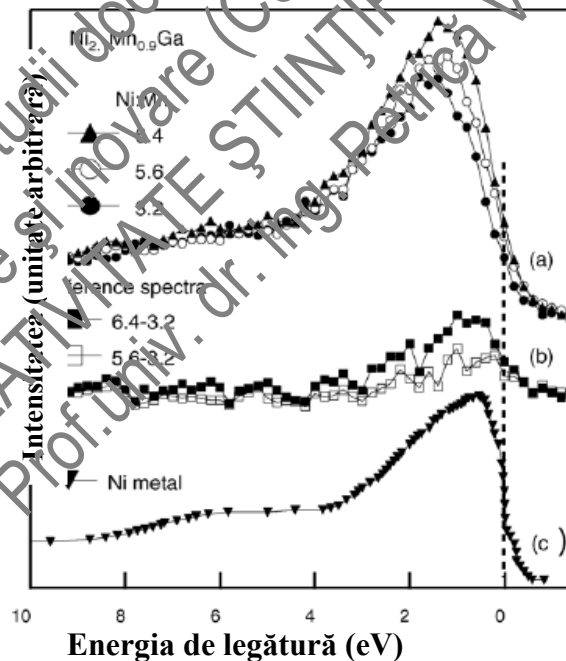


Figure 4.16 a) Spectrul bandei de valență pentru aliajul studiat pentru diferite rapoarte Ni:Mn 6,4(0,5 keV pentru pulverizare), 5,6 (recopt la 100°C), 3,2(recopt la 300°C). b) Spectre diferite între rapoartele pentru Ni:Mn de 6,4 și 3,2 și între 5,6 și 3,2 c) spectrul bandei de valență SFX pentru nichel.

Principalul vârf pentru aliajul supus investigației Ni_{2,1}Mn_{0,9}Ga este de 0,7 eV trecând pe partea cu legături energetice înalte. În fig...c) este supusă comparației banda de valență obținută cu SFX pentru aliajul cu memoria formei studiat și banda de valență pentru Ni pur luată din literatura de specialitate.

În fig 4.16 b) este arătată diferența dintre spectrele obținute prin pulverizare, (cu raportul Ni:Mn de 6,4), după recoacere la 100 °C (cu raportul Ni:Mn de 5,6) și spectrul pentru aliajul recopt la 300°C (cu raportul Ni:Mn de 3,2).

În concluzie s-a arătat că se poate obține o suprafață curată de material Ni_{2,1}Mn_{0,9}Ga cu compoziție de bulc prin pulverizare și recoacere. Dovezile modificării structurii electronice prin pulverizare și recoacere sunt schimbările care au loc în banda de valență.

5. METODE DE ANALIZĂ TERMICĂ A MATERIALELOR

5.1. DILATOMETRIE

Dilatarea corpurilor: fenomenul de creștere a dimensiunilor corpurilor la încălzire este numit dilatare termică. Dacă se consideră creșterea unei singure dimensiuni a corpului se vorbește despre dilatare liniară caracterizată prin coeficientul de dilatare liniară.

Se definește coeficientul de dilatare liniară medie $\bar{\alpha}$ pentru dilatări corespunzătoare unei variații de temperatură finite $\Delta T = T_1 - T_0$ și coeficientul de dilatare liniară α când variația de temperatură este infinit mică.

$$L_1 = L_0 [1 + \bar{\alpha} (T_1 - T_0)] \quad (5.1)$$

unde: L_1, L_0 sunt lungimile corpului la temperatura T_1 respectiv T_0 .

$$\bar{\alpha} = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \cdot \frac{1}{T_1 - T_0} = \frac{\Delta L}{\Delta T L_0} \quad (5.2)$$

iar

$$\alpha = \frac{dL}{dT L} \quad (5.3)$$

Coeficienții de dilatare termică se măsoară în $[C^{-1}]$

Dacă notăm deformarea reală a unui corp cu ϵ :

$$\epsilon = \int \frac{dL}{L} d\epsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (5.4)$$

Prin urmare, coeficientul de dilatare va fi dat de:

$$\alpha = \frac{d\epsilon}{dT} \quad (5.5)$$

Considerând acum creșterea tuturor dimensiunilor corpului datorită creșterii temperaturii, putem defini dilatarea în volum sau dilatarea volumetrică. Aceasta se

caracterizează prin coeficientul de dilatare volumetrică β care este aproximativ egal cu 3α .

Explicarea dilatării poate fi realizată știind că dimensiunile corpurilor sunt determinate de distanțele medii, r , dintre atomii care le compun. Dilatarea este așadar, rezultatul creșterii acestor distanțe în timpul încălzirii.

În rețeaua cristalină atomii vibrează în jurul pozițiilor de echilibru și se găsesc în rețea la distanțe ce depind de energia potențială dintre ei.

Energia potențială a unei perechi de atomi este dată de relația:

$$U_p = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \quad (5.6)$$

unde: a , b , m , n sunt constante care depind de tipul de legătură, iar r este distanța dintre cei doi atomi.

Curba de variație a acestei energii este reprezentată în figura 5.1.

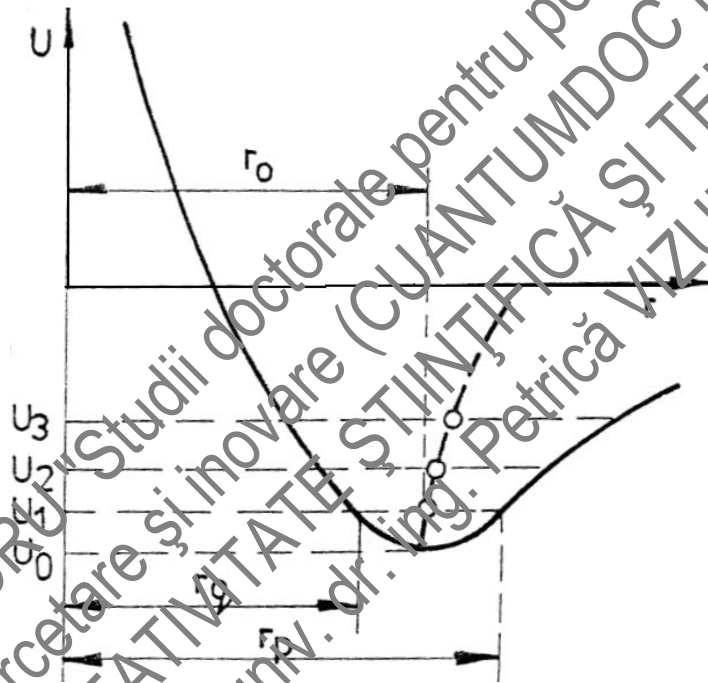


Fig. 5.1. Curba de variație a energiei medii dintre atomi cu temperatura

La temperatura de 0 K energia atomilor este U_0 , amplitudinea vibrațiilor este aproape de zero și în acest caz distanța dintre atomi r_0 poate fi considerată la limită, ca distanță de echilibru pentru atomii perfect staționari.

Prin încălzire la temperatura T_1 , energia perechii de atomi crește la valoarea U_1 și odată cu ea crește și amplitudinea vibrațiilor atomilor. Pe figură se observă valorile distanțelor dintre atomi: distanța minimă r_1 și distanța maximă r_2 .

Media aritmetică a celor 2 distanțe este:

$$r_1 = \frac{r_1 + r_2}{2} \quad (5.7)$$

Datorită faptului că oscilațiile în jurul poziției de echilibru în cazul celor doi atomi nu sunt armonice, curba care arată variația energiei de interacțiune nu are axă de simetrie verticală și r_1 este diferit de r_0 (r_1 este mai mare decât r_0).

Creșterea temperaturii mai mult, la T_2 duce la creșterea energiei la U_2 și la creșterea distanței medii dintre atomi la r_2 mai mare decât r_1 .

Variația cu temperatura a coeficientului de dilatare termică α este asemănătoare cu variația cu temperatura a căldurii atomice C_v . Legătura dintre ele este dată de relația:

$$\alpha = \frac{1}{3KV} \frac{m \ln 10}{6} \quad (5.8)$$

unde: K este coeficientul de elasticitate volumetrică, V este volumul atomic, m și n sunt constante.

Valoarea constantă $(m+n+3)/6$ poartă denumirea de constanta lui Grüneisen și poate fi determinată experimental prin măsurarea coeficientului de dilatare termică, a căldurii atomice și a modului de elasticitate volumetrică.

La temperaturi mai mari decât temperatura caracteristică θ , α este proporțional cu C_v și deci aproximativ constant. Pentru aceste temperaturi se pot considera valabile relațiile:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l \Delta T} \quad \Delta \varepsilon = \alpha \Delta T \quad (5.9)$$

Aceste relații sunt utilizate în practică la analiza deformațiilor termice care apar în solide odată cu încălzirea lor.

5.1.2 Utilizarea dilatometrului în analiza proprietăților termice a unor materiale metalice

Dilatometrul este un echipament care măsoară modificarea geometrică a corpurilor o dată cu modificarea temperaturii.

În figura 5.2 sunt prezentate câteva modele de dilatometre utilizate în investigația termică a aliajelor.



a)



b)

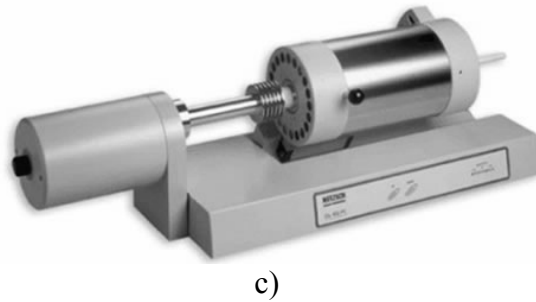


Fig. 5.2. Tipuri de dilatometre utilizate în analiza proprietăților tehnice ale materialelor metalice: a) dilatometru cu scală, b) dilatometru electric, c) dilatometru clasic

Echipamentul de laborator, pe care s-au realizat testele, este prezentat în figura 6.3, dilatometru orizontal tip L75HS care poate înregistra: modificarea termică (reversibilă și ireversibilă) pas cu pas, transformările de fază cu transfer de masă și proprietățile de cristalizare. Sistemul principal prezentat este conectat printr-un sistem de achiziție la un calculator personal pe care rulează softul acestui echipament de prelucrare a informațiilor.



Fig. 5.3. Dilatometru orizontal Linseis L75HS

Probele care pot fi analizate pe acest tip de dilatometru pot fi solide, lichide, pulberi, fibre și folii și acestea necesită o prelucrare prealabilă datorită suportului standard pe care îl posedă echipamentul.

Probele pot fi supuse încălzirii sau răcirii, după caz, cu un regim linear, temperatura la care se găsește proba fiind măsurată și înregistrată cu un termocuplu până la 2050 °C sau cu un pirometru (prin radiație) până la 2400 °C iar testele se pot realiza în aer, vid sau sub un gaz inert. Cu ajutorul acestui echipament se pot realiza următoarele măsurători:

- Schimbarea sau modificarea relativă a lungimii probei supuse încălzirii-răcirii
- Coeficientul linear de dilatare
- Punctele de transformare

- Modificarea densității materialului testat
- Contractia
- Penetrarea
- Dilatarea termică

Principalele părți componente ale acestui dilatometru sunt prezentate în figura 5.4

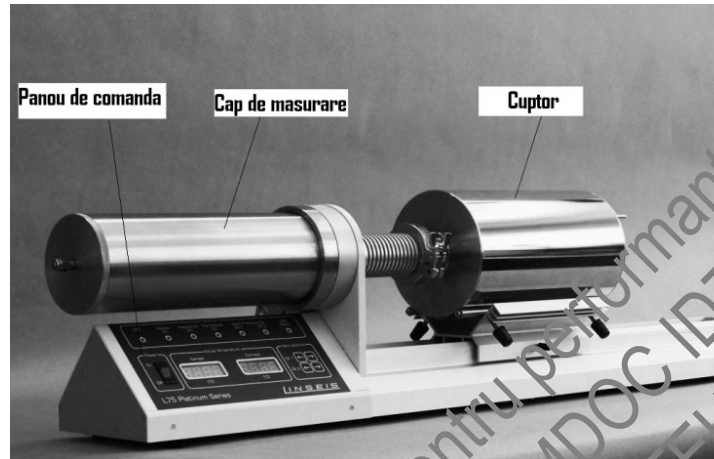


Fig. 5.4. a) Principalele componente ale dilatometrului L75: panou de comanda, cap de măsurare și cuptor

Principalele specificații tehnice ale echipamentului sunt:

- domeniul de temperatură -150 la 500, 1000, 1400, 1600 °C
- viteza de încălzire 0,1 la 50 °C pe minut
- dimensiuni de măsurare $\pm 25 - 2500 \mu\text{m}$
- vid maxim 10^{-3} mbar
- acuratețea $\pm 1\%$ pe toată scara
- repetabilitatea $\pm 150 \text{ nm}$
- rezoluția $\pm 0,125 \text{ nm /digit}$

Sistemele de măsură a temperaturii folosesc următoarele materiale: siguranța de siliciu pentru temperaturi cuprinse între -160 și 1100°C, Al₂O₃ sau ZrO₂ pentru temperaturi până la 1750 °C, tungsten și grafit pentru temperaturi mai mari de 2000 °C și pot avea formele constructive din figura 6.20:





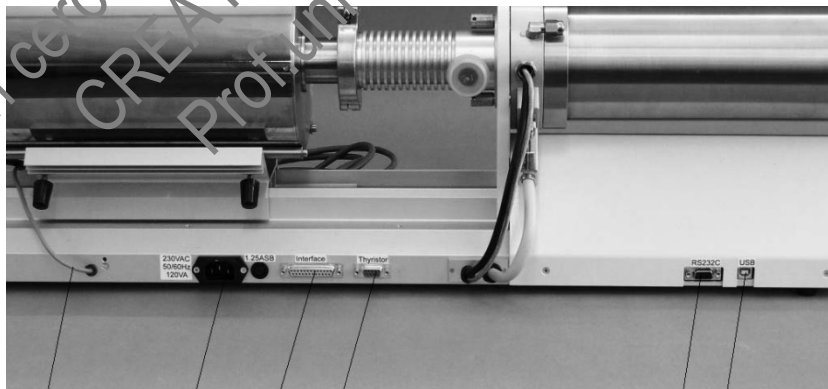
Fig. 5.5. Diferite tipuri de sisteme de măsură, în funcție de temperatura programată și materialul testat

Răcirea cuptorului se face cu apă (este nevoie de un flux de minim 1 litru pe minut cu temperatura între 10 și 25 grade Celsius, un detaliu din partea de răcire a echipamentului este prezentat în figura 6.5), elementele de încălzire sunt din grafit iar atmosfera cuptorului este aerul dar poate fi înlocuită cu un gaz inert sau incinta poate fi vidată.



Fig. 5.6 Detaliu pentru partea de răcire - vidare a dilatometrului

Acestui echipament îi mai pot fi atașate de asemenea și alte componente pentru lărgirea gamei de produse analizate sau pentru îmbunătățirea sistemului de achiziții de date cât și diverse softuri pentru aplicații speciale, în figura 6.6 sunt prezentate elementele de conectare a aparatului.



Termocuplu Alimentare Interfata Conectare tiristor

Port serial Port USB

Fig. 5.7. Panoul de conectare a echipamentului [Cimpoescu N., (2008)

Cuptorul de încălzire, prezentat în figura 6.7, depinde de modelul de dilatometru, cel pe care-l avem în dotare utilizează ca elemente de încălzire bare de grafit, răcire cu apă și atmosfera controlată.

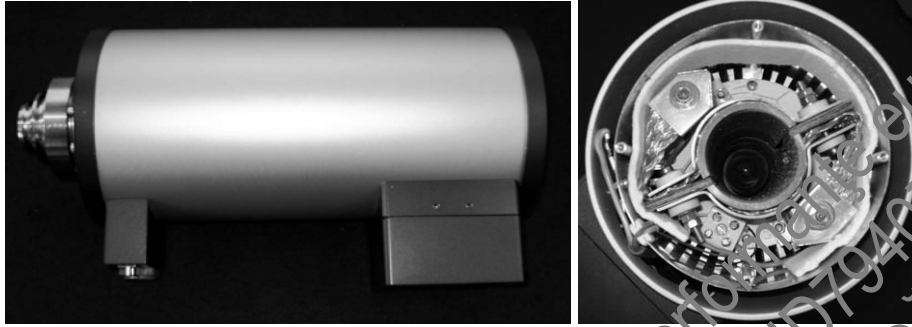


Fig. 5.8. Cuptorul pentru încălzirea probelor. În detaliu elementele de încălzire ale cuptorului [Cimpoescu N., (2008)]

Tot echipamentul de analiză este controlat de un calculator pe care este instalat atât programul pentru comanda și controlul echipamentului cât și programul de analiză a datelor înregistrate în urma experimentului.

5.1.3 Rezultate experimentale de analiză dilatometrică a aliajelor cu memoria formei

Pentru realizarea unui experiment cu ajutorul acestui echipament este necesar ca utilizatorul să cunoască setările și parametri de lucru care se vor folosi în programarea dilatometrului operațiune care se realizează pe calculator iar după încărcarea programului dorit pc-ul va conduce automat experimentul.

Singura metodă care pune în evidență în mod direct efectul de memoria formei este analiza dilatometrică, prin această metodă se poate determina și gradul de memorare reprezentat de mărimea deformației recuperate.

Ou toate, ca memoria formei are caracter de memorie digitală (nu analogică) cuprinsă între două nivele (0-1), adică ($\epsilon_{Ms}-\epsilon_{Mf}$) sau ($\epsilon_{As}-\epsilon_{Af}$) aprecierea gradului de memorare se face prin măsurarea acestor diferențe.

Inițial va fi prezentată o dilatoigramă clasică, în figura 5.9, realizată pe un oțel OLC 45, a cărui comportament la încălzire este standard materialelor metalice și anume dilatarea [Cimpoescu N., (2008 b)].

În figura 5.10 poate fi observat efectul de memoria formei manifestat la un AMF CuZnAl, în stare turnată. Se observă contracția materialului metalic la încălzire -ce începe la temperatura critică de transformare A_s și se încheie la temperatura A_f -contrar majorității aliajelor sau materialelor metalice care suportă o dilatare o dată cu creșterea temperaturii.

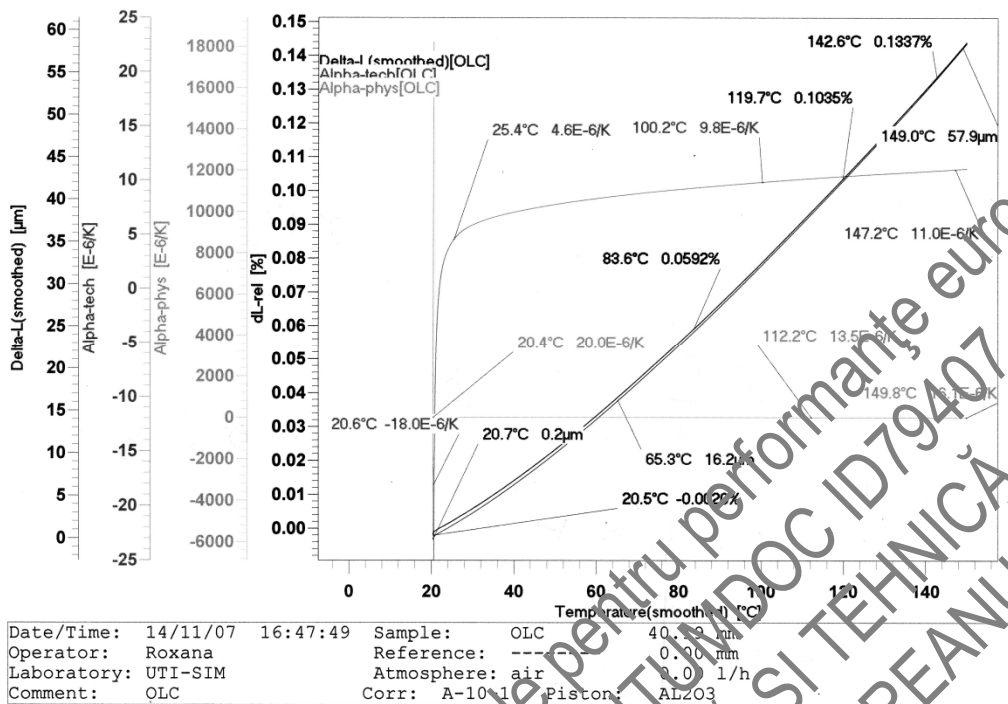


Fig. 5.9. Dilatogramă standard a unui oțel OLC 45 cu încălzire până la 150 °C [Cimpoesu N., (2008 b)]

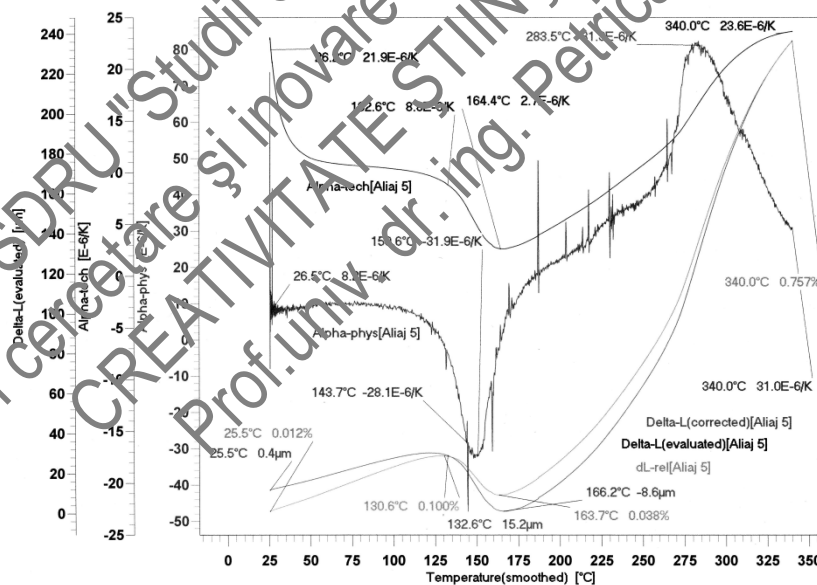


Fig. 5.10. Dilatogramă a unui aliaj cu memoria formei, CuZnAl [Cimpoesu N.și al., (2008 c)]

S-a investigat în continuare comportarea materialului cu memoria forme, iar în următoarele cicluri acesta s-a comportat ca un material metalic clasic, datorită fenomenelor de difuzie ce s-au produs, la încălzirea și răcirea lentă în dilatometru. Pentru continuarea studiilor s-a realizat un nou experiment, prin încălzirea la 350 °C cu 10°C/min, a unei noi probe din același material, dar călitate, pentru a confirma prezența efectului de memoria forme existent. Rezultatele ciclurilor de dilatometrie aplicate au fost similare și prezentate în figura 5.11.

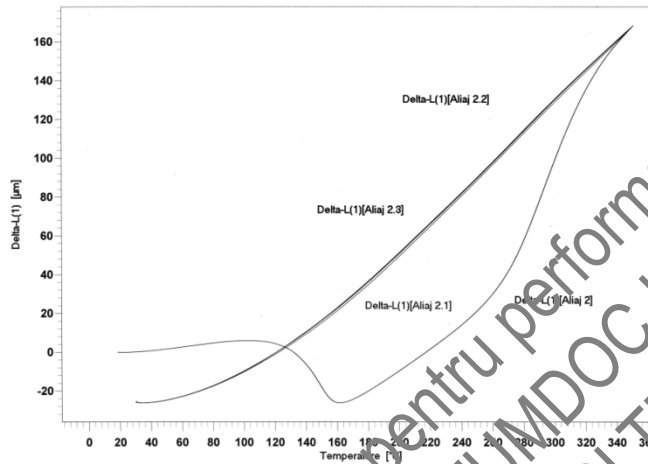


Fig. 5.11. Dilatogramă pentru evidențierea caracterului de memoria forme la un aliaj CuZnAl

În figura 5.12 este prezentată dilatomograma unui AMF experimental din sistemul CuAlNi, unde se poate observa la temperatura de 392 °C începutul reversiei martensitice, iar la temperatura de 424 °C sfârșitul transformării, ce evidențiază efectul de memoria forme care se manifestă prin contracția aliajului în intervalul termic menționat, [Stanciu S. (2007)]

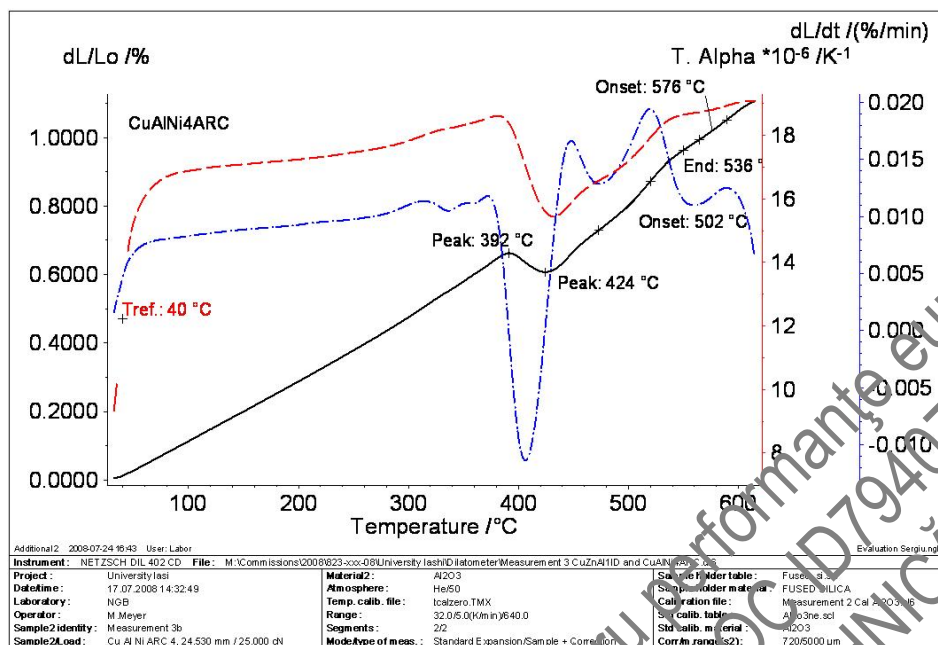


Fig. 5.12. Dilatograma unui aliaj experimental cu menajia formei CuAlNi [Stanciu S. (2008)]

5.2. CALORIMETRU CU SCANARE DIFERENȚIALĂ

Calorimetria diferențială cu baleiaj (DSC) face parte din categoria metodelor calorimetrice de analiză al căror obiectiv este măsurarea schimbului de căldură.

Tehnica DSC reprezintă metoda cel mai frecvent utilizată pentru studiul descompunerilor exoterme în vederea determinării căldurii totale de reacție și pentru evaluarea cineticii reacției chimice prin prelucrarea ulterioară a datelor primare. Deoarece majoritatea reacțiilor chimice și multe tranziții fizice sunt însoțite de generare sau consum de căldură, metoda calorimetrică este o metodă generală și pentru investigarea unor astfel de procese.

Metoda DSC este aplicată pentru caracterizarea materialelor, control calitativ, identificare de substanțe sau amestecuri de substanțe, investigarea stabilității, evaluarea diagramelor de fază, determinări de puritate, investigații cinetice, cercetare în vederea prevenirii accidentelor.

Folosind metoda DSC se poate determina căldura de reacție care apare în domeniul de temperatură analizat (de obicei de la temperatura camerei până la aproximativ 600-1000 °C în funcție de firma furnizoare de echipament).

Datorită cantității mici de probă utilizată (aproximativ 1 mg) este exclus orice pericol de explozie. Această cantitate de substanță se așează în interiorul unui mic creuzet din metal, natura materialului din care este realizat creuzetul fiind funcție de procesul pentru care este utilizat, tranziții fizice sau efecte exoterme.

Deoarece în urma unui efect exoterm se degajă o cantitate considerabilă de gaze, pentru a nu fi distrus creuzetul se practică folosirea pentru astfel de procese a unor creuzete cu capac perforat sau în unele cazuri folosirea de creuzete fără capac.

Creuzetele închise sunt folosite pentru substanțele cu volatilitate ridicată pentru prevenirea evaporării. Efectele termice din probă apar ca deviații de la linia de bază fiind funcție de cantitatea de energie furnizată probei, care este mai mică sau mai mare în comparație cu energia furnizată materialului de referință.

Din evaluarea ariei picului exoterm și a celui endoterm se vor obține valorile corespunzătoare căldurii reacției de descompunere, respectiv căldura tranziției fizice implicate.

Din curba DSC este posibilă nu numai caracterizarea unui proces ca exoterm sau endoterm, ci și definirea tipurilor de tranziții implicate. Dacă pe diagramă apar mai multe picuri, endoterme sau exoterme, acestea se raportează la picul endoterm ce reprezintă topirea substanței și care este cunoscut.

Dacă are loc o suprapunere a picurilor atunci trebuie ca experimentele ulterioare să fie realizate în condiții în care sunt variate masa probei sau viteza de încălzire, pentru a avea o bună rezoluție a picurilor.

Prin folosirea unor viteze din ce în ce mai mici are loc o reproductibilitate mai bună a semnalului. O dată cu creșterea vitezei de încălzire picul exoterm și temperatura sa de start se deplasează spre valori mai ridicate, în timp ce picul endoterm rămâne la aceeași temperatură.

Pentru a studia procesul de descompunere în absența picului endoterm, de topire, experimentele se realizează în regim izoterm.

Acesta reprezintă procesul de încălzire a probei până la o temperatură prestabilită și de menținere izoterm, la acea temperatură o perioadă determinată de timp.

În continuare este prezentat un model de calorimetru cu scanare diferențială produs de firma Netzsch cu următoarele caracteristici:

- domeniul de temperatură : 25 ...700°C cu răcire cu apă între -85 ...600°C și cu răcire, mecanică, cu azot -180 ...700°C
- viteza de încălzire : 0.001 până la 100 K/min
- viteza de răcire : 0.001 până la 100 K/min
- controlul gazelor din incintă cu ajutorul unui microcontroler pe 24 biți AD utilizând un soft specific.
- timpul de înregistrare a datelor din sistem poate fi controlat și menținut constant dacă este cazul : 0.0 până la 3s.
- sistem automat de schimbare a probei, pentru un număr maxim de 64 de probe.

În figura 5.13 sunt prezentate două modele de calorimetre produse de firma Netzsch din Germania.

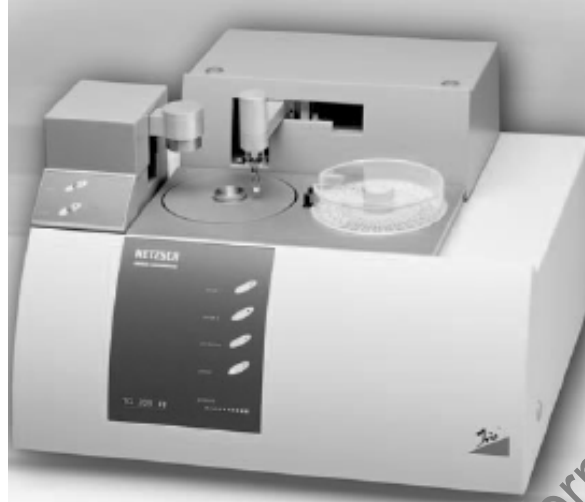


Fig. 5.13. Fotografii ilustrând două modele de calorimetre cu scanare diferențială

Acest echipament în analiza materialelor metalice este foarte util și pentru determinarea punctelor de topire a metalelor și aliajelor.

Calorimetrul este dotat cu un senzor de temperatură foarte sensibil care poate face o excelentă diferențiere între punctele de topire a componentelor diferite dintr-un material.

Elementele constructive ale unui DSC (calorimetru cu scanare diferențială) sunt prezentate în schema de principiu constructiv-funcțională a acestui aparat din figura 5.14.

Prelucrarea datelor experimentale, care se pot stoca ușor sub formă de tabel în Microsoft Excel, se realizează cu un soft specializat obținut de la firma producătoare și prin interpretarea datelor se obțin rezultatele analizei.

Utilizarea softului acestui utilaj de măsură și control crește numărul de informații, prin analiză, și pentru alte probleme cum ar fi: termocinetica cu analiză folosind mai multe curbe prin regresie neliniară, simulări termice a procesului cu precizie

și la scară de producție, evaluarea purității componentelor, separarea vârfurilor care indică elementele componente.

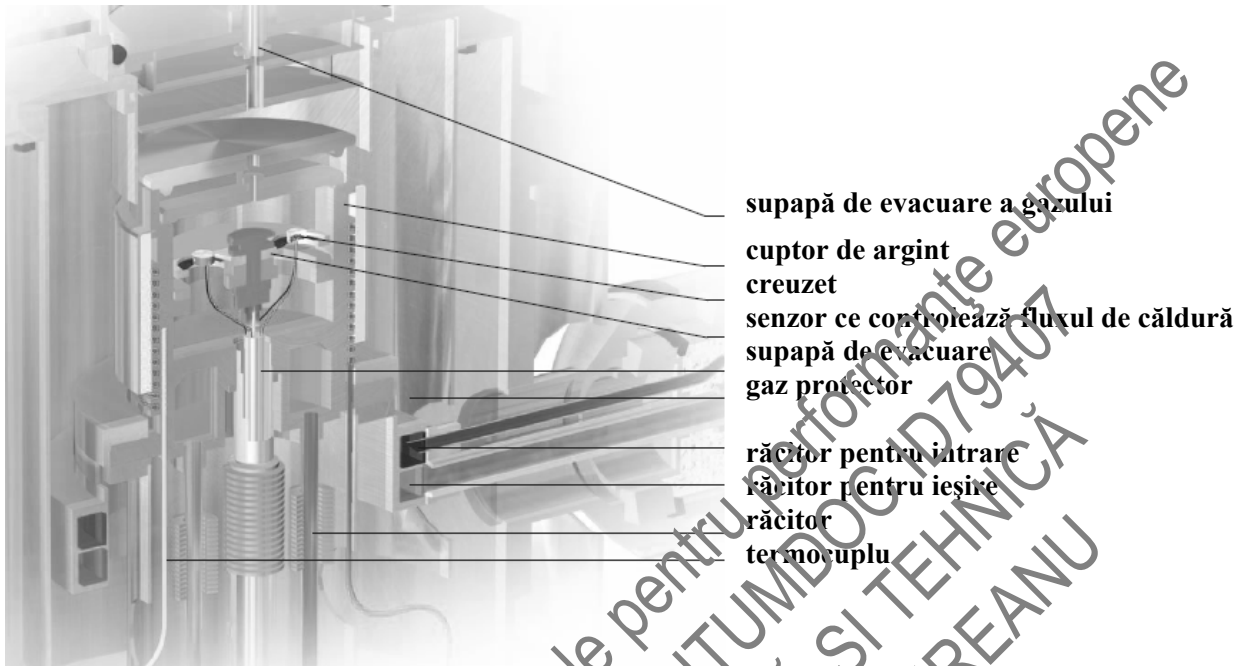


Fig. 5.14 Schema de principiu a unui calorimetru cu scanare diferențială

Proba de analizat: Probele care pot fi analizate cu ajutorul calorimetrului cu scanare diferențială sunt de dimensiuni mici și sunt închise în vase speciale din aluminiu, masa unei astfel de probe trebuie să fie între 1 și 10 mg iar vasul se poate comanda în funcție de aplicație existând vase etanșe, vase deschise sau vase pentru presiune ridicată, împreună cu proba mai trebuie și un vas gol. Este foarte important pentru interpretarea rezultatelor măsurarea corectă a greutății probei sau use testului cât și faptul că înaintea testelor proba nu trebuie ținută cu mâinile goale.

Pentru dezvoltarea cu succes a proiectării actuatorilor din aliaj cu memoria formei este necesară o măsurare precisă a temperaturilor de transformare, lucru ușor de realizat cu ajutorul calorimetrului cu scanare diferențială..

Calorimetria cu scanare diferențială poate fi folosită ca metodă de obținere a informațiilor cu privire la temperaturile de transformare care sunt asociate cu procesele de fabricare a aliajului, metodele de formare și prezicerea caracteristicilor termice pentru cazul proiectării actuatorului pentru că există o legătură directă între datele obținute pe calorimetru și performanțele actuatorilor obținuți și testați în practică.

Cercetările realizate cu ajutorul calorimetrului cu scanare diferențială asupra aliajelor cu memoria formei sunt multiple și se axează de obicei pe identificarea temperaturilor de transformare care au loc în aliaj, determinarea punctelor critice de transformare, temperaturi deosebit de importante pentru investigarea efectului de memoria formei.

Un studiu realizat cu ajutorul DSC-ului pe aliaj cu memoria formei pe bază de Ti-Ni în vederea investigării efectului de memorie a formei pune în evidență aplicabilitatea majoră a acestui echipament.

O transformare incompletă în unele aliaje cu memoria formei au avut ca rezultat un fenomen interesant în care temperatura de întrerupere a fost memorată și a apărut mai târziu în procesul de încălzire. Acest fenomen a fost numit în mai multe feluri una din denumiri fiind efectul de memorie al temperaturii.

În unele aliaje tip Ti-Ni în timpul răcirii apare o fază intermediară între austenită și martensită numită faza R și care nu apare și în timpul încălzirii când transformarea este directă. Deși acest fenomen a fost investigat destul de mult înțelegerea acestuia este abia la început și este destul de limitată. Astfel pentru realizarea acestui lucru au fost efectuate mai multe teste cu ajutorul unui calorimetru cu scanare diferențială.

A fost supus testării un aliaj policristalin Ni-Ti sub formă de fir cu diametrul de 0,55mm. Firul a fost supus încălzirii la 500 °C timp de 1 oră iar după acest tratament termic aliajul a prezentat efect de memoria formei și doar o mică parte din el (cu masa de aproximativ 7,11 mg) a fost supus analizei cu ajutorul unui calorimetru digital modelul 2920 [Liu N., (2006)]. Viteza de încălzire-răcire a fost de 10 °C/min pentru toate testele realizate și după cum se observă din figura 6.30 după răcire, apare faza R, cea mai joasă temperatură de răcire este de -50°C temperatura care situată este mai jos decât Mf temperatura de sfârșit de transformare martensitică. Pentru fiecare test materialul a fost încălzit la 150°C pentru a se asigura că materialul se află în stare austenitică.

O diagramă clasică cu DSC este arătată în figura 5.15, pentru aliajul studiat și în care se observă la răcire apariția fazei R cât și pași 0, 1, 3 prin care s-a testat aliajul.

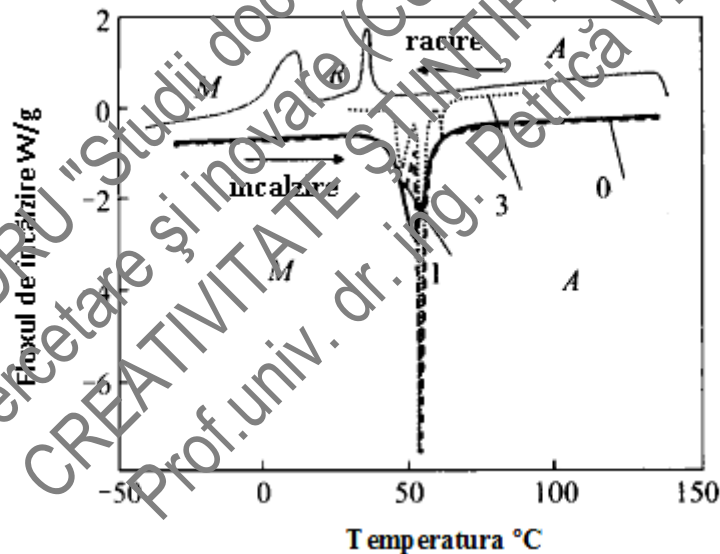


Fig.5.15. Termogramă tipică DSC pentru aliajul cu memoria formei pe bază de Ni-Ti [Liu N., (2006)]

Asupra aliajului au fost efectuate două tipuri de teste: primul fiind de genul multi-peak test iar al doilea de tipul un singur peak. Rezultatele obținute în urma testului prin mai multe peak-uri sunt prezentate în figura 5.16.

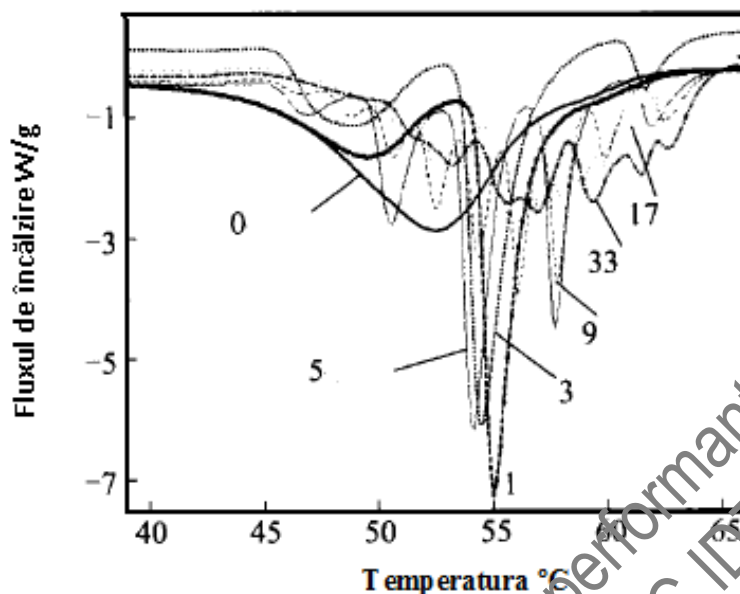


Fig. 5.16. Termogramă DSC ce prezintă un test cu mai multe peak-uri [Liu N., (2006)]

În testul prin mai mulți pași temperaturile la care s-au făcut analize au fost de: 0, 1, 3, 5, 9, 17, 33 expuse și în figura 6.31. Dar pentru testul cu un singur peak au fost determinate următoarele temperaturi de început și de sfârșit de transformare: 39,6; 42,2; 45,7; 52,7; 56,2 și 59,7 °C. diagramele reprezentative pentru testele cu un singur peak sunt expuse în figura 6.17 [Liu N., (2006)]

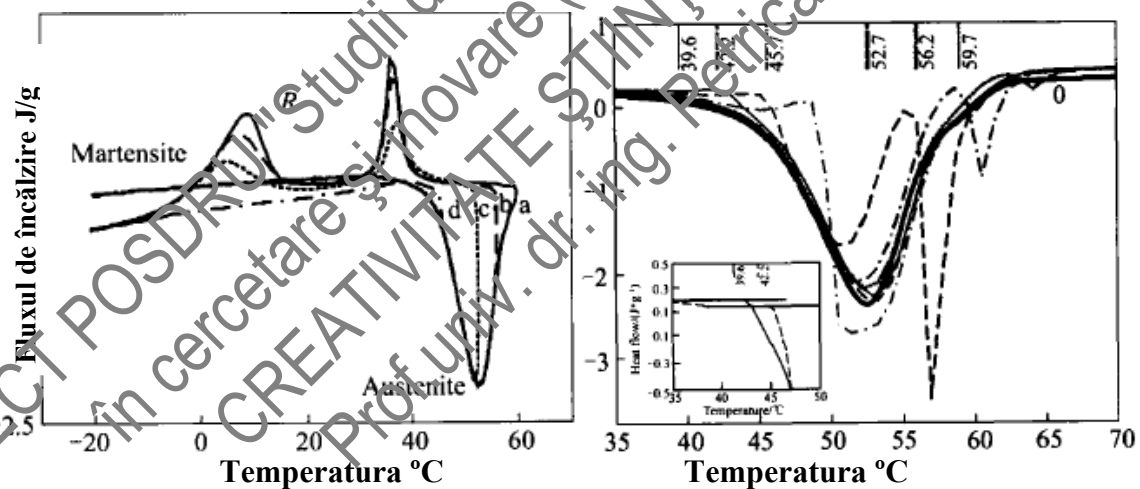


Fig. 5.17. Termograme DSC obținute pe un material ce prezintă un singur peak în primul ciclu termic. Figura introdusă cu zoom arată două peak-uri pe primul ciclu ce încep la temperaturi diferite de 39,6 și respectiv de 42,2 °C. [Liu N., (2006)]

Aceste teste arată că temperatura de început și cea de sfârșit de transformare austenitică A_s și A_f pot crește foarte mult dacă apare fenomenul de memorie a temperaturii și acest lucru se vede foarte bine ilustrat în cazul testat prin metoda multi-

peak. După cum se observă și din diagramă, temperatura A_s crește foarte puțin cu $5\text{ }^\circ\text{C}$ dacă pragul de temperatură rămâne în jurul valorii inițiale A_s iar temperatura A_f crește doar cu $2,5\text{ }^\circ\text{C}$ în aceleași condiții.

Efectul de memorie a temperaturii nu modifică semnificativ absorbția de energie pentru transformarea de fază în finalul procesului de încălzire ceea ce arată ca acest fenomen este unul local în mare cauzat de energia care apare între faze [Liu N., (2006)].

5.3. DETERMINAREA CONDUCTIVITĂȚII TERMICE A MATERIALELOR

Conductivitatea termică este mărimea fizică prin care se caracterizează capacitatea unui material de a transmite căldura atunci când este supus unei diferențe de temperatură.

În general, materialele cu conductivitate termică mare au în același timp și o conductivitate electrică mare, și invers. De exemplu, metalele, buni conductori de electricitate sunt și buni conductori termici, iar sticla, materialele plastice, gazele conduc foarte puțin atât căldura cât și electricitatea. Există și excepții, de exemplu diamantul, care are o conductivitate termică extrem de mare (în jur de $1000\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ pentru diamantul natural și $2000\text{-}2500\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ pentru diamantul sintetic pur), în timp ce din punct de vedere electric este un excelent izolator, având o conductivitate electrică infimă, de ordinul 10^{-16} S/m .

În identificarea diamantelor veritabile conductivitatea termică este un indiciu mai sigur decât celelalte proprietăți remarcabile, indicele de refracție și duritatea, ambele mari.

Coefficientul de conductivitate termică este o constantă fizică a materialelor, care caracterizează proprietatea acestora de a conduce fluxul termic. El depinde de temperatura, natura, starea de agregare, forma sub care se găsește materialul și se determină pe cale experimentală.

În ipoteza plăcilor plane, cu suprafețele izoterme paralele și a transferului termic staționar, fluxul termic unitar transmis pe direcția normală la suprafețele izoterme se determină cu ecuația lui Fourier:

$$q = \frac{\lambda}{\delta} \cdot \Delta t \quad \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right], \quad (5.10)$$

în care λ este coeficientul de conductivitate termică, δ - grosimea plăcii, Δt - diferența de temperatură între suprafețele plăcii.

Prin urmare, coeficientul de conductivitate termică este numeric egal cu fluxul termic conductiv staționar, care traversează unitatea de suprafață a unei plăci de grosime unitară, când diferența de temperatură între suprafețele exterioare este egală cu unitatea.

Deci:

$$\lambda = \frac{q \cdot \delta}{\Delta t} \quad \left[\frac{\text{W}}{\text{mK}} \right]. \quad (5.12)$$

Determinarea acestui coeficient presupune măsurarea experimentală a mărimilor q , δ și Δt .

În cazul simplu al unui corp omogen, cu o formă prismatică sau cilindrică dreaptă, unde diferența de temperatură se aplică la capete iar suprafețele laterale sunt izolate termic, în regim staționar secțiunile normale intermediare între suprafața de intrare și cea de ieșire a căldurii coincid cu izotermele, iar temperatura de-a lungul axei variază liniar.

În acest caz, conductivitatea termică este egală numeric cu cantitatea de căldură (Q) transferată în unitatea de timp (τ) prin unitatea de arie (A) și de-a lungul unei unități de grosime (L), când cele două fețe opuse diferă printr-o unitate de temperatură (T sau t):

$$\lambda = \frac{\Delta Q}{\Delta \tau} \frac{L}{A \Delta T} \quad (5.13)$$

În cazul general, folosind mărimi infinitezimale, conductivitatea termică într-un punct se definește ca fiind raportul dintre densitatea fluxului termic și gradientul de temperatură din acel punct, în regim termic staționar.

$$\lambda = \frac{\dot{q}}{\nabla T} \quad (5.14)$$

unde

$$\dot{q} = \frac{\dot{Q}}{A} \quad (5.15)$$

Reprezintă densitatea de flux termic, [W/m^2];

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} \quad (5.16)$$

este fluxul termic, [W];

∇T este gradientul de temperatură, [K/m].

În sistemul internațional de unități, conductivitatea termică este exprimată în wați pe metru-kelvin, ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) unde:

- wattul este unitatea puterii;
- metrul este unitatea lungimii;
- kelvinul este unitatea temperaturii;

Alte mărimi înrudite cu conductivitatea termică și care caracterizează din punct de vedere termic un material sunt:

- **Conductivitatea termică medie** este conductivitatea termică a unui material presupus omogen, determinată într-un anumit interval de temperatură și exprimată corespunzător temperaturii medii din acel interval.

- **Conductivitatea termică echivalentă** este conductivitatea termică medie a unui sistem eterogen.
- **Rezistivitatea termică** este inversul conductivității termice; se măsoară în metru kelvin pe watt ($m \cdot K/W$).^[1]
- **Rezistența termică** a unui sistem termodinamic, măsurată între două suprafețe izoterme ale acestuia, este raportul dintre diferența de temperatură dintre cele două suprafețe și fluxul de căldură (energia termică transferată în unitatea de timp).^[1] Se măsoară în kelvin pe watt (K/W).
- **Conductanța termică** este inversul rezistenței termice și se măsoară în watt pe kelvin.

Investigarea conductivității termice poate fi realizată pe un echipament TCi prezentat în continuare iar prin calcule matematice se pot determina și alte proprietăți termice ale materialului.

Echipamentul de investigare a conductivității termice model TCi Mathis este la a treia generație de echipamente tehnologiile implementate de Mathis sunt de actualitate și s-au materializat într-un echipament modern, nedistructiv de analiză a conductivității termice și a parametrului efuzivității.

Destinat analizelor termice simple dar de înaltă acuratețe Mathis TCi Thermal Property Analyzer nu are nevoie de calibrare sau de pregătire specială a probei. Sistemul are capacități largi de analiză (de la 0.0 la 100 W/mK) într-un domeniu larg de temperaturi (-50° to $200^{\circ}C$). Echipamentul TCi, prezentat în figura 1, poate fi utilizat cu unul sau doi senzori pentru creșterea capacității și realizează analize termice precise pe solide, lichide, pulberi și paste într-un timp foarte redus, aproximativ 5 secunde. Un avantaj deosebit a acestui echipament este că proba rămâne intactă după testare și bună de utilizat în alte aplicații. Acest echipament se află în dotarea Facultății de Știința și Ingineria Materialelor Iași.

Principalele caracteristici ale acestui echipament sunt prezentate în tabelul 5.1.

Tabel 5.1 Caracteristici tehnice ale echipamentului TCi

Specificații tehnice ale echipamentului de investigare a conductivității termice Mathis TCi	
Domeniul de conductivitate termică	0 la 1000 W/mK
Timp de testare	Aprox. 5 secunde
Dimensiunea minimă a probei	Diametru de 17 mm
Dimensiunea maximă a probei	Nelimitat
Grosimea minimă a probei	0.5 mm (dependentă de conductivitatea termică a materialului)
Grosimea maximă	Nelimitat
Domeniul de temperaturi	-50° to $200^{\circ}C$
Precizia	Mai mare de 1%
Acuratețea	Mai mare de 5%
Necesită alte elemente suplimentare	Nu
Software	Interfață Windows Ușurință în exportul datelor în format Excel Program de legătură pentru introducerea

	altor proprietăți termo-fizice cum ar fi difuzivitatea termică, căldura specifică sau densitatea
Certificări	FCC, CE, CSA

Principalele atu-uri ale echipamentului sunt durata de timp foarte redusă în care are loc testul, dimensiunile echipamentului reduse și multitudinea de dimensiuni și feluri de probe pe care o poate analiza. În figura 5.18 este prezentat echipamentul de lucru împreună cu sistemul de achiziție de date.



Fig. 5.18: Echipament de investigare a conductivității termice

Modul de funcționare este simplu și are la bază un curent electric cunoscut care se aplică elementului de încălzire asigurându-i acestuia o mică cantitate de căldură. Această parte de căldură conduce la creșterea temperaturii interfeței dintre senzor și probă de obicei cu mai puțin de 2 °C. Această creștere de temperatură induce o modificare în variația tensiunii elementului senzor. Senzorul echipamentului pe care se poziționează proba este prezentat în imaginea din figura 5.19.



Fig. 5.19 Senzorul echipamentului TCi de determinare a conductivității termice

Viteza de creștere a tensiunii senzorului este folosită de către soft-ul echipamentului pentru determinarea proprietăților termo-fizice.

În figura 8.3 este prezentat modul de lucru cu acest echipament care este, în linii mari, alcătuit din 3 etape:

- poziționarea probei, după ce proba a fost măsurată pentru a se verifica corespondența dimensională. Proba trebuie să aibă suprafețele perfect plan paralele pentru corectitudinea rezultatelor de asemenea pentru probele metalice înălțimea acesteia trebuie să fie de minim 30 mm. Înainte de poziționare suportul senzor trebuie umezit pentru materialele metalice ca lichid de ungere fiind folosită apa.
- toate datele de lucru se introduc în soft-ul de operare al echipamentului, sistemul de control al procesului împreună cu sistemul de înregistrare a datelor este de asemenea inclus în program. Desfășurarea testului se pornește tot de la sistemul de calcul, iar după selectarea senzorului procesul de achiziție pornește, datele obținute fiind afișate în timp real pe ecranul monitorului
- La sfârșitul testului, rezultatele sunt tabelate și pot fi cu ușurință exportate într-un tabel excel.

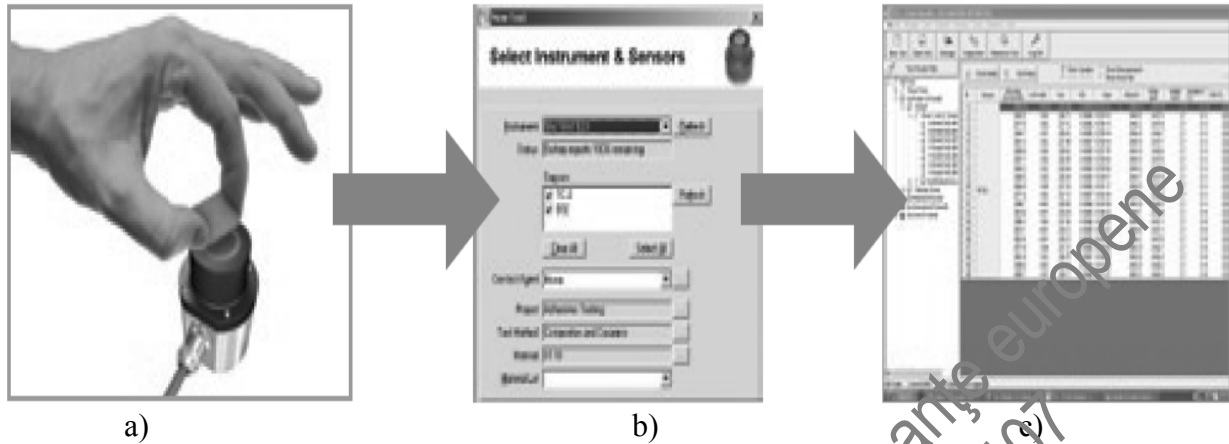


Fig. 5.20 Realizarea unui test prin modul „fast” de determinare a conductivității termice a) poziționarea probei b) deschiderea softului de lucru și selectarea senzorului utilizat c) fereastră de afișare a rezultatelor

Pentru exemplificare a fost analizat un aliaj din sistemul CuZnAl cărui nu i se cunoaște conductivitatea termică. Proba a fost pregătită mecanic sub formă cilindrică cu fețele plan paralele, cu diametrul de 20 mm și înălțimea de 37 mm.

Rezultatele pe care le afișează softul echipamentului sunt prezentate în tabelul 6.2, și este declarat în primul rând tipul de senzor folosit în achiziționarea datelor, caracteristica „effusivity” notată cu e (descrișă în formula 5.7) care este egală cu radicalul produsului dintre conductivitatea termică și capacitatea volumetrică a căldurii, conductivitatea termică k , parametrii $1/m$ și $R2$, tensiunea inițială, tensiunea maximă și diferența dintre acestea (parametri de proces), temperatura camerei, temperatura probei și diferența lor în $^{\circ}\text{C}$.

$$e = (k \rho C_p)^{1/2} \quad (5.17)$$

unde k este conductivitatea termică, ρ reprezintă densitatea și C_p capacitatea căldurii specifice sau căldura specifică. Produl dintre ρ și C_p este cunoscut sub numele de capacitatea volumetrică a căldurii.

Echipamentul realizează câte 10 teste pentru fiecare probă pentru a se obține un rezultat mediat al acestora valorile foarte diferite putând fi excluse din calcul. După determinarea valorilor medii, în special pentru conductivitate termică, acestea pot fi comparate cu valorile existente în literatura de specialitate, câteva din acestea fiind trecute și în tabelul 3. Astfel, materialul poate fi încadrat într-o anumită categorie de materiale cu conductivitate termică mare, medie sau mică și dacă se pretează la anumite aplicații practice.

Tabelul 5.2 Date experimentale obținute în urma testului de conductivitate termică pe un aliaj CuZnAl

Senzor	“Effusivity” ($\text{Ws}^{1/2}/\text{m}^2\text{K}$)	k (W/mK)	$1/m$	$R2$	$V0$ (mV)
TC92	6647.9	13.23031	258.1334	0.997975588	2737.249
TC92	6662.115	13.28321	258.7469	0.997921288	2737.124

TC92	6665.119	13.2944	258.8513	0.998152971	2737.062
TC92	6697.573	13.41551	260.2047	0.997748315	2737.089
TC92	6720.993	13.50316	261.1895	0.997841477	2737.252
TC92	6729.414	13.53473	261.5333	0.997604072	2737.551
TC92	6749.035	13.60839	262.4113	0.997332454	2737.528
TC92	6775.69	13.7087	263.48	0.998163342	2736.649
TC92	6840.988	13.95559	266.246	0.998052895	2736.795
TC92	10086	28.63654	415.7768	0.998457253	2748.718

Temp.

VMax (mV)	DeltaV (mV)	camerei (°C)	T0 (°C)	DeltaT (°C)
2739.565	2.31576	18.34314	18.9429	0.246163
2739.435	2.310991	18.51145	18.98393	0.245702
2739.37	2.30813	18.29252	18.9086	0.24534
2739.389	2.300262	18.18066	18.87282	0.244471
2739.532	2.279997	18.16663	18.88837	0.243314
2739.858	2.307177	18.0558	18.88137	0.245171
2739.813	2.284765	18.56276	19.04996	0.242932
2738.938	2.289534	17.9908	18.76061	0.243275
2739.047	2.252102	18.01064	18.78723	0.239307
2750.244	1.526117	19.42069	20.52169	0.162425

După obținerea acestor date se pot calcula, în funcție de scopul urmărit, și alte proprietăți termice ale materialului, descrise în continuare:

- **Difuzivitate termică** care reprezintă raportul dintre conductivitatea termică și produsul dintre densitate și capacitatea termică masică la presiune constantă.

$$\alpha = k / \rho C_p \text{ [m}^2/\text{s]} \quad (5.18)$$

unde α reprezintă difuzivitatea termică.

- **Căldura specifică** reprezintă cantitatea de căldură necesară unității de masă (kg.) dintr-un corp pentru a-și modifica temperatura cu un grad. Este notată cu C_p și se determină cu formula 8.9.

$$C_p = e^2 / k \rho \text{ [J/kg K]} \quad (5.19)$$

- **Valoarea R – rezistivitatea termică** se calculează cu ecuația 6.20.

$$R = l / k \text{ [m}^2 \text{ K W}^{-1}\text{]} \quad (5.20)$$

Unde l reprezintă grosimea materialului

- **Adâncimea de pătrundere** reprezintă grosimea (distanța) pe care energia termică se propagă în suprafața care este în contact termic. De obicei în literatura de specialitate este dată calitativ și nu cantitativ din această cauză

acest coeficient este foarte important de calculat. Se notează cu d și se determină conform ecuației 8.11.

$$d = (4 \alpha t)^{1/2} \quad [\text{m}] \quad (5.21)$$

unde t reprezintă timpul de test.

Valori ale conductivității termice pentru câteva materiale sunt prezentate în tabelul 5.3.

Tabel 5. 3 Conductivitatea termică pentru diferite materiale

Materia	Conductivitate termică $W/(m \cdot K)$
Silica Aerogel	0.004 – 0.04
Aer	0.025
Lemn	0.04 – 0.4
Tuburi Polatherm	0.042
Uleiuri sau alcooli	0.1 – 0.21
Polipropilenă	0.12
Ulei mineral	0.138
Cauciuc	0.16
Ciment	0.39
Epoxy cu siliciu	0.2
Epoxy fără siliciu	0.59
Apă	0.6
Vasilină termică	0.7 - 3
Epoxy termică	1 - 7
Ciment	1.7
Gheață	2
Piatră de nisip	2.4
Oțel inoxidabil	12..11 - 45
Aluminu	220 (pur) – 120 – 180 (aliaje)
Aur	318
Cupru	380
Argint	429
Diamant	900 - 2320
Pământ	1.5
Plumb	35.3

5.4. Echipament de investigare a fenomenului de frecare internă tip pendul de torsiune

În acest subcapitol este prezentat un echipament de investigare al frecării interne tip pendul de torsiune pentru frecvențe joase.

Un pendul de torsiune cu aplicare de forță a fost construit pentru măsurarea unghiului de atenuare mecanic($\tan \delta$) și a modului de elasticitate. Testele se pot realiza în trei moduri diferite: a) ca o funcție de temperatură(80-1250K) pentru o frecvență dată, în timpul încălzirii sau răcirii și cu o viteză de încălzire/răcire impusă (0.1-5 K/min) b) ca o funcție de frecvență ($10\text{-}10^4\text{Hz}$) în condiții de temperatură constantă c) ca o funcție de solicitare (5×10^{-6} până la 5×10^{-5}) pentru o frecvență impusă și temperatură constantă, [Gutiérrez-Urrutia I.și al. (2004)].

Partea mecanică a pendulului a fost în așa fel concepută încât deformarea plastică de torsiune să se realizeze în vid. Întreaga instalația este controlată și asistată de calculator iar testele se pot realiza la diferite temperaturi din domeniul 80-1250 K.

Pendulul de torsiune este de tip sub-rezonant și funcționează prin aplicarea de oscilații forțate cu o anumită frecvență din domeniul 10^{-4} și 10Hz și de asemenea într-un domeniu bine-stabilit de temperaturi.

O imagine a echipamentului este prezentată în figura 5.21., pendulul fiind compus din următoarele sisteme: sistem anti-vibrații, sistem mecanic, sistem criogenic și de control a temperaturii, sistem electronic și unul de automatizare.



Fig. 6.21. Imagine a unui pendul de torsiune de laborator [Gutiérrez-Urrutia I., (2004)]

O scurtă prezentare a sistemelor componente este realizată în continuare:

- **sistemul anti-vibrator** este conceput pentru a izola echipamentul de orice vibrație și asigură stabilitatea pendulului. Este format dintr-o lespede concretă situată pe trei amortizoare pneumatice tip Newport I-2000.

- **sistemul mecanic**, schema de principiu a acestuia este prezentată în figura 6.22.

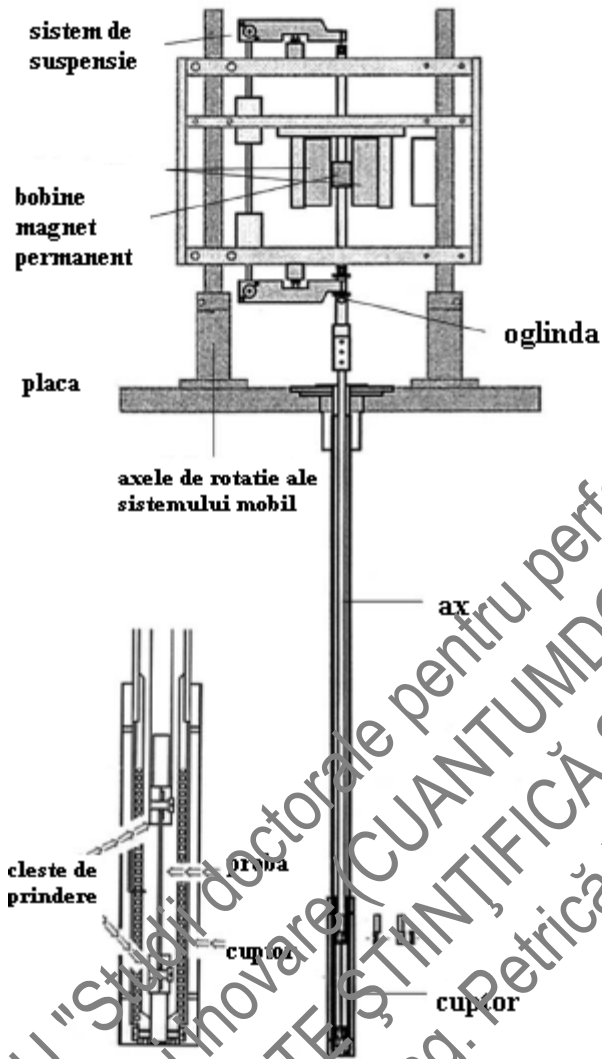


Fig. 5.22. Schema de funcționare a sistemului mecanic de acționare al pendulului de torsiune, în detaliu este prezentată partea de încălzire a sistemului [Gutiérrez-Urrutia I. și al. (2004)]

Sistemul este compus din două părți una mobilă și una fixă, partea fixă reprezintă suportul pe care partea mobilă va oscila. Partea fixă este compusă dintr-o placă prevăzută cu diferite conexiuni pentru sistemul de vidare și pentru partea electrică și două coloane deasupra ei de care va fi rezemată partea mobilă.

Partea mobilă este alcătuită din niște bobine Helmholtz, un magnet permanent, o oglindă și sistemul de suspensie. Sistemul de suspensie cuprinde două părți care pot pivota pe direcție axială pentru a atenua (înăbuși) tensiunile axiale.

Funcționarea celorlalte componente se realizează în felul următor: prin aplicarea unui curent electric prin bobinele Helmholtz o forță magnetică se exercită pe magnetul permanent de pe axul mobil și în consecință o tensiune mecanică se exercită asupra probei.

Deformația rezultantă ϵ este înregistrată prin mișcarea razei laser reflectată de o oglindă de mici dimensiuni spre un fotodetector. Tensiunea este dată de $\epsilon = \theta d / 2l$ unde θ reprezintă unghiul de oscilare, d este grosimea probei și l lungimea acesteia.

- **sistemul de deformare** permite aplicarea unei deformații plastice probei la temperatură constantă, în vid. Pentru a realiza deformarea plastică axul central de torsiune este blocat cu un bolț acționat de un motor electric pas cu pas controlat din exterior.

- **sistemul de vidare:** este compus din o pompă cu rotor și o pompă de difuzie. Când pendulul este utilizat în domeniul de temperaturi joase (80-700 K) este de ajuns să se atingă un vid mediu (1Pa) și atunci introdusă o presiune mică de heliu (6×10^{-4} Pa) așa că va lucra doar pompa cu rotor. Totuși dacă echipamentul trebuie să lucreze la temperaturi ridicate (700-1200 K) este necesar să obținem un vid mai înaintat (10^{-5} Pa) pentru a evita oxidarea probei sau încălzirea pendulului mecanic, în acest caz avem nevoie de ambele pompe.

- **sistemul criogenic și de control al temperaturii,** primul este realizat dintr-un recipient cu azot lichid care înconjoară criostatul și permite atingerea temperaturii de 80K. Al doilea sistem controlează și măsoară temperatura de la 80 la 1250 K, cuptorul, în care se află proba și axul principal, este realizat dintr-o piesă tubulară Inconel 600 cu o spirală de încălzire marca Philips de 10 ohmi rezistență.

Măsurătorile de temperatură sunt realizate de un termocuplu de tip K plasat în interiorul cuptorului aproape de probă și reglat printr-un controler de temperatură Eurotherm 903 cu o stabilitate de 0.1K care comanda o sursă de putere de 1500W.

- **sistemul electronic,** controlează oscilarea pendulului, controlează amplitudinea oscilațiilor și măsoară schimbarea de fază și frecvența de lucru. Schema de principiu a sistemului electronic pus în legătură cu sistemul mecanic și cu cel de achiziție de date este prezentată în figura 6.3.

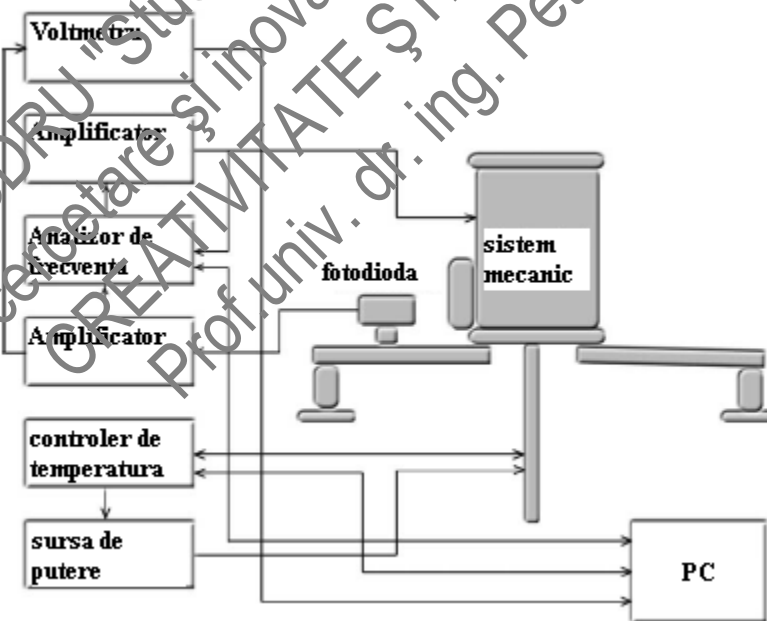


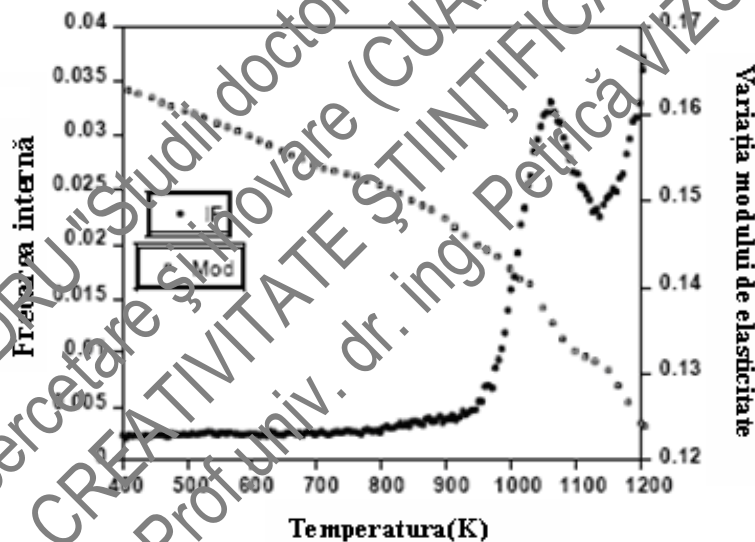
Fig. 5.23. Schema de principiu a sistemului electronic [Gutiérrez-Urrutia I.și al. (2004)]

Funcționarea sistemului se bazează pe măsurarea și înregistrarea amortizării în felul următor: un generator, care este încorporat într-un analizor de răspuns de frecvență produce un semnal electric sinusoidal care este amplificat printr-un sistem operațional bipolar și trimis la bobine, în acest fel o solicitare este aplicată probei. Semnalul de ieșire al fotodiodei este de asemenea amplificat și transmis analizorului de frecvențe care va compara cele două semnale și va măsura modificarea de fază dintre ele. Tangenta acestui unghi reprezintă frecarea internă și voltmetrul măsoară raportul amplitudinilor celor două faze.

- **sistemul de automatizare:** este alcătuit pe baza unui soft specific acestei aplicații și prin care se poate controla și interpreta întreg experimentul. Programul deține trei moduri de funcționare: funcție de temperatură, frecvență sau amplitudine.

Pentru a testa caracteristicile acestui echipament în diferite condiții mai multe probe au fost încercate pentru a li se măsura frecarea internă în funcție de temperatură și frecvență.

Măsurătorile în funcție de temperatură, s-au axat pe încercări la temperaturi joase (80-700K) și temperaturi înalte (300-1250) corespunzătoare diferitelor condiții de vid. Ca un exemplu pentru un set de condiții se prezintă în figura 6.24 rezultatele obținute pe diferite aliaje testate a) frecarea internă a unui material de bază de Pb la 8Hz cu 6 cicluri integrale și b) frecarea internă pentru un aliaj Ti-Al la 1Hz cu 4 cicluri integrale folosind în ambele cazuri amplitudinea oscilației de 10^{-5} .



a)

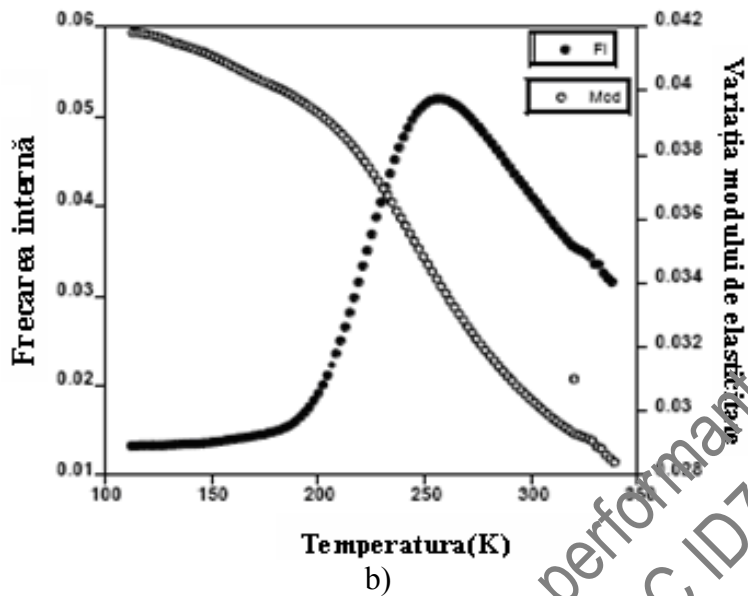


Fig.5.24. Spectrul frecării interne ca o funcție de temperatură a) probă din Pb la 8Hz b) probă din TiAl la 1Hz pentru ambele cazuri amplitudinea a fost 10^{-5} [Gutiérrez-Urrutia I si al. (2004)]

Un alt exemplu de înregistrări de această dată realizate în funcție de frecvență este prezentat prin studiul vârfului Stroek de oxigen dintr-o probă de niobiu. Figura 6.25 prezintă valoarea frecării interne pentru trei temperaturi 410, 420 și 440 K, în toate cazurile amplitudinea oscilațiilor a fost 1.28×10^{-5} la frecvențe joase și un singur ciclu pentru măsurarea unghiului de fază.

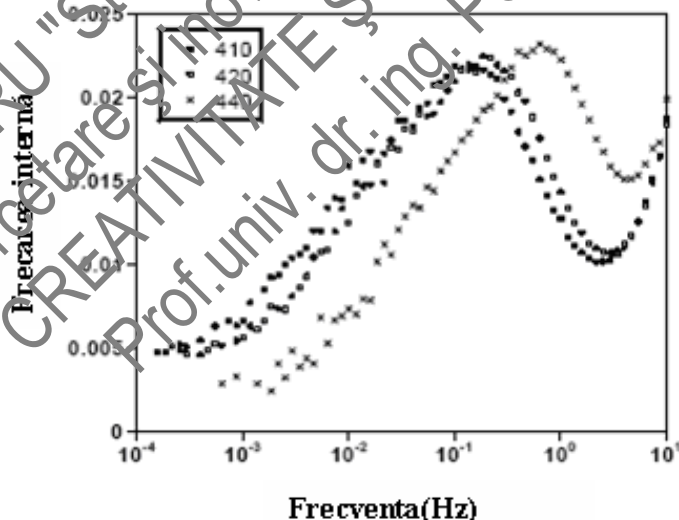


Fig. 5.25. Spectrul de frecare internă ca o funcție de frecvență la 410, 420 și 440K pentru o probă de Nb, amplitudinea oscilației a fost de 1.28×10^{-5}

Principalele specificații tehnice ale acestui pendul de torsiune sunt:

- domeniul de temperatură 80-1250 K;
- domeniul amplitudinii 5×10^{-6} până la 5×10^{-5} ;
- domeniul de frecvențe 10^{-4} până la 10Hz;
- Vid 10^{-3} Pa.

Datorită caracteristicilor tehnice aflate în domenii foarte largi de funcționare acest echipament poate fi folosit cu succes în investigarea frecării interne și a modului de elasticitate oricărui tip de probă sau aliaj [Gutiérrez-Urrutia I.și al. (2004)].

5.5. Echipament de investigare a frecării interne tip: Dynamic mechanic Analyzer - DMA 242 Netzsch

În investigarea fenomenului de frecare internă la materialele metalice se poate utiliza de asemenea și un echipament cu caracteristici de funcționare asemănătoare cu cele ale unui pendul de torsiune, denumit analizor mecanic dinamic. Deși principiul de funcționare și principalele caracteristici au fost prezentate în subpunctul anterior în continuare este prezentată o analiză a trei aliaje cu memoria formei din sistemul Cu-Al, unul CuMnAl și două CuZnAl dar cu compoziții chimice diferite, realizată cu un model modern de DMA de la firma Netzsch.

Testele pe un echipament cu următoarele caracteristici tehnice de utilizare:

- Interval temperatură: -170°C la 600°C
- Gama de frecvență: 0,01 Hz la 100 Hz
- Forța de la 16 N
- Exemplu de lungime maximă: 50 mm (modul de îndoire)
- Exemple de detinător:
Trei puncte de îndoire, singular și dublu, cantilever de încovoiere, compresiune, penetrare, penetrare a conexiunilor, forfecare lină și tensiune
- Analiza Fourier pentru un excelent semnal / zgomot
- Rutine de calibrare
- Sistem de ajutor
- În conformitate cu standardele internaționale (de exemplu: DIN 53440, ASTM D 4092, ASTM D 5023, ASTM D 5026, ASTM D 5418).

Imaginea unui astfel de echipament este prezentată în figura 6.32.



Fig. 5.26. Analizor dinamic mecanic

Principala caracteristică a acestui echipament este că realizează o analiză a proprietăților mecanice ale materialului investigat în funcție de trei parametri: temperatura, timp și frecvență. Testele s-au realizat pe un suport tip „3 point bending” adică susținut în trei puncte, prezentat în figura 5.27, pregătirea probei presupunând respectarea dimensiunilor acceptate de echipament și folosirea unei probe cu o grosime de cel puțin 10 μm , plană pe care să poată fi aplicată forța de testare.

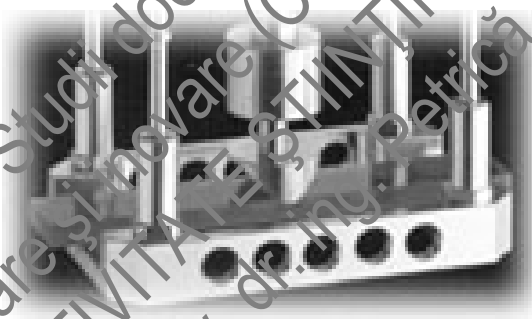


Fig. 5.27 Suport în trei puncte utilizat în analiza DMA a probelor din aliaj cu memoria formei

Pentru testarea echipamentului și pentru compararea rezultatelor au mai fost testate câteva materiale printre care o membrană de cauciuc tip EPDM care reprezintă de fapt folii elastice ecologice utilizate în realizarea impermeabilizărilor la: rezervoare de acumulare a apelor reziduale rezultate din diferite procese tehnologice de fabricație, lacuri ornamentale, bazine de înot, bazine piscicole, gropi de gunoi ecologice pentru deșeurii menajere sau industriale, acoperirea gropilor de gunoi care se închid, tunele, canale, acoperișuri noi sau vechi, terase-gradină (terase cu amenajări peisagistice) care la testul de frecare internă au avut valoarea de 0.8 pentru frecvența de testare de 1 Hz la temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ și valoarea de 0.85 la frecvența de 100 Hz la $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Următoarea probă analizată a fost din oțel și a reprezentat o extremă negativă a peak-ului frecării

interne cu o valoare maximă de 0.005 la 1 Hz. Un adeziv cu vâscozitate scăzută a prezentat o valoare a frecării interne de 6 la $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teste au mai fost realizate pe probe din cuarț obținându-se o valoare de 0.2 a frecării interne la $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ pe un compozit alcătuit dintr-o rășină epoxi și fibre de carbon cu valori de 0.086 la $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ la primul test și 0.082 tot la $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ al doilea test și s-a mai obținut valoarea de 0.8 la $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru un compus poliuretan.

Primul aliaj investigat a fost aliajul Cu-Al-Mn, investigat cu DMA-ul pentru a i se stabili proprietățile de frecare internă a fost inițial analizat prin microscopie optică, structura acestuia fiind din figura 6.28.



Fig. 5.28. Structura obținută la microscopul optic a aliajului investigat

După analiza chimică, realizată cu un echipament EDX, s-a stabilit compoziția acestuia, $\text{Cu}_{75.2}\text{Mn}_{11.8}\text{Al}_{13}$ iar structura a fost investigată și prin microscopie electronică cu ajutorul unui microscop cu scanare de electroni VegaTescan II, micrografia fiind prezentată în figura 6.29.

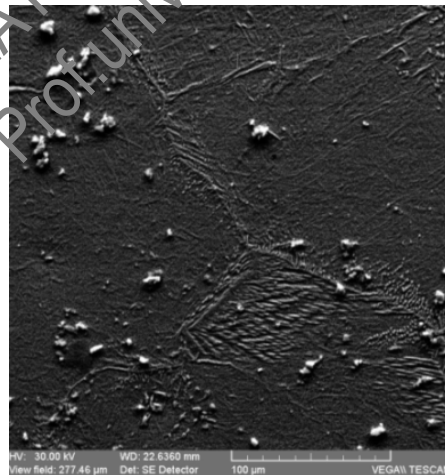


Fig. 5.29. Micrografie electronică a unui aliaj $\text{Cu}_{75.2}\text{Mn}_{11.8}\text{Al}_{13}$ pe o suprafață de $250 \times 250 \mu\text{m}$ obținută cu un detector de electroni secundar

Analiza aliajului cu memoria forme tip $\text{Cu}_{75.2}\text{Mn}_{11.8}\text{Al}_{13}$ cu ajutorul DMA-ului a avut ca rezultat diagrama din figura 6.36, parametrii de lucru fiind prezentați ulterior.

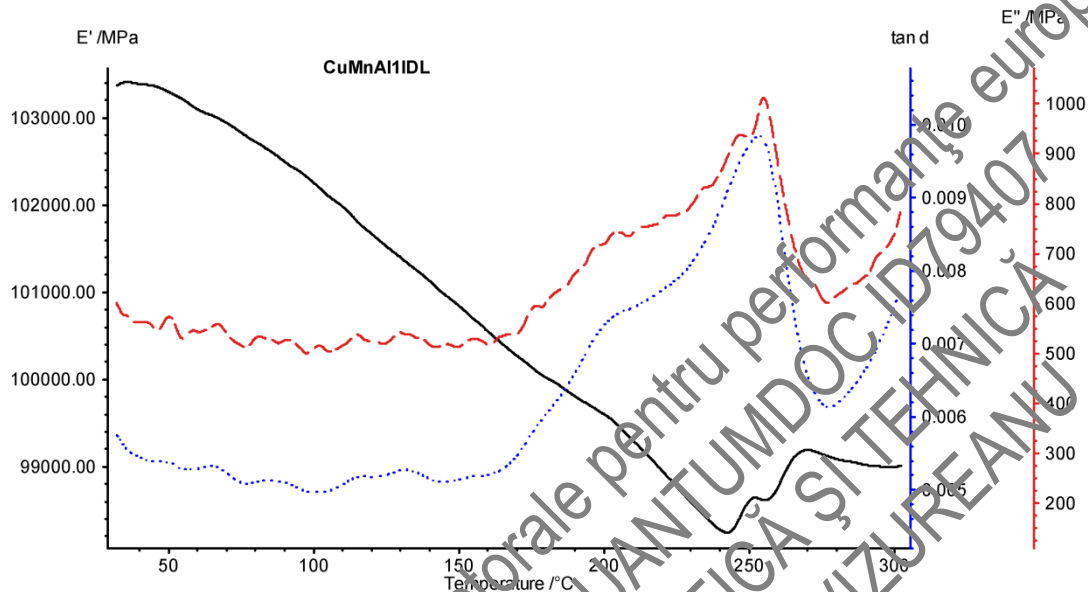


Figura 5.30. Diagrama obținută pe DMA pentru un aliaj cu memoria forme CuMnAl [Stanciu S., (2007)].

Dimensiunile probei testate au fost de $20 \times 6,2 \times 0,58 \text{ mm}$, s-a folosit un regim de încălzire din $0,5$ în $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, la o frecvență de 1 Hz și o temperatură de încălzire de $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Susținerea probei s-a realizat cu un suport în trei puncte, iar diagrama prezintă atât variația frecării interne cu temperatura cât și variația modulului de elasticitate E' .

Analizând variația frecării interne se observă că aceasta are valori foarte mici în intervalul de temperatură $30\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ cuprinse între $0,005$ și $0,007$, știindu-se din literatura de specialitate că un material metalic trebuie să aibă o valoare de $0,2$ a frecării interne pentru a putea fi folosit cu succes în aplicații practice ca disipator de energie, amortizor sau alte utilizări. Între 200 și $300 \text{ }^\circ\text{C}$ apare un vârf al frecării interne care se apropie de valoarea $0,01$ o valoare relativ mare față de alte materiale metalice cum ar fi oțelul, cuprul pur sau aluminiul [Cimpoșu N., (2008)].

Îmbunătățirea acestei valori a FI se poate realiza prin alierea cu metale nobile, introducerea de defecte macroscopice (porozitate ridicată) sau diferite impurități, compozite pot crește valoarea frecării interne conform studiilor de specialitate din literatura tehnică [Q.Z. Wang, 2006].

În figura 5.31 este prezentată partea de diagramă în care frecarea internă atinge valoarea maximă concomitent cu scăderea drastică a modulului dinamic de elasticitate.

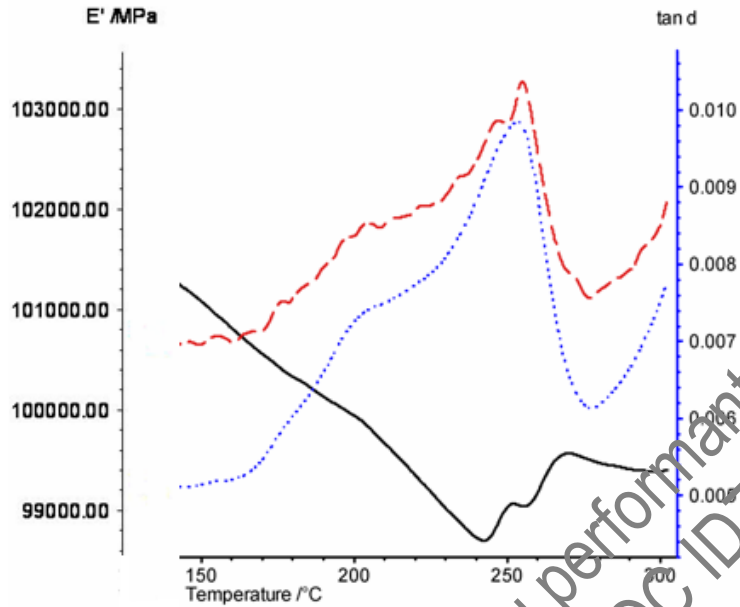


Figura 5.31. Vârful frecării interne pentru un aliaj cu memoria formei tip CuMnAl [Stanciu S., (2007)]

Modulul dinamic de elasticitate, E' prezintă o scădere până în preajma temperaturii de 250 °C care corespunde grafic cu vârful frecării interne, după care valoarea modului fluctuează în creștere. Fluctuațiile care apar, atât pentru graficul frecării interne cât și pentru cel al modului de elasticitate pot fi puse pe seama zgomotului aparatului sau cauze interne care nu sunt elucidate momentan [Cimpoescu N., (2008)].

E'' “loss modulus” reprezintă un termen de amortizare descriind capacitatea de disipare a energiei în căldură atunci când un material este deformat, el apare și sub denumirea de modul imaginat și este o parte din modulul de elasticitate complex, $E = E' + E''$. Atât modulul dinamic, partea reversibilă, cât și pierderea de modul, partea ireversibilă sunt prezentate în schema din figura 6.38.

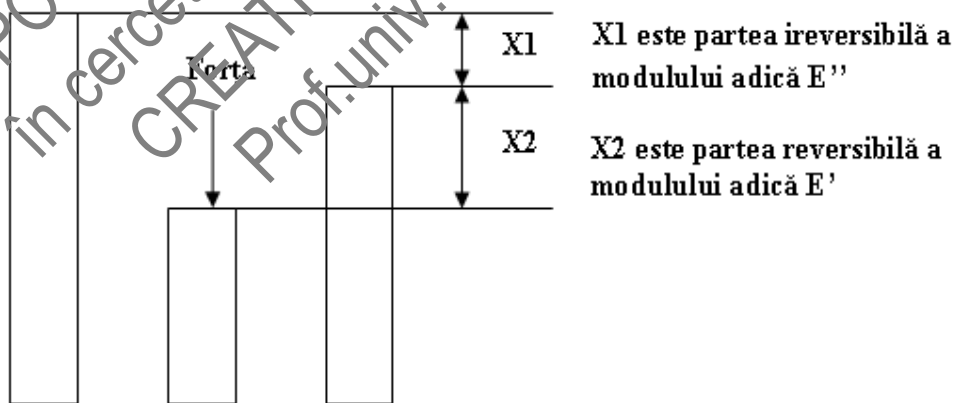


Figura 5.32. Modulul de elasticitate și părțile componente ale acestuia după acționarea cu o forță asupra materialului [Cimpoescu N., (2008)]

Al doilea aliaj investigat cu ajutorul echipamentului DMA pentru studiul frecării interne face parte din sistemul CuZnAl a cărui compoziție chimică a fost determinată cu un spectrometru cu scânteie și prezentată în figura 6.33.

	Cu	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni
1	68.6	12.7	2.54	1.77	0.410	0.160	4.31	1.20
2	68.4	13.3	1.94	1.34	0.493	0.130	3.73	0.915
3	67.5	13.8	2.61	1.59	0.368	0.146	4.11	1.23
Ave	68.1	13.2	2.36	1.57	0.424	0.145	4.05	1.12

	Si	Mg	Cr	Al	S	As	Br	Ag
1	1.14	0.129	0.698	4.25	> 0.150	0.205	0.0438	0.220
2	1.63	0.168	0.555	5.74	> 0.150	0.201	0.0332	0.166
3	1.30	0.134	0.689	4.55	> 0.150	0.195	0.0403	0.211
Ave	1.36	0.144	0.647	4.85	> 0.150	0.201	0.0391	0.199

	Co
1	1.41
2	0.993
3	1.27
Ave	1.22

Figura 5.33. Compoziția chimică a aliajului investigat determinată cu ajutorul unui spectrometru de raze X

Microstructura acestui aliaj obținută pe microscopul optic după pregătirea prealabilă a probei este prezentată în figura 6.34.

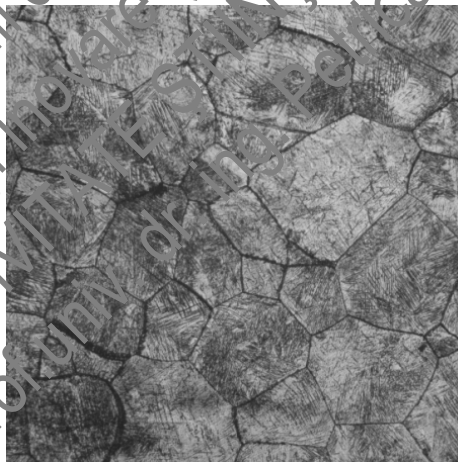


Figura 5.34. Micrografie optică a unui aliaj cu memoria formei tip Cu_{68,1}Zn_{13,2}Al_{4,85} atac cu soluție de acid azotic și putere de mărire x600

Proba a fost pregătită electromecanic pentru testare pe echipamentul DMA cu dimensiunile 20x7,95x0,55 mm, încercarea s-a realizat pe un susținător în trei puncte, datele au fost înregistrate din 0,5 în 0,5 °C de la 32,7 la 302 °C la o frecvență de 1 Hz. Rezultatul testului, variația frecării interne și a modulului dinamic de elasticitate cu temperatura este prezentat în diagrama din figura 6.41.

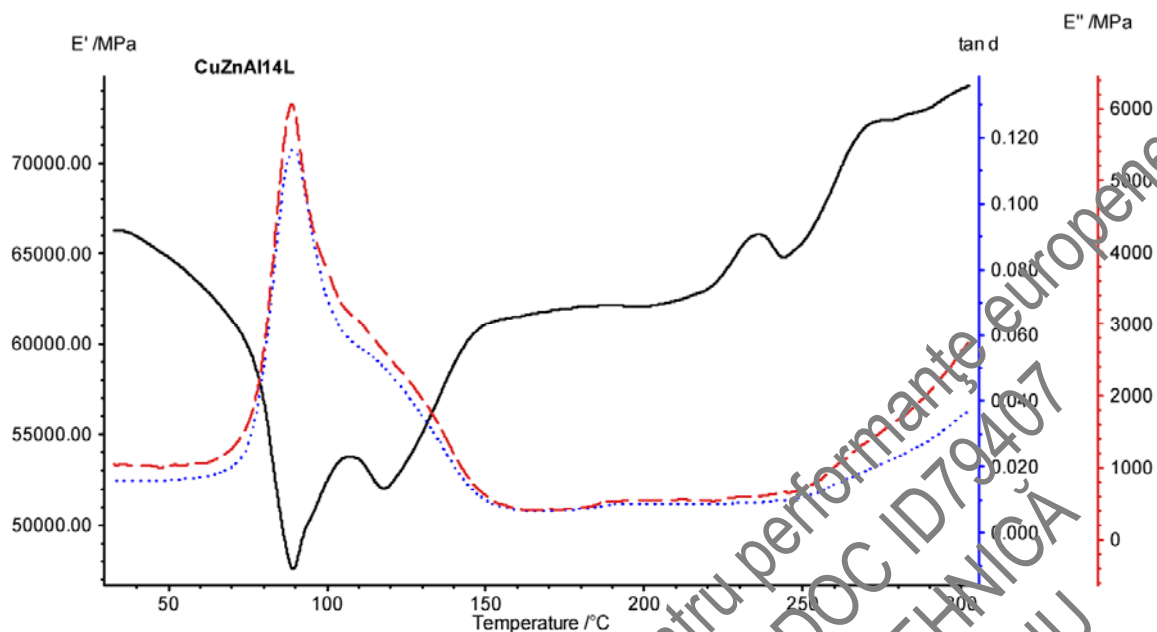


Figura 5.35. Diagrama variației modului de elasticitate și a frecării interne la un aliaj cu memoria formei tip $\text{Cu}_{68}\text{Zn}_{13.2}\text{Al}_{1.85}$ [Stanciu S., (2007)]

În tabelul 6.4 sunt prezentate valorile în jurul vârfului de frecare internă care atinge valoarea maximă de 0.11635, la o temperatură de 89.73028 °C moment în care modulul dinamic de elasticitate atinge o valoare aproape de minim de 47556.07277 MPa.

Modulul dinamic de elasticitate E' scade de la o valoare de 67000 MPa la temperatura camerei până la o valoare de 47554,41 MPa la 89 °C, valoare minimă corespunzătoare zonei vârfului maxim al frecării interne, după care crește până la o valoare de 78 000 MPa pe la 300 °C. Se observă, ca și la aliajul din sistemul CuMnAl, legătura dintre valoarea maximă a frecării interne și scăderea drastică a modului dinamic de elasticitate, fapt datorat cauzelor comune care stau la baza celor două fenomene [Cimpoesu M., (2008)].

Tab.5.4. Valori ale parametrilor de muncă și ale mărimilor măsurate în jurul vârfului de frecare internă:

Temp.[°C]	Timp [min]	tan d	E' [MPa]	E''[MPa]
87.23028	28.91510	0.11017	48838.60105	5713.74999
87.73028	29.07403	0.11261	48388.76090	5863.37282
88.23028	29.23071	0.11445	48000.12373	5974.84826
88.73028	29.38687	0.11569	47709.98628	6040.99556
89.23028	29.54412	0.11633	47554.41789	6054.97218
89.73028	29.70060	0.11635	47556.07277	6013.53069
90.23028	29.85826	0.11580	47709.41448	5920.10262
90.73028	30.01670	0.11470	47988.87444	5782.97279
91.23028	30.17397	0.11315	48345.05674	5617.80760

91.73028	30.33227	0.11119	48731.62035	5438.65857
92.23028	30.49096	0.10891	49102.14821	5259.35866

După atingerea acestui vârf, frecarea internă scade progresiv, un alt vârf ne mai apărând până la temperatura de 300 °C. Valoarea relativ ridicată a frecării interne face din acest aliaj o bună soluție pentru obținerea de elemente amortizoare sau disipatoare de energie. Singura condiție este ca materialul în momentul disipării energiei să se afle în jurul temperaturii de 90 °C.

Valoarea frecării interne la temperatura camerei este destul de scăzută pentru aplicații practice dar este mai mare decât la materialele metalice obișnuite.

În figura 5.36 este prezentat doar peak-ul de frecare internă pe care-l prezintă acest aliaj în jurul temperaturii de 90 °C unde este înregistrată și valoarea foarte scăzută a modulului dinamic de elasticitate.

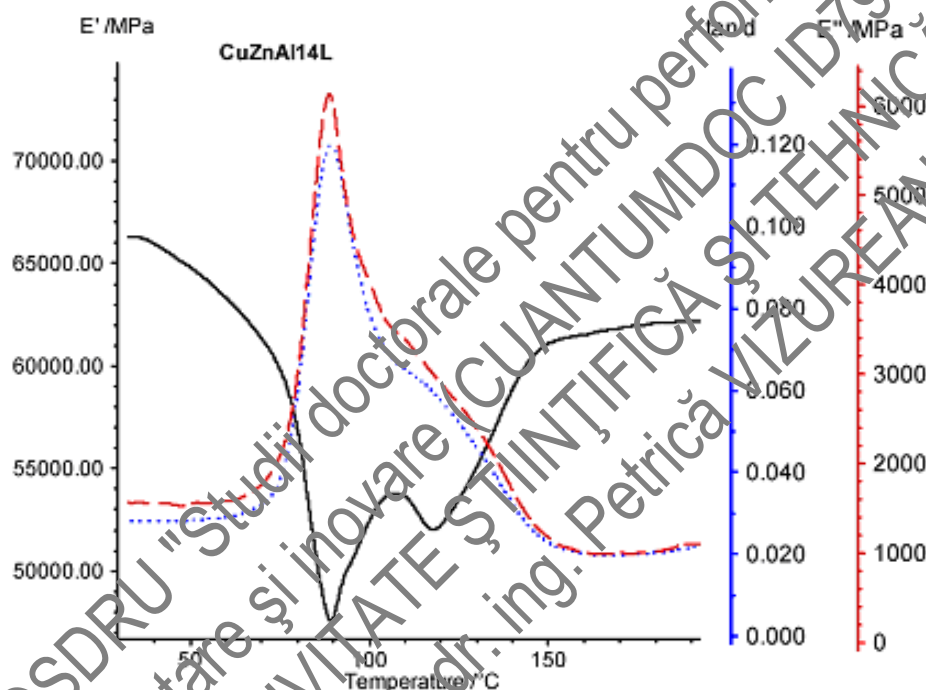


Figura 5.36. Diagramă cu valoarea maximă a frecării interne și valoarea minimă a modulului dinamic de elasticitate pentru un aliaj $\text{Cu}_{68,1} \text{Zn}_{13,2} \text{Al}_{4,85}$ [Stanciu S., (2007)]

Din diagramă se observă strânsa legătură între fluctuațiile frecării interne și cele ale modulului de elasticitate ceea ce arată ca ambele mărimi sunt influențate de aceeași factori, parametri de structură sau în principiu au aceleași cauze.

Din diagrama anterioară, care accentuează partea de vârf a frecării interne se observă că orice fluctuație a valorii frecării interne este însoțită de o modificare a modulului de elasticitate, cum ar fi și cea din jurul valorii de 110 – 120 °C. Fluctuațiile cu intensitate redusă pot fi puse și pe seama zgomotului aparatului de investigare sau pe existența unor fisuri în material și care să distorsioneze valorile reale ale mărimilor înregistrate.

Valoarea relativ scăzută a temperaturii, pentru temperaturi înalte, la care se găsește acest maxim de frecare internă în jur de 90 °C face posibilă aplicarea lui ca dissipator de energie, în cazul în care se găsește și o soluție de îmbunătățire a acestei valori [Cimpoeșu N., (2008)].

Cele două componente ale modulului de elasticitate sunt de asemenea în completare, având valori diametral opuse sau completându-se pentru a da valoarea totală a modulului. O valoare mare a modulului de pierdere corespunde unei valori mari a frecării interne, fenomen care prin amortizarea energiei imprimate duce la scăderea modulului dinamic, astfel putem afirma că mărimea frecării interne este direct proporțională cu mărimea modulului de pierdere și invers proporțională cu mărimea modulului dinamic în timpul solicitării.

Al treilea aliaj cu memoria formei tot cu baza de CuZnAl, analizat cu ajutorul DMA- ului 242, dar cu o compoziția chimică diferită de cea a aliajului investigat anterior. Compoziția chimică a acestuia este prezentată în figura 6.22 fiind cea care a influențat foarte mult atât structura materialului cât și frecarea internă a aliajului.

	Cu	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni
1	73.0	21.1	< 0.0050	0.0090	< 0.0030	0.0215	0.0194	< 0.0050
2	74.7	19.2	< 0.0050	0.0090	< 0.0030	0.0221	0.143	< 0.0050
3	73.7	20.1	< 0.0050	0.0087	< 0.0030	0.0224	0.166	< 0.0050
Ave	73.8	20.1	< 0.0050	0.0089	< 0.0030	0.0220	0.113	< 0.0050
	Si	Mg	Cr	Al	S	Zr	Be	Ag
1	0.0798	< 0.0005	< 0.0010	5.69	< 0.0020	0.0068	< 0.0050	0.0021
2	0.145	< 0.0005	< 0.0010	5.61	< 0.0020	0.0068	0.0050	0.0027
3	0.118	< 0.0005	0.0010	5.76	< 0.0020	0.0067	0.0050	< 0.0020
Ave	0.114	< 0.0005	< 0.0010	5.69	< 0.0020	0.0068	< 0.0050	0.0021
	Co							
1	< 0.0150							
2	< 0.0150							
3	< 0.0150							
Ave	< 0.0150							

Figura 5.37. Compoziția chimică a aliajului cu memoria formei

Microstructura aliajului realizată cu microscopul optic este prezentată în figura 5.38.



Figura 5.38 . Microstructura optică a unui aliaj $\text{Cu}_{73}\text{Zn}_{20,1}\text{Al}_{5,69}$ călit, atac soluție de acid azotic la puterea de mărire de x600

Dimensiunile probei testate pe DMA sunt $20 \times 5,43 \times 0,63$ mm, temperatura de încălzire a fost din $0,5$ în $0,5$ °C de la 32 la 302 °C, la o frecvență de 1 Hz, pe un suport în trei puncte.

Diagrama obținută prezintă frecarea internă, $\tan d$ și modulul dinamic de elasticitate, E în funcție de temperatură în figura 5.39.

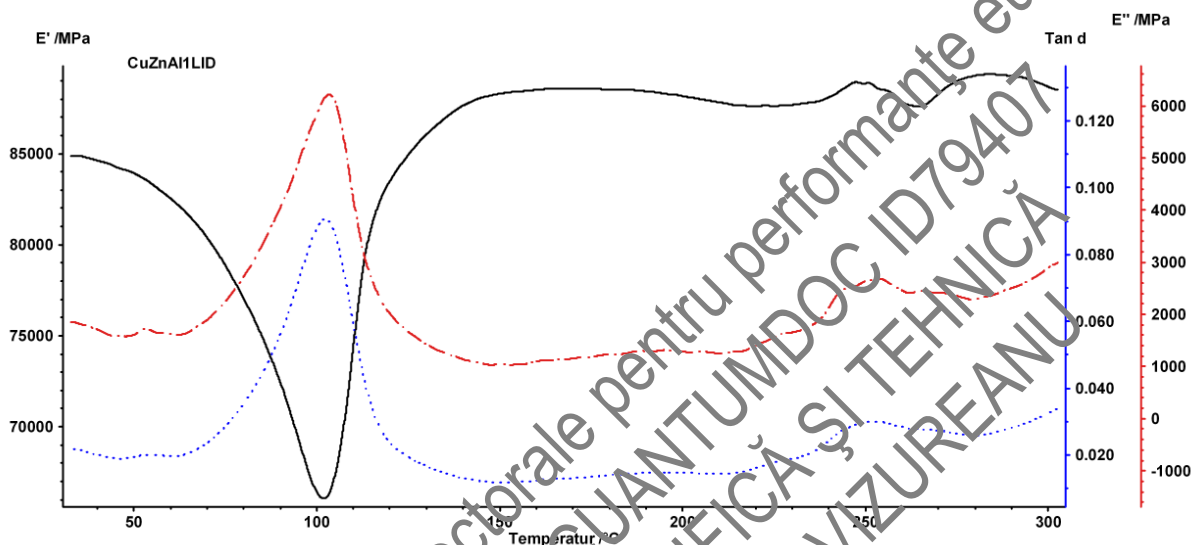


Figura 5.39. Diagrama dependentei frecării interne și a modulului dinamic de elasticitate de temperatură pentru un aliaj $\text{Cu}_{73}\text{Zn}_{20,1}\text{Al}_{5,69}$.

Din diagramă se observă același parcurs al valorilor frecării interne cu creșterea temperaturii, cu o valoare de $0,022$ la temperatura camerei, o scădere în jurul temperaturii de 50 °C urmată de o creștere finalizată cu vârful frecării interne de $0,09041$ la temperatura de 102 °C. După apariția primului peak de frecare internă urmează o scădere a frecării interne până la apariția celui de al doilea vârf de $0,036$ la temperatura de 300 °C. Sunt observate și alte vârfuri de frecare internă dar slabe ca intensitate, în jurul valorii de $0,026$ pe la 250 °C, și care nu pot fi luate în calcul pentru viitoare aplicații sau teste.

Modulul dinamic de elasticitate are o valoare ridicată la temperatura camerei de 84853 MPa după care o dată cu creșterea frecării interne acesta scade atingând o valoare minimă de 66039 MPa la 101 °C după care modulul de elasticitate are o creștere a valorii dar ceea ce interesează este faptul că modificările curbei apar în același timp cu modificările pe care le suferă frecarea internă doar că în sens opus.

Temperatura este un factor important care influențează în mod deosebit mărimea frecării interne cât și a modulului dinamic de elasticitate de aceea este important să știm cum să folosim acest lucru în avantajul nostru. Puține aliaje prezintă o frecare mare la temperatura ambiantă și din această cauză materialele trebuie susținute să ajungă în starea potrivită fiecărei aplicații [Cimpoeșu N., (2008)].

În următoarea diagramă din figura 6.46 este prezentată o comparație între cele două frecări interne pe care le au aliajele $\text{Cu}_{68,1}\text{Zn}_{13,2}\text{Al}_{4,85}$ și $\text{Cu}_{73}\text{Zn}_{20,1}\text{Al}_{5,69}$ ambele cu vârfuri în jurul valorii de $100\text{ }^\circ\text{C}$ și cu interes pentru materialele metalice disipatoare de energie.

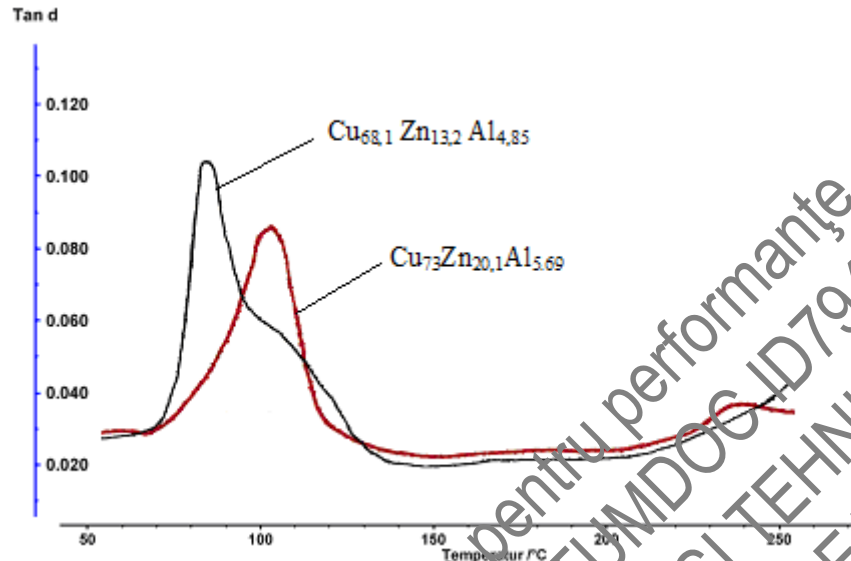


Figura 5.40. Frecarea internă în funcție de temperatura pentru două aliaje cu memoria formei din sistemul CuZnAl

Deși valorile frecării interne la aceste materiale metalice nu sunt nici măcar apropiate de cele ale adezivilor sau EPDM-urilor, prezentate anterior, proprietățile lor de materiale metalice le fac bune candidate în utilizarea acestora ca disipatori de energie sau materiale disipatoare din această cauză își merită îndreptată atenția asupra lor făcând atractive și aceste proprietăți nu doar efectul de memorie a formei pe care-l prezintă.

Ca scop pe viitor al lucrării este obținerea unor aliaje metalice cu bune caracteristici ale frecării interne în vederea exploatarea acestora și o posibilă dublă utilizare a proprietăților acestor aliaje în același timp, efect de memoria formei și caracteristici de disipare cât și stabilirea influențelor frecării interne asupra capacității de memorie a materialului respective [Cîmpoeșu N., (2008)].

6. METODE DE INVESTIGARE A SUPRAFETELOR MATERIALELOR

6.2 Principiul fizic

Microscopul de forță atomică este o invenție relativ recentă, care utilizează o probă mecanică pentru a genera imagini mărite ale suprafețelor. Poate fi utilizat atât în aer, cât și în mediul lichid sau în vid, pentru a obține detalii tridimensionale ale probei de analizat cu o rezoluție în domeniul angstromilor. Principiul fizic are la bază măsurarea forțelor (repulsive sau atractive) dintre atomii situați în vârful senzor al probei de investigare și atomii din suprafața de analizat.

Elemente constructive

Microscopul de forță atomică este alcătuit dintr-o probă senzor de investigare, materiale ceramice piezoelectrice, un circuit electronic de feedback și un computer care achiziționează și prezintă imaginile. O imagine generală a unui MFA este prezentată în fig.6.1



Fig. 6. Error! No text of specified style in document. Imagine generală a unui MFA

Vârful foarte ascuțit (cu o rază de câțiva nanometri) al probei de investigare este situat la capătul unei console-suport. Pe măsură ce vârful ascuțit urmărește formele din suprafața de analizat, consola se arcuiește. Un fascicul laser este proiectat pe acest suport mobil și se reflecta pe suprafața unui fotodetector cu patru secțiuni individuale. Un așa numit „senzor forță” măsoară diferențele în intensitatea luminoasă de pe jumătatea de jos și de sus a fotodetectorului (6.2)

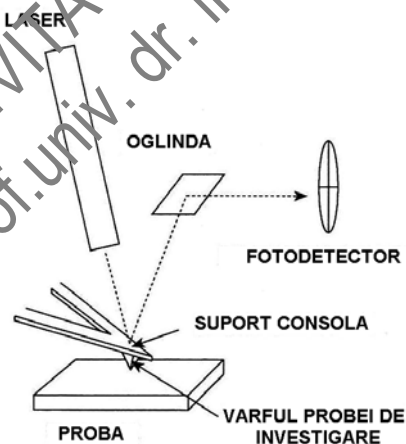


Fig. 6.2 Senzorul forță al MFA

Deviația parametrului senzor forță este proporțională cu forța exercitată de suprafața de analizat asupra varfului probei de investigare conform legii lui Hook: $F = -kx$. Un

circuit electronic de feedback este corelat cu parametrul senzor forță și cu materiale ceramice piezoelectrice (Z PIEZO) pentru a crea mecanismul de poziționare (6.4), care menține vârful probei la o distanță constantă de suprafața de analizat. Aceste materiale piezoelectrice sunt constuite astfel încât își modifică dimensiunile fizice în prezența unui câmp electric.

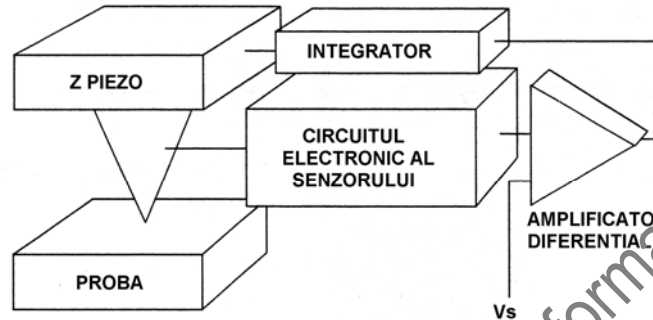


Fig. 6.3 Circuitul de feedback al senzorului forță

Microscopul este format prin adăugarea a două materiale ceramice piezoelectrice în direcțiile X și Y și un computer care captează eroarea de semnal dintre un integrator și mecanismul de poziționare.

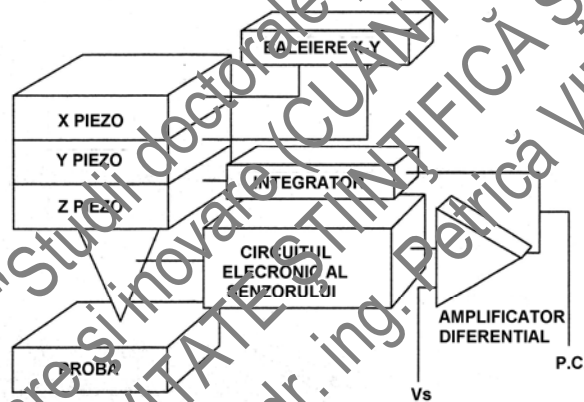


Fig. 6.4 Sistemul de scanare al microscopului de forță atomică

Modul de functionare

Atunci când vârful senzor se apropie de suprafața probei de analizat, semnalul de ieșire al circuitului de feedback crește. Amplificatorul diferențial compară aceasta valoare crescută a semnalului de ieșire cu o valoare de referință și emite un voltaj de corecție. Acest voltaj de corecție excită materialul ceramic piezoelectric astfel încât vârful probei de investigare se îndepărtează de suprafața de analizat. În acest mod vârful senzor al probei de investigare este menținut la o distanță constantă de suprafața de analizat.

Imaginea suprafeței este obținută prin baleierea vârfului senzor deasupra suprafeței de analizat și stocarea semnalului piezo pe cele trei direcții x, y și z în computer.

Careacteristici tehnice, variații, avantaje și dezavantaje

MFA are rezoluții diferite pe cele 3 direcții X, Y, Z. Rezoluția maximă în planul XY este determinată de geometria probei de investigare. La analiza suprafețelor foarte plate, rezoluția este determinată de diametrul clusterului de atomi aflați în vecinătatea vârfului probei. Rezoluția spațială maximă în planul XY este de ordinul angstromilor, în timp ce aria maximă ce poate fi analizată este de ordinul a zeci de micrometri. Pe direcția Z rezoluția maximă este de ordinul nanometrilor.

MFA pot prezenta mai multe variații. Una din cele mai importante este modul de achiziționare al imaginii. Acest mod poate fi selectat între contact sau non-contact. În modul contact – cel mai des utilizat – forța este de natură repulsivă și consola suport este dintr-un material maleabil. Acest mod poate fi utilizat pentru un spectru larg de aplicații, atât pentru analiza unor probe dure, cât și moi.

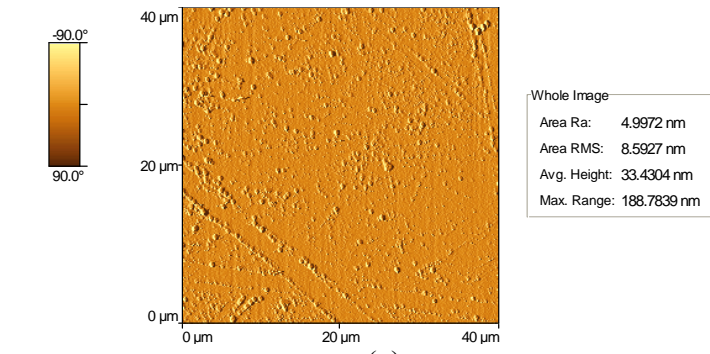
Modul non-contact utilizează forța atractivă și o consolă dintr-un material dur. Acest mod este folosit în general la analiza suprafețelor foarte moi sau a filmelor cu foarte slabă aderență la substrat. Alte variații ale sistemelor MFA sunt reprezentate de: contaminarea suprafeței de analizat, geometria vârfului probei de investigare, metodele de feedback ale circuitului electronic.

Printre avantajele acestei tehnici de analiză se pot enumera: rezoluția înaltă, posibilitatea de a face analize în diferite medii, posibilitatea de a analiza diferite tipuri de probe (inclusiv probe lichide).

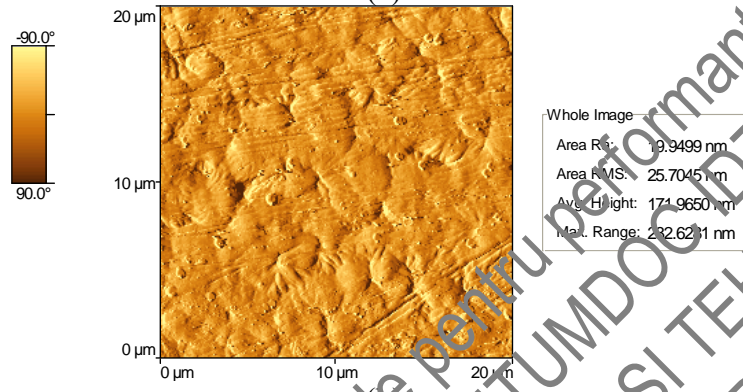
Printre dezavantaje se pot aminti: aria maximă de analiză relativ redusă (de ordinul 10-100 μm), imposibilitatea de a distinge natura chimică a particulelor din suprafața de analizat.

Aplicații

Câteva imagini reprezentative achiziționate cu MFA pentru materiale cu diferite rugozități sunt prezentate în imaginile de mai jos



(a)



(b)



(c)

Fig. 6.5 Imagini reprezentative achiziționate cu MFA (a) siliciu; (b) plastic PEEK; (c) structură amorfă de carbon pe o suprafață de siliciu (3D)

Utilizarea acestui echipament în studiul aliajelor cu memoria formei își are utilitatea în majoritatea cazurilor de acoperiri, depuneri de straturi. Din acest punct de vedere problema poate fi împărțită în două și anume se pot face acoperiri pe aliaje cu memoria formei stratul depus îmbunătățind caracteristicile mecanice și fizice ale aliajului sau ajutând proprietatea de biocompatibilitate în cazul în care este folosit în domeniul medical sau se pot depune straturi subțiri din aliaj cu memoria formei pe un suport care să nu aibă această proprietate; în orice situație se impune studierea stratului depus în vederea stabilirii caracteristicilor și proprietăților acestuia.

În continuare voi prezenta o utilizare a microscopului de forță atomică în studiul depunerii unui aliaj cu memoria formei tip Ni-Mn-Ga pe o tablă de Mo. Aliajul cu

memoria formei a fost depus în trei dimensiuni de 0,1, 0,4 și 1 μm pe un suport de Mo. [1.4]

În figura următoare este ilustrată o topografie tipică pentru o suprafață în 3D și imaginile corespondente pentru structurile peliculare micromagnetice a acelor filme depuse.

Toate cele trei filme arată o suprafață aproape plată brăzdată de unele șanțuri unidirecționale care au apărut datorită tratamentului mecanic aplicat pentru obținerea suportului de Mo. Valoarea efectivă pentru rugozitatea suprafețelor este de 15-20 nm iar cu efectele benzilor deformate de Mo ajunge la 35 nm [1.4].

Adâncimea benzii de deformare este în medie 50-100 nm iar în cazul filmelor compozite Ni-Mn-Ga/Al₂O₃ valoarea efectivă a rugozității este de 40 nm și respectiv adâncimea de 200nm.

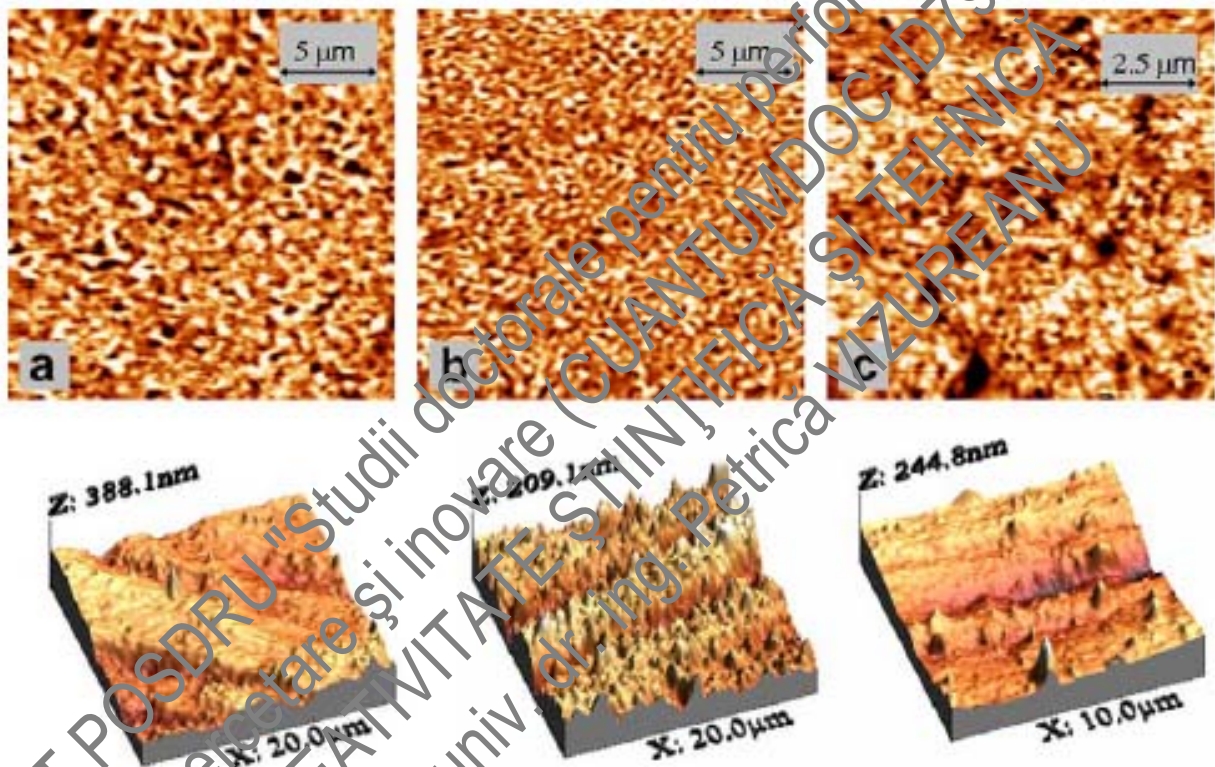


Fig. 6.6 Imagini topografice ale aliajului Ni_{51,4}Mn_{28,3}Ga_{20,2} în partea de jos și imaginile lor corespondente domeniilor magnetice pentru pentru grosimea stratului depus de a)1 μ b)0,4 μ m c)0,1 μ m nota:sunt utilizate scări diferite [1.4]

Toate caracteristicile stratului depus, inclusiv rugozitatea, influențează caracteristicile materialului obținut, de aceea este foarte important să le cunoaștem în amănunt, astfel s-au dezvoltat aparatele de analiză nanometrică printre care și microscopul de forță atomică.

6.3 Aparat de testare a proprietăților mecanice la nivel nanometric-nanoindenter (Nano test module):

Aparatul de testare a proprietăților la nivel nanometric este un centru de testare care analizează proprietățile nano-mecanice a materialelor sau a unor filme depuse. Sistemul deține trei module de analiză diferite: identifică amprenta, prin măsurarea unei zgârieturi și prin impact. Modulul de identificare a amprentei este utilizat pentru determinarea durtății și a modulului de reducere pentru filmele depuse, în timp ce modulul cu zgâriere este folosit pentru a determina adeziunea filmului la substrat.

Elemente constructive și funcționare:

La baza acestui aparat stă un pendul care se poate roti pe un pivot fără frecare (ca-n fig. 1.29). În vârful pendului este montat un inel împreună cu unul permanent. Inelul este atras spre un magnet permanent producând mișcarea diamantului spre și în suprafața probei. Dispunerea diamantului este măsurată prin intermediul unor plăci capacitoare paralele, una din ele fiind atașată pe suportul diamantului. Când diamantul se mișcă capacitatea se modifică și este înregistrată printr-o punte de capacități. Puntea de capacitate este așezată aproape de capacitorul de măsurare pentru a micșora efectul de dispersie capacitivă.

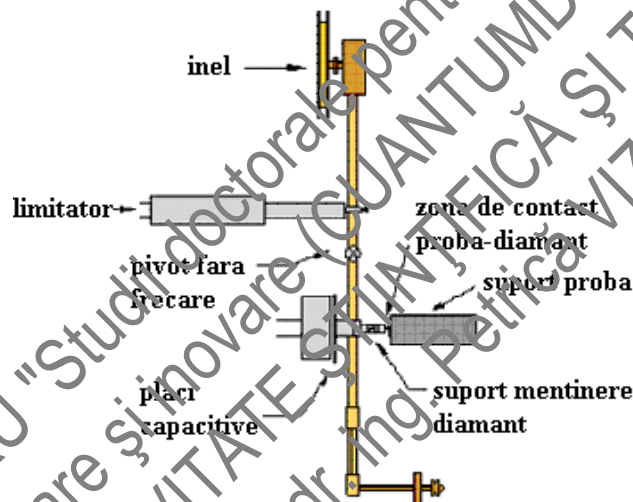


Figura 6.7 Schema de principiu a unui modul nano test

Deplasarea probei se face cu ajutorul a trei motoare de curent continuu care mișcă suportul probei pe direcțiile XYZ. Totul este controlat de o placă de bază care conține trei module de putere, o interfață de rețea și un dispozitiv de retragere sau mers în gol a suportului probei, placa de bază are legătură directă cu calculatorul care este dotat cu un soft adecvat controlului acestui aparat.

Limita stop reprezintă maximum vizibil de înaintare a diamantului cât și orientarea de operare a pendulului atunci când o încărcare este aplicată. După limita stop și după ce se fixează încărcarea calculatorul prin soft-ul pe care-l deține continuă apropierea și realizează testul propus.

Identificarea amprentei (nanoindentation):

Prin această tehnică aparatul de testare măsoară mișcarea diamantului în contact cu o suprafață prin mărirea încărcării aplicate când diamantul străpunge suprafața, după cum este arătat și în figura:

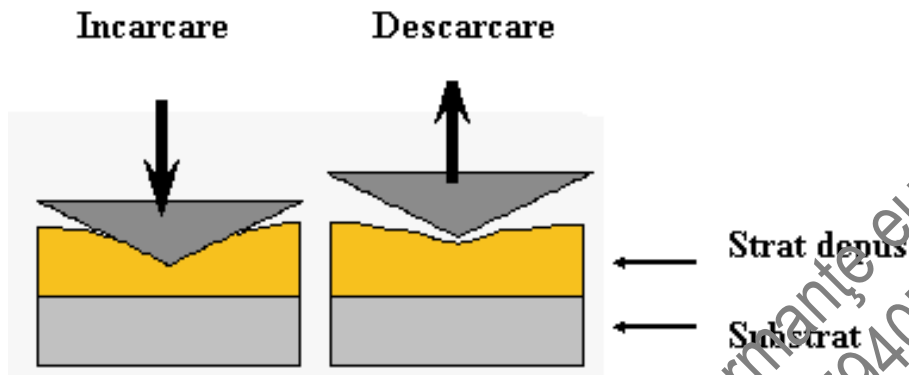


Fig.6.7 Reprezentarea schematică a procesului de încărcare -descărcare în timpul modulului de identificare a amprentei

Prin această încercare se măsoară adâncimea penetrației unui diamant calibrat Berkovich pe post de identificator ca fiind în funcție de încărcarea aplicată și timpul ciclului de încărcare-descărcare. La descărcare componenta elastică de deplasare își începe revenirea producând o curbă înclinată în loc de una orizontală ceea ce arată că proprietățile elastice și cele plastice pot deriva.

Pentru scopuri statistice este bine să se realizeze pentru determinarea durtății și a modulului de reducere a 5-10 teste pentru aceeași parametri de testare.

În urma testului soft echipamentului va expune pe lângă rezultatul durtății și al modulului de reducere și următoarele valori: h_{total} (h_{maxim}) și $h_{plastic}$ (h_c adâncimea de contact).

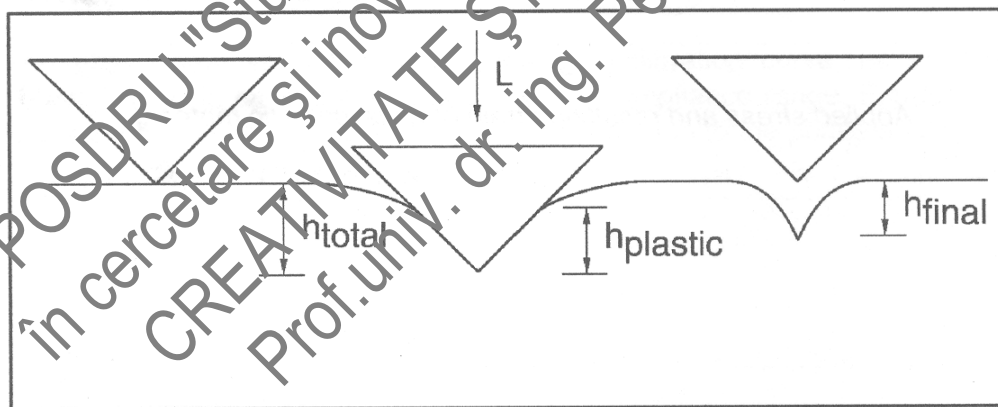


Fig. 6.8 Adâncimea plastică în timpul experimentului

În analiza cu forma diamantului de piramidă, adâncimea funcție de încărcare-descărcare poate fi: a) fie o variație liniară – o tangentă la curba de descărcare la încărcare maximă sau b) o lege a puterii (Oliver și Pharr).

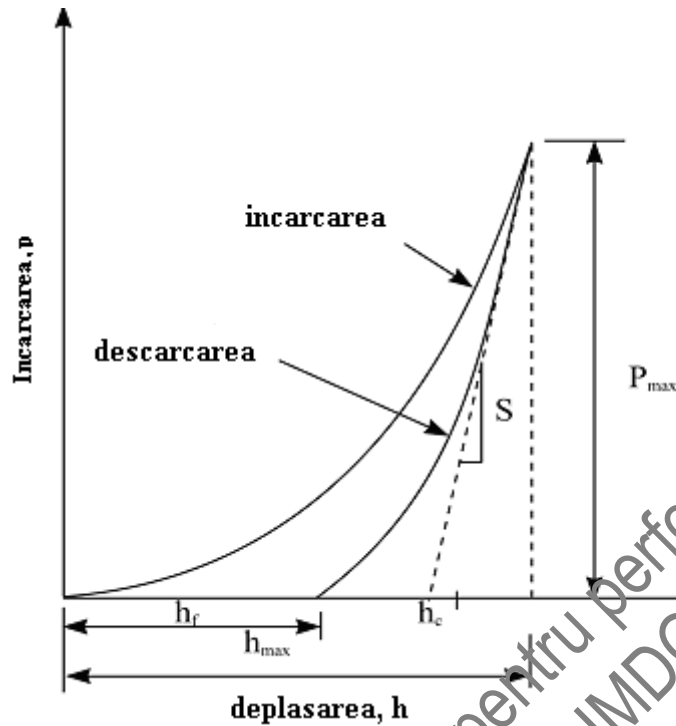


Fig. 6.9 Determinarea adâncimii plastice din curba de încărcare-descărcare

Ambele metode sunt descrise în continuare.

Determinarea durității și a modului de reducere conform legii liniare:

Duritatea după Meyer este definită ca fiind $H = \frac{P_{max}}{A_{max}}$ unde P_{max} este încărcarea maximă

și A_{max} este aria de contact proiectată pentru încărcarea maximă calculată din adâncimea de contact h_c . Pentru un material cu o revenire elastică se presupune că aria de contact între diamant și material rămâne constantă și se modifică elastic în timpul descărcării. O altă presupunere este aceea că aria plastică este întotdeauna egală cu aria de contact, deși în practică aria plastică poate fi mai largă sau mai îngustă. Pentru o suprafață de contact cilindrică constantă revenirea elastică este descrisă de relația:

$$P = 2E_r a d_e$$

unde P =încărcarea maximă, E_r =modulul de reducere, a =raza ariei de contact, d_e =deformația elastică

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-n^2}{E} + \frac{1-n_0^2}{E_0}$$
 unde n =coeficientul lui Poisson pentru probă, n_0 =coeficientul

lui Poisson pentru diamant(0.07), E =modulul lui Young pentru probă, E_0 =modulul lui Young pentru diamant(1141GPa).

Pentru un material omogen și pentru un vârf perfect geometric se poate defini un parametru de revenire elastic R , care este reprezentativ pentru înclinația curbei de descărcare și care este proporțional cu raportul H/E astfel:

$$R = \frac{h_{\max} - h_c}{h_c} = \frac{H(1 - n^2)(kp)^{0.5}}{2E} \text{ unde } k \text{ este un factor care ține de geometria}$$

vârfului de diamant. Curba de descărcare este dată de următoarea formulă:

$$C = \frac{\pi^{0.5}}{2E_r A^{0.5}} \text{ unde } C \text{ este capacitatea de arcuire a corpului. După corecțiile aduse}$$

lui C se poate calcula modulul de reducere al materialului.

Duritatea și modulul de reducere : calculate cu o lege a puterii

După corecțiile aplicate capacității de arcuire a corpului funcția adâncime-încărcare se încadrează într-o lege a puterii care are expresia:

$$P = a(h - h_f)^m$$

unde a, h_f și m sunt constante, acestea se justifică în baza teoriei elasticității. Adevărata adâncime de contact este determinată de formula

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon(C \cdot P_{\max})$$

unde C este capacitatea de arcuire a zonei de contact și este egală cu tangenta la încărcarea maximă. Valoarea lui ε depinde de geometria vârfului de diamant, de exemplu pentru un paraboloid de rotație este 0.75, iar experimental s-a stabilit că vârful de diamant Berkovich produce o revenire elastică tipică unui paraboloid de rotație.

Nici un diamant nu este perfect ascuțit, din această cauză este necesar să determinăm adevărata arie de contact ca o funcție de adâncimea de contact. Cu ajutorul unor teste deja realizate pentru diferite încărcări se poate calcula pe baza relațiilor teoretice numeroase suprafețe de contact.

Un vârf din diamant ideal are aria dată de relația $A = 24.5 \cdot h_c^2$. Pentru determinarea proprietăților elastice ale materialului este necesar să se elimine chiar și cele mai mici deformații elastice ale instrumentului.

7. PLANIFICAREA CERCETĂRII

7.1 Conținutul și aria cercetării tehnice

Una dintre cele mai importante caracteristici ale oricărei organizații se referă la numărul enorm al deciziilor cu care se confruntă zilnic. Prin natură, amploare, dificultate și impact, ele pot fi extrem de variate pentru organizație. Se iau astfel decizii ce țin de activitatea departamentului de cercetare-dezvoltare, a celui de marketing, producție, financiar, resurse umane etc.

Se iau decizii strategice – de amploare și impact pe termen lung –, sau decizii tactice – mai restrânse ca orizont de timp și complexitate. În acest complex angrenaj al deciziilor, cele care privesc marketingul atrag în mod particular atenția; prin filosofia ce-i este proprie, tehnica vizând nu doar simpla rezolvare a problemelor ci – și abia aici începe dificultatea conceperii și practicării lui –, asigurarea unei rezolvări satisfăcătoare a acestora în urma consumului.

Soluționarea de o manieră științifică, modernă, a problemelor dificile cu care tehnica se confruntă în implementarea spiritului tehnic se realizează în baza unui set complex de informații, care permit firmei să se orienteze corect pe piață și să ia deciziile ce-i sunt optime.

Cercetarea tehnică oferă deci tocmai acele informații necesare organizației pentru a practica în afacerile sale conceptul modern de cercetare. De la simpla discuție întâmplătoare cu un tehnician și până la interpretarea datelor obținute prin cercetări sofisticate, practicate la nivelul unui eșantion reprezentativ, totul înseamnă cercetare tehnică.

7.1.1 Conceptul de cercetare tehnică

În cea mai sintetică definiție, prin **cercetare tehnică** înțelegem procesul sistematic de culegere, procesare, analiză și interpretare a datelor care să sprijine cercetătorii în fundamentarea deciziilor. Trei aspecte atrag atenția în această definiție:

- procesul cercetării se constituie într-un demers sistematic, în sensul că el trebuie să dispună de o coerență internă, să fie executat cu metodă, organizat, și de o manieră continuă;
- procesul cercetării tehnice implică activități complexe de culegere, sortare, stocare, analiză, interpretare și distribuire a datelor;
- ca scop final, informațiile obținute prin cercetările tehnice sprijină analistul în fundamentarea deciziilor de natură operațională.

Făcând o sinteză a diferitelor puncte de vedere pe care specialiștii le-au enunțat în timp, **Iacob Cătoiu** ajunge la concluzia că cercetarea poate fi definită drept „activitatea formală prin intermediul căreia, cu ajutorul unor concepte, metode și tehnici științifice de investigare, se realizează în mod sistematic specificarea, măsurarea, culegerea, analiza și interpretarea obiectivă a datelor destinate realizării unor concluzii științifice pentru cunoașterea mediului în care funcționează, identificarea oportunităților, evaluarea alternativelor acțiunilor și a efectelor acestora.”

7.1.2 Domenii ale cercetării tehnice

Prezentate într-o manieră extrem de succintă, principalele domenii ale cercetării sunt următoarele:

- **problema încași:** adică evaluarea corectă a problemei, capacitatea de mobilizare și de adaptare a acestora la obiectivele urmărite, calitatea activității de conducere;
- **studiul problemei:** cel mai important domeniu, urmărindu-se:
 - o aspecte generale ale problemei: capacitatea, structura, capacitatea și conjunctura problemei, dimensiunile spațiale, dinamica fenomenelor. etc.;
 - o diferite fenomene și categorii ale problemei;
- **studierea incidentelor celorlalte componente ale mediului asupra activității problemei** cum sunt: evoluția generală a economiei și ramurii respective, evoluția concurenței și a politicii de marketing a acesteia, evoluția mediului tehnologic, ecologic, social-politic, demografic, cultural etc.

- **investigarea nevoilor de consum:** urmărește modul în care se formează nevoile de consum, dimensionarea și ierarhizarea lor, raporturile dintre ele, și mai ales modalitățile de materializare a lor în consum prin intermediul cererii pe piață;
- **analize și previziuni pe termen scurt, mediu sau lung** pentru fundamentarea programelor și tuturor activităților de marketing, pentru evaluarea performanțelor în acest domeniu. În fapt, orice aspect specific marketingului face și obiectul cercetării de marketing.

Informațiile și planificarea de marketing În organizația modernă, confruntată cu un context concurențial deosebit de complex ca stare, dinamic și sofisticat ca acțiune, conducerea activității de marketing exclusiv pe bază de experiență sau intuiție nu mai poate cunoaște succes decât prin excepție. Tehnica modernă înseamnă înainte de toate planificare strategică, pentru care informațiile provenind din cercetări constituie ingredientul esențial. Astfel, conceperea strategiilor – segmentare, țintă și poziționare –, dezvoltarea programelor – decizii privind produsele noi, distribuția și prețurile practicate, comunicările cu mediul de afaceri –, toate solicită informații care să permită rezolvarea problemei.

7.2 Tipologia cercetărilor tehnice

Identificarea nevoilor de informații și stabilirea obiectivelor cercetării vor depinde, cel puțin în parte, de caracteristicile tipului de cercetare asupra căruia se optează. Decizia asupra tipului de cercetare are în vedere obiectivele cercetării, datele și bugetul disponibile pentru cercetare, presiunea timpului și experiența de care dispune viitorul utilizator al informațiilor rezultate. Maniera în care problema de cercetare a fost formulată, obiectivele cercetării și lista necesarului de informații impun proiectului de cercetare, în ultimă instanță, anumite coordonate specifice. În consecință, metodele de cercetare se vor diferenția între ele prin scopul studiului, natura întrebărilor specifice, precizia în formularea ipotezelor și metoda de culegere a datelor. În clasificarea diferitelor tipuri ale cercetărilor de marketing, trei criterii se remarcă prin importanță:

- scopul funcțional în care este executată cercetarea;
- tipul informației generate prin cercetare; și
- modul de desfășurare a cercetării în timp.

7.2.1 Cercetări exploratorii, descriptive și cauzale

Cercetări exploratorii. Pentru situațiile în care cunoașterea asupra problemei investigate este relativ restrânsă, când ipotezele – dacă există –, sunt într-un număr foarte restrâns, iar ceea ce se dorește sunt deschideri asupra naturii generale a problematicii, a posibilelor alternative decizionale, identificarea variabilelor esențiale, în baza cărora ipotezele

cercetării să poată fi apoi conturate precis, o **cercetare exploratorie** este cea mai oportună. Ea

oferă idei și deschideri de start asupra unor probleme de cercetare largi și/sau vagi, imprimând astfel direcție proiectului pentru eventuale investigații suplimentare.

Caracteristica esențială a cercetărilor exploratorii o reprezintă cantitatea restrânsă de

cunoștințe pe care se bazează construcția, lipsa de structurare internă și, de aici, cel mai înalt

grad de flexibilitate. Deși poate fi utilizată o listă de verificare (ghid), cercetarea exploratorie

se execută de regulă fără un plan fix. Practic, orice sugestie, orice idee ce pare a fi utilizabilă

este urmărită.

Metodele de investigare cele mai utilizate în acest gen de cercetare sunt cele de tip

calitativ ("soft") ca: interviuri cu persoane dispunând de experiență în materie, interviuri de

tip focus group; scanarea și analiza datelor secundare; studii de caz etc. În aceste circumstanțe, proiectarea cercetării trebuie să permită cercetătorului dezvoltarea de judecăți asupra posibilelor arii de abordat și tactici de investigare. O asemenea concepție de cercetare permite:

- formularea mai precisă a problemei de cercetare;
- stabilirea priorităților cercetării;
- identificarea ipotezelor cercetării;
- pregătirea unor investigații ulterioare, de tip descriptiv și/sau cauzal, care să amplifice utilitatea informației cerute;
- identificarea unor probleme ce stau în fața executării ulterioare a cercetării.

În pofida utilității lor, cercetările exploratorii pure, ca scop în sine, sunt extrem de rar

întâlnite în practică. Tendința firească este aproape întotdeauna aceea de a se ajunge la explicațiile de natură cauzală implicate.

Cercetări descriptive. Acoperind o arie largă a cercetărilor de marketing, **cercetarea descriptivă** focalizează asupra descrierii cât mai corecte a variabilelor implicate în problema de studiu. Ea oferă posibilitatea adâncirii cercetării în situațiile în care se dispune deja de unele cunoștințe asupra problemei studiate, iar ceea ce se dorește este o detaliere a informațiilor deținute asupra mediului de marketing. Realizând cel mai adesea legătura între cercetările de tip explorativ și cele de tip cauzal, studiul descriptiv este recomandat în situațiile pentru care problema de cercetare este mai precis conturată, fapt ce permite cercetătorului și managerului să-i sesizeze factorii implicați.

În cazul cercetărilor de tip descriptiv, deși există formulate ipoteze, ele sunt cel mai

adesea în faza de schiță, de tatonare. Cât privește relațiile dintre variabile, acestea încă nu abordează cauzele generatoare, dar sunt utile sub aspectul predicției pe care o permit.

Conceperea cercetării trebuie în acest caz astfel realizată încât să permită cercetătorului investigarea unor aspecte specifice ale produsului, prețului, distribuției sau promovării, asupra relațiilor între factorii presupuși a contribui la dezvoltarea problemei în cauză etc. Ca regulă generală, cercetările descriptive implică cel mai adesea tentative de a determina:

- frecvența cu care se manifestă un anumit proces sau fenomen;
- gradul în care sunt corelate între ele două sau mai multe variabile.

Cercetări cauzale. Fiind tipul cel mai pretențios de investigații, o **cercetare cauzală**

oferă posibilitatea stabilirii cu precizie a relației existente între factorii ce contribuie la apariția și dezvoltarea problemei cercetate. Ea este utilizată atunci când problema de cercetare este absolut clar definită, iar întrebările și ipotezele în cercetare sunt precis formulate, astfel încât ceea ce rămâne este doar ca ele să fie testate.

Prin cercetări de tip cauzal se abordează trei probleme principale:

- confirmarea sau infirmarea ipotezei propuse asupra relației dintre variabilele implicate;
- estimarea parametrilor relației dintre variabile;
- estimarea intensității relațiilor dintre variabile.

7.2.2 Cercetări calitative și cantitative

Cuantificarea datelor cercetării și analiza cantitativă a acestora constituie criteriul prin care operăm o diferențiere importantă a tipurilor de investigații în marketing – distincția între cercetări calitative și cercetări cantitative. Astfel, derulăm o **cercetare calitativă** atunci când

datele obținute prin cercetare *nu* fac obiectul unei cuantificări sau analize cantitative. Când, dimpotrivă, datele obținute în cercetare sunt cuantificate și analizate cantitativ, avem de-a face cu o **cercetare cantitativă**. O tendință evidentă, ce se cere menționată în acest context, având în vedere accentuarea fără precedent a manifestării ei în viitorii ani, o reprezintă aceea de *integrare a cercetărilor calitative cu cele cantitative*. Pe anumite intervale, unul și același tip de cercetare poate fi aplicat pe aceeași problemă. Spre exemplu, comportamentul consumatorului față de un produs sau serviciu poate fi investigat de o manieră calitativă, prin interviuri individuale sau de grup, în final obținându-se o sumă importantă de date asupra motivațiilor de cumpărare și consum, atitudinilor față de produse substituibile și mărci concurente, percepția asupra programelor de promovare derulate etc. Pe scurt, cercetarea calitativă permite înțelegerea *inițială* a fenomenului de marketing, în cadrul unei cercetări exploratorii.

Abordarea cantitativă, pe de altă parte, permite introspecții mai fine, în detaliile fenomenului, specifice unor cercetări descriptive sau cauzale. Astfel, comportamentul consumatorului poate fi disecat pentru a sesiza corelațiile între vârsta și genul acestuia, pe de

o parte, și motivația de cumpărare și utilizare, pe de altă parte. La fel, în conceperea și dezvoltarea produselor noi, tradițional, cercetările erau de natură calitativă în primele faze ale

procesului, pentru a se deplasa către cele cantitative spre finalul său.

Din ce în ce mai mult, cercetările de tip cantitativ își fac loc acum încă din primele faze ale procesului. Din punctul de vedere al pregătirii specifice de care cercetătorul trebuie să dispună, cercetările calitative solicită experiență în psihologie, sociologie, comportamentul consumatorului, marketing și cercetări, în timp ce o cercetare cantitativă cere experiență în statistică, modele decizionale, sisteme de sprijinire a deciziei, marketing și cercetări de marketing.

7.2.3 Alegerea tipului de cercetare

Referindu-ne la scopul funcțional al cercetării, uneori cercetătorului nu-i este chiar simplu să facă distincția necesară între cercetările de tip exploratoriu și cele

concluzive (finale), granița între acestea nefiind chiar atât de clară. Unii autori afirmă chiar tranșant că distincția între proiectele de tip exploratoriu și cele de tip concluziv e cumva arbitrară. Câteva aspecte explică această situație. În primul rând, trebuie arătat faptul că, în practica cercetărilor de marketing, complexitatea proiectelor face ca, cel mai adesea, fiecare dintre cele trei demersuri descrise să joace un rol distinct, dar complementar unul față de celălalt, aspect numit metaforic “**pâlnie de selecție**”.

Demersul este secvențial, în sensul că primul pas al investigațiilor începe cu o cercetare de tip exploratoriu, pentru a genera o listă a cauzelor *posibile* ale problemei. Apoi, este executată o combinație de cercetări descriptive și cauzale, în scopul selectării și examinării cauzelor *probabile*. În al doilea rând, un obiectiv foarte clar definit al cercetării nu înseamnă că, în continuare, cercetările concluzive sunt neapărat cea mai bună opțiune de urmat.

Utilitatea unui studiu final, descriptiv și/sau cauzal, se dovedește doar în măsura în care el va conduce efectiv la informații valoroase pentru decident. În caz contrar, când valoarea informației potențial obținute este sub semnul întrebării, proiectul poate fi regândit și, eventual, re-proiectat de o manieră mai adecvată. În sfârșit, cele două tipuri ale cercetării diferă prin gradul de formalizare și flexibilitate. În timp ce studiile exploratorii sunt inevitabil mai puțin formale și cunosc o destul de mare flexibilitate, studiile concluzive sunt mai formale și mai puțin flexibile în abordare.

7.3 Procesul cercetării tehnice

Dacă problema managementului este de a identifica deciziile optime pentru firmă, sarcina cercetării devine, în consecință, furnizarea de informații în baza cărora managerii să-și fundamenteze aceste decizii. Spre exemplu, scăderea vânzărilor unei firme constituie în sine o problemă, dar cauzele care au generat-o pot fi extrem de diverse:

o incompatibilitate între produs și nevoile, dorințele și preferințele specifice segmentului-țintă de clienți, o strategie de preț inadecvată, un tip de distribuție neconvenabil cumpărătorilor;

o percepție necorespunzătoare a clienților potențiali asupra ofertei etc. Conceperea oricărui program de redresare trebuie să pornească de la cunoașterea perfectă a cauzelor ce au determinat acest declin. La fel, reducerea cotei de piață a unei firme, petrecută în condițiile menținerii sau chiar creșterii volumului de vânzări, poate avea importante implicații strategice și, de aceea, managementul trebuie să cunoască explicațiile unui asemenea situații nefavorabile.

Procesul cercetării de marketing implică deci:

- identificarea oportunităților și amenințărilor cu care se confruntă problema;
- translarea acestor aspecte într-o problemă de cercetare, precis identificată și formulată ca atare;
- colectarea, procesarea, analiza și raportarea informațiilor solicitate prin problema de cercetare formulată.

7.4 Etapele procesului cercetării tehnice

Așa după cum s-a precizat anterior, procesul cercetărilor de marketing, include o serie de etape, după cum urmează:

- Identificarea problemei decizionale
- Definirea scopului, obiectivelor și ipotezelor cercetării
- Estimarea valorii informațiilor obținute prin cercetare
- Alegerea surselor de date
- Selectarea modalității de culegere și sistematizare a datelor
- Culegerea și procesarea datelor
- Analiza și interpretarea informațiilor
- Elaborarea raportului de cercetare

7.4.1 Identificarea problemei decizionale

Definirea problemei decizionale, ca primă etapă a procesului cercetării de marketing, este de o importanță majoră, aceasta stând la baza unei corecte definiți a scopului și obiectivelor cercetării, reprezentând implicit un factor determinant al succesului întregului demers ce urmează a fi realizat.

O definire corectă a problemei decizionale, presupune o strânsă colaborare între executantul și beneficiarul cercetării, în multe situații simpla colaborare dintre aceștia nefiind suficientă. Identificarea problemei reale cu care se confruntă întreprinderea, constituie un demers ce se bazează pe informație. Absența informației necesare, impune realizarea unor cercetări exploratorii, care să permită identificarea și mai bună înțelegere a coordonatelor problemei decizionale cu care se confruntă întreprinderea.

Lipsa informațiilor suficiente, superficialitatea manifestată de către decidenți față de această etapă a cercetării, lipsa experienței cercetătorului, dorința de a depăși într-un timp cât mai scurt această primă etapă, sunt factori care pot genera definirea greșită a problemei decizionale. În cele mai multe situații definirea problemei decizionale se bazează exclusiv pe o evaluare a simptomelor înregistrate; în absența unor informații suplimentare, existând riscul ca problema astfel definită, să nu coincidă cu problema reală.

De exemplu, interpretarea greșită / necunoașterea nevoilor consumatorilor și fundamentarea deciziilor pe baze exclusiv subiective a determinat apariția a ceea ce, în literatura de specialitate, a fost denumit "miopie de marketing". Scăderea vânzărilor sau alte simptome apărute la nivelul pieței, sunt puse uneori exclusiv pe seama unor performanțe tehnice insuficiente. În realitate, simptomele apărute la nivelul pieței pot reprezenta efecte ale altor probleme legate de oricare dintre componentele ce alcătuiesc mixul de marketing, sau de schimbări la nivelul mediului extern al întreprinderii.

7.4.2. Definirea scopului, obiectivelor și ipotezelor cercetării

Scopul cercetării, definit în funcție de problema decizională identificată, reflectă într-o formă sintetică, informațiile care trebuie culese pentru selectarea alternativei optime de acțiune. De exemplu, o întreprindere care se confruntă cu scăderea vânzărilor, ar putea organiza o cercetare având ca scop – determinarea imaginii produselor proprii la nivelul pieței țintă. Lansarea unui campanii promoționale, ar putea fi precedată de o cercetare a cărui scop l-ar putea constitui – determinarea profilului consumatorilor ce

alcătuiesc segmentul de piață țintă pentru respectiva întreprindere. *Elaborarea obiectivelor* este etapa în care, cercetătorul, pornind de la scopul definit, va identifica concret informațiile ce vor fi culese, respectiv acele informații care să poată permite fundamentarea pe baze științifice a deciziei; evitând însă dispersarea eforturilor în vederea culegerii unei cantități cât mai mari de informații, ce nu au relevanță pentru scopul cercetării.

Încercarea de a culege cât mai multe informații, și implicit formularea unui număr mare de obiective, poate avea efecte negative atât în ceea ce privește măsura în care cercetătorul va acorda atenția cuvenită fiecărui obiectiv, cât și gradul în care purtătorii informației vor fi dispuși să ofere informații reale și complete. Astfel că, un volum mare de informații solicitate, prin intermediul instrumentelor folosite pentru recoltarea acestora (chestionar, ghid de conversație sau interviu, etc.), pot genera refuzul respondenților în a colabora la realizarea cercetării, sau după caz tratarea cu superficialitate a întregului demers organizat.

7.4.3. Estimarea valorii informațiilor obținute prin cercetare

Orice cercetare de marketing implică o serie de cheltuieli mai mari sau mai mici în funcție de însemnătatea, complexitatea sau amploarea problemei supuse investigației. Astfel, costurile ocazionate de realizarea unei cercetări depind de o multitudine de factori, dintre care:

- aria teritorială în care se realizează cercetarea, local, regional, național, internațional;
- mărimea eșantionului cercetat, și modul de extragere a unităților cuprinse în eșantion, determinate în funcție de condițiile de reprezentativitate impuse, care influențează cheltuielile legate de: salariile personalului implicat în culegerea și prelucrarea datelor, cheltuielile legate de asigurarea instrumentelor și facilităților necesare desfășurării cercetării, etc..
- tipul instrumentelor necesare pentru desfășurarea cercetării;
- tipul de cercetare realizată: cantitativă sau calitativă; etc.

De asemenea, cheltuielile pe care le implică o cercetare de marketing sunt determinate și de profesionalismul, inventivitatea, efortul celor care realizează studiul, de capacitatea acestora de a obține o cantitate cât mai mare de informații de calitate, cu costuri minime.

Estimarea costului ocazionat de cercetarea de marketing trebuie să țină cont nu numai de cheltuielile ocazionate de organizarea și realizarea cercetării (salariile personalului implicat), cheltuielile legate de realizarea materialelor necesare cercetării: chestionare, ghiduri de interviu, mape, etc., cheltuieli de transport, cheltuieli legate de prelucrarea, analiza și interpretarea informațiilor, etc.) ci și de faptul că în unele cazuri, informația este obținută din surse care solicită plata unei anumite sume de bani, sume care în cele mai multe cazuri nu sunt deloc de neglijat.

Astfel, dacă cercetarea directă realizată în rândul consumatorilor efectivi sau potențiali, sau în rândul întreprinderilor nu presupun în general plata acestora, cercetările calitative realizate în rândul experților, presupun de regulă recompensarea materială a participanților.

7.4.4. Alegerea surselor de date

Alegerea surselor de informații se bazează pe obiectivele identificate în faza anterioară. Cercetătorii au în general la dispoziție o multitudine de surse de informații, care se pot clasifica după mai multe criterii:

- în funcție de *originea lor*, informațiile pot fi:
 - **interne** – obținute din interiorul organizației: evidența financiar – contabilă, informații furnizate de personalul societății, studii, rapoarte, publicații editate de către organizație;
 - **externe** – obținute de la diverse firme clienți sau concurenți, parteneri de afaceri, firme de consultanță, consumatorii efectivi și potențiali, organizații profesionale, instituții de profil, publicații ale diverselor organisme specializate în furnizarea de informații, etc., respectiv orice informație pe care cercetătorii o obțin din afara organizației;
- în funcție de *scopul care a stat la baza obținerii informațiilor* acestea sunt:
 - **primare** – obținute special pentru cercetarea realizată: informații obținute prin cercetare directă de la consumatorii efectivi și potențiali întreprinderi, experți, personalul din interiorul întreprinderii, etc.;
 - **secundare** – obținute anterior pentru realizarea altor obiective, dar care pot servi și la atingerea obiectivelor cercetării în derulare: documente din interiorul întreprinderii, informații obținute din diverse publicații statistice, rapoarte ale unor organisme de profil, etc.;

Menționăm faptul că **unitatea de observare**, care este determinată în funcție de scopul cercetării, - respectiv acea unitate la care se referă informațiile culese -, o poate constitui:

- individul;
- gospodăria;
- organizația.

7.4.5. Selectarea modalității de culegere și sistematizare a datelor

Selectarea modalității de culegere și sistematizare a informației presupune:

- definirea variabilelor care fac obiectul cercetării;
- determinarea variabilelor dependente și independente, precum și a acelor variabile între care există o relație de interdependență;
- determinarea scalelor cu ajutorul cărora se vor măsura variabilele;
- alegerea metodelor de culegere a informațiilor;
- elaborarea instrumentelor utilizate în culegerea informațiilor și dimensionarea esanționului;
- stabilirea modalităților de sistematizare a informațiilor.

Variabilele, denumite și caracteristici, reprezintă însușiri sau trăsături ale unităților de cercetate, iar formele concrete de manifestare a acestora la nivelul fiecărei unități poartă numele de variante sau valori. Există o multitudine de criterii de clasificare a variantelor, însă noi le vom prezenta pe acelea care prezintă interes pentru procesul cercetărilor de marketing:

- după modul de exprimare, există:
 - variabile cantitative, exprimate numeric (de exemplu: vârsta, venitul lunar, desfacerile, cheltuielile cu publicitatea);
 - variabile calitative, exprimate prin cuvinte (de exemplu: aprecierile față

de un anumit produs, percepția cu privire la o anumită organizație, profesia, intențiile de cumpărare);

- după modul de manifestare, există:

- variabile alternative, cu două variante posibile (de exemplu: mediul, sexul);

- variabile nealternative, cu multiple sau cu o infinitate de variante posibile (de exemplu: nivelul de instruire, cifra de afaceri, investițiile, exporturile);

- în cazul existenței unei anumite legături între variabilele cercetate, se pot identifica:

- variabile independente, a căror variație influențează variația altor variabile;

- variabile dependente, a căror variație este determinată de variația uneia sau a mai multor variabile independente;

- variabile interdependente, care se influențează reciproc, altfel spus, variabile între care există o asociere simetrică.

Definirea variabilelor cercetării se face atât din punct de vedere conceptual cât și operațional. De exemplu, dacă considerăm variabila – atitudinea față de un anumit produs, definirea conceptuală a acesteia ar putea fi – expresia verbală a atitudinii, iar la nivel operațional :

- foarte favorabilă;

- favorabilă;

- neutră;

- nefavorabilă;

- foarte nefavorabilă.

În cazul desfacerilor realizate de unitățile distribuitoare ale produselor proprii, variabila conceptuală definită ar putea fi – totalitatea sumelor încasate în luna anterioară de unitățile distribuitoare din vânzarea produselor proprii, iar la nivel operațional:

- sub 10 mild. u.m.;

- între 10 și 20 mild. u.m.;

- între 20 și 50 mild. u.m.;

- între 50 și 100 mild. u.m.;

- peste 100 mild. u.m.

Dacă am considera nivelul de instruire, variabila conceptuală ar fi – ultima școală absolvită de respondent, iar la nivel operațional:

- studii elementare;

- studii medii;

- studii superioare;

- studii postuniversitare.

Măsurarea fiecărei variabile se realizează cu ajutorul unui instrument denumit scală. Există mai multe tipuri de scale (nemetrice: nominale și ordinale, și metrice: interval și proporționale), alegerea uneia dintre acestea fiind determinată de natura variabilelor ce urmează a se investiga.

7.4.6. Culegerea și procesarea datelor

Culegerea datelor - Recoltarea datelor se realizează fie de către cercetător, în cazul în care informațiile sunt culese de la un număr redus de purtători (cazul cercetărilor calitative, când eșantionul este de dimensiuni reduse, respectiv 8-12 persoane în cazul discuțiilor focalizate de grup, și ajungând până la 30 – 50 persoane în cazul interviurilor în profunzime), sau de către forțele de teren, care sunt instruite în scopul culegerii informațiilor fie direct pe teren (cazul cercetărilor de teren), sau dintr-un birou (cazul cercetărilor prin poștă sau telefon). Recoltarea informațiilor presupune realizarea unor acțiuni ce țin de selecția persoanelor ce urmează a realiza culegerea datelor. Se poate opta, în funcție de: dimensiunea eșantionului, de natura cercetării, precum și de efectivul, pregătirea și caracteristicile personalului de care dispune întreprinderea, la utilizarea personalului propriu sau la angajarea temporară a unor operatori. Indiferent de opțiunea firmei din acest punct de vedere, se impune stabilirea, în prealabil, a trăsăturilor pe care trebuie să le dețină personalul implicat în culegerea informațiilor, selecția persoanelor fiind realizată în conformitate cu aceste criterii stabilite inițial.

Personalul selectat va fi instruit în scopul asigurării uniformității în culegerea datelor. Este indicat ca, înainte de a începe acțiunea propriu-zisă de culegere a datelor, personalul selectat să fie supus unei testări, cu scopul de a verifica măsura în care sunt respectate cerințele privind înregistrarea informațiilor, și pentru a găsi din timp soluții la eventualele probleme ce pot apărea în procesul efectiv de recoltare a datelor. Se impune a se realiza, în permanență, verificarea modului în care se desfășoară acțiunea de culegere a datelor, cu scopul de a evita din timp apariția unor erori grave. În perioada de recoltare a informațiilor, erorile ce pot apărea sunt multiple. Cele mai frecvente erori pot fi generate de:

- *nonrăspunsuri*, respectiv, refuzul de a coopera la realizarea cercetării, imposibilitatea de a furniza informațiile solicitate sau după caz, imposibilitatea de a contacta respondentul;
- *respondenți*, prin oferirea unor răspunsuri care nu reflectă realitatea; astfel, respondenții pot distorsiona deliberat răspunsurile oferite (în situația în care consideră întrebarea ca având un caracter mult prea personal, sau când oferirea unui răspuns real este percepută ca fiind un risc al afectării statutului social, al prestigiului, sau chiar din dorința de a finaliza cât mai repede interviul, etc.), sau neintenționat (datorită unor confuzii, sau a imposibilității de a-și mai aminti anumite informații);
- *operator*, prin simpla lui prezență, mimică, inflexiunile vocii, sugerarea răspunsurilor, înregistrarea eronată a răspunsurilor, completarea fictivă a răspunsurilor sau a întregului chestionar, etc.

Recepționarea și editarea datelor Prin operațiunea de **recepționare**, se realizează o verificare a chestionarelor, imediat după completarea lor de către operatori. Cele două aspecte importante urmărite acum sunt integralitatea și calitatea completării chestionarelor, astfel încât, în final, să existe o imagine clară asupra numărului chestionarelor utilizabile.

Asigurarea acurateței și preciziei maxime posibile a chestionarelor se realizează prin **editare**. Pot fi astfel depistate eventualele neconcordanțe între răspunsurile la diferitele întrebări ale aceluiași chestionar, întrebări la care pur și simplu nu s-a răspuns, chestionare completate fraudulos de către însuși operatorul de teren etc. Rolul editării este deci acela de a depista posibilele omisiuni, ambiguități sau erori prezente în răspunsuri.

Editarea are loc în două etape:

▪ *editarea preliminară (de teren)* – examinare rapidă și sumară ce are loc imediat după completarea chestionarelor, permițând astfel rezolvarea eventualelor greșeli atât timp cât informațiile sunt proaspete în mintea operatorilor;

▪ *editarea finală (de birou)* – verificarea este acum mai detaliată, ea privește compatibilitatea și corectitudinea răspunsurilor din chestionarele completate recepționate.

Pe scurt, în faza de editare este urmărită gama întregă a erorilor posibile într-o cercetare, pentru fiecare dintre acestea existând instrucțiuni pe care editorul trebuie să le urmeze pentru a rezolva situația. În mare, acestea pot însemna soluții aparținând următoarelor

alternative posibile:

- re-contactarea subiecților care au completat chestionarele în cauză și eliminarea surselor de eroare în răspunsuri;
- eliminarea din procesarea ulterioară a chestionarelor conținând erori în întregul lor;
- eliminarea din procesarea ulterioară numai a acelor întrebări care introduc erori;
- codificarea răspunsurilor lipsă sau necorespunzătoare în categoria “nu știu”.

În felul acesta, datele sunt filtrate, îmbunătățindu-se calitatea în vederea analizei.

Codificarea datelor Setul de proceduri aplicate în scopul transformării datelor din răspunsurile cuprinse în chestionarele editate într-o formă care este proprie analizei lor dă conținut operațiunii numită **codificare**. Practic, prin codificare se asigură valori numerice (coduri) sau simboluri alfanumerice pentru a reprezenta:

- răspunsurile obținute la întrebările chestionarului;
- pozițiile pe care aceste coduri le vor ocupa în tabelul de centralizare a datelor.

Dificultatea operațiilor de codificare depinde în primul rând de natura întrebărilor ce compun chestionarul. Astfel, dacă este relativ simplă codificarea răspunsurilor la întrebările structurate, întrebările deschise, în schimb, ridică de obicei probleme serioase, ceea ce și explică recomandarea de a fi evitată pe cât posibil utilizarea lor în chestionare. Când întrebările deschise nu pot fi totuși evitate, de obicei, se redactează o listă cuprinzând toate răspunsurile potențiale, care apoi se codifică. Codificarea poate avea loc:

▪ *înaintea* executării investigației pe teren (**pre-codificare**), atunci când chestionarul cuprinde întrebări structurate, cu răspuns închis, fapt ce permite atașarea de valori numerice încă din această fază, codificarea proiectată încă din faza de concepere a chestionarului constituie demersul cel mai recomandat, pentru că sunt astfel eliminate posibile ulterioare surprize neplăcute;

▪ *după* executarea investigației de teren (**post-codificare**), utilizabilă mai ales atunci când chestionarele cuprind întrebări nestructurate, deschise. În terminologia operațiunii de codificare, o unitate de analiză pentru cercetare (de obicei un subiect intervievat) formează un **caz**. Numărul total al cazurilor investigate va fi deci corespunzător dimensiunii eșantionului cercetat. Succesiunea de date codificate ce pot fi citite, cel mai adesea prin intermediul lectorilor optici (scanner), formează așa-numita operațiune de **înregistrare**.

7.4.7. Analiza și interpretarea informațiilor

Datele procesate în etapa anterioară vor fi analizate cu ajutorul metodelor cunoscute, în urma analizei cercetătorul putând desprinde concluziile necesare fundamentării procesului decizional. Metodele de analiză sunt selectate în funcție de:

- scopul și obiectivele cercetării;
- tipul de cercetare realizată: totală sau selectivă, de natură cantitativă sau calitativă;
- numărul eșantionelor folosite (unul, două sau mai multe) și gradul lor de reprezentativitate, pentru colectivitatea din care au fost extrase (eșantioane reprezentative și nerepresentative);
- tipul variabilelor înregistrate (măsurate pe scală nominală, ordinală, interval sau proporțională; alternative sau nealternative, etc.), numărul lor (una, două sau mai multe), precum și relațiile dintre ele (dependență, interdependență, independență);

Procesul de analiză al datelor poate viza:

- determinarea tendinței centrale a caracteristicilor înregistrate;
- determinarea variației și a distribuției acestora;
- studierea legăturilor de cauzalitate dintre două sau mai multe variabile, și realizarea de estimări ale variabilelor dependente în funcție de variația probabilă a variabilelor independente;
- studierea legăturilor de interdependență dintre variabile, realizarea de previziuni ale fenomenelor cercetate;
- determinarea semnificației diferențelor dintre eșantioanele constituite după variația unei sau mai multor variabile;
- estimarea probabilității de apariție a anumitor valori ale variabilelor cercetate, la nivelul colectivității studiate, în funcție de valorile înregistrate la nivelul eșantionului, etc.

7.4.8. Raportul de cercetare

Prezentarea rezultatelor finale ale unei cercetări reflectă încă odată afirmația cu că tehnica este totodată mijloc și artă. Într-adevăr, există componente ale concepției și expunerii unui raport științific de comunicare, dar există și aspecte ce țin de talentul și experiența celui ce îl realizează.

Așa cum s-a mai arătat, comunicarea eficientă între cercetător și manager este extrem de importantă pentru succesul cercetării. Aceasta se derulează pe întreg procesul de cercetare, de la etapele preliminare până la cea finală prezentarea formală a rezultatelor proiectului. În general, prezentările pe care cercetătorul le face managerului au loc în două momente cheie ale procesului: atunci când îi expune propunerea de cercetare pentru a obține acceptul finanțatorului și apoi, în finalul procesului, când îi raportează acestuia rezultatele cercetării.

Între execuția propriu-zisă a cercetării și comunicarea rezultatelor ei există o legătură reciprocă: pe de o parte, oricât de sofisticată ar fi concepută prezentarea, dacă se comunică informații obținute în urma unei cercetări incorect concepute și/sau executate, ea nu are nici o valoare practică; pe de altă parte, fără a supraestima rolul prezentării, trebuie totuși accentuat faptul că un proiect de cercetare de bună calitate nu se pune suficient în valoare fără a fi și expus corespunzător în fața beneficiarilor lui. Se

apreciază chiar că un proiect scris cu fond și aspect necorespunzătoare reflectă cel mai adesea lipsa de profesionalism a echipei care l-a executat. Cu alte cuvinte, calitatea unui raport de cercetare este utilizată adesea ca indicator asupra calității însăși a cercetării. Rezultatele unei cercetări pot fi prezentate în formă scrisă, orală sau combinată.

Câteva principii generale guvernează efortul de concepere și execuție atât al rapoartelor scrise cât și al prezentărilor orale. Acestea privesc: atragerea, focalizarea și menținerea atenției audienței, structurarea materialului și vizualizarea aspectelor prezentate.

Compatibilitatea cu audiența privește prezentarea rezultatelor cercetării nu constituie un scop în sine, ci prin aceasta cercetătorul urmărește un obiectiv precis să asigure satisfacția beneficiarului cercetării și, totodată, recunoașterea valorii proiectului executat. Eficiența cu care el reușește să transmită managerului informațiile-suport utile în procesul deciziei depinde, ca prim pas, de măsura în care cunoaște caracteristicile, nevoile și obiectivele audienței, căreia i se adresează. De aceea, cercetătorul trebuie să mai examineze odată cu foarte mare atenție nevoile managerului înainte de a schișa prima variantă a raportului. Compatibilitatea între trăsăturile audienței și maniera de concepere a materialului, fie el prezentat scris sau oral, constituie o cerință stringentă a prezentării. Astfel, trebuie pornit de la realitatea că majoritatea cercetătorilor dispun de un timp limitat, că sunt mai puțin interesați de aspectele tehnice ale culegerii, procesării și analizei datelor, cât de informația în sine, care să îi sprijine în luarea deciziilor. Abaterile de la această regulă generală poate însemna oferirea de materiale scrise/prezentate prea încărcate și nestructurate, redate într-un limbaj prea tehnic, ermetic pentru beneficiar, pe care acesta să nu-l înțeleagă, fie, dimpotrivă, să-l considere sub nivelul profesional solicitat. Din același motiv, este recomandabil ca detaliile de ordin tehnic să fie prezentate în anexe. Captarea și menținerea atenției.

Percepția audienței asupra proiectului prezentat scris sau oral este esențială pentru motivarea de a citi sau, după caz, a asculta materialul. Atragerea și menținerea atenției se pot realiza prin mijloace diverse: specificarea manierei în care decizia manageri.

8. TRAINING PE APARATURĂ / SOFTWARE PERFORMANTE

O dată cu trecerea timpului și concomitent cu creșterea fenomenului de globalizare, succesul va aparține acelor companii care sunt dedicate atât succesului lor, dar, mai ales, succesului clienților lor. Așa sună cuvintele uneia dintre persoanele considerate guru în domeniul vânzărilor din Statele Unite, Kevin J. Corcoran. Dezvoltarea personalului și formarea lui nu poate fi concepută în afara cadrului organizațional, iar organizația nu poate exista în afara mediului economic și de relații în care a fost constituită, suportând toate influențele acestui mediu și adaptându-se la schimbare pentru menținerea sau creșterea profitabilității.

În ultimii 50 de ani în țările civilizate și încă de la apariția lui în România, trainingul a fost perceput mai degrabă ca o intervenție pe termen scurt, un răspuns involuntar la schimbările petrecute în contextul organizațional. S-a lansat pe piață un nou produs, cum putem să facem în așa fel încât oamenii noștri să poată să-l vândă cât mai

eficient? Am fost cumpărați de un partener străin, cum putem să învățăm mai repede procedurile lui de lucru?

Schimbarea face parte din viața noastră de zi cu zi, de ce n-ar fi la fel de efervescentă și în viața companiilor? În ultima vreme consultanții străini care fac evaluarea unor proiecte complexe de afaceri pentru companiile multinaționale, au formulat opinia că un plan de afaceri care se întinde la scară globală pe mai mult de 6 luni ca predicție, nici nu ar trebui luat în serios, pentru că lucrurile se schimbă atât de repede încât aconsemn a ceva cu certitudine peste această limită de timp este o aventură cu un mare grad de risc. În ultimii 50 de ani au existat mai multe schimbări și răsturnări de paradigmă, decât s-au înregistrat de-a lungul a multe secole. Ne aflăm într-o stare constantă de permanentă schimbare.

În aceste condiții, departamentele de training trebuie să se transforme - pentru a asigura adaptarea organizației la piață - în departamente pentru învățare și dezvoltare.

Trainingul este un proces planificat pentru a modifica atitudini, cunoștințe sau comportamente, printr-o experiență dobândită prin studiu, în vederea obținerii unei performanțe optime în cadrul unei activități sau game de activități. În sistemul de lucru, urmărește dezvoltarea abilităților individuale pentru satisfacerea nevoilor de forță de muncă prezente și viitoare ale organizațiilor.

Printr-un program de training eficient, se urmărește:

- îmbunătățirea performanțelor individuale, ale echipei și organizației în ceea ce privește calitatea, viteza de lucru și productivitatea în ansamblu;
- îmbunătățirea flexibilității operaționale, prin extinderea gamei de calificări deținute de angajați;
- reducerea costurilor de recrutare prin recalificarea, reorientarea și reinstruirea angajaților;
- atragerea angajaților de calitate, oferindu-le oportunități de pregătire și dezvoltare, ridicându-le nivelul de competență și aria de calificare, făcând astfel posibilă obținerea unei satisfacții mai mari în muncă;
- sporirea interesului angajaților prin încurajarea acestora în vederea identificării cu sarcina și obiectivele organizației;
- dezvoltarea muncii prin instruirea în domeniul protecției muncii;
- crearea unei atitudini mai receptive la schimbare, dând oamenilor cunoștințele și calificările de care au nevoie pentru a face față noilor situații;
- asigurarea calității maxime pentru serviciile destinate clienților.

Având în vedere toate aceste beneficii, trainingul nu trebuie considerat un lux ci o necesitate. Scopul lui este să ajute organizația să-si atingă obiectivele adăugând valoare la resursele cheie ale acesteia: angajații.

BIBLIOGRAFIE

- Aaker, David A., V. Kumar, George S. Day** (1998), Marketing research, 6th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, ș.a.
- Aczel O., Bozan C.,** (1974) Dizlocații și frecarea internă la materialele metalice Ed. Facla București, 1974.
- Agarwal B.D., Broutman L.J.,** Analysis and performance of fiber composites, John

Wiley & sons, Inc., New York, 1990

Alam MS, Youssef MA, Nehdi M., (2007) Utilizing shape memory alloys to enhance the performance and safety of civil infrastructure: A review. Canadian J Civil Eng 2007;34:1075–86.

Alămoreanu E., Chiriță R., Bare și plăci din materiale compozite, Ed.Tehnică București, 1997

Antoniu Gh., Structura și tehnologia materialelor pentru tricotaje și confecții. Partea I., Structura și tehnologia firelor, Rotaprint, Iasi, 1996

Arghir G., Caracterizarea structurală a metalelor și aliajelor prin difracție cu

Ayukaev R.I., Vorobiov V.A., Kivran V.K., Koryakin V.P., 1976, "Primenenie EVM v issledovanii fiziko-strukturnih svoystv poristih materialov" Kuibîșev: Kuibîșevsc. ISI, 156 s.

Baciu C., Baciu Maria, Studiul Materialelor, Editura Tehnopress, Iași, 2003, ISBN 973-702-068-5

Baciu, C., Alexandru, I., Popovici, R., Baciu, Maria, Știința materialelor metalice, Editura Didactică și Pedagogică R.A., 488 pg. din care: cap.1-5 (93 pg.), cap.7 (20 pg.), cap.8 (29 pg.), cap.16 (22 pg.), București, 1996, ISBN 973-30-5409-7

Baciu, C., Baciu, Maria, The growth of silicon fibers in Al-Si eutectic, obtained by directional solidification – cristallographic model, Buletinul I.P. Iași, Tomul L (LIV), fasc. 1-2, secția Știința și Ingineria Materialelor, p. 3-6, 2004, ISSN 1453-1690

Bădița, Maria, Tudor Baron, Mihai Korca (1998), Statistica pentru araceri, Editura Eficient, București.

Balaure, Virgil (coordonator) (2002), Marketing, Editura Uranus, București.

Bally D., Benes R., Mănăilă R., Difracția razelor X și a neutronilor, Editura Tehnică, București, 1972.

Bejan L., Introducere în micromecanica materialelor compozite armate cu tesaturi, Ed. Gh.Asachi, Iasi, 2000

Bezis A.G., Gavrilova L.B., Davidov V.Ya i dr. 1968, "Practiceskie raboti po adsorbții i gazovoi hromatografii" M.:MGU, 286 s.

Bibu M., Nemeș, T., Studiul materialelor. Materiale utilizate în construcții de mașini, Ed. Universității Lucian Blaga Sibiu, 2004

Binnig G., Rohrer H., Scanning Tunneling Microscopy from Birth to Adolescence, (Nobel Lecture, December 8, 1986), The Nobel Foundation, Stockholm, 1987

Biswas C., S.R. Barman, X-ray photoelectron spectroscopy study of sputter-annealed Ni_{2.1}Mn_{0.9}Ga surface, 2002

Bojin, D. și Vasiliu, P., Microscopia electronică, Ed. Științifică și Enciclopedică București, 1986.

Bozan C. și Tîrziu I., (1969) Rev. Roum. Phys. 14 (1969) 681.

Brown F. C., (1967) The Physics of Solids New York, Amsterdam, W. A. Benjamin, 1967, cap. 2.

Bujoreanu L. G., (2002) Materiale Inteligente Editura Junimea Iași 2002

Bujoreanu L.G., Craus L.M., Rusu I., Stanciu S., și Sutiman D., (1998) On the p₂ to a phase transformation in a Cu-Zn-Al - based shape memory alloy, în curs de publicare în Journal of Alloys and Compounds, 1998.

Bujoreanu L.G., Craus L.M., și Stanciu S., (1996) - Heat treatment Effects in a ShapeMemory Cu-Zn-Al Experimental Alloy: II - Phasic Structures and Shape Memory

Effect, în volumul II, Tehnologii de deformare plastică la rece, Conferința internațională de comunicări științifice "Tehnologii moderne în construcția de mașini TMCM'96", Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, 24-25 mai, 1996, pag. 178-186.

Bujoreanu L.G., Craus M.L., Stanciu S. și Dia V., (1997) Tempering Effects in a Shape Memory Experimental Brass, *Metalurgia (English version)* Vol.2, (1997), no.1 pag.5-10.

Bujoreanu L.G., Stanciu S. și Dia V. (1994 b) - Comportament elastic a unui aliaj Cu-AI-Ni cu memoria formei, *Metalurgia*, 46, 1994, nr.9, pag. 12-17.

Bujoreanu L.G., Stanciu S., Craus M.L. și Dia, V., (1997) Studiul unui AMF experimental de tip Cu-Zn-Al. Analiza metalografică optică, difractometrică și la tracțiune a efectelor produse de tratamentul termic secundar (II), *Metalurgia* 49 (1997), nr.1, pag. 99-107.

Bujoreanu L.G., Stanciu S., Craus M.L. și Susan M., (1996) Annealing Effects in an Experimental $\text{Cu}_{73}\text{Zn}_{14}\text{Al}_{13}$ Shape Memory Alloy, III. A X-ray Diffraction Study of Phasic Structure, *Institutul Politehnic Iași, tXLII(XLVI)*, f.3-4, 1996, pag.287-290.

Bujoreanu, L. Gh., Baciuc, C., Studiul Materialelor. Teste și aplicații, Editura Tehnică, Științifică și Didactică CERMI, Iași, 2003, ISBN 973-8188-69-5

Bujoreanu, L.G., Dia, V. și Mărginean S., (1998) – Tehnologie și utilaje de obținere a unor aliaje cu memoria formei. Vol.I, Editura Științifică "Fundatia Metalurgia Română", București, 1998, ISBN 973-98314-2-7

Bujoreanu, L.G., Stanciu, S. și Stoica, M. (1994 a) – Analysis of the shape memory behaviour for a Cu-Zn-Al experimental alloy, *Bull. Inst. Polt. Iași*, XL(XLIV), fasc. 1-2, sect. IX, 1994, 74-82

Buyanova N.E., Karnauhov A.P., Alabujev, YU. A. 1978, "Opredelenie udelinoi poverhnosti dispersnii i poristih materialov", Novosibirsk: In-t kataliza AN SSSR, 74 s.

Cătoiu, Iacob (2003), „Cercetare de marketing”, în: C. Florescu, P. Mălcomeț, N. Al. Pop (coord.), *Marketing. Dicționar explicativ*, Editura Economică, București.

Cătoiu, Iacob, Carmen Bălan, Bogdan Onete, Ioana Cecilia Popescu, Călin Vegheș (1999), *Metode și tehnici utilizate în cercetările de marketing - aplicații*, Editura Uranus, București.

Cătoiu, Iacob, Carmen Bălan, Bogdan Onete, Ioana Cecilia Popescu, Călin Vegheș (1997), *Cercetări de marketing - probleme și studii de caz*, Editura Uranus, București.

Cheng Liu, Ya-Pu, Zhao, Tongxi Yu Measurement of microscopic deformation in a CuAlNi single crystal alloy by nanoindentation with a heating stage 2005.

Chernenko V.A. et al. Structural and magnetic characterization of martensitic Ni-Mn-Ga, *Acta Materialia* (2006), doi:10.1016/j.actamat.2006.06.058

Chicinaș I., Jumate N., Matei Gh., *Magn. Mater.*, 140-144 1875 (1995) **Chicinaș I., Pop V., Isnard O., J.** *Magn. Mater.*, 2002 (sub tipar)

Chicinaș I., Studiul influenței elementelor de aliere și a procedurii de elaborare a pulberilor feromagnetice pe bază de Fe și Fe-Ni asupra caracteristicilor lor magnetice, Teză de doctorat, UTCN, Cluj-Napoca, 1998

Chicinaș I., Jumate N., Matei Gh., *Rom. Rep. Phys.*, 47, 250 (1995)

Chicinaș I., Matei Gh., Jumate N., Culea E., *Mater. Se. Eng. A*, Voi. 228

Chicinaș I., Molinari A., *Microscopia electronică de baleiaj și metode de analiză asociate*, în volumul *Noi tehnologii pentru materiale avansate*. Press, 1997, b)

Chinciu D., *Geometria structurilor țesăturilor. Aplicații*, Ed.Bit, Iași, 1996,

Chinciu D., Marchiş A., Metode moderne de proiectare și optimizare a structurilor textile, Rotaprint, Iași, 1985

Cimpoescu N., (2008) Metode și echipamente de investigare a aliajelor cu memoria formei Referatul 2 din pregătirea tezei de doctorat, Iasi, 2008.

Cimpoescu N., (2008) Rezultate experimentale și contribuții în domeniul aliajelor cu memoria formei Referatul 3 din pregătirea tezei de doctorat, Iasi, 2008.

Cimpoescu N., Achitei D., Hopulele I., Manole V., Hanu Cimpoescu R., (2008 a) Damping capacity of metallic materials Buletinul Institutului Politehnic Iași Tomul LIV (LVIII) Fasc. 3.4 - 2008, Secția Știința și Ingineria Materialelor pg. 27-32 ISSN 1453-1690

Cimpoescu N., Alexandru Enache, Dragoș Achitei, Ion Hopulele Influence of internal friction evolution in martensitic-austenitic range of sound quality Simpozionul international Artcast 2008 , Galati, pg. 147-150 ISBN 978-973-7845-94-8 b)

Cimpoescu N., Alexandru Enache, Sergiu Stanciu, Carmen Nejeru, Dragoș Achitei, Ion Hopulele Composite shape memory materials obtaining methods Simpozionul international Artcast 2008 , Galati, pg. 293-296 ISBN 978-973-7845-94-8 c)

Cimpoescu N., Carmen Nejeru, Dragoș Achitei, Mihai Axinte Shape memory alloys, contemporaneous art applications, internal friction influence Simpozionul international Artcast 2008 , Galati, pg. 130-134 ISBN 978-973-7845-94-8 a)

Cimpoescu N., Mihai-Ionel Ursu, Dragoș Achitei, Roxana Carabet, Alexandru Enache, Andrei Sandu Influența frecării interne asupra unor materiale inteligente Simpozionul național al tinerilor cercetători în domeniul ingineriei materialelor Romat Junior 2008, București, pg. 30-36 ISBN 978-606-721-018-9 d)

Cimpoescu N., Stanciu S., Carabet (Ștefăniță) R. Istrate B., (2008 b) Metallic materials based on Aluminum a dilatation study using differential equipment by, Buletinul Institutului Politehnic Iași Tomul LIV (LVIII) Fasc. 3.4 2008, Secția Știința și Ingineria Materialelor pg. 117-124 ISSN 1453-1690

Clark P.W., Aiken I.D., Kelly J.M., Higashino M., Krumme R., (1995) Experimental and analytical studies of shape-memory alloy dampers for structural control. The Proc. of SPIE 1995;2445:241-51.

Colan H., Biesak E., Firănescu M., Chioreanu D., Dobrea T., Căndea V., Studiul metalelor. Lucrări de laborator, Lito. IPCN, Cluj-Napoca 1988
Colibabă, Dana (2000), Metode statistice avansate de cercetare a pieței, Editura A.S.E. București.

Cullity B, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1978.

De Jonghe W., De Baptisi R., Delaey L. și De Bonte M., (1975) –Internal friction measurements on copper-zinc based martensite, Shape Mem. Eff. All., (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 451-466

Dehlinger U., (1929) Ann. Phys. Lpz. 2 (1929) 749.

Delaey L.și Thienel J., (1975) – Microstructural changes during SME behavior, Shape Mem. Eff. All., (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 341-350

Delaey, L. and Thienel, J. – Microstructural changes during SME behavior, Shape Mem. Eff. All., (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 341-350

Deng Yang, Yu-Hai Li, Cheng-Zhi Wang Analysis of the internal friction spectrum of TiNiCu alloy, 2005

Dia V., Bujoreanu L.G., Stanciu S., Munteanu C., (2008) *Study of shape memory effect in lamellar helical springs made from Cu-Zn-Al SMA*, Materials Science and Engineering A 481-482, pp. 697-701, 2008, ISSN 0921-5093

Dia V.; Bujoreanu L.G. și Stanciu S., (1995) - Pseudoelasticitate de transformare și de maclare într-un aliaj cu memoria formei de tip Cu-Al-Ni (Transformational and Twinning Pseudoelasticity in a Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy), Cercetări metalurgice și de noi materiale (Metallurgy and New Materials Researches), vol. III, 1995, nr. 1, pag. 47-54.

Drăgulescu D., Popescu M., Materiale compozite metalice. Prezent cu perspective, Ed.Orizonturi Universitare, Timișoara, 2001

Dubin M.M., 1984, //DAN SSSR. s.1442-1446

Dubin M.M., 1986, //Idem, s.1433-1437,

Dubin M.M., Cadlec O., 1975, //Carbon. V, 13, p.263

Dubin M.M., Kadleț O., Kataeva L.I. i Dr., 1987 //Izv AN SSSR, s.12-18

Dubin M.M., Poliakov M.S., 1985, // Izv.AN SSSR. Ser. him. T.3.S.

Dubin M.M., Radușkevici L.V. 1947, DAN SSSR. Fiz.himiiya, t.5, nr.4, s.331-334

Dubin M.M., Stoeckli H.F., 1980, //J.Coll.Sci., V, 75, nr.1. s.34-42.

During, T.W., Melton, K.N., Stockel, D. și Wayman, C.M., Butterworth - Heineman, London-Boston-Singapore-Toronto-Wellington, 1990, pag.452.

Dumitraș D., Opran C., Prelucrarea materialelor compozite, ceramice și minerale, Ed Tehnică, București, 1994

Fizica Materialelor. Metode experimentale, 159

Flewit P.E.J., Wild R.K., Physical Methods for Materials Characterisation,

Fricke R., Jokers K., 1951, / Z.anorg.allgem. Chem. Bd. 265 S.42-44

Gabriel B. L., SEM: A User's Manual for Materials Science, American Society for Metals, Ohio, (Third Printing) 1992

Gandhi, F. and Wolons, B. - Characterization of the pseudoelastic damping behavior of shape memory alloy wires using complex modulus, Smart Mater. Struct., 8, 1999, 49-56

Geru N., Bane M., Gurgu C., Analiza structurii materialelor metalice, Ed.

Gheorghies C., Controlul structurii fine a metalelor cu radiații X, Editura

Goldstein J. I., Yakowitz H., Practical Scanning Electron Microscopy, Plenum Press, New-York, 1973

Greg S., Sing K., 1979, "Adsorbtiya, udelnaya poverhnosti, poristosti" 408s.

Heyfi, L.I., Neymark A.V., 1982, "Monogofaznîe porëssî v poristîh telah", M.: Himiya, 320 s.

Huber H.H., Stoeckli H.F.// J.Coll.a.Interface Sci., 1978, V, 67. s.195-203

Institute of Physics Publishing Ltd., London, 1994

Ioffe I.I., Rešetov V.A., Dobrotvorskii A.M., 1977, "Rascetnîe metodî v prognozirovanii aktivnosti gheteroghennîh catalizatorov",

Ispas St.C., Materiale compozite, Ed. Tehnică, București, 1987

Jaczak C.F., Larson J.A., Shin S.W., Retained Austenite and Its Measurements by X-Ray Diffraction, Society of Automotive Engineers, Warrendale, 1980

Jongsik Choi, Denise Bogdanský et all, Calcium phosphate coating of nikel-titanium shape memory alloys. Coating procedure and adherence of leukocytes and platelets, 30 march 2003 University of Bochum Germany

Jumate N., Teză de doctorat, UTCN, Cluj-Napoca, 2000

Kaelble E.F., Handbook of X-rays, McGraw-Hill Book Company, New York, 1967

Kajiwara, S. and Kikuchi, T. – Dislocations structures produced by reverse martensitic transformations in Cu-Zn alloys, *Acta metall.*, 30, 1982, 589-598

Kiseleva A. V. i V.I.Drevinga. 1973, "Experimentalinîe metodî v adsorbții i molekulyarnoi hromatografii" V Pod red. M.:MGU, 448 s.

Klug, H.P. and Alexander, L.E., X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, J.W. & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1974.

Lee S. M. ed., Dictionary of Composite Materials Technology, Technomic, Lancaster, 1989

Lindquist P.G. and CM. Wayman; Shape Memory and Transformation Behaviour of Martensitic Ti-Pd-Ni and Ti-Pt-Ni Alloys în Engineering aspects of Shape Memory Alloys, Duering, T.W., Melton, K.N., Stockel, D. și Wayman, CM., Butterworth - Heineman, London-Boston-Singapore-Toronto-Wellington, 1990, pag.53.

Liu N., HUANG W. M., (2006) DSC study on temperature memory effect of NiTi shape memory alloy Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Volume 16, Supplement 1, June 2006, Pages s37-s41

Liu Y.și McCormick P.G., (1990) – Factors influencing the development of two-way shape memory in NiTi, *Acta metall.*, 38, 1990, 1321-1326

London, 1948, pag. 30.

Lyman C. E. et al., Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis and Analytical Electron Microscopy (A Laboratory Workbook), Plenum Press, New-York, 1990

M.C.A. da Silva, C.J. Araujo, R.E. Coelho, T.A.A. Melo, R.M. Gomes Preparation of Cu-Al-Nb shape memory alloys by high energy ball milling and powder metallurgy

Madangopal, K., Banerjee, S. and Lele, S. – Thermal arrest memory effect, *Acta metall. mater.*, 42, 1994, 1875-1885

Marchetti F., Cristofolini I., Molinari A., Powder Metall. Se. Techn., 5, 8, (1993)

Modin H., Modin S., Metallurgical Microscopy, London Butterworths, London, 1973

Mihalcu M., Materiale plastice armate, Ed. Tehnică, București; 1973,

Mohan G., Fotografierea la microscop, Ed. Tehnică, București 1982

Mohorianu, S., Dozovan, M., Baciú, C., A new simulation method based on artificial neural networks for a special class of nanomagnetic materials design, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (JOAM)*, vol. 9, no. 5, May 2007, p. 1499 – 1504

Moisi G., Curatu E., Optică, Ed. Tehnică, București, 1986

Molinari A., Marchetti F., Straffelini G., Scripta Metall. Mater., 33, 871 (1995)

Munteanu C., I. Rusa, A. Jianu, P. Vizureanu. Obtaining Optimization of Amorphous Metallic Ribbons by Rapid Melt Quenching Method. *Materials Science and Engineering - Accept pentru publicare în 9 aprilie 1996*; lucrarea a fost prezentată la Conferința Europeană **RQ 9** – organizată de Institute of Physics Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia, în 25-30 august 1996.

Munteanu C., Ștefan M., Baciú C., Cimpoesu C., (2008) Metode difractometrice și microscopie optică și electronică în studiul materialelor Editura Tehnopress Editură aceditată CNCSIS, 2008, ISBN 978-973-702-563-0, 260 pg.

Nabarro F.R.N., (1951) Proc. Roy. Soc. A 209 (1951) 278.

Nauka M., 270 s. 1970, "Osnovniie problemî teorii fizicescoi adsorbții"

Neymark I.E., Șeinfain R.Yu, 1973, "Silicagheli, ego polucenie, svoistva i primeneniie", Kiev: Naukova dumka, 216 s.

Nguyen Thi Min Hien, Pribilov A.A., Serpinski V.V., 1986// Izv. AN SSSR, Ser. him., no.9, s.1030-1031

Niae Garril 1984, //Rev. chim., V 35, no.5 p.415-418.

Nistor D., Ripszky S., Izrael Gh., Materiale termorigide armate, Ed.Tehnică, București,1980

Ochin P., A. Dezellus, Ph. Plaindoux, J. Pons, Ph. Vermaut, R. Portier, Shape memory thin round wires produced by the inrotating water melt-spinning technique, 2002

Oprea C., Constantinescu A., Bârsănescu P., Ruperea polimerilor. Teorie și aplicații, Ed.Tehnică, București, 1992

Palfalvi A., I. Vida-Simiti I., Chicinaș I., Szabo L., Magyarosi , Powder. I. Metall. Int., 20m 16-19, 1988

Pasko A., Kolomytsev V., Vermaut P., Prima P., Portier R., Ochin P., și Sezonenko A., (2007) Crystallization of the amorphous phase and martensitic transformations in multicomponent (Ti, Hf, Zr)(Ni,Cu)-based alloys 12th International Conference on Liquid and Amorphous Metals 2007

Patoor E.și Berveiller M. (coordonateurs), (1994) – Technologie des alliages à mémoire de forme. Comportement mécanique et mise en oeuvre Hermès, Paris, 1994, ISBN 2-86601-426-X, 228

Pencea I. Elemente de analiză structurală aplicată București 2001, ISBN 973-652-461-2

Perkins, J. and Hodgson, D. – The two-way shape memory effect Eng.Asp.Shape Mem.All. (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 195-206

Pumnea C., Dima I., Sorescu El. Dumitru M., Niculescu T., Tehnici speciale de analiză fizico – chimică a materialelor metalice, Ed. Tehnică, București, 1988 Reimer L., Scanning Electron Microscope, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985

raze X, Lito UTCN, Cluj-Napoca, 1993

Rid R., Prausniț Dj., Servad T., 1982, "Svoistva gazov i jidkosti" L. Himiya, 592 p

Rodriguez, C. and Brown, L.C. – The mechanical properties of SME alloys, Shape Mem. Eff. All., (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 29-58

Sachdeva, P. și Miyazaki, S., Superelastic Ni-Ti Alloys in Orthodontics în Engineering aspects of Shape Memory Alloys, 2000

Sanjaz K. Mazumdar PhD, Composites Manufacturing, Materials, Product and Process Engineering, CRC Press, Boca Raton Londra, New York, Washington, 2002

Sarahov A.I. 1968, "Vesib fiziko-himiceskih issledovaniyah" M.: Nauka, 230 s.

Schlosser E.G., 1959 // Chem. Ing. Techn., Bd. 31, 789-793

Smirnov A. V., (Editor) Electronaia microscopia v metalovedenii. Sprabocinik, Metalurgia, Moskva, 1985

Song G., Ma N., Li H. N., (2006) Applications of shape memory alloys in civil structures Engineering Structures 28 (2006) 1266–1274
www.elsevier.com/locate/engstruct

Song Z., Kishimoto S., Zhu J., Wang Y., (2006) Study of stabilization of CuAlBe alloy during martensitic transformation by internal friction Solid State Communications, Volume 139, Issue 5, August 2006, Pages 235-239

Stanciu S. și al., (2008) Study of precipitate formation in Cu–Al–Ni–Mn–Fe shape memory alloys, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 10(6) June, pp. 1365-

1369, 2008, ISSN 1454-4164

Stanciu S., (1998) Cercetari privind influenta unor factori metalurgici asupra proprietatilor aliajelor cu memoria formei pe baza de cupru-Teza de doctorat, Iasi, 1998.

Stanciu S., (director) și al, (2007), Noi aliaje cu memoria formei, tip beta, cu nanostructura modificata prin aliere complexa si educare termomecanica, utilizate pentru aplicatii robotice Grant nr. 83/01.10.2007 IDEI cod 616.

Stanciu S., Bujoreanu L. G., Ioniță I., Sandu A. V., Enache A., (2009) A structural-morphological study of a $\text{Cu}_{63}\text{Al}_{26}\text{Mn}_{11}$ shape memory alloy Proc. SPIE Vol. 7297--Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies IV, 72970C (Jan. 6, 2009),ISSN 0277-786X

Stanciu S., Bujoreanu L.G. și Dia V., (1994) - Metallographic Study of the Influence of Chemical Composition on the Structure of Shape Memory Bronzes, Buletinul Institutului Politehnic Iași, t. XL(XLIV), f.1-2, 1994, pag. 157-164.

Stanciu S., Bujoreanu L.G., Călugăru G. și Dia V., (1994) - Cercetări experimentale privind obținerea aliajelor Cu-Al-Ni-Fe-Sn cu efect de memoria formei, Metalurgia 46,1994, nr.1-12, pag.5-8.

Stanciu S., Bujoreanu L.G., Călugăru G. și Dia V., (1995) - Cercetări experimentale privind elaborarea și comportamentul de memoria formei ale unei alame aliate, Simpozionul științific TEHNOMUS, Ediția a - VIII-a, 26-27 mai, 1995, Universitatea "Ștefan cel Mare" Suceava, volumul Ingineria materialelor și tehnologii neconvenționale, pag. 85-91.

Stanciu S., Bujoreanu L.G., Călugăru G. și Vasiliu D., (1998) Dependența curbelor R-T de tehnologia de prelucrare a unui aliaj cu memoria formei Cu-Al-Ni-Fe, în curs de publicare în Metalurgia, 50 (1998).

Stanciu S., Bujoreanu L.G., Călugăru G., (1994) - Analysis of the Variation of Electrical Resistance During the Martensitic Transformation in Cu-Based Shape Memory Alloys, în Buletinul Institutului Politehnic Iași, Tomul XL (XLIV), Fax. 1-2, vol I, secția IX Știința și Ingineria Materialelor 1994, pag. 165-172

Stanciu S., Bujoreanu L.G., Călugăru G., și Andrei E., (1996) Experiments for Obtaining Some Elements from a Cu-Al-Ni Memory Alloy, by Means of Castings în Bul.Inst.Polit.Iași, t. XLII (XLVI), f. 3-4, 1996, pag. 421-425.

Stanciu S., Bujoreanu L.G., Craus M.L., Dia V., și Răileanu D., (1998) Cercetări experimentale privind efectul deformării plastice asupra martensitei γ' din aliajele cu memoria formei, în curs de publicare în Metalurgia, 50 (1998).

Stanciu S., L.G.Bujoreanu, I.Ioniță, D.G.Gălușcă and C.Munteanu Chemical composition effects on the thermal memory of β -type alloys, , Metalurgia International, 2005, X(1), 32-41 ISSN 1582-2214, inclusă în bazele de date EBSCO, SCOPUS, ELSEVIER și COMPENDEX

Stanciu S.; Bujoreanu L.G.; Călugăru G. și Dia V., (1996)- Analysis of the Capacity to Produce Work in Shape Memory Alloys, în Metal '96, 5th International Metallurgical Symposium, 14-16 April, 1996, Ostrava, Czech Republic, pag.159-163.

Ștefan M., Bădărău, Gh., Ioniță, I. Optimizare și metode computationale în știința materialelor. Buletinul I.P.Iași, Tom LI(LV), Fasc. 2, Secția S.M., 2005, pag.289-292.b

Ștefan M., Ioniță, I., Bădărău, Gh. Metode de punct interior în optimizarea convexă a reguletoarelor liniare pentru conducerea predictivă a cuptoarelor de tratament termic tip laborator. Buletinul I.P.Iași, Tom LI(LV), Fasc. 2, Secția S.M., 2005, pag. 283-288.a

Ștefan M., Ioniță, I., Bădărău, Gh. Modelare matematică și optimizare în știința și ingineria materialelor. Buletinul I.P.Iași, Tom LI(LV), Fasc. 2, Secția S.M., 2005, pag. 293-296.c

Ștefan M., Mihai Dumitru, Iulian Ioniță, Gheorghe Bădărău, Boris Constantin. Metode numerice și implementarea lor pe calculator. Metode de rezolvare numerică a ecuațiilor neliniare și transcendente. Editura "Tehnopress" Iași, 2004, pag. 268, Vol.1.ISBN973-702-087-1.

Ștefan M., Vizureanu, P., Bejinariu, C., Manole, V. Baze de date și sisteme expert în selecția și proiectarea materialelor. Vol. I. Ed. Tehnopress, Iași, 2008.ISBN general 978-973-702-513.5. ISBN volum: 978-973-702-514.2.290 pg.

Ștefănescu T., Neagu G., Mihai A., Materialele viitorului se fabrică azi. Materiale compozite, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1996

Stein D. F. și Low J. R., (1960) Appl. Phys, 31, 1960, 362.

Țăranu N., Secu A., Decher E., Isopesu D., Structuri din materiale compozite și asociate, Rotaprint, Iasi, 1992

Tehnică, București, 1990,

Tehnică, București, 1991

Ugur Sari, Ilhan Aksoy, Electron microscopy study of 2H and 18R martensites in Cu-11.92 wt%Al-3.78 wt% Ni shape memory alloy

Williams D. B ., A. Pelton L., Gronsky R., (Editor) Images of Materials, Oxford Universitz Press, New-Zork, Oxford, 1991

Yi Zhang and Erhard Habogen,- Experimental Methods for the Analysis of Transformations Cycles in Shape Memory Alloys, in Progress in Shape Memory Alloys, Munchen, 1992, pag. 63-77.

Yinong, Liu and McCormick, P.G. – Factors influencing the development of two-way shape memory in NiTi, Acta metall., 38, 1990, 1321-1326

Yong-Hua Li, Shu-Wei Liu, Hai-Chang Jiang , Yong Wang , Zi-Yu

Zakis YU.R., 1984, "Defecti v stecloobraznom sostoyanii veščestva", Riga: Zinatne, 202 s.

Zgură Gh., Moșă V., Bazele proiectării materialelor compozite, Ed. Bren, București, 1999

Zhang, S. and McCormick, P.G. – Thermodynamic analysis of shape memory phenomena – I. Effect of transformation plasticity on elastic strain energy, Acta mater., 48, 2000, 3081-3089

Zhang, Yi and Hornbogen, E. – Plastic deformation of CuZn-base shape memory alloys in the martensitic state, Progr.Shape Mem.All., (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, 155-170