50376
1974
188

THESE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE 3e CYCLE

Spécialité : Chimie structurale

par

Jacques FROHLY

Ingénieur

★

Dispositif acoustique adapté aux mesures en température. Application à l'étude des alliages Nickel-Cuivre obtenus par frittage

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

Soutenue à LILLE le 20 Mai 1974 devant la Commission d'examen

M. MONTARIOL	Président
M. HEUBEL	Examinateur
Mme MORIAMEZ	"
M. LECOCQ	"

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT de l'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU	Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée.
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie.

PROFESSEURS TITULAIRES suite

Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUTURIER Daniel	Chimie
Mle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial.
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques.

A mon Epouse.

A mes Enfants.

A mes Parents.

A mes Amis.

Monsieur le Professeur MORIAMEZ
Président du Centre Universitaire de Valenciennes.

En acceptant de m'accueillir avec bienveillance au sein de votre Equipe, vous avez été à l'origine de ma Vocation pour la Recherche. Par le soutien constant que vous m'avez apporté et la confiance que vous m'avez témoignée, vous avez permis mon intégration au sein de l'Enseignement Supérieur. Je tiens à vous exprimer ici ma très profonde reconnaissance ainsi que ma respectueuse admiration.

Monsieur le Professeur MONTARIOL.

Après plusieurs années d'activités industrielles, j'ai eu la chance de bénéficier de votre Enseignement et de vos Conseils. Par leur grande clarté et leur réalisme, ils ont grandement contribué à ma détermination de reprendre la voie de l'Université.

En plus de cette large contribution, vous avez accepté de présider cette thèse; je vous prie de trouver ici l'expression de mes plus vifs remerciements et le témoignage de mon profond respect.

Monsieur le Professeur HEUBEL.

Vous m'avez fait l'insigne honneur d'examiner cette thèse et d'accepter de participer à son Jury, je tiens à vous exprimer toute ma gratitude ainsi que ma très sincère reconnaissance pour la bienveillance que vous m'avez toujours témoignée.

Madame MORIAMEZ.
Docteur Es-Sciences - Directeur de l'I.U.T. - Directeur du Centre Associé du C.N.A.M.

En plus du dévouement que vous apportez à vos nombreuses activités et auquel je me permets de rendre hommage, vous avez accepté d'assumer la Direction de ce travail et de me faire bénéficier de votre grande compétence scientifique et de votre clairvoyance. Vous avez, par ailleurs, tenu à créer un climat de compréhension et à faciliter dans toute la mesure du possible le bon déroulement de cette thèse. Je tiens à vous en remercier tout particulièrement et à vous exprimer ici ma très grande reconnaissance pour la confiance que vous m'avez témoignée et le soutien constant que vous m'avez apporté.

Monsieur LECOCQ.
Maître de Conférences au Centre Universitaire de Valenciennes
Directeur du S.T.M. Matériaux.

Vous avez bien voulu mettre à ma disposition votre grande expérience dans la fabrication et l'étude des matériaux frittés en même temps que la compétence de vos Techniciens. J'ai pu apprécier la grande clarté de votre pensée et bénéficier de votre esprit d'organisation. Je vous prie de trouver ici mes très sincères remerciements pour votre précieuse collaboration et l'aide efficace de votre Equipe.

Mes remerciements très sincères s'adressent également à :

Madame CLAUDOT pour sa contribution à l'étude radiocristallographique.

Messieurs ROUVAEN - GREMILLET et HAINE pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans la partie électronique de ce travail ainsi que Monsieur BOUDY pour la qualité de ses prestations.

Monsieur LEFEBVRE assisté de Messieurs BANTEGNIES, PRINCE, WINIAR, CAPELLE et DUEZ pour l'efficacité de leur concours et leur compétence dans le cadre de l'Atelier de Mécanique.

Monsieur RICHEZ pour le prêt à titres gracieux et amical du matériel de calcul.

Madame COULON pour le rare dévouement dont elle a fait preuve et le soin constant et scrupuleux qu'elle a tenu à apporter à la dactylographie et à la réalisation matérielle de ce document.

Monsieur TROUALEN pour la compétence, l'application et la gentillesse qu'il a mis à la réalisation des échantillons frittés.

Mademoiselle CATTEZ et Monsieur CAUFFIEZ pour leur concours technique notamment à la réalisation des graphiques.

Monsieur LEVIN étroitement associé à Monsieur GABET pour la qualité du tirage et de la reliure et à Monsieur Claude MORIAMEZ pour celle des photographies et diapositives.

Monsieur NOBILI et ses collaborateurs pour les installations matérielles du Laboratoire.

à tous mes Collègues enfin et à tous ceux qui, de près ou de loin, ont aidé à la réalisation de ce travail, j'adresse mes vifs remerciements.

S O M M A I R E

INTRODUCTION 1

Ière PARTIE : ULTRASONS ET ETAT SOLIDE. 3

I.- CARACTERISTIQUES VIBRATOIRES DES ONDES ULTRASONORES 3

I.1. Les différents types d'ondes ultrasonores et leurs caractéristiques. 3

I.1.1. Ondes longitudinales 3

I.1.2. Ondes transversales 4

I.1.3. Ondes de Rayleigh 4

I.1.4. Conversion de mode 4

I.2. Les caractéristiques de vitesse et de fréquence des ondes ultrasonores. 6

I.3. Caractéristiques de propagation des ondes ultrasonores dans les milieux non piézoélectriques. 7

I.3.1. Caractéristiques du milieu continu isotrope. 7

I.3.2. Remarques sur les équations précédentes. 12

I.3.3. Cas d'un solide anisotrope. 13

II.- CHOIX DE PARAMETRES A MESURER. 15

II.1. Analyse du problème en terme d'analogie. 15

II.1.1. Equations de propagation. 15

II.1.2. Vitesse 16

II.1.3. Impédance. 16

II.1.4. Facteurs Q 17

II.1.5. Facteurs de réflection et transmission. 18

II.1.6. Autre forme d'analogie. 18

II.2. Remarques sur l'atténuation. 19

II.3. Remarques sur la cohésion des matériaux. 24

II.3.1. Relation vitesse des ondes ultrasonores et paramètres liés à la cohésion. 24

II.3.2. Densité et cohésion. 27

II.3.3. Les propriétés thermiques et la cohésion. 29

2ème PARTIE : ULTRASONS et TEMPERATURE. 32

I.- POSITION DU PROBLEME. 33

II.- PIEZOELECTRICITE - FERROELECTRICITE. 36

II.1. Effet piézoélectrique. 36

II.2. Les constantes caractéristiques. 37

II.2.1. Constantes mécaniques. 37

II.2.2. Constantes électriques. 38

II.2.3. Constantes piézoélectriques. 39

II.3. Propriétés caractéristiques comparées de quelques matériaux piézoélectriques. 39

III.- LA TECHNOLOGIE DE L'EMETTEUR RECEPTEUR D'ONDES ULTRA-SONORES FONCTIONNANT EN TEMPERATURE. 40

III.1. Constitution. 40

III.2. Répartition du champ ultrasonore et exigences dimensionnelles. 41

III.3. Directivité du faisceau ultrasonore. 43

III.4. Le problème du milieu de couplage. 44

IV. TECHNIQUES DE MESURE ET MONTAGES EXPERIMENTAUX. 47

IV.1. Méthode de mesure. 47

IV.2. Dispositif expérimental. 48

IV.3. Résultats. 49

IV.4. Sources d'erreurs. 49

3ème PARTIE : ULTRASONS ET FRITTAGE. 51

I.- INFLUENCE DES CONDITIONS DE FRITTAGE SUR LA PROPAGATION DES ONDES ULTRASONORES DANS LE NICKEL.

I.1. Paramètres influençant le frittage. Conditions des essais. 51

I.1.1. Pression de compactage. 51

I.1.2. Nature des constituants. 52

I.1.3. Température de frittage. 52

I.1.4. Temps de traitement. 53

I.2. Interprétation des résultats sur le frittage du nickel. 53

I.2.1. Etude isotherme. 53

I.2.2. Etude à temps de frittage constant. 56

I.2.3. Frontières de frittage. 56

II.- INFLUENCES DES CONDITIONS DE FRITTAGE SUR LA PROPAGATION DES ONDES ULTRASONORES LONGITUDINALES DANS LE CUIVRE. 57

II.1. Etude isotherme. 57

II.2. Etude à temps de traitement constant. 58

II.3. Frontières de frittage. 59

III.- CONCLUSIONS. 59

4ème PARTIE : ULTRASONS ET STRUCTURES. 61

I.- POSITION DU PROBLEME. 61

II.- EVOLUTION DU PARAMETRE DE LA MAILLE ET DES VITESSES DES ONDES ULTRASONORES LONGITUDINALES EN FONCTION DE LA COMPOSITION DES ALLIAGES NICKEL-CUIVRE. 62

II.1. Etude radiocristallographique. 62

II.1.1. Préparation des échantillons. 62

II.1.2. Techniques de mesures. 62

II.1.3. Résultats. 63

II.1.4. Comparaison avec les mesures étrangères. 64

II.2. Etude de la propagation des ondes ultrasonores longitudinales en fonction de la composition des alliages nickel-cuivre frittés. 64

II.2.1. Evolution des masses volumiques des alliages frittés. 64

II.2.2. Evolution des vitesses de propagation des ondes ultrasonores. 65

II.3. Comportement magnétique des alliages nickel-cuivre. 67

II.3.1. Cas du cuivre.

II.3.2. Cas du nickel paramagnétique. 67

II.3.3. Cas du nickel ferromagnétique. 68

II.3.4. Addition progressive de cuivre au nickel. 68

II.3.5. Contribution électronique dans les alliages nickel-cuivre. 69

II.3.5.1. Solution solide de cuivre dans le nickel. 69

II.3.5.2. Solution solide du nickel dans le cuivre. 71

III. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE PARAMETRE DE LA MAILLE ET SUR LA PROPAGATION DES ONDES ULTRASONORES LONGITUDINALES DANS LE NICKEL ET LES ALLIAGES Ni-Cu OBTENUS PAR FRITTAGE. 74

III.1. Etude radiocristallographique en température. 74

III.1.1. Dispositif expérimental de mesure. 74

III.1.2. Résultats. 74

III.1.3. Conclusions. 75

III.2. Evolution avec la température de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores longitudinales dans le nickel et les alliages nickel-cuivre frittés. 75

III.2.1. Etude bibliographique. 75

III.2.2. Conditions opératoires. 77

III.2.3. Résultats. 77

III.2.4. Comparaison avec les points de Curie. 78

III.2.5. Interprétations. 78

IV.- CONCLUSIONS. 80

CONCLUSION. 81

ANNEXE
Méthode de recherche de minimum "Golden Sections". 83

Références Bibliographiques. 86

I N T R O D U C T I O N

-o-o-

Les récents progrès dans la technologie des matériaux ferroélectriques associés à l'évolution des transducteurs et de l'électronique ont permis de généraliser les applications des ondes ultrasonores de faible amplitude.

Dans le domaine de la détection d'objets (SONAR) et du contrôle non destructif, les techniques ultrasonores font l'objet de nombreuses applications industrielles. Au niveau des laboratoires, il semble que ces techniques soient susceptibles d'être appliquées à des investigations structurales et puissent donner lieu à d'importants développements dans ce domaine [1] [2] . En effet, la propagation de vibrations mécaniques au sein de matériaux solides est sensible à toute discontinuité du milieu et permet de les détecter. En adaptant les techniques et les méthodes, il est raisonnable de penser qu'il soit possible d'accéder à des informations plus fines relatives à des discontinuités moins brutales qu'une "paille" dans un acier et de suivre ces hétérogénéités structurales (grosseur de grain, porosité, changements structuraux) in situ par l'étude des variations des caractéristiques vibratoires et de propagation des ondes ultrasonores.

Celles-ci apparaissent donc comme un instrument d'expérimentation précieux qui, tout en préservant l'intégrité des matériaux, associent un bon pouvoir de pénétration à une grande sensibilité. Elles constituent un moyen permettant d'"ausculter" véritablement les matériaux solides ou liquides, d'étudier leur morphologie interne et, les méthodes devenant plus précises et les technologies mieux adaptées, de suivre leur évolution, leur mutation en fonction des conditions d'élaboration, du temps, de la température etc...

Nous nous sommes proposés au cours de ce travail :

- d'étudier la propagation des ondes ultrasonores dans le nickel et le cuivre frittés en fonction de la température et du temps de traitement.

..../

- de mettre en évidence, par une méthode ultrasonore adaptée, les changements d'état d'ordre magnétique intervenant dans les alliages frittés nickel - cuivre.

- de suivre l'évolution de ces transformations en fonction de la température et de la composition de ces alliages.

Une telle étude nécessitait la définition préalable d'un paramètre qui, lié à la fois à la propagation des ondes ultrasonores et aux constantes physiques caractéristiques d'un matériau, était susceptible de révéler une transformation dans l'état solide. Cette définition fait l'objet de la première partie de ce travail:"Ultrasons et état solide".

La mesure de ce paramètre et de son évolution impose la mise au point d'une technique et l'adaptation d'une méthode permettant de telles déterminations. Les résultats de ce travail font l'objet d'un contrat de valorisation de l'Agence Nationale de Valorisation de la Recherche. Les problèmes posés par cette étude sont rassemblés dans la seconde partie "Ultrasons et température" . Les techniques décrites y sont testées sur le quartz coupe Z.

Le contexte expérimental étant ainsi défini, nous nous sommes attachés à l'appliquer :

- à l'étude des conditions de frittage des poudres de nickel et de cuivre en fonction des températures et temps de traitement. Les conclusions en sont exposées dans la 3ème partie "Ultrasons et frittage".

- puis à l'étude des changements d'état magnétique en fonction de la température et de la composition qui constitué la quatrième partie "Ultrasons et structure", à laquelle est associée une étude radiocristallographique en température.

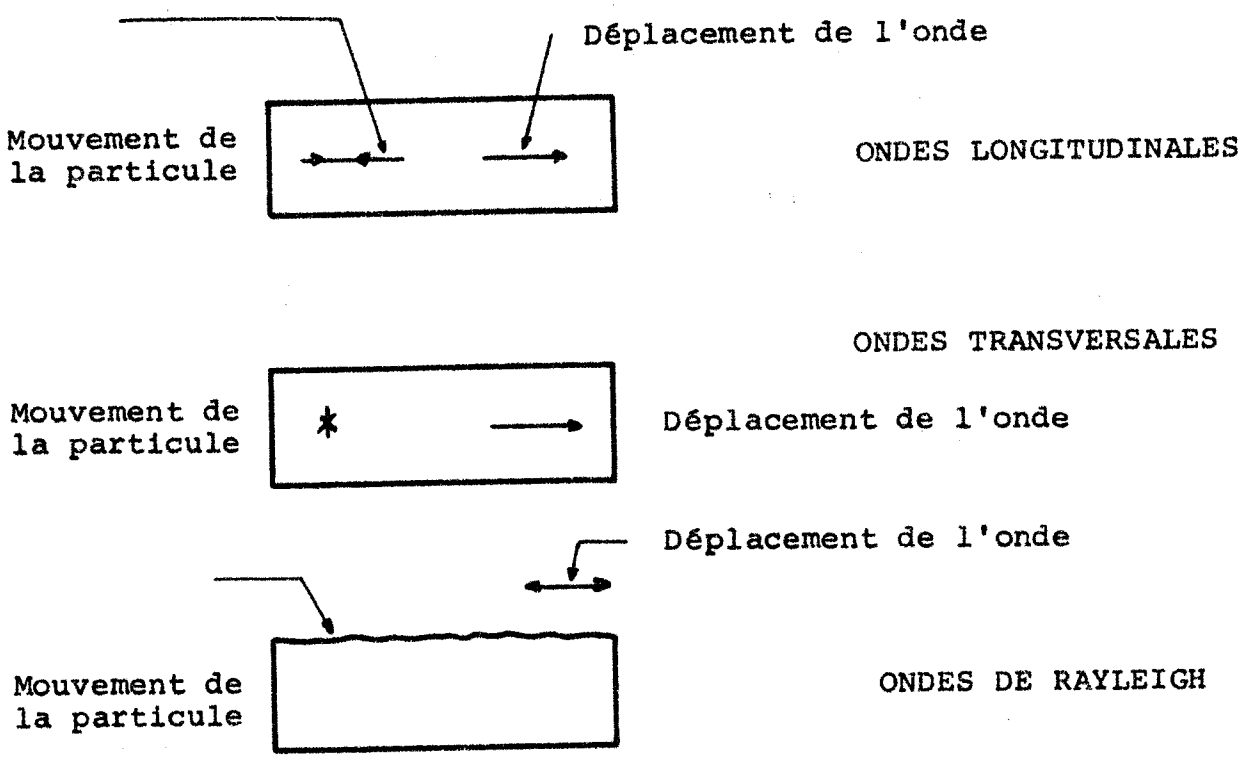


FIG.1.-. PRINCIPAUX TYPES D'ONDES ULTRASONORES

BUS LILLE

Ière PARTIE

ULTRASONS ET ETAT SOLIDE

Si la propagation d'une onde au sein d'un matériau est lié à l'état de ce dernier, il est également fonction de la nature même de l'onde ultrasonore qui le traverse. Il apparaît donc nécessaire pour tenter d'atteindre le but fixé de :

- préciser le type d'onde à utiliser.
- définir leurs caractéristiques.
- relier les paramètres de propagation aux propriétés mécaniques intrinsèques caractéristiques de l'état d'un matériau.
- faire choix du paramètre le mieux adapté à l'étude envisagée.
- mettre au point une technologie permettant la mesure de ce paramètre et son évolution en fonction des conditions de préparation, du temps, de la température.

I. CARACTERISTIQUES VIBRATOIRES DES ONDES ULTRASONORES.

I.1. Les différents types d'ondes ultrasonores et leurs caractéristiques.

I.1.1. Ondes longitudinales.

Les ondes longitudinales sont des ondes de compression entraînant un déplacement vibratoire des particules du matériau dans la direction de propagation de l'onde (fig.1).

Les ondes longitudinales nécessitent un couplage liquide pour se propager dans les milieux solides.

I.1.2. Ondes transversales.

Les ondes transversales sont des ondes de cisaillement entraînant un déplacement vibratoire des particules dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation. Ce type d'onde ne traverse que les matériaux présentant un module de cisaillement, donc essentiellement les matériaux solides.

I.1.3. Ondes de Rayleigh.

Ces ondes ont une très faible pénétration et se propagent en surface.

Les ondes longitudinales et transversales ne présentent un mode pur que dans le cas de milieu indéfini. Dans le cas contraire, ces 2 types d'onde peuvent se transformer l'une dans l'autre. Il est à noter que dans le cas d'un milieu limité en épaisseur (plaque) la superposition des ondes longitudinales et transversales produit des ondes de plaques (ondes de LAMB.).

I.1.4. Conversion de mode.

Les ondes élastiques comme les ondes lumineuses peuvent subir des réflections et des réfractions aux discontinuités de milieu.

D'un point de vue quantitatif, la réfraction des ondes ultrasonores dans les solides obéit à la loi de SNELL-DESCARTES et dépend pour un même type d'onde du rapport des vitesses dans les deux milieux 1 et 2 séparés par le front limite.

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \beta_1} = \frac{v(1)}{v(2)}$$

α_1 = angle d'incidence dans le milieu 1.

β_1 = angle de réfraction dans le milieu 2.

v_1 = vitesse du son dans le milieu 1.

v_2 = vitesse du son dans le milieu 2.

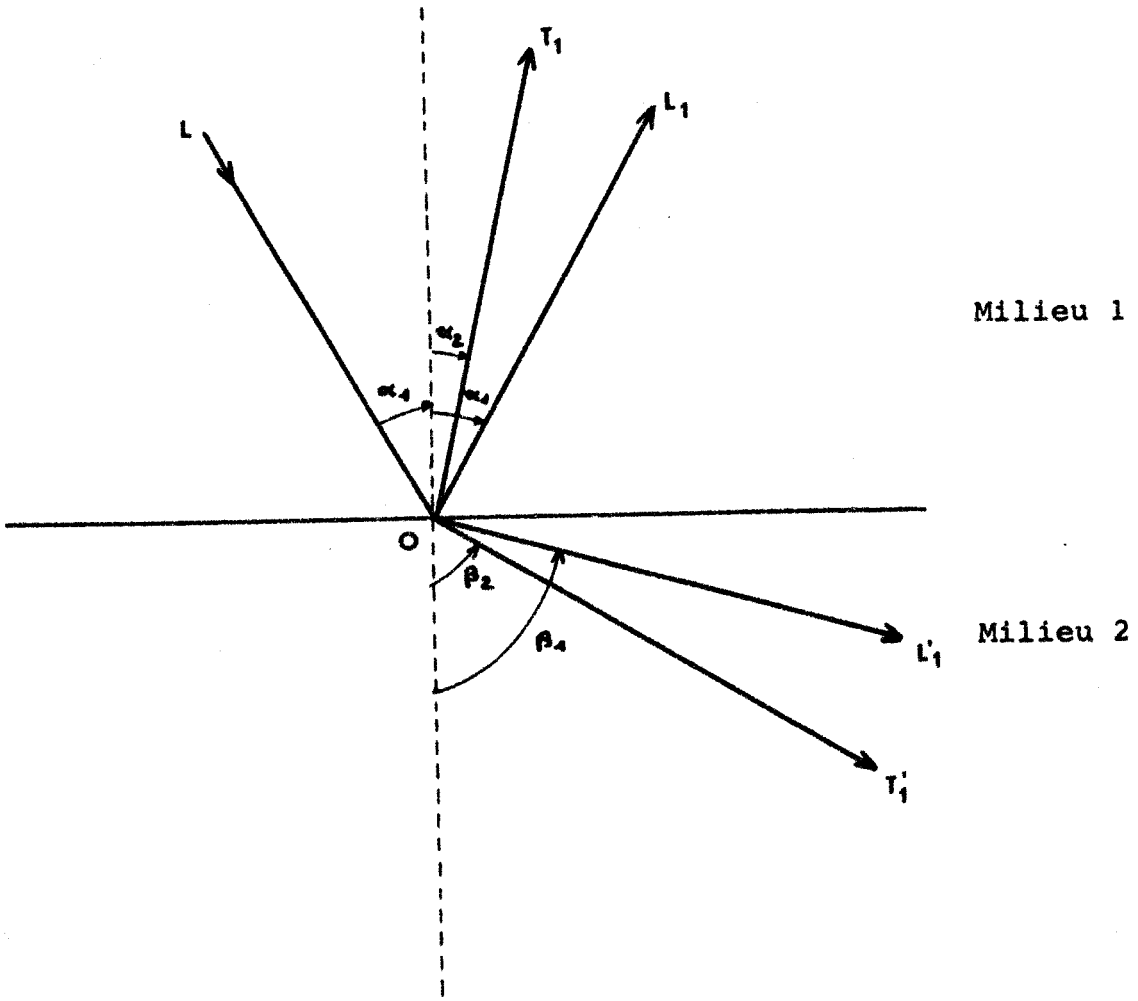


FIG.2.-. REFLECTIONS ET REFRACTIONS D'UNE ONDE LONGITUDINALE INCIDENTE SUIVANT LA LOI DE SNELL-DESCARTES

$$\frac{v_1^L}{\sin \alpha_1} = \frac{v_1^T}{\sin \alpha_2} = \frac{v_2^L}{\sin \beta_1} = \frac{v_2^T}{\sin \beta_2}$$

BUS LILLE

La loi de DESCARTES sur la réflection est également applicable aux ondes ultrasonores.

Pour un même type d'onde :

$$\alpha_1 = \alpha_2$$

Dans le cas d'une transformation simultanée des ondes du type longitudinal de vitesse v_ℓ en transversal de vitesse v_t, mesurées dans le même milieu on a :

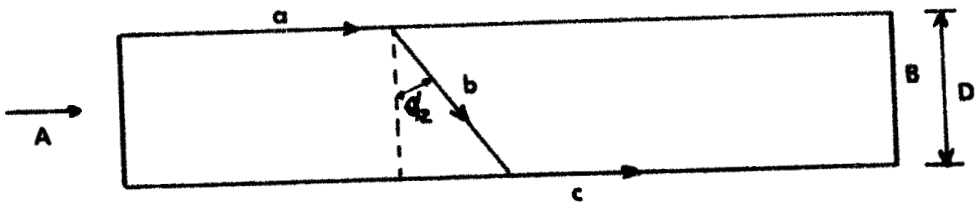
$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{v_\ell}{v_t} \qquad (1)$$

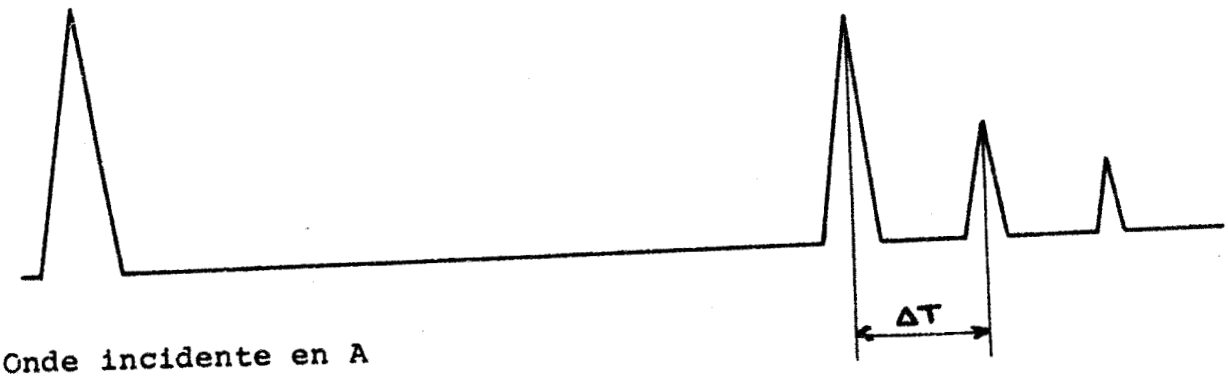
Il apparaît donc que, aux interfaces externes définis par les contours géométriques ou internes dans le cas de milieu hétérogène, il puisse y avoir transformation d'onde en fonction de l'angle d'incidence de l'onde initiale (angle critique). A partir d'un mode pur (fig.2) une onde peut produire à un interface 4 ondes résultantes, deux réfléchies (L_1 et T_1) et deux transmises (L'_1 et T'_1). Le phénomène s'amplifie à chaque extrémité définissant le contour géométrique de l'échantillon notamment lorsque les formes extérieures sont complexes. Ces phénomènes se manifestent par une altération de l'amplitude de l'onde détectée.

Dans le cas où les solides sont continus et isotropes, il est possible comme l'a signalé REYNOLDS, [3], puis DUNEGAN [4] de mettre à profit la conversion de mode L-T-L pour déterminer simultanément, à partir d'une même manipulation, V_ℓ et V_t. En effet comme le montre la figure 3 lorsque α_1 tend vers 90°, il y a une onde transversale réfléchie à l'interface telle que :

$$\frac{\sin 90°}{\sin \alpha_2} = \frac{V_\ell}{V_t} \quad \text{ou} \quad \sin \alpha_2 = \frac{V_t}{V_\ell} \; .$$

Après avoir traversé le barreau transversalement, l'onde peut être à nouveau partiellement transformée entraînant ainsi un retard de la composante longitudinale initiale de Δt telle





Onde incidente en A

Réflection sur B

FIG.3.-. CONVERSION DE MODE L - T - L

BUS LILLE

que :

$$\Delta t = \frac{D}{V_t \cdot V_\ell} \left(V_\ell^2 - V_t^2\right)^{1/2}$$

D diamètre de l'échantillon.

V_ℓ vitesse des ondes longitudinales.

V_t vitesse des ondes transversales.

ou

$$V_t = \frac{V_\ell}{\left[1 + \left(\frac{V_\ell \, \Delta t}{D}\right)^2\right]^{1/2}}$$

Les mesures du temps de retard de V_ℓ et de D permettent la détermination de V_t. Cette méthode a été utilisée, à la température ambiante, par REYNOLDS puis, en 1964, DUNEGAN l'appliqua à la détermination des constantes élastiques de l'Hafnium aux environs de 800°C, en utilisant un milieu tampon intermédiaire entre le palpeur et l'échantillon chauffé. Ces conditions expérimentales présentent l'inconvénient d'une conversion de mode possible au sein du milieu tampon.

I.2. Les caractéristiques de vitesse et de fréquence des ondes ultrasonores.

La vitesse de propagation des ondes longitudinales dans les matériaux solides est assez élevée, de l'ordre de plusieurs milliers de mètres à la seconde, il est nécessaire pour limiter les phénomènes parasites lors de leur propagation, de produire un faisceau étroitement défini, aussi directif que possible et donc d'utiliser une longueur d'onde faible par rapport au diamètre du transducteur donc une fréquence assez élevée.

La vitesse de propagation des ondes transversales est environ moitié plus faible que celles des ondes longitudinales, la longueur d'onde plus faible les rend plus sensibles aux inclusions et discontinuités rencontrées sur leur passage.

La vitesse des ondes RAYLEIGH V_r [5] est donnée en liaison avec V_ℓ et V_t par :

$$\left(\frac{V_r}{V_t}\right)^2 \left[\frac{V_r^{\,6}}{V_t^{\,6}} - \frac{8V_r^{\,4}}{V_t^{\,4}} + V_r^{\,2}\left(\frac{24}{V_t^{\,2}} - \frac{16}{V_\ell^{\,2}}\right) - 16\left(1 - \frac{V_t^{\,2}}{V_\ell^{\,2}}\right)\right] = 0$$

En admettant une valeur du coefficient de Poisson $\nu = 0{,}25$ on trouve : $\frac{V_r}{V_t} = 0{,}92$.

Leurs longueurs d'onde sont très courtes et leur pénétration en épaisseur est de l'ordre de quelques longueurs d'onde.

La conversion de mode à partir de palpeurs d'angle rend à priori possible, l'utilisation de l'un quelconque de ces 3 types d'onde. Toutefois, compte tenu de la nature très absorbante et du caractère parfois dicontinu des matériaux étudiés, et pour des raisons qui seront plus complètement explicitées dans la suite, les investigations ont été faites en ondes longitudinales dont les vitesses ne subissent qu'une faible dispersion. Compte tenu des observations relatives à la directivité du faisceau, la fréquence utilisée est de 4MHz, soit pour le Nickel $\lambda \simeq 1{,}44$mm et pour le Cuivre $\lambda \simeq 1{,}15$mm.

I.3. Caractéristiques de propagation des ondes ultrasonores dans les milieux non piézoélectriques.

I.3.1. Caractéristiques du milieu continu isotrope.

La propagation des ondes ultrasonores peut être considérée comme une perturbation de contraintes T_{ij}. Ces contraintes sont de deux types T_{ii} composantes normales.

T_{ij} composantes de cisaillement.

Les quantités T_{ij} constituent les éléments d'un

tenseur du second ordre [6] et se transforment suivant la relation :

$$T'_{ij} = a_{ik} \; a_{j\ell} \; T_{k\ell}$$

où a_{ik} est le cosinus directeur des axes $\vec{O}x'_i$, $\vec{O}x_k$

et $a_{j\ell}$ est le cosinus directeur des axes $\vec{O}x'_j$, $\vec{O}x_\ell$

En dehors des contraintes T_{ij} un élément de volume de matière est soumis à des forces, tel son propre poids, de composantes F_i par unité de volume. L'application de la loi de Newton permet d'écrire :

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} + F_i = \rho \ddot{u}_i \qquad (i \text{ de } 1 \text{ à } 3) \qquad (2)$$

$\ddot{u}_i$ étant les composantes du vecteur accélération associées au vecteur déplacement local u_i d'un point du corps qui, sous l'action de la déformation, passe de x_i à $x_i + u_i$.

Dans le but d'obtenir des équations linéaires par rapport aux gradients de déplacement, on définit les élongations S_{ij} en fonction de $\vec{u}_i$ par la relation :

$$S_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) = \frac{1}{2} \quad \gamma_{ij}.$$

$$S_{ij} = S_{ji}$$

S_{ij} constituent les composantes d'un tenseur d'élongation

$$S'_{ij} = a_{ik} \quad a_{j\ell} \quad S_{k\ell}$$

L'hypothèse d'élasticité linéaire de la loi de

Hooke conduit à :

$$T_{ij} = c_{ijk\ell} \quad S_{k\ell}$$

$$c_{ijk\ell} = c_{k\ell ij}$$

tenseur des constantes élastiques de 81 composantes.

Cette relation portée dans l'équation dynamique (2) donne :

$$F_i + c_{ijk\ell} \cdot \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \, \partial x_\ell} = \rho \ddot{u}_i \qquad (3)$$

En supposant que le corps soit en équilibre avec $F_i = 0$ et que u_i soit une onde plane

$$u_i = U_i \cdot e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(a_i x_i - v_n t)}$$

avec U_i : composantes de l'amplitude du déplacement.

λ : la longueur d'onde.

a_i : coefficients directeurs de la normale au front d'onde.

v_n : la vitesse de phase.

on obtient comme solution de (2)

$$\left(\Gamma_{11} - \rho v^2\right) U_1 + \Gamma_{12} \quad U_2 + \Gamma_{13} \quad U_3 = 0$$

$$\Gamma_{12} \quad U_1 + (\Gamma_{22} - \rho v_2) \quad U_2 + \Gamma_{23} \quad U_3 = 0$$

$$\Gamma_{13} \quad U_1 + \Gamma_{23} \quad U_2 + (\Gamma_{33} - \rho v^2) \quad U_3 = 0$$

Γ_{ik} étant les coefficients de Christofell tels que :

$$\Gamma_{ik} = \Gamma_{ki} = a_j \; a_\ell \; c_{ijk\ell}$$

L'existence de solutions non toutes nulles imposent :

$$\begin{vmatrix} \Gamma_{11} - \rho v^2 & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{12} & \Gamma_{22} - \rho v^2 & \Gamma_{23} \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{23} & \Gamma_{33} - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0$$

équation cubique en ρv^2 qui fournit, en général, 3 vitesses associées respectivement à a_1, a_2, a_3.

Les conditions de symétrie et d'orthogonalité [7] conduisent dans le cas du système cubique à

$$\begin{vmatrix} c_{11} - \rho v^2 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) - \rho v^2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0$$

dont les solutions sont :

$$v_1^2 = \frac{c_{11}}{\rho} = \frac{\lambda + 2\mu}{\rho} = v_\ell^2$$

$$v_2^2 = v_3^2 = \frac{c_{11}-c_{12}}{2\rho} = \frac{\mu}{\rho} = v_t^2$$

puisque $c_{11} = \lambda + 2\mu$ et $c_{12} = \lambda$, λ et μ étant les coefficients de Lamé.

Ces équations font apparaître un mode longitudinal pur dont la vitesse caractéristique est v_1 et deux modes transversaux confondus $v_2 = v_3$.

Ces coefficients λ et μ sont eux-mêmes reliés au module de Young et au coefficient de Poisson par les relations:

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \qquad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}$$

$$v_1 = v_\ell = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1-\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}} \text{ et } v_2 = v_t = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{2(1+\nu)}}.$$

avec v_ℓ en cm/sec.

v_t en cm/sec.

E module de Young (dynes/cm^2)

ν coefficient de Poisson.

ρ masse volumique (g/cm^3).

D'une autre manière, il est possible d'écrire l'équation vectorielle de propagation dans un milieu isotrope sans amortissement et en l'absence de forces de volume :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \mu \nabla^2 u_i + (\lambda+\mu) \nabla \text{div } u_i$$

qui en séparant u_i en deux composantes :

$$u_i = u_i^P + u_i^R$$

permet d'obtenir deux équations de propagation sous leur forme habituelle :

- l'une correspondant à u_i^P composante irrotationnelle telle que Rot $u_i^P = 0$ et liée à la nature longitudinale de l'onde :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i^P}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \nabla^2 u_i^P \text{ qui conduit à}$$

$$v_\ell = \sqrt{\frac{\lambda+2\mu}{\rho}}$$

- l'autre correspondant à u_i^R et telle que div $u_i^R = 0$ qui est liée à la nature transversale de l'onde, u_i^R étant dans le plan d'onde.

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}_i^R}{\partial t^2} = \mu \nabla^2 \vec{u}_i^R$$ qui conduit à :

$$V_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} .$$

La présence d'un gradient de température modifierait l'équation de la façon suivante :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \mu \nabla^2 u_i + (\lambda+\mu) \nabla \operatorname{div} u_i - (\beta + \frac{2}{3} \mu) \nabla T \qquad (4)$$

avec $\beta = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P .$

I.3.2. Remarques sur les équations précédentes.

Les relations précédentes sont applicables dans le cas :

- d'un milieu infini ou dans un solide fini pour lequel le front d'onde est un grand nombre de longueur d'ondes [8].

- d'un milieu continu sans discontinuité et sans hétérogénéités internes.

- d'une onde plane.

Ces conditions étant supposées requises, la matrice d'élasticité s'exprime en fonction des 2 coefficients de Lamé λ et μ. Mais l'évaluation de λ dépend des conditions thermodynamiques de la perturbation ; l'écart entre les constantes élastiques isothermes et adiabatiques suivant que les mesures sont effectuées de façon statique ou dynamique est de l'ordre de 2%.

L'approximation suivante pour l'expression de V_ℓ ne pourrait valablement être utilisée de façon systématique.

$$v_\ell = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

en effet l'expérience montre que ν est plutôt voisin de $\frac{1}{3}$.

Toutefois pour un fil dont le diamètre est une petite fraction de longueur d'onde, la vitesse des ondes longitudinales est effectivement contrôlée par le module de Young. Mais ce cas reste très particulier et n'est applicable qu'aux déplacements s'effectuant dans le sens de la plus grande dimension d'une barre ou d'un rondin, dans cette hypothèse, la vibration se propage dans le volume entier.

Au contraire, si le matériau est caractérisé par une de ses dimensions faible devant la longueur d'onde et si la vibration se déplace dans une autre direction il y aura cisaillement entre le volume en vibration et le volume inerte, dans ce cas :

$$v_\ell = \sqrt{\frac{E}{\rho} \cdot \frac{1}{1-\nu^2}}$$

Il apparaît donc important de préciser les contours géométriques du milieu de propagation. L'étude a été entreprise sur des rondins d'environ 10 à 12mm de diamètre et de 15 à 25mm de hauteur suivant le matériau.

I.3.3. Cas d'un solide anisotrope.

L'utilisation de matériaux polycristallins entraîne une modification des constantes élastiques. Ainsi dans le cas d'un monocristal d'un métal cubique.

$$v_\ell = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}$$

$$v_t = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$$

Dans le cas d'un métal polycristallin, Mason [9] supposant que les grains étaient répartis au hasard au sein du matériau, déterminait des constantes élastiques moyennes en

fonction des constantes élastiques vraies de la façon suivante :

$$\overline{C_{11}} = C_{11} - \frac{2}{5} (C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) \qquad (5)$$

$$\overline{C_{44}} = C_{44} + \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) \qquad (6)$$

Le terme correctif à apporter aux C_{ij} vrais $C_{11} - C_{12} - 2C_{44} = \gamma$ est appelé facteur d'anisotropie. Il entraîne une variation d'environ 4% par rapport aux C_{ij} vrais. La répercussion sur les vitesses théoriques est donc de l'ordre de 2%. Dans le cas du nickel, Papadakis indique la valeur $\gamma = -14,7.10^{11}$ dynes.cm^{-2}.

Cette anisotropie se traduit par une variation des vitesses et également des atténuations en fonction de la direction de propagation.

La formulation et les solutions théoriques du problème deviennent complexes. Les coefficients élastiques sont indépendants et la matrice d'élasticité comporte 21 termes dans le cas le plus simple où le milieu est sans défaut.

Il y aurait également lieu, de tenir compte dans la formulation de l'équation de propagation d'un terme d'amortissement proportionnel à :

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} \quad \text{soit} \quad \Lambda \frac{\partial u_i}{\partial t}$$

l'équation de propagation deviendrait alors en supposant $\nabla T=0$.

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} + \Lambda \frac{\partial u_i}{\partial t} = \mu \nabla^2 u_i + (\lambda+\mu) \nabla \operatorname{div} u_i \qquad 7$$

div u_i correspondant à la dilatation.

Le coefficient d'amortissement Λ varie en fonction de l'état structural de la matrice et ses variations sont associées à celles des constantes élastiques.

La complexité apportée par l'anisotropie d'un matériau est encore amplifiée par la présence d'hétérogénéités. Dans ces conditions, la vitesse comme l'atténuation sont fonction de la

direction et de la position des "défauts". La formulation du problème sur le plan théorique devient alors impossible à priori. Les résultats observés sont la sommation de phénomènes de base dont il est difficile de fixer la contribution individuelle au résultat global. Tel est le cas des matériaux frittés.

La propagation des ondes dans les milieux cristallins a été souvent étudiée à basse température dans le but de préciser les surfaces de Fermi. Dans ce cas le paramètre mesuré est l'atténuation. Par contre, il n'existe que peu de travaux sur les investigations par des méthodes ultrasonores portant sur les matériaux frittés.

Notre étude du comportement des ondes ultrasonores dans les matériaux frittés nécessitait :

- de définir parfaitement toutes les conditions aux limites et les conditions opératoires compte tenu de la complexité et de l'interdépendance des phénomènes en cause.

- de tester le mode opératoire à la température ambiante.

- de procéder aux investigations en température après avoir adapté la technologie à de telles mesures.

II CHOIX DE PARAMETRES A MESURER.

II.1. Analyse du problème en terme d'analogie.

II.1.1. Equations de propagation.

Le mouvement d'un corps se produit sous l'action d'une différence de forces. L'obtention d'un courant nécessite une différence de potentiel et l'émission acoustique, une différence de pression.

Les oscillations acoustiques comme les oscillations électriques et mécaniques forcées obéissent à une équation de la forme :

$$\bar{\Phi}_o \; e^{j\omega t} = M. \frac{d^2X}{dt^2} + R. \frac{dX}{dt} + \frac{1}{C} X. \qquad (8)$$

Dans chacun des cas correspondants, l'appellation physique des différentes variables est fournie par le tableau ci-joint :

	ACOUSTIQUE	MECANIQUE	ELECTRIQUE
Φ_o	Différence de pression acoustique	Différence de force	Différence de potentiel
X	Déplacement en volume	Déplacement	Charge
M	Inertance	Masse	Inductance
C	Compliance	Compliance	Capacitance
R	Résistance	Résistance	Résistance
$\frac{dX}{dt}$	Vitesse en volume	Vitesse	Courant

II.1.2. Vitesse

La vitesse de l'onde acoustique s'exprime à un instant donné par :

$$v = \frac{\Phi}{R+j(\omega M - \frac{1}{\omega c_m})} \qquad (9)$$

avec une amplitude

$$v_o = \frac{\Phi_o}{\sqrt{R^2 + (\omega M - \frac{1}{c_m \omega})^2}} \qquad (10)$$

II.1.3. Impédance.

A partir de ces éléments, il est possible de définir

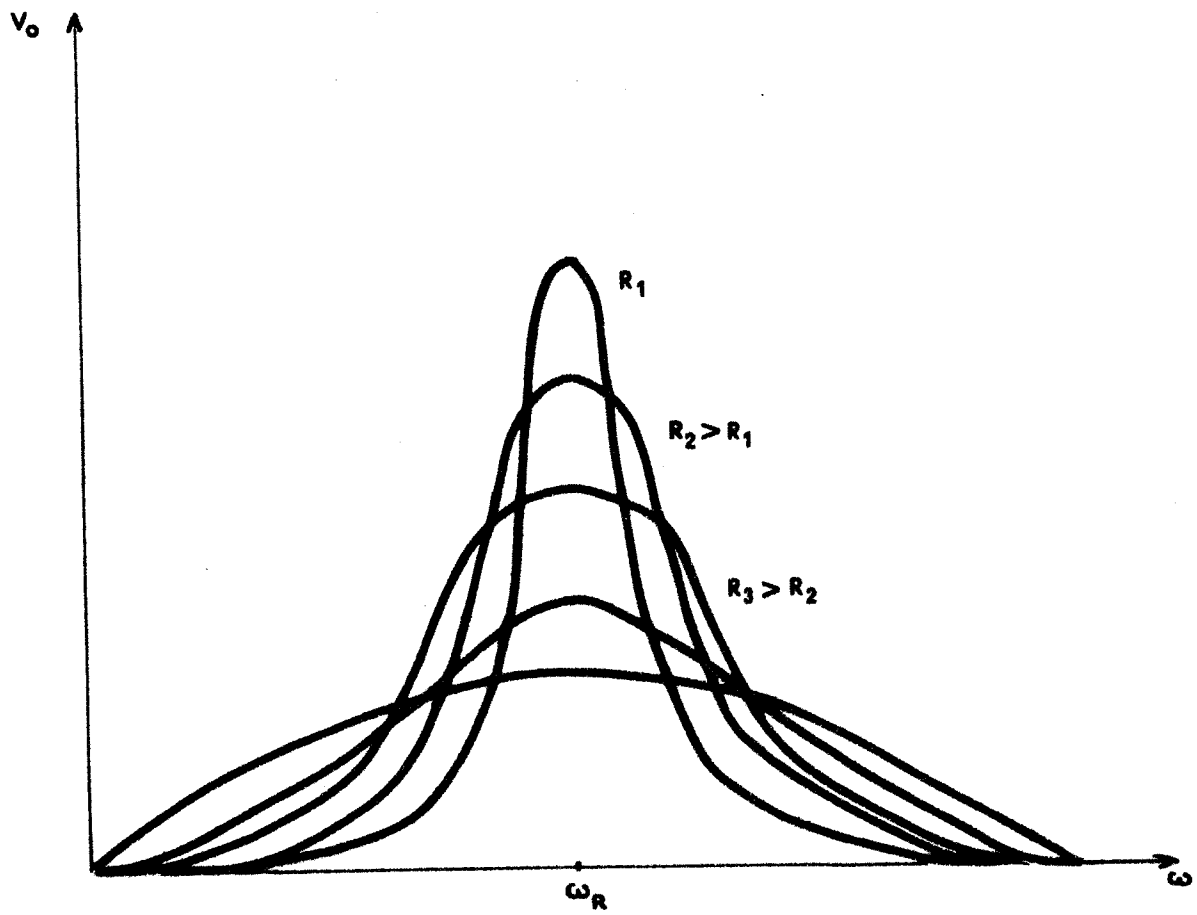


FIG.4.-. RELATION ENTRE L'AMPLITUDE DES VITESSES ET LA FREQUENCE.

BUS LILLE

par analogie avec les systèmes électriques et mécaniques le rapport.

$$Z = \frac{\bar{\Phi}}{v}$$ appelé impédance acoustique intrinsèque.

Comme le montre l'équation (9) cette grandeur est complexe.

$$Z = R + j \cdot \left(\omega M - \frac{1}{c\omega}\right) \qquad (11)$$

R étant la composante résistive et $(\omega M - \frac{1}{c\omega})$ la composante réactive.

Impédance électrique	$[Z] = \frac{\text{volts}}{\text{Ampere}}$	= Ohms
Impédance mécanique	$[Z] = \frac{\text{Force}}{\text{vitesse}}$	$= \frac{N}{m/sec.}$
Impédance acoustique	$[Z] = \frac{\text{Pression}}{\text{vitesse en volume}}$	$= \frac{N/m^2}{m/Sec} = [M\,L^{-2}\,T^{-1}]$

Tableau comparatif des unités d'impédance.

Il est à noter dans cet esprit que, par analogie, avec les circuits RLC on peut tracer à partir de 10 la courbe $v_o = f(\omega)$ qui est la courbe de réponse de fréquence.

II.1.4. Facteurs Q

Le faisceau de courbes représenté fig. 4 fait apparaître en fonction de R, un maximum de l'amplitude de vitesse v_o à la fréquence de résonance F_R.

$$F_R = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\sqrt{M.c}}$$

où la composante réactive de l'impédance est nulle. La qualité de la résonance est décrite par le facteur Q.

$$Q = \frac{\omega_R \cdot M}{R} = \frac{\pi}{\delta} = \omega_R \quad \frac{\text{énergie instantanée dans le système}}{\text{énergie dissipée par seconde.}}$$

avec δ = décrément logarithmique = $\frac{\pi . R}{M . \omega_R}$. et tel que e^{δ} représente les rapports successifs des amplitudes des vibrations harmoniques amorties.

La notion d'impédance acoustique est très importante car elle régit les phénomènes qui se produisent aux interfaces. Elle est fonction de la fréquence et du type d'onde qui se propage. Comme il sera possible de le voir plus loin dans le cas d'une onde longitudinale ou transversale se propageant dans un milieu absorbant, la partie réelle R de Z est égale à $\rho . V$.

II.1.5. Facteurs de réflection et transmission.

La composante R est appelée impédance caractéristique. Elle permet d'expliciter les facteurs de réflexion r et de transmission τ lors de la rencontre d'une onde plane avec une surface située dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation. En désignant par R_1 et R_2 les impédances caractéristiques des 2 milieux

$$r = \frac{R_2 - R_1}{R_2 + R_1}$$

$$\tau = \frac{2R_2}{R_2 + R_1}$$

II.1.6. Autre forme d'analogie.

Les ultrasons sont des ondes mécaniques qui se propagent dans la matière. A ce titre, ils obéissent à une équation d'onde de la forme :

$$(\nabla^2 + K^2)\ \Psi = o \text{ avec } \nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$$

forme analogue à l'équation de propagation des ondes électromagné-

tiques le long d'une ligne de transmission, à l'équation de propagation du courant le long d'une ligne électrique indéfinie et à l'équation des cordes vibrantes.

Ψ est une fonction potentiel des vitesses caractérisant le champ acoustique et telle que :

$$\vec{v} = - \overrightarrow{\text{grad}}\ \Psi$$

cette fonction ayant une existence chaque fois que le mouvement du "fluide" est irrotationnel, c'est-à-dire s'effectue "sans tourbillons". C'est le cas lorsque le milieu est parfaitement élastique. Les vitesses ne dépendent que des positions des éléments, elles dérivent donc d'un potentiel et alors

$$\text{Rot}\ \vec{v} = o$$

La constante K est la constante de propagation complexe qui peut s'écrire :

$$K = \alpha + j\beta$$

α coefficient d'atténuation (Nepers/m^2 ou Db/m^2)

β constante de propagation (en radians par m^2) $= \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi f}{v} = \frac{\omega}{v}$

v = Vitesse de phase.

En faisant intervenir la vitesse complexe v^* définie de la façon suivante :

$$\frac{1}{v^*} = \frac{1}{v} - j\ \frac{\alpha}{\omega}$$

K prend la forme $\qquad K = j\ \frac{\omega}{v^*}$

II.2. <u>Remarques sur l'atténuation.</u>

Lors du déplacement d'une onde plane dans un milieu

matériel, une partie de l'énergie peut être :

- soit dissipée sous forme de rayonnement ultrasonore par réflection, réfraction, diffraction, dispersion.

- soit absorbée et transformée en chaleur par frottement interne.

Il y a donc lieu de modifier l'équation utilisée pour l'onde plane en tenant compte d'un coefficient d'atténuation α exprimé en nepers par cm. (1 neper est équivalent à 8,686 db).

$$U = U_o \quad e^{-\alpha x} \quad e^{j(\omega t - kx)}$$

Il faut noter que ce coefficient d'atténuation α peut être exprimé à l'aide du décrément logarithmique δ en remarquant que pour un cycle $\delta = \alpha . \lambda$ soit

$$\frac{1}{Q} = \frac{\delta}{\pi} = \frac{\alpha\lambda}{\pi} = \frac{2\alpha}{k} = \frac{\alpha \text{ (nepers/cm)}}{\nu \text{ (1/sec.)}} . \text{ v (cm/sec).}$$

puisque $k = \frac{2.\pi}{\lambda}$ vecteur d'onde.

<u>Effet de diffusion</u>.

Dans le cas des matériaux polycristallins, la diffusion de l'énergie ultrasonore et l'atténuation qui va en résulter sera à la fois une fonction de la fréquence et du diamètre moyen $\bar{d}$ des grains du matériau. Les valeurs du rapport $\frac{\lambda}{\bar{d}}$ (10) (11) permettent de définir plusieurs régions.

$$\frac{\lambda}{\bar{d}} > 2\pi \quad \underline{\text{Région de Rayleigh.}} \qquad (12)$$

Dans cette région, le coefficient d'atténuation s'exprime par :

$$\alpha = A \ \bar{d}^3 \ f^4 \quad \text{db/cm}$$

où le coefficient A dépend des modules élastiques du matériau (E, ν, ρ etc...), de l'anisotropie de chaque grain, du facteur d'anisotropie γ et de la distribution de la taille des grains, ceci dans le cas d'ondes longitudinales se propageant dans un matériau polycristallin monophasé élastiquement isotrope.

$1 < \frac{\lambda}{\bar{d}} < 2\pi$ Région quadratique.

Dans ce cas, le coefficient d'atténuation est de la forme :

$$\alpha = B \bar{d} f^2 \quad \text{db/cm}$$

B étant lié aux mêmes caractéristiques mécaniques que A.

$\frac{\lambda}{\bar{d}} < 1$

α est indépendant de la fréquence et est inversement proportionnel au diamètre moyen des grains

$$\alpha = \frac{C}{\bar{d}} \quad \text{db/cm}$$ C étant une constante

$\frac{\lambda}{\bar{d}} \ll 1$

Dans cette région, l'atténuation prend la forme :

$$\alpha = \frac{C}{\bar{d}} + A_1 f + A_2 f^2 \quad \text{db/cm}$$

C, A_1, A_2 étant des constantes.

Dans la pratique, à la fréquence de 4 MHz utilisée $\frac{\lambda}{\bar{d}} > 2\pi$ l'atténuation aura le comportement indiqué pour la région de Rayleigh et dépendra non seulement du volume de grains mais aussi

de la fréquence à la puissance 4. Il en résulte une dispersion assez conséquente de α en fonction de f.

Effet de diffraction due au milieu de couplage.

Lors de mesures d'atténuation, d'importantes erreurs peuvent provenir des effets de diffraction et des pertes dues au milieu de couplage associé au transducteur. Ces effets perturbent la contribution due au matériau proprement dit et entraînent des difficultés d'interprétation notamment dans le cas de matériau anisotrope et hétérogène.

Granato et Truell ont montré que les pertes par diffraction sont de 1 db par $\frac{a^2}{\lambda}$ en désignant par a le rayon du transducteur et λ la longueur d'onde.

Les pertes dues au couplage peuvent être estimées à environ 4 db.

On doit également prendre en considération les pertes Zener dues à l'écoulement de la chaleur entre les grains adjacents et les pertes dues aux joints de grains visqueux bien que ces termes soient faibles aux températures voisines de la température ambiante. (10^{-2}db/cm).

Lorsque ces différentes pertes dues à la diffusion, au milieu du couplage, à la diffraction et aux effets divers sont retirées de l'atténuation mesurée, l'atténuation résultante peut alors caractériser un changement éventuel de structure, dans la mesure où ce dernier présente une contribution suffisamment nette à l'atténuation.

Effet de champ.

L'atténuation des ondes de pression à la sortie d'une source piézoélectrique dépend de la répartition du champ ultrasonore produit par l'émetteur. On distingue habituellement au sein du

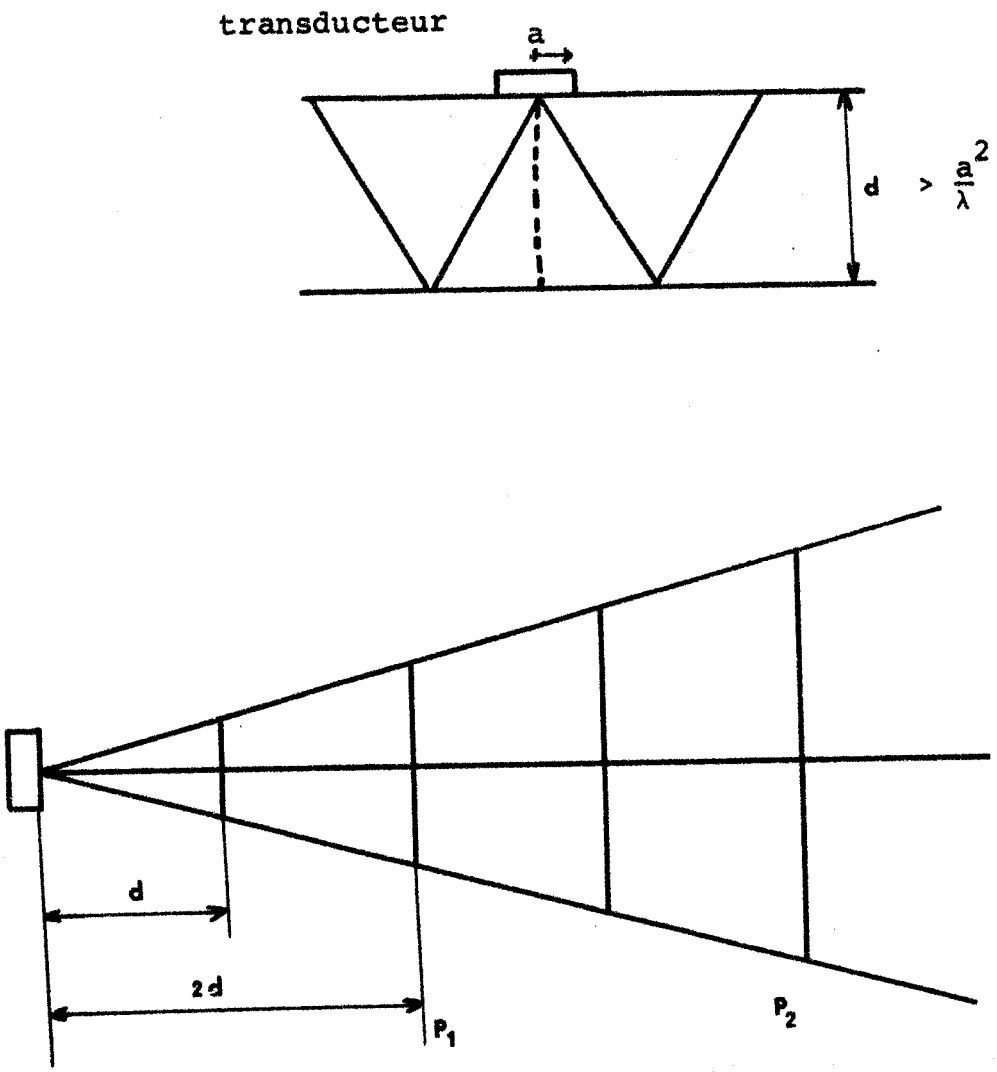


FIG.5.-. ATTENUATION SYSTEMATIQUE D'UNE ONDE ULTRASONORE SE PROPAGEANT AU SEIN D'UN MILIEU NON ABSORBANT DANS LE CHAMP ELOIGNE.

BUS LILLE

faisceau d'ondes :

- une partie initiale de forme cylindrique située à une distance $N \leq \frac{a^2}{\lambda}$ de la source. a étant le rayon de la source et λ la longueur d'onde. Dans cette zone, les niveaux d'énergie présentent des minimas et des maximas. L'amplitude des échos n'est pas inversement proportionnelle au carré de la distance mais varie de façon très complexe. Cette zone est appelée champ proche ou zone de FRESNEL.

- A une distance $N > \frac{a^2}{\lambda}$ un faisceau divergent d'angle d'ouverture θ bien défini détermine une zone au sein de laquelle il n'y a pas d'interférence (Zone de FRAUNHOFER) ou champ éloigné.

L'intensité relative décroît et peut être assimilée à celle donnée par une source ponctuelle. Dans cette zone donc, l'intensité des échos est inversement proportionnelle au carré des distances.

$$\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^2 = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2$$

Dans ce cas particulier (fig.5) l'atténuation entre le 2ème et le 1er écho sera :

$$\alpha_{db} = 10 \log \frac{I_2}{I_1} = 20 \log \frac{P_2}{P_1} = 20 \log \frac{d_1}{d_2} = 20 \log \frac{1}{2} = 6 \text{ db}$$

puisque le second écho apparaît après avoir effectué une distance correspondant au double de celle parcourue par le premier écho au travers de l'échantillon.

En conséquence, dans le champ éloigné, lorsque les ondes ultrasonores traversent un milieu non absorbant, il faut tenir compte d'une atténuation systématique de 6db.

Dans la région du champ proche, il devient très difficile de connaître les répercussions exactes de cette zone

perturbée sur l'atténuation, et, dans ce cas, l'interprétation des mesures devient difficile compte tenu des variations d'intensité acoustique.

Au travers de ces quelques considérations, il apparaît que l'atténuation dépend d'un très grand nombre de paramètres : les uns propres au matériau lui même tels la diffusion, la grosseur des grains, l'état structural, le contour géométrique, d'autres propres au milieu de couplage telle la diffraction, d'autres enfin extérieure au matériau tels la fréquence et les effets de champ liés à la source émettrice elle même. Il est à priori possible de se placer dans des conditions expérimentales telles que les corrections à apporter aux mesures soient connues et permettent de dégager de la manifestation globale, la contribution à l'atténuation d'un phénomène particulier. Dans ce cadre, il faut citer l'étude faite par PACE et SAUNDERS [12] sur la transformation martensitique du composé intermétallique NiTi (Nitinol) par des mesures d'atténuation et de vitesse.

Toutefois lorsque les mesures d'atténuation sont effectuées dans le champ proche, dans des matériaux hétérogènes éventuellement soumis à des gradients de température, l'interprétation des résultats devient difficile et il est souvent délicat d'en tirer avec certitude des conclusions relatives à l'existence réelle d'une anomalie. Pour effectuer des études dans ces conditions les mesures de vitesse paraissent mieux adaptées.

II.3. Remarques sur la cohésion des matériaux.

II.3.1. Relation vitesse des ondes ultrasonores et paramètres liés à la cohésion.

Il a été montré précédemment que les vitesses des ondes ultrasonores dans les matériaux continus s'exprimaient par des relations simples en fonction d'un module d'élasticité et de la densité.

D'un point de vue global en effet, la loi de Hoocke

s'écrit :

$$T = C \frac{\partial u}{\partial x} \qquad (13)$$

T = Contrainte de tension en N/m^2.

c = Constante élastique.

u = Déplacement.

$\frac{\partial u}{\partial x}$ = Déformation résultante.

La loi de Newton permet d'écrire :

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial T}{\partial x} = c \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \qquad (14)$$

La vitesse est alors fournie par l'application à un milieu non piézoélectrique de l'équation de propagation d'une onde qui s'écrit compte tenu de (13) et (14).

$$v^2 = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \Big/ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{c}{\rho}$$

Cette relation particulièrement simple montre l'intérêt des mesures de vitesse qui sont beaucoup moins influencées que l'atténuation par les mécanismes de dissipation de l'énergie acoustique. Ces mesures de vitesse peuvent donc être faites dans des conditions expérimentales plus simples et les résultats interprétés de façon plus aisée.

Elles permettent en outre d'accéder à la connaissance des modules d'élasticité eux mêmes reliés à la cohésion du matériau. En effet une perturbation mécanique ou acoustique se propage dans un solide par l'intermédiaire des atomes qui se déplacent sous l'action des contraintes. Ces déplacements s'effectuent contre les forces interatomiques de cohésion. En désignant par dw l'énergie nécessaire pour écarter les atomes d'une distance dr contre les

forces de cohésion, cette énergie est transmise par l'intermédiaire de la contrainte.

$$T = \frac{\partial W}{\partial r}$$

En effectuant un développement limité de $W(r)$ au voisinage de la position initiale o

$$W(r) = W(o) + \left(\frac{\partial W}{\partial r}\right)_o dr + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W}{\partial r^2}\right)_o dr^2 + \ldots\ldots$$

en se limitant à l'approximation harmonique du 1er ordre. Les déformations élastiques faibles dans les métaux permettent de négliger les phénomènes du 2° ordre.

Or, la contrainte est nulle en o :

$$\left(\frac{\partial w}{\partial r}\right)_o = o$$

et donc :

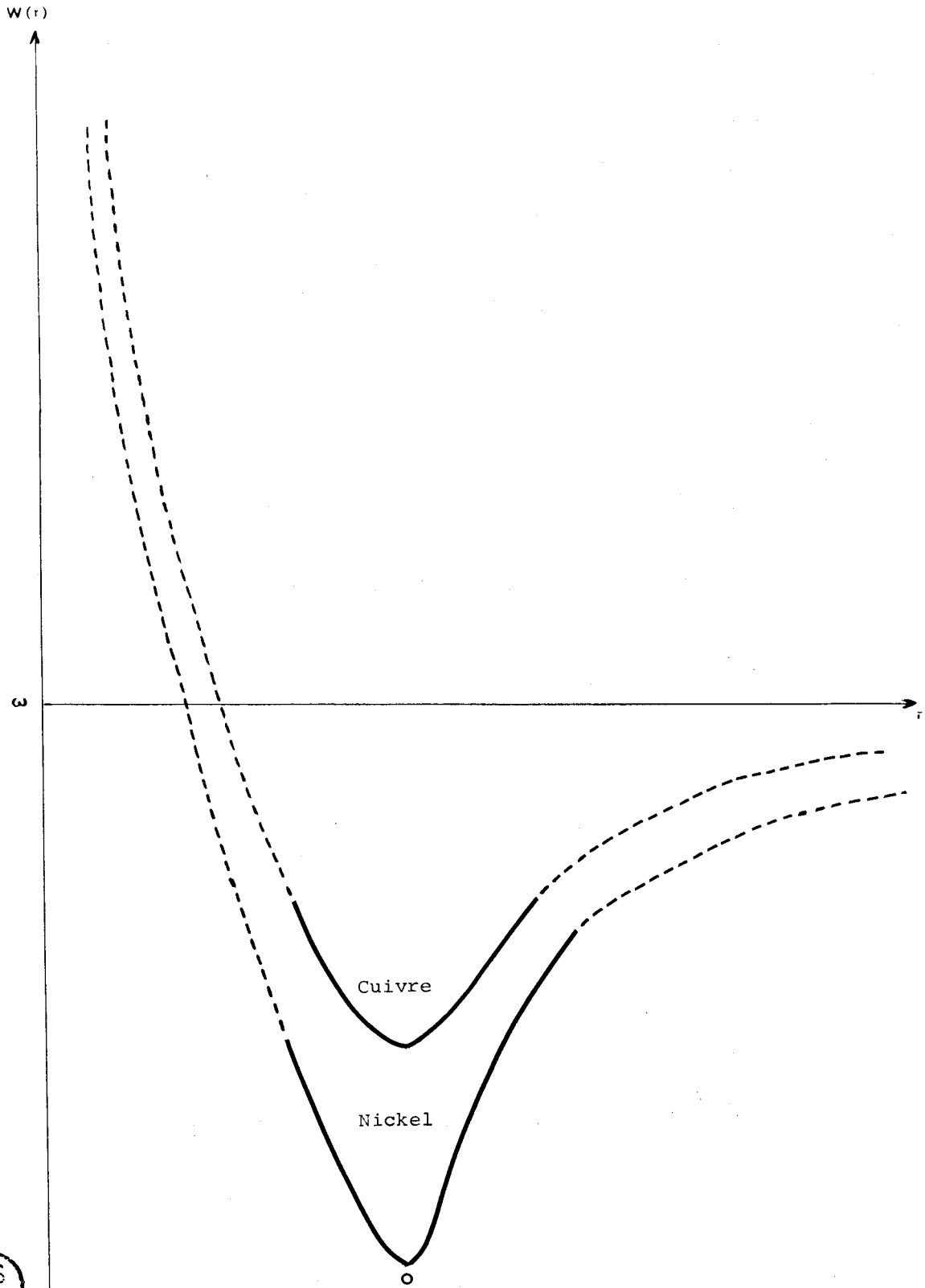
$$dw = w(r) - w(o) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 w}{\partial r^2}\right)_o dr^2$$

et

$$T \sim \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 w}{\partial r^2}\right)_o dr$$

$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 w}{\partial r^2}\right)_o$ apparaît donc comme le module d'élasticité reliant la contrainte T au déplacement dr.

Il est donc possible, par l'intermédiaire des constantes élastiques, de relier les vitesses des ondes ultrasonores à la cohésion des matériaux au sein desquels elles se propagent.



BUS LILLE

FIG.6.-. ENERGIE DE LIAISON W EN FONCTION DU RAYON ATOMIQUE r POUR LE NICKEL ET LE CUIVRE.

Il est bon de noter que la dérivée seconde ci-dessus renseigne sur la courbure de la courbe de cohésion au voisinage de son minimum. Sa valeur et, par voie de conséquence, la valeur de la constante élastique sera d'autant plus élevée que le minimum de la courbe $w = f(r)$ sera plus marquée et avec lui la cohésion plus élevée. On peut voir sur la figure (6) que la cohésion est légèrement plus forte dans le nickel que dans le cuivre. Corrélativement la vitesse des ondes longitudinales est sensiblement plus élevée pour le nickel que pour le cuivre respectivement 5.756 m/sec et 4.612m/sec, à la température ambiante, pour une densité sensiblement identique.

Dans un ordre d'idée un peu différent mais qui situe bien l'intérêt particulier que présentent les mesures de vitesses des ondes ultrasonores dans les solides pour l'étude de la cohésion, il faut citer à titre indicatif certains résultats obtenus à partir de la recherche sur la mécanique des ruptures. KERKHOF (13) (14) a démontré en effet, que lors de la propagation d'une fissure par décohésion dans le verre, la vitesse maximale à laquelle la fracture peut progresser est :

$$V_F = \frac{R_m}{\rho . v_\ell} \sim \frac{H}{\rho . v_\ell}$$

R_m étant la résistance mécanique théorique.

ρ la masse volumique.

v_ℓ la vitesse de propagation des ondes ultrasonores longitudinales $= \sqrt{\frac{E}{\rho}}$

en supposant que la résistance mécanique théorique soit proportionnelle à la microdureté H

II.3.2. <u>Densité et cohésion</u>.

La densité est fonction de la masse atomique M et de la distance interatomique r_o. Elle ne permet donc pas de renseigner de façon directe sur l'état de cohésion.

Excepté pour quelques cas particuliers de métaux des classes II et III tels que Ga, Si, Ge, Sb, Bi, il y a diminution de densité lorsque la température s'élève, phénomène caractéristique d'une structure moins compacte. La densité caractérise donc plus la compacité que la cohésion d'un matériau.

La densité théorique mesurée par rapport au paramètre de la maille déterminé aux Rayons X s'exprime par :

$$\rho = \frac{n.M}{N.V}$$

avec n nombre d'atomes par maille.

M masse atomique

V volume de la maille

N Nombre d'AVOGADRO

Dans le cas du cuivre et du nickel de structure cfc $n = 4$

$M_{Cu} = 63,54$ $M_{Ni} = 58,71$

$a_{Cu} = 3,613$ Å $a_{Ni} = 3,526$ Å à 25°C d'après nos mesures.

$a_{Cu} = 3,607_7$ Å $a_{Ni} = 3,517_5$ Å à 18°C d'après OWEN et PICKUP.

$a_{Cu} = 3,6073$ Å $a_{Ni} = 3,5166$ Å à 18°C d'après COLES.

$a_{Cu} = 3,6153$ Å $a_{Ni} = 3,5238$ Å à 20°C d'après TRUELL

ce qui conduirait à une densité théorique :

$\rho_{Cu} = 8,95$ $\rho_{Ni} = 8,89$

Les densités réelles du cuivre et du nickel sont égales respectivement à 8,96 et 8,89.

La densité ne permet donc pas de confirmer la plus grande cohésion du nickel par rapport au cuivre, comme cela a été indiqué précédemment. Toutefois elle permet de donner de précieuses indications sur l'état de compacité de la matière. A ce titre, elle constitue un paramètre intéressant à mesurer dans l'état fritté.

Il est d'ailleurs intéressant de noter que les investigations théoriques sur le comportement des ondes ultrasonores se propageant dans les matériaux en général et en particulier dans les métaux voient associer la vitesse des ondes longitudinales à la masse volumique. Dans la suite, les mesures de densité seront faites par rapport à l'eau à 20°C et pourront être assimilés aux masses volu-ques.

II.3.3. <u>Les propriétés thermiques et la cohésion.</u>

La dilatation thermique et la chaleur spécifique sont reliées à la cohésion d'un matériau puisqu'en liaison directe avec l'état vibratoire des atomes. A ce titre la température de Debye θ_D.

$$\theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$$

permet de mesurer les forces de cohésion.

Cette température de Debye s'exprime pour un matériau anisotrope en fonction des vitesses des ondes élastiques longitudinales et transversales.

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{\Omega_o}{9} \sum_1^3 \iint \frac{d\omega}{v_i^3} \right]^{\frac{1}{3}}$$

avec :

Ω_o = volume atomique = $\frac{V}{N}$

h = Constante de Planck

k = Constante de Boltzman

$d\omega$ = élément d'angle solide.

v_i = les vitesses des 2 ondes transversales et de l'onde longitudinale dans la direction i.

Pour un solide isotrope :

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{4\pi\Omega_o}{9} \left(\frac{1}{v^3_\ell} + \frac{2}{v^3_t} \right) \right]^{\frac{1}{3}}$$

Dans le cas du Nickel $\Theta_D = 375°$

Dans le cas du cuivre $\Theta_D = 315°$

La température de fusion T_f peut également être employée pour apprécier l'état de cohésion. Elle peut en effet s'exprimer en fonction des paramètres liés à l'énergie de cohésion comme la vitesse du son ou la température de Debye. A ce titre, il faut signaler la relation donnée par LINDEMANN entre la température de fusion F en degrés K et la température de Debye.

$$\Theta_D = C \sqrt{\frac{F}{AV^{2/3}}}$$

V : volume atomique

A : poids atomique

C : Constante voisine de 134 pour Cu et sensiblement la même pour tous les métaux.

L'ensemble de ces considérations met en lumière l'importance que joue la vitesse des ondes élastiques dans les métaux pour une meilleure connaissance de leur état de cohésion. On peut penser qu'elle constitue également un moyen intéressant pour l'étude des matériaux frittés puisque de façon empirique, la température de frittage T_f d'une poudre est liée à sa température de fusion F, elle-même intervenant dans la détermination de Θ_D par la relation de LINDEMANN.

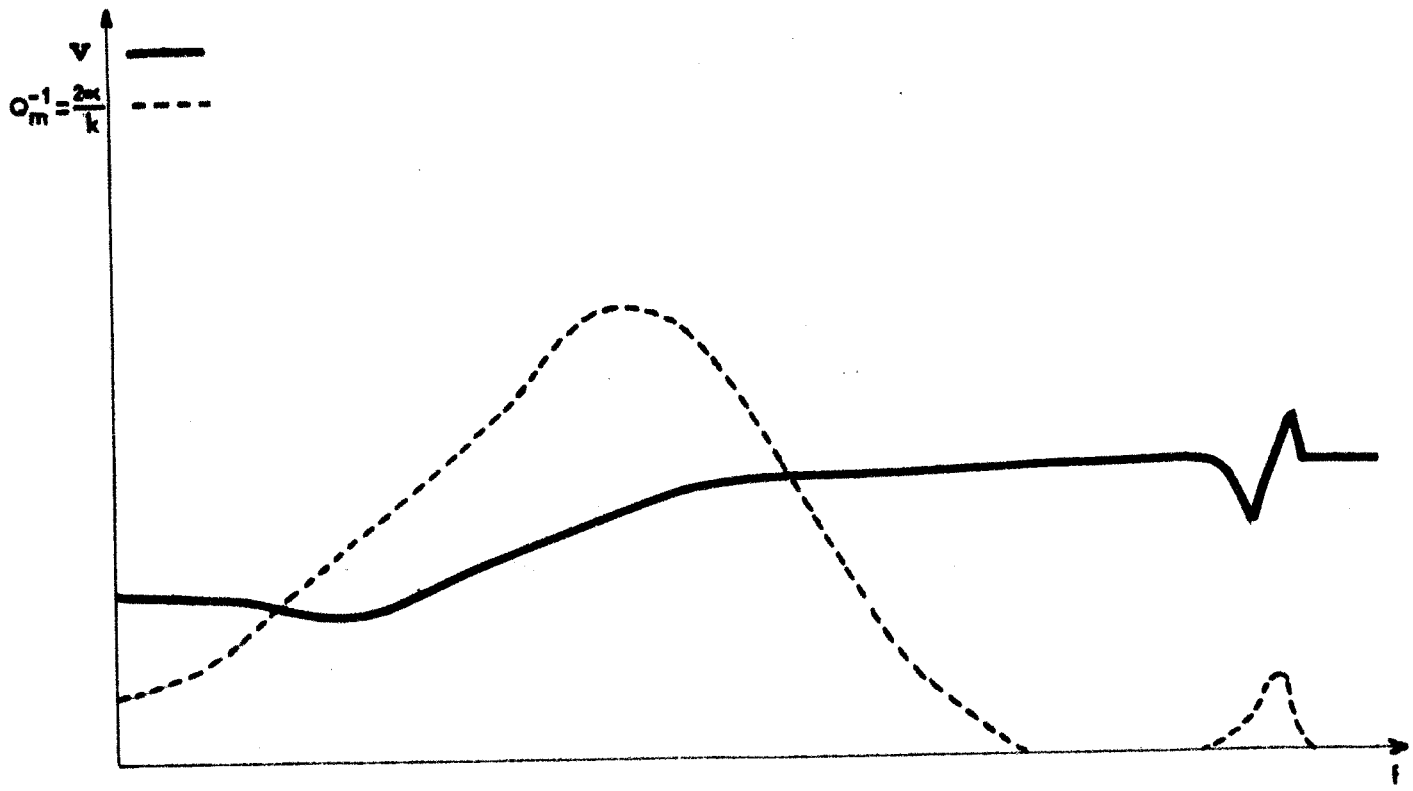


FIG.7.-. VARIATION DE LA VITESSE v ET DE $Q_m^{-1} = \frac{2\alpha}{k}$ AVEC LA FREQUENCE f D'APRES LITOVITZ.

BUS LILLE

En conclusion, la mesure des vitesses des ondes ultrasonores sera retenue pour l'étude qui va suivre en raison de la très forte atténuation des matériaux frittés utilisés , de leurs relativement faibles dimensions géométriques inhérentes à la technique de préparation et de la faible dispersivité des mesures de vitesse en fonction de la fréquence.

La figure 7 qui est due à LITOVITZ [15] montre clairement que la vitesse est beaucoup moins dispersive que l'atténuation. Cette remarque est importante car lors des mesures de vitesse en température, il n'y aura pas lieu de tenir compte de la correction telle que la variation de fréquence due à la dilatation de la pastille piézoélectrique.

Dans le cas des matériaux hétérogènes et plus particulièrement des métaux frittés, l'utilisation des ondes longitudinales dont la vitesse est plus élevée et qui est donc moins sensible aux discontinuités internes, sera préférée à celle des ondes transversales. Il n'en demeure pas moins, comme il a été vu précédemment, que d'un point de vue expérimentale il serait aisé de générer par conversion de mode à l'aide d'un coin des ondes transversales à partir des ondes ultrasonores longitudinales.

2 ème PARTIE

U L T R A S O N S E T T E M P E R A T U R E

Les problèmes posés par la propagation des ultrasons dans les milieux solides en température.

Dispositifs et conditions expérimentales.

I POSITION DU PROBLEME

Pour assurer la propagation d'ondes ultrasonores au sein d'un matériau solide plusieurs conditions doivent être réunies simultanément.

- En premier lieu, il est nécessaire de disposer d'une source susceptible d'entrer en vibration et de générer des ondes ultrasonores.

- En second lieu, il faut assurer la propagation de ces ondes au sein du matériau. Dans le cas des ondes de pression, immédiatement absorbées par les gaz, il sera nécessaire d'interposer entre la source et le matériau un milieu de couplage liquide ou solide permettant d'assurer la continuité entre la source et le matériau.

- En outre, il faut pouvoir disposer d'un élément récepteur capable de détecter les informations transmises par les ondes ultrasonores après leur parcours au sein du matériau. Cette fonction est généralement assurée périodiquement par la source qui fonctionne tantôt en émettrice tantôt en réceptrice.

- Sur le plan dimensionnel, afin de se rapprocher le plus possible du comportement théorique décrit précédemment, la source émettrice-détectrice ainsi que le matériau devront répondre à des définitions géométriques précises. Les conditions aux limites ainsi fixées doivent permettre de minimiser les phénomènes parasites dus, par exemple, aux effets de bord et de non parallélisme.

- En dernier lieu, il importe de déterminer une méthode de mesure permettant de cerner le paramètre choisi, dans le cas particulier, la vitesse des ondes longitudinales, dans des conditions de précision et de résolution compatibles avec les éléments ci-dessus.

Les dispositifs expérimentaux et la technologie des appareils actuels sont très bien adaptés aux mesures à la température ambiante et même aux basses températures, domaines dans lesquelles de nombreuses études ont été faites. Ainsi, LEISURE et

MOSS [16] ont mis en évidence un minimum de vitesse des ondes longitudinales indépendant de la fréquence et un maximum d'atténuation à la température de Néel 67,336°K du composé MnF_2 dans les directions [001] et [110] .

Les investigations en haute température se heurtent à des difficultés technologiques importantes nécessitant le plus souvent de repenser complètement chacune des conditions ci-dessus.

Des essais ont été réalisés pour transposer en température les techniques bien au point à la température ambiante, en interposant entre la source et l'échantillon à étudier un milieu tampon refroidi permettant à la source de travailler dans des conditions normales de température. Ainsi Mac SKIMIN [17] utilise cette technique et un milieu de couplage de métal fondu pour mesurer les modules E et μ dans la silice fondue à 240°C. Auparavant ZUCKER, [18] avait utilisé un procédé du même type pour déterminer les constantes élastiques de l'aluminium à 99% de pureté de 20 à 400°C.

Cette technique apporte une solution au problème des conditions de fonctionnement de la source mais non à celui du milieu de couplage qui reste nécessaire pour les transitions sources - tampon et tampon-matériau, cette dernière liaison étant soumise à d'importants effets thermiques. Par ailleurs, la présence du milieu tampon risque d'entraîner des effets parasites dus au double couplage, à l'atténuation et aux conversions de mode.

Un peu plus tard KALUGIN et MIKHAILOV [19] éliminent le milieu tampon en refroidissant les deux extrémités d'échantillons d'alliages métalliques. La détermination du profil de température et du temps de transit leur permettait la connaissance des modules élastiques aux environs de 1000°C.

Plus récemment E.H. CARNEVALE, L.C. LYNNWORTH, et G.S. LARSON décrivent une méthode permettant la détermination des modules d'élasticité à 1000°C en utilisant un contact momentané

de la source sur l'échantillon par l'intermédiaire d'un milieu tampon [20] . L'intérêt de cette technique réside dans le fait que, dans ces conditions expérimentales, les éléments constitutifs sont peu sollicités en fatigue thermique ; la limite supérieure de la température n'est alors imposée ni par la source, ni par le milieu tampon, ni par le milieu de couplage. Toutefois cette méthode n'élimine pas les inconvénients inhérents à la présence d'un milieu tampon.

D'autres tentatives en vue de déterminer les modules d'élasticité des matériaux en température ont été faites par des méthodes utilisant des vibrations de plus basses fréquences autres qu'ultrasonores. Ainsi ANDREWS (21) présente une comparaison des modules élastique et statique dans l'aluminium au dessus de 260°C et GAROFALO [22] aux environs de 1000°C.

Il est apparu intéressant, après quelques rappels relatifs à la ferroélectricité:

- d'étudier les problèmes posés par l'utilisation en température des transducteurs.

- de réaliser un transducteur ultrasonore fonctionnant en température par contact permanent direct avec l'échantillon sans l'interposition d'un milieu tampon.

- Puis, après avoir précisé les conditions expérimentales de mesures permettant de suivre l'évolution des vitesses des ondes ultrasonores longitudinales avec la température.

- de tester cette technique sur un matériau dont les caractéristiques ont déjà été déterminées par d'autres méthodes, avant de l'appliquer à d'autres types de matériaux et notamment aux métaux frittés.

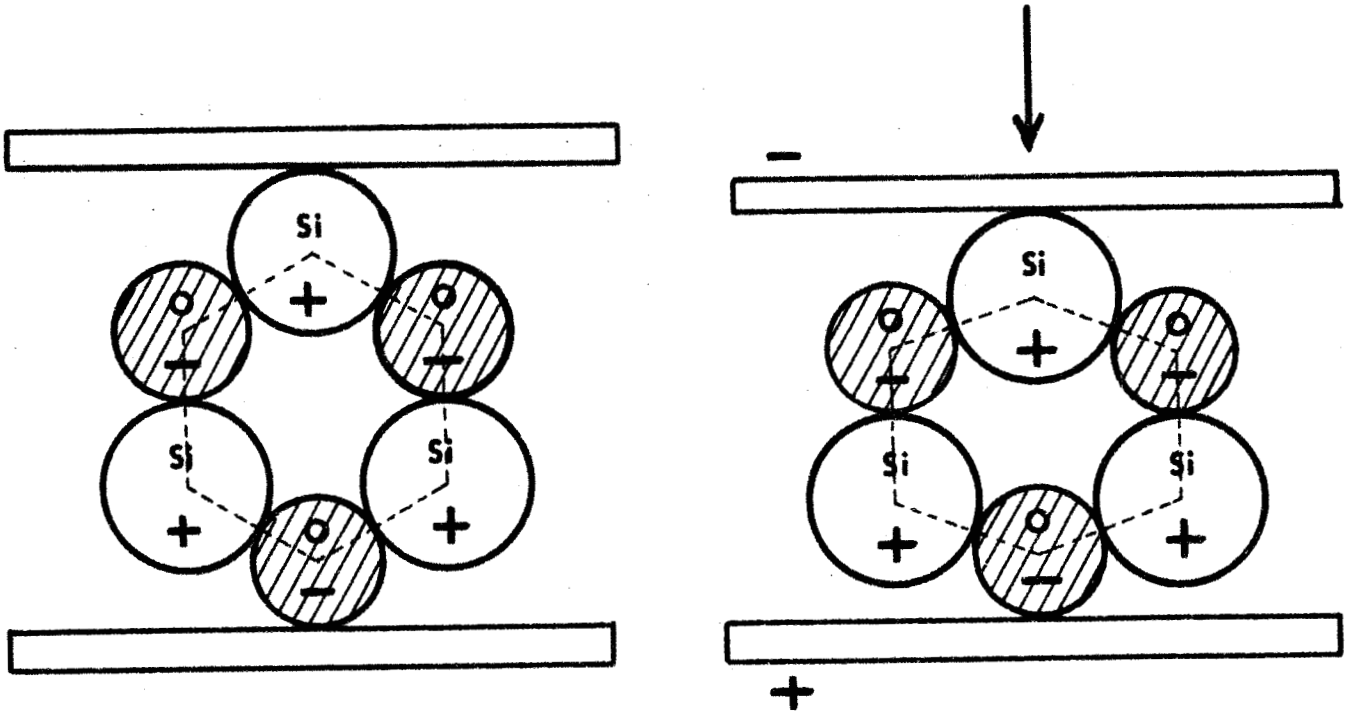
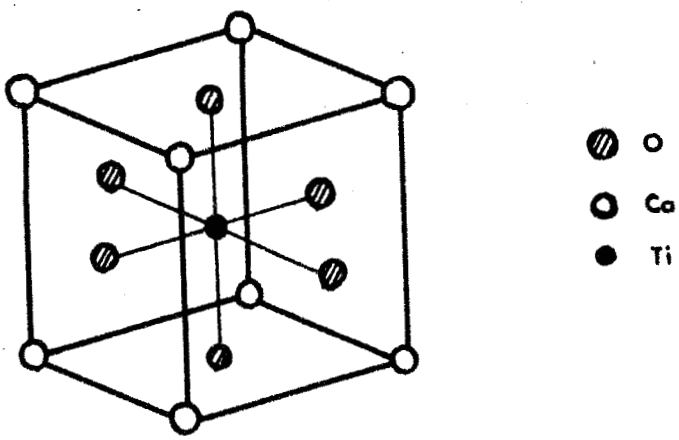


FIG.8.-. EFFET PIEZOELECTRIQUE DIRECT SUR LE QUARTZ.

FIG.9.-. STRUCTURE CRISTALLINE DE LA PEROVSKITE $CaTiO_3$



BIUS LILLE

II.- PIEZOELECTRICITE - FERROELECTRICITE.

II.1. Effet piézoélectrique.

Sous l'action d'une contrainte mécanique, certains corps se chargent électriquement. Paul Jacques CURIE constate ce fait expérimental en 1880 sur une lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe optique. C'est l'effet piézoélectrique direct. L'étymologie du terme "piézoélectricité" du grec πιεζειν (presser) caractérise bien ce fait. L'année suivante LIPPMAN montre que l'application d'une différence de potentiel entre 2 armatures posées sur les faces d'un cristal, entraîne une variation de son épaisseur. C'est l'effet piézoélectrique inverse. Il est alors possible avec un même cristal d'émettre des vibrations mécaniques et de les détecter pendant des laps de temps différents.

Ces effets découlent de propriétés structurales de certains cristaux ne présentant pas de centre de symétrie. La contrainte mécanique appliquée entraîne la formation d'un dipôle électrique par déplacement du centre de gravité des charges positives et négatives (fig.8).

Parmi les cristaux qui ont cette propriété, certains prennent spontanément une polarisation P sous l'action d'un champ électrique extérieur E et la courbe $P = f(E)$ présente un cycle d'hystérésis magnétique comme le fer, d'où le nom de "ferroélectricité" associé à cette propriété. Tel est notamment le cas des sels ayant la structure de la perovskite : titanates, zirconates, stannates de baryum, titanate de calcium (Fig.9).

Le frittage permet de réaliser des composés de formule générale :

$$Pb\ Ti_{(1-x)}\ Zr_x\ O_3 \quad \text{avec} \quad x \simeq 0,5$$

doués de telles propriétés.

Ces céramiques dont chacun des monocristaux élémentaires est doué d'une polarisation spontanée (ferroélectricité), ne

présentent globalement aucun moment dipolaire électrique, compte tenu de leur répartition statistique dans le volume. L'application d'un champ électrique extérieure, assurera, dans sa direction, l'alignement des polarisations élémentaires. La céramique devient alors ferroélectrique.

L'agitation thermique due à une élévation de température tendra à détruire l'alignement. Le désordre statistique de tous les moments élémentaires et l'absence de toute résultante macroscopique se produit à une température dite température de CURIE T_C.

Il apparaît donc une première limitation à la production d'ultrasons en température due à la température de CURIE T_C des cristaux piézoélectriques. L'altération de structure liée à T_C s'accompagne d'une variation de permittivité diélectrique relative ε_r. qui vérifie la loi de WEISS.

$$\varepsilon_r = \varepsilon_o \cdot \frac{C}{T-T_C}$$

T température absolue.

T_C température de Curie.

C Constante de Curie.

$\varepsilon_o = 8{,}85.10^{-12}$ = permittivité du vide.

Dans toute la suite, le terme général "piézoélectricité" sera utilisé même lorsque le phénomène concerné sera du type ferroélectrique.

II.2. Les constantes caractéristiques.

II.2.1. Constantes mécaniques

Le milieu piézoélectrique est essentiellement aniso-

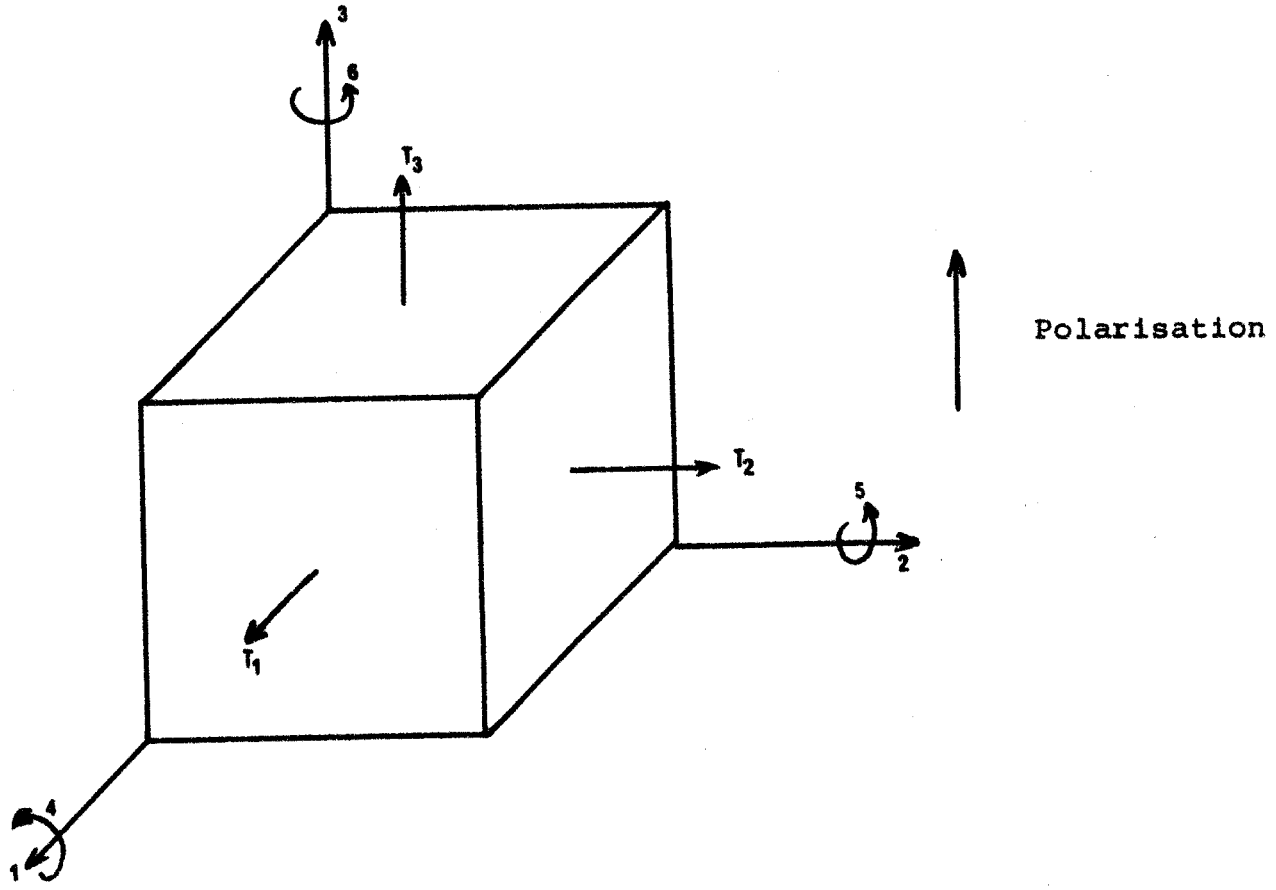


FIG.10.-. REPERAGE DES CONTRAINTES DE TENSION ET DE CISAILLEMENT.

BNS
LILLE

trope, il est donc nécessaire de repérer les directions dans lesquelles une propriété est mesurée (fig.10).

Soient S_j les déformations relatives sans dimensions et T_j les contraintes exprimées en $N.m^{-2}$.

j peut prendre les valeurs :

de 1 à 3 et indique une déformation relative de tension ou une contrainte de tension suivant x, y ou z.

de 4 à 6 et indique une déformation relative de cisaillement ou une contrainte de cisaillement dans les plans (y,z), (z,x) et (x,y).

Il peut alors être définie s_{ij} : compliance ou souplesse élastique = $\frac{\text{Déformation suivant } \vec{i}}{\text{Contrainte suivant } \vec{j}} = \frac{S_i}{T_j}$

$$C_{ij} = \frac{\text{Contrainte suivant } \vec{i}}{\text{Déformation suivant } \vec{j}} = \frac{T_i}{S_j}$$

Ces constantes peuvent être mesurées soit à champ électrique constant S^E_{ij} , C^E_{ij} (court circuit) soit à déplacement électrique constant (circuit ouvert) S^D_{ij} , C^D_{ij} .

II.2.2. Constantes électriques

D'un point de vue électrique, lorsqu'un diélectrique anisotrope est placé dans un champ électrique E_j il en résulte une excitation électrique D_i telle que :

$$\vec{D_i} = \Sigma \ \varepsilon_{ij} \ \vec{E_j} \qquad i \text{ et } j \text{ de } 1 \text{ à } 3$$

on définit également : ε^T_{ij} à tension constante (pièce libre).

ε^S_{ij} à déformation constante (pièce encastrée).

	Effet direct	Effet inverse
Constante de charge d_{ij}	densité de charge sur électrode normale à l'axe i	déformation relative suivant l'axe j
	contrainte suivant l'axe j	champ électrique suivant l'axe i
unités :	à champ constant $C.N^{-1}$	à effort constant $m.V^{-1}$
Constante de tension g_{ij}	Champ électrique suivant l'axe i	déformation relative suivant l'axe j
	contrainte suivant l'axe j	densité de charge sur électrode normale à l'axe i
unités	à induction constante $V.m.N^{-1}$	à effort constant $m^2\ C^{-1}$
Autres constantes e_{ij}	densité de charge sur électrode normale à l'axe i	contrainte suivant l'axe j
	déformation relative suivant l'axe j	Champ électrique suivant l'axe i
unités	à champ constant $C.m^{-2}$	à déformation constante $N.m^{-1}\ V^{-1}$
h_{ij}	champ électrique suivant l'axe i	contrainte suivant l'axe j
	déformation relative suivant l'axe j	densité de charge sur électrode normale à l'axe i
unités :	à induction constante $V.m^{-1}$	à déformation constante $N.C^{-1}$

BUS LILLE

II.2.3. Constantes piézoélectriques.

Ces constantes relient les grandeurs électriques (premier indice) et les grandeurs mécaniques (2ème indice) comme le montre le tableau ci-contre.

II.3. Propriétés caractéristiques comparées de quelques matériaux piézoélectriques.

Le tableau suivant indique quelques propriétés caractéristiques de matériaux piézoélectriques relevés dans les documents commerciaux.

	Quartz coupe X	$BaTio_3$	$LiNbo_3$
Température de Curie °C	580	115	1210
Poids spécifiques kg/m^3	$2,6.10^3$	$5,7.10^3$	$4,6.10^3$
Vitesse du son m/s	5730	5400	7140
Module de Young C_{33} N/m^2	8.10^{10}	11.10^{10}	$24,2.10^{10}$
Impédance acoustique kg/m^2s	15.10^6	$30,5.10^6$	33.10^6
d_{33} en C/N	$2,3.10^{-12}$	220.10^{-12}	6.10^{-12}
$g_{33} = \frac{d_{33}}{\varepsilon \varepsilon r}$	58.10^{-3}	$13,8.10^{-3}$	$22,6.10^{-3}$
k_{33} en %	11	56	47

Il résulte d'essais effectués par ROULE [23] que les matériaux ferroélectriques de synthèse au contraire du quartz voient leurs valeurs de k_c augmenter avec la température et surtout le métaniobate de lithium $LiNbO_3$.

Dans certains cas, on peut séparer les fonctions

d'émission et de réception en utilisant des palpeurs doubles. Ce procédé permet d'utiliser à l'émission un cristal ayant un fort coefficient d_{33} (bon rendement de la transformation de l'énergie électrique en mécanique) et à la réception un cristal à fort g_{33}.

III. LA TECHNOLOGIE DE L'EMETTEUR RECEPTEUR d'ONDES ULTRASONORES FONCTIONNANT EN TEMPERATURE.

III.1. Constitution.

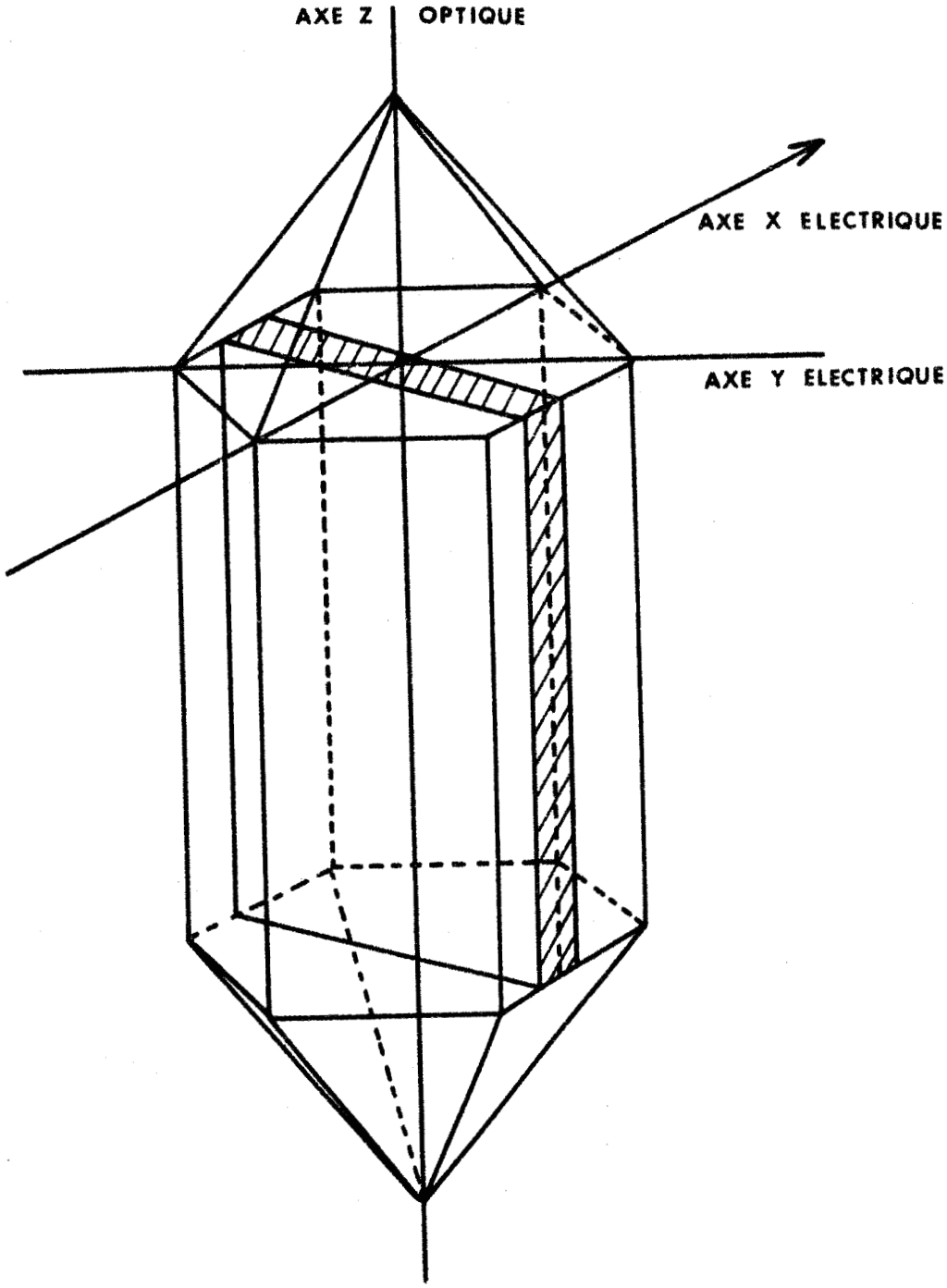
Le transducteur est constitué essentiellement d'un cristal piézoélectrique qui a pour fonction de transformer des impulsions électriques brèves en impulsions mécaniques et réciproquement par effet piézoélectrique inverse ou direct.

Le mouvement vibratoire de la source qui s'effectue le plus souvent en épaisseur n'est pas "apériodique". En d'autres termes, les signaux émis peuvent être déformés par les oscillations mécaniques propres du cristal. Pour palier à cet inconvénient, on accole aussi parfaitement que possible à la face arrière du cristal un milieu amortisseur qui a pour fonction d'absorber une partie de l'énergie vibratoire propre à la source et d'en assurer l'apériodicité.

Le corps du palpeur est en acier inoxydable austénitique Z 2 CN 18-10 présentant un coefficient de dilatation proche de celui du cristal.

La méthode de fabrication du palpeur fait l'objet d'un contrat ANVAR enregistré sous le 6788 en cours de développement. Cet ensemble permet de réaliser des mesures de constantes de propagation par contact permanent direct entre le palpeur et le matériau chauffé.

Dans un premier temps des essais ont été effectués en utilisant une pastille de quartz coupe X préparé au laboratoire à partir des cristaux bruts de quartz naturel suivant le mode



BUS LILLE

FIG.11.-. QUARTZ PIEZOELECTRIQUE COUPE X

opératoire dont les différentes étapes sont représentées sur les figures 11 et 12. Cette méthode permet d'obtenir des pastilles piézoélectriques de forme circulaire d'une épaisseur définie à environ 5μ près et dont le parallélisme des faces a pu être obtenu à 5 secondes d'arc près.

III.2. Répartition du champ ultrasonore et exigences dimensionnelles.

La précision obtenue sur l'épaisseur du cristal piézoélectrique est importante car elle conditionne celle sur la fréquence de vibration et, par voie de conséquence, la répartition spatiale de la pression acoustique donc de l'intensité le long de l'axe de la source circulaire en vibration dans le champ proche.

En effet, en supposant des vibrations longitudinales de vitesse v dans un milieu de propagation donné, l'épaisseur du cristal transducteur est liée à la fréquence par la relation :

$$e = k \frac{\lambda}{2} = k \frac{v_\ell}{2f}$$

Or, une onde de fréquence fmHz émise par une source circulaire de diamètre Dmm se propagera dans le champ proche sur une distance N telle que :

$$N = \frac{D^2}{4\lambda}$$

à partir de la source.

Dans la zône de FRAÜNHOFFER à une distance de la source, $x > \frac{D2}{4\lambda}$ et, pourvu que $\frac{D}{\lambda} > 5$, l'intensité I sur l'axe d'un transducteur circulaire plan est donnée par :

$$I = \sin^2 \frac{\pi D^2}{2\lambda x} .$$

Le dernier maximum d'intensité se situe à $x = \frac{D^2}{\lambda}$ (cf figure 13).

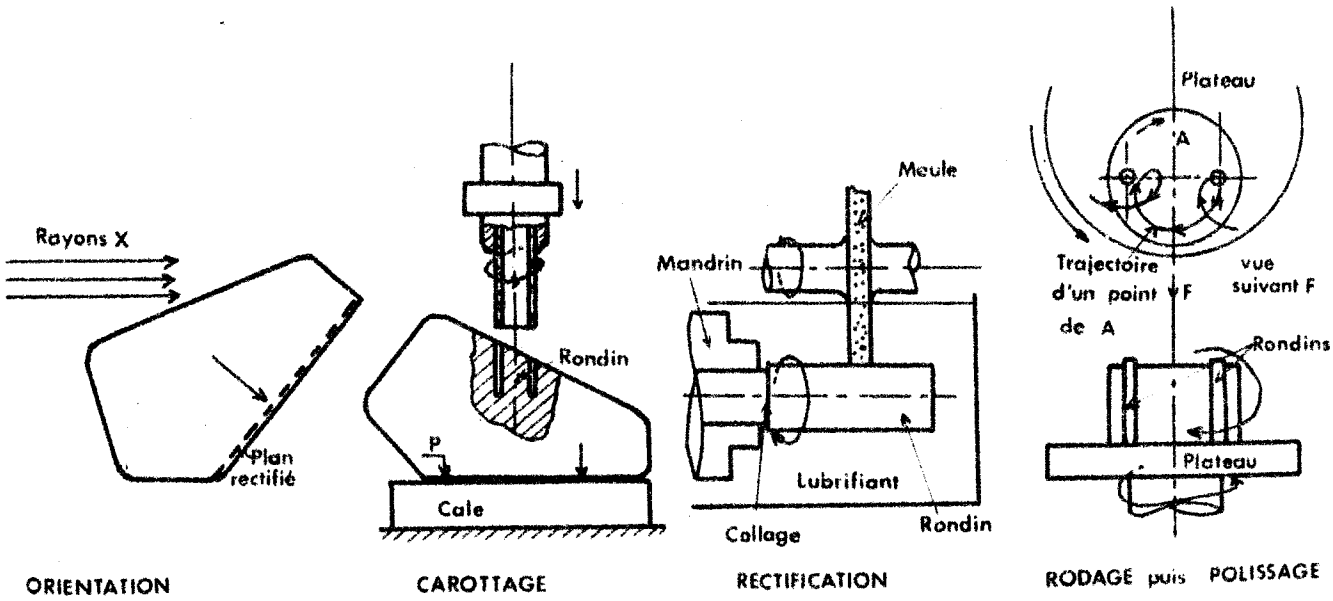
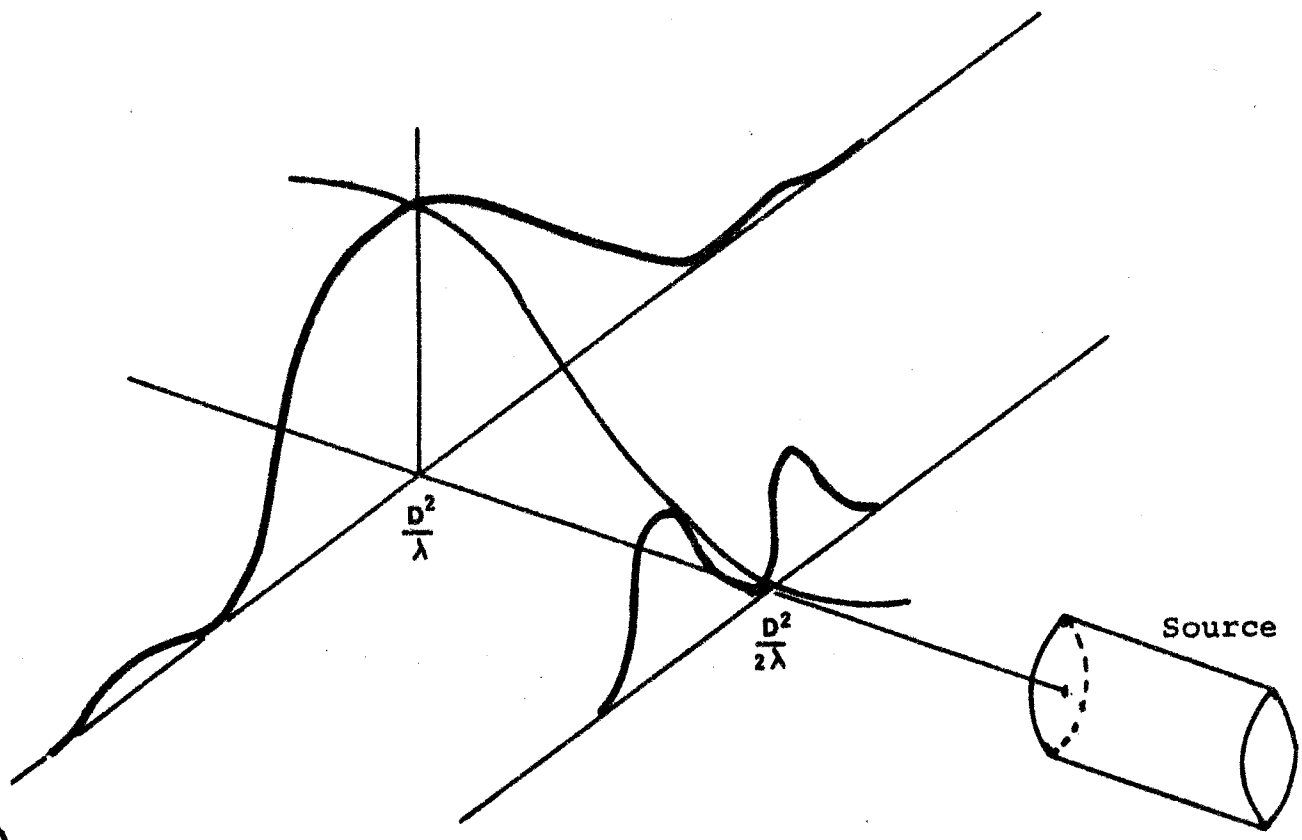


FIG.12.-. OBTENTION DE CYLINDRES MONOCRISTALLINS ORIENTES.



BUS LILLE

FIG.13.-. REPARTITION DE L'INTENSITE DU FAISCEAU ULTRASONORE SUIVANT L'AXE DE LA SOURCE.

Dans la zone de FRESNEL ($x < N$) la répartition des intensités n'est pas homogène et présente des noeuds et des ventres.

Les équations de BACKHAUJ et TRENDELENBURG appliquées à une source circulaire plane permettent de calculer les distances des minima (i) et des maxima (I) d'intensité le long de l'axe dans le champ proche en fonction de D, et λ .

$$I = \frac{D^2 - \lambda^2 (2n+1)^2}{4\lambda \quad (2n+1)} \qquad n = 0,1,2,3 \text{ etc...}$$

$$i = \frac{D^2 - 4\, n^2 \ \lambda^2}{8n \ \lambda} \qquad n = 1,2,3,4 \text{ etc...}$$

D diamètre de la source.

λ longueur d'onde.

Ces valeurs ont été calculées dans le cas du nickel et du cuivre pour deux fréquences 4 et 6 MHz (tableau 14). Elles font apparaître qu'une imprécision d'environ 20% sur f peut entraîner sur un échantillon de nickel de 18,80 mm de longueur des erreurs graves dûes à la présence d'un minima d'intensité en bout d'échantillon alors que l'on pourrait s'attendre à un maxima.

Il en serait de même pour un échantillon de cuivre de 24mm de longueur au sein duquel se propagerait une onde de fréquence théorique 4 MHz, alors que sa valeur réelle serait plus proche de 6MHz que de 4.

Il apparaît donc que les exigences dimensionnelles soient de deux ordres : d'une part au niveau des caractéristiques géométriques de la source et, d'autre part, au niveau des dimensions des échantillons dont les longueurs devront être adaptées pour une fréquence donnée à la nature du matériau. Il est toutefois intéressant de noter que, au delà de 0,5 fois le champ proche, il n'existe plus d'intensité minimale sur l'axe, il apparaît donc souhaitable de se situer entre N et N/2.

III.3 Directivité du faisceau ultrasonore.

Cette caractéristique du champ ultrasonore est également liée au rapport $\frac{\lambda}{D}$ puisque l'angle de dispersion 2α est donné par :

$$2\alpha = 2 \text{ Arc sin } \frac{1,22\lambda}{D}$$

Pour la détection de petits défauts, il est souhaitable que $\frac{D}{\lambda}$ soit supérieur à 20, pour assurer une faible dispersion du faisceau ultrasonore. Toutefois lorsque le but visé n'est pas essentiellement celui-ci, il peut ne pas être souhaitable de diminuer démesurément λ ce qui aurait pour inconvénient d'augmenter la longueur N de champ proche et par là la zone de mesures expérimentales. En effet, pour la mesure des constantes de propagation, la zone du champ éloigné n'apparaît pas favorable compte tenu de la divergence du faisceau ultrasonore qui entraîne des effets de diffraction, d'importants taux de conversion de mode (fig. 15) et également des interférences entre les rayons diffractés et les rayons réfléchis. Pour diminuer cette source d'erreurs importantes, il est donc souhaitable que les mesures des constantes de propagation, donc les mesures de vitesse, soient effectuées dans la zone de FRESNEL, à des distances comprises entre N et $\frac{N}{2}$.
La difficulté de réaliser des échantillons frittés de grandes dimensions suffisamment homogènes limite donc ces zones d'investigation et impose une contrainte supplémentaire au rapport $\frac{D}{\lambda}$.

Dans la pratique, pour une source de 15mm de diamètre la fréquence choisie a été de 4 MHz, ce qui conduit dans le cas du

TABLEAU 14.- REPARTITION DU CHAMP ULTRASONORE SUR LE NICKEL ET LE CUIVRE.

	NICKEL		CUIVRE	
D_{mm}	15	15	15	15
f.MHz	4	6	4	6
v_ℓ m/s	5756	5756	4612	4612
λ_{mm}	1,439	0,959	1,153	0,769
2α	13°26'	8°54'	10°44'	7°10'
N_{mm}	39,09	58,66	48,79	73,15
I_{omm}	38,73	58,42	48,50	72,96
i_1	18,83	28,86	23,82	36,19
I_1	11,95	18,83	15,98	24,19
i_2	8,33	13,70	11,03	17,52
I_2	6,02	10,53	8,35	13,68
i_3	4,36	8,34	6,47	11,05
I_3	3,07	6,70	5,01	9,12
i_4	2,01	5,42	3,79	7,62
I_4	1,11	4,36	2,90	6,41
i_5	0,31	3,48	2,00	5,42
I_5	-	2,70	1,35	4,56

SUS LILLE

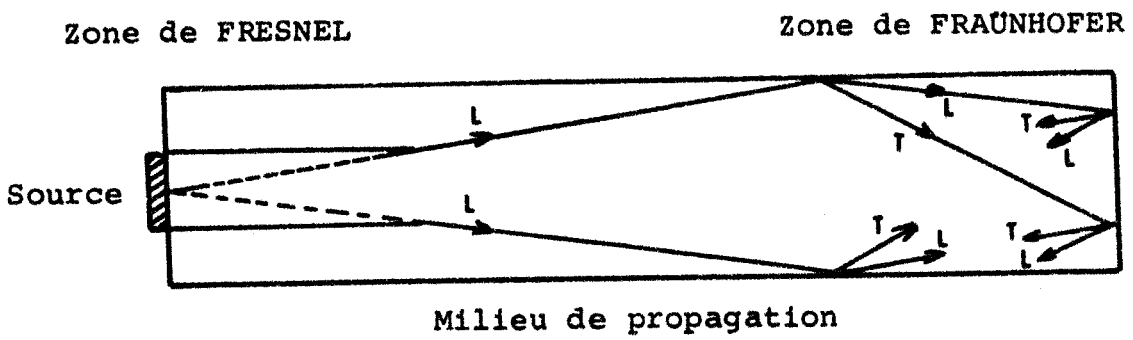


FIG.15 - CONVERSION DE MODE DUE AUX REFLECTIONS DES ONDES DIFFRACTEES DANS LA ZONE DE FRAÜNHOFER.

BUS LILLE

nickel et du cuivre aux caractéristiques mentionnées sur le tableau 14.

Le diamètre des échantillons cylindriques a été choisi aux environs de 13mm pour satisfaire à la condition minimum de 5λ à 4 MHz [24] .

La longueur des échantillons a été adaptée suivant les cas pour que les mesures de vitesse soient faites dans le champ proche, éliminant ainsi en grande partie les effets de diffraction présents dans le champ éloigné; cependant il faut remarquer que, à une distance située au delà de 0,5 fois le champ proche, il n'y a plus de point d'intensité minimale sur l'axe et il est préférable de se situer au dessus de cette distance qu'au dessous, sauf si des raisons technologiques imposent de travailler dans une zone de maxima d'intensité situé en dessous de cette distance. Ces remarques permettent de fixer cas par cas les conditions aux limites des échantillons.

III.4. Le problème du milieu de couplage.

A l'exception des cas où :

- l'échantillon est lui même piézoélectrique,

- ou lorsqu'une couche mince d'un matériau piézoélectrique du type CdS ou ZnO est déposée par évaporation sous vide sur une face de l'échantillon, le couplage du milieu de propagation à la source ultrasonore est nécessaire et pose de nombreux problèmes

particulièrement dans le cas de la transmission des ondes longitudinales au sein du matériau chauffé. Le choix d'un tel milieu dépend de la nature de l'échantillon et des conditions d'utilisation. Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

- Dans la gamme des températures étudiées, le couplage doit être d'une parfaite stabilité thermique et ne pas laisser de résidus de décomposition.

- Il doit être chimiquement inerte et ne présenter aucune intéraction vis-à-vis du milieu de propagation. De ce point de vue, le couplage par les métaux liquides ne pourra être utilisé que dans le cas où les risques d'amalgame seront absents vis-à-vis de l'échantillon comme de la métallisation de la pastille piézoélectrique.

- La mouillabilité doit être bonne en regard des surfaces en contact. Cet aspect peut entraîner une restriction supplémentaire à l'emploi des métaux liquides qui généralement mouillent très mal. Toutefois, il semble possible, comme le montre une étude en cours, d'obtenir des alliages liquides ne présentant pas ce défaut bien connu du mercure ou du gallium.

- La propagation des ondes ultrasonores étant très sensible aux variations d'impédance acoustique, le milieu de couplage devra présenter une valeur de ce paramètre aussi proche que possible de celle des échantillons étudiés et, par ailleurs, son épaisseur sera aussi faible que possible vis-à-vis de la longueur d'onde utilisée.

- La continuité du milieu de couplage sur toute la surface doit être assurée. Ce fait entraîne des répercussions sur les limites géométriques des diamètres du palpeur. En effet, si pour limiter la divergence du faisceau ultrasonore et donc les phénomènes d'interférence, il est souhaitable de disposer d'un diamètre de source assez élevé, les difficultés de couplage sur une telle surface impose un compromis. Dans le cas des pastilles utilisées, le diamètre a été choisi au voisinage de 15mm pour un échantillon de 13mm environ de diamètre.

Dans la pratique, certains auteurs signalent que les huiles et graisses de silicone peuvent être utilisées sur une gamme assez étendue de température. Ainsi EVANS [25] [26] et NISBET [27] emploient ce type de couplage pour des mesures à des températures de l'ordre de 730°C.

En ce qui concerne notre étude, après différents essais effectués sur des produits silicones de S.I.S.S. le fluide de silicone methyl phenyl polysiloxanes 655 V 100 a été retenu comme donnant des performances intéressantes au moins dans une gamme de température d'environ 400°C surtout en atmosphère inerte. Pour des températures plus élevées, d'autres moyens de couplage sont actuellement à l'étude au laboratoire.

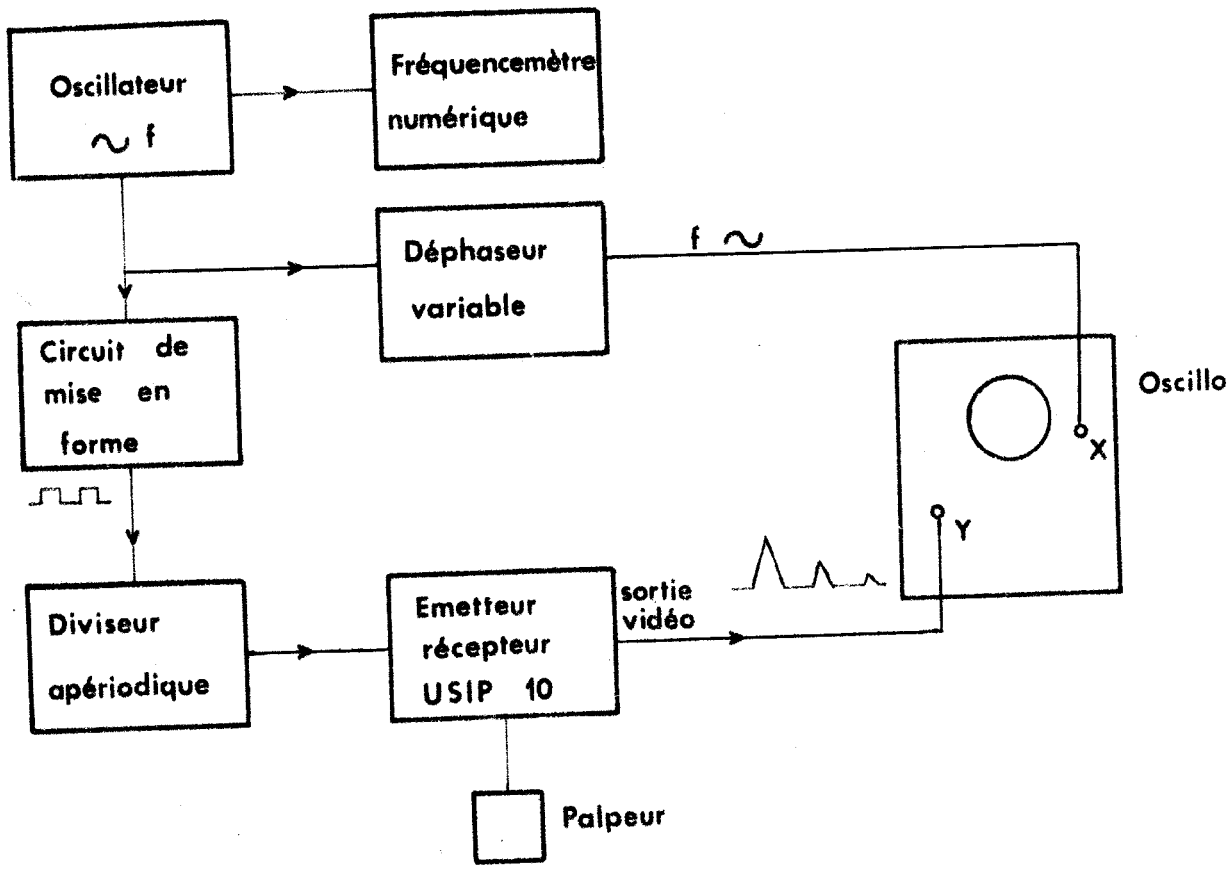


FIG.16.-. SCHEMA SYNOPTIQUE DU MONTAGE SERVANT A LA MESURE DES VITESSES DES ONDES ULTRASONORES.

BUS LILLE

IV Techniques de mesure et montages expérimentaux.

IV.1 - Méthode de mesure.

L'évolution de la vitesse des ondes ultrasonores est suivi en fonction de la température par une méthode dérivée de la méthode de E.P. PAPADAKIS [28] .

La méthode"interférométrique" de mesure de la vitesse (appareil Sofranel licence Kraütkramer), consistant à comparer le temps de parcours d'une impulsion dans l'échantillon solide étudié et dans un milieu liquide étalon, est insuffisamment précise. En effet, la mesure du déplacement de l'écho de référence sur le vernier de la cuve interférométrique est entachée des erreurs inhérentes aux jeux mécaniques des vis de déplacement.

Il est apparu préférable de ramener la mesure du temps à une mesure de fréquence. Le montage est présenté sur le schéma de la figure 16.

La sortie vidéo de l'émetteur-récepteur utilisé (U.S.I.P. 10 KRAUTKRAMER) est envoyée sur la voie Y d'un oscilloscope à large bande. Le balayage en X est assuré par un signal sinusoïdal émis au moyen d'un oscillateur. La fréquence de ce signal est lue avec précision sur un fréquencemètre numérique, elle est de l'ordre de 100 MHz. L'émetteur-récepteur utilisé fonctionne à des fréquences de répétition de quelques KHz : l'oscillateur le pilote par l'intermédiaire d'un circuit de mise en forme et d'un diviseur apériodique.

La mesure consiste à faire coïncider sur l'oscilloscope, au moyen du déphaseur variable, la période du signal sinusoïdal avec le temps séparant 2 échos, et correspondant à un aller et retour de l'onde ultrasonore dans le matériau soit 2ℓ.

La vitesse v de l'onde est :

$$v = \frac{2\ell}{\tau}$$

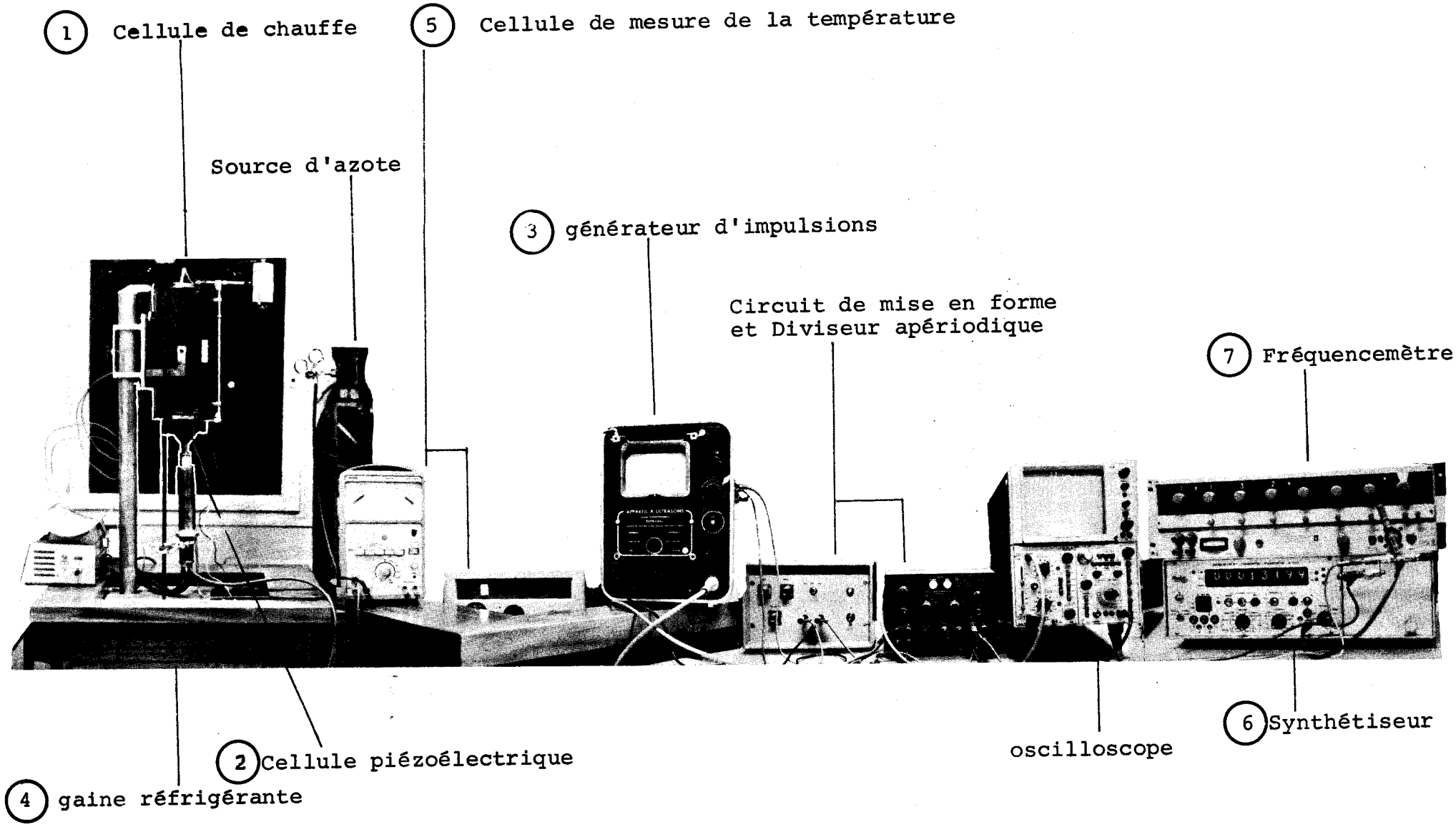
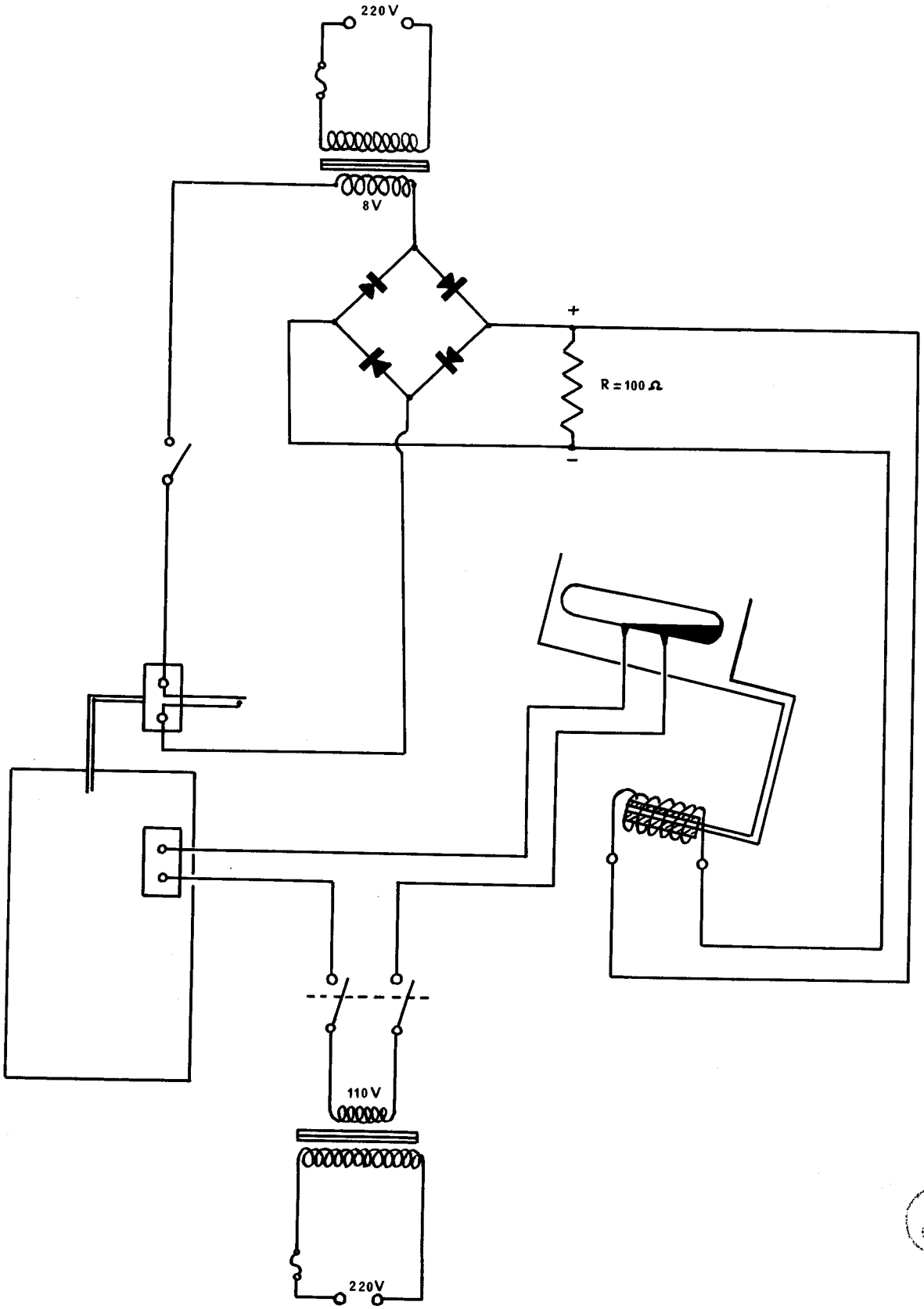


Fig.17.-. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE.

BIBLIOTHEQUE

FIG.18.-. DISPOSITIF DE REGULATION EN TEMPERATURE.



BUS LILLE

Soit f_R la fréquence de répétition du balayage sinusoïdal en X.

$$f_R = \frac{n^{-1}}{\tau} \text{ avec } n = 1,2,3 \ldots$$

lors de la coïncidence.

Alors $$v = 2\, n\ell\, f_R.$$

Cette méthode, qui permet d'effectuer une mesure absolue de la vitesse, peut-être utilisée pour suivre les variations de vitesse en fonction de la température.

Les échos sont alors amenés en superposition sur l'oscilloscope et les variations de fréquence donc de vitesse en fonction de la température peuvent être aisément suivies en ajustant la fréquence de balayage en X pour maintenir les échos alignés.

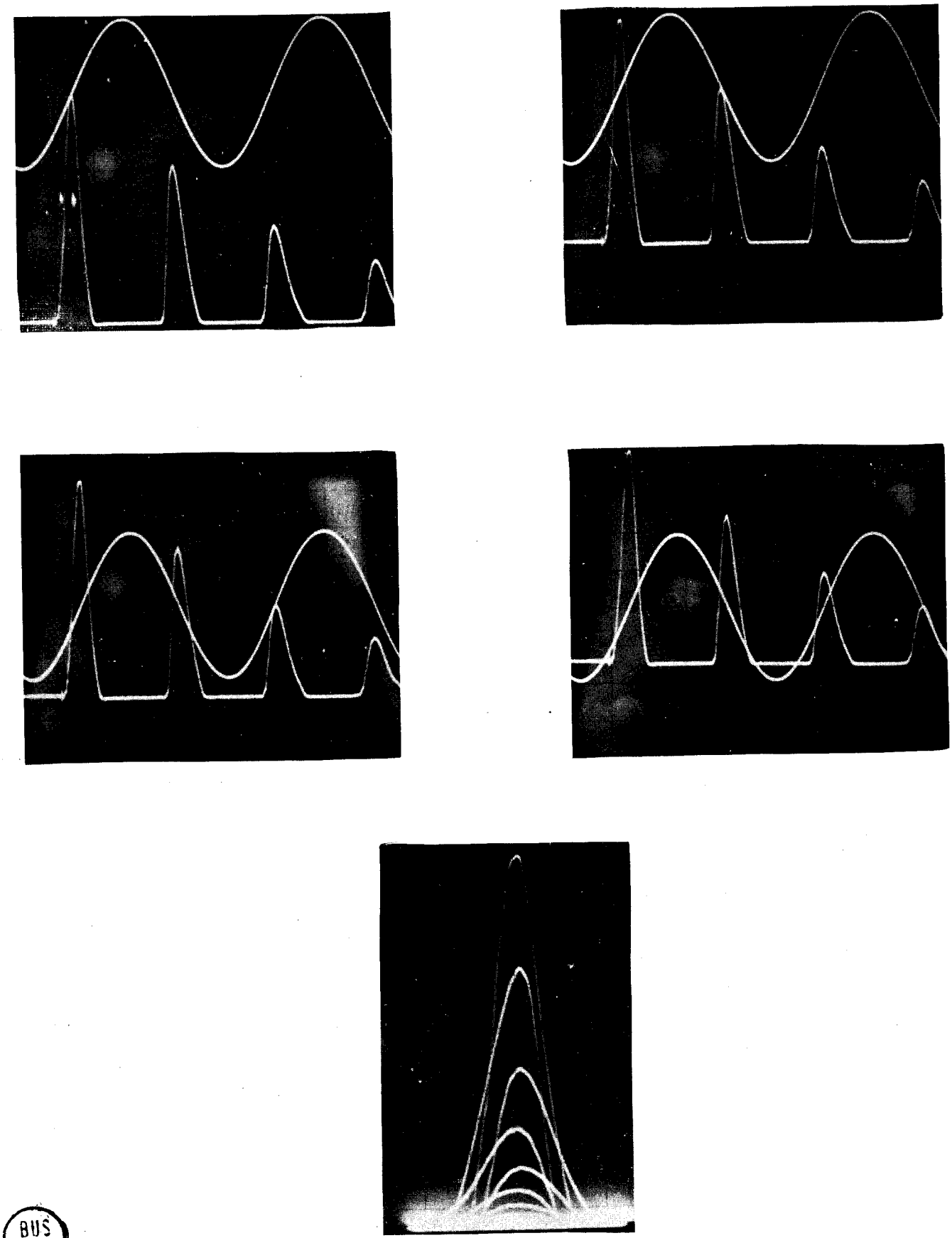
L'appréciation de la superposition des échos est simple et précise dans la mesure où les conditions de taille cristallographique, de géométrie et de parallélisme de l'échantillon sont correctes et n'entraînent pas de déformation des échos.

IV.2. Dispositif expérimental.

L'ensemble du montage expérimental est représenté sur la figure 17. Il se compose de quatre parties:

- une cellule de chauffe (1) comprenant un four ADAMEL CT5HT disposé verticalement et réglable en hauteur, un système de régulation en température dont le détail est indiqué sur la figure 18 , une source d'azote pour mise sous atmosphère inerte et éventuellement une programmation de température.

- une cellule piézoélectrique (2) émettrice-détectrice d'ultrasons alimentée par un générateur d'impulsions KRAUTKRAMER USIP 10 (3) par l'intermédiaire d'un cable 50 Ω protégé par une gaine réfrigérante (4) .



BUS
LILLE

FIG.19.-. DETERMINATION DE LA PERIODICITE DES ECHOS DANS UN QUARTZ COUPE Z AVEC LA METHODE ET LE PALPEUR DECRITS.

- une cellule de mesure de la température (5) comprenant un millivoltmètre PHILIPS P.M 2435 et un galvanomètre AOIP GAE 221 permettant ainsi de suivre la température aux 2 extrémités de l'échantillon au moyen d'un thermocouple nickel chrome - nickel allie.

- une cellule de mesure de la fréquence comprenant un synthétiseur Général Radio (6) de type 1160-4055 et un fréquencemètre numérique (7) Rochar A 1439 utilisable éventuellement en périodemètre.

IV.3. Résultats.

La technique décrite ci-dessus a été testée en utilisant une source piézoélectrique de quartz coupe X propageant des ondes ultrasonores de 4 MHz dans un échantillon de Quartz coupe Z non piézoélectrique, l'ensemble des cristaux ayant été entièrement préparé au laboratoire comme décrit fig. 12.

Les déterminations [29] ont porté :

BUS LILLE

- sur la mesure de C_{33} à la température ambiante du quartz coupe Z par l'intermédiaire de la vitesse des ondes longitudinales, les résultats étant comparés à ceux obtenus en utilisant un palpeur du commerce.

- sur l'évolution de la vitesse en fonction de la température dans une gamme d'environ 400° qui a permis de déduire une valeur du coefficient de température $\alpha_{C_{33}}$ retrouvant ainsi des résultats obtenus par d'autres méthodes. Les photos de la figure 19 montrent la sinusoïde et le pointage des échos.

IV.4. Sources d'erreurs.

Compte tenu de la méthode utilisée, la détermination de la vitesse des ondes longitudinales V_ℓ dépend à priori essentiellement de la mesure de fréquence f et de celle de la longueur L de l'échantillon. L'erreur relative sur f est faible et, dans le

cas présent, de l'ordre de 10^{-4}, celle sur L est d'environ 10^{-3}. On peut donc s'attendre à une précision sur V_ℓ du millième sous réserve que les conditions d'orientation et de taille cristallographiques, de géométrie, de parallélisme et d'homogénéité du matériau soient d'une définition comparable.

Ces conditions peuvent être réalisées dans les monocristaux pour lesquels il est possible d'obtenir et même d'améliorer ces performances. Toutefois, dans le cas des matériaux polycristallins en général, et, plus particulièrement, dans celui des matériaux frittés, les causes d'imprécision sont importantes. En effet, en raison même de leur mode d'élaboration, les matériaux frittés, ont, indépendemment de leur contour géométrique, une structure interne essentiellement hétérogène et anisotrope; les contraintes imposées lors du compactage sur un échantillon cylindrique de quelques centimètres de hauteur et d'environ 10mm de diamètre ne sont jamais triaxiales; la variation de volume consécutive au frittage crée des états de contraintes différentielles dépendant de l'histoire thermique et qui s'avèrent parfois difficilement reproductibles. Ces facteurs entrainent, à coté des perturbations dans la propagation des ondes, des déformations dans la configuration des échos avec les erreurs de pointés qui y sont associées. La granulométrie des poudres utilisées, la pression de compactage, les conditions de traitements thermiques viennent également influencer la répartition et la taille des pores, sources de conversion de mode, de déformation des échos et de difficultés de mesure.

L'ensemble de ces facteurs inhérents aux matériaux employés entrainent des erreurs sur les mesures de vitesse que l'on peut estimer à 5%. Dans ces conditions, les corrections dues à l'expansion thermique $\frac{\Delta L}{L}$ et donc à $\mathrm{div}\,\vec{u}_i$, au coefficient $\beta = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial T}$ et au gradient de température $\nabla\theta$ sont faibles et peuvent être négligées. Toutefois ce dernier gradient de température existe par suite de la différence d'inertie calorifique existant entre le palpeur et le matériau lui-même et est difficile à supprimer.

La détermination de la température ne peut être effectuée directement au sein du matériau. En effet, la cavité

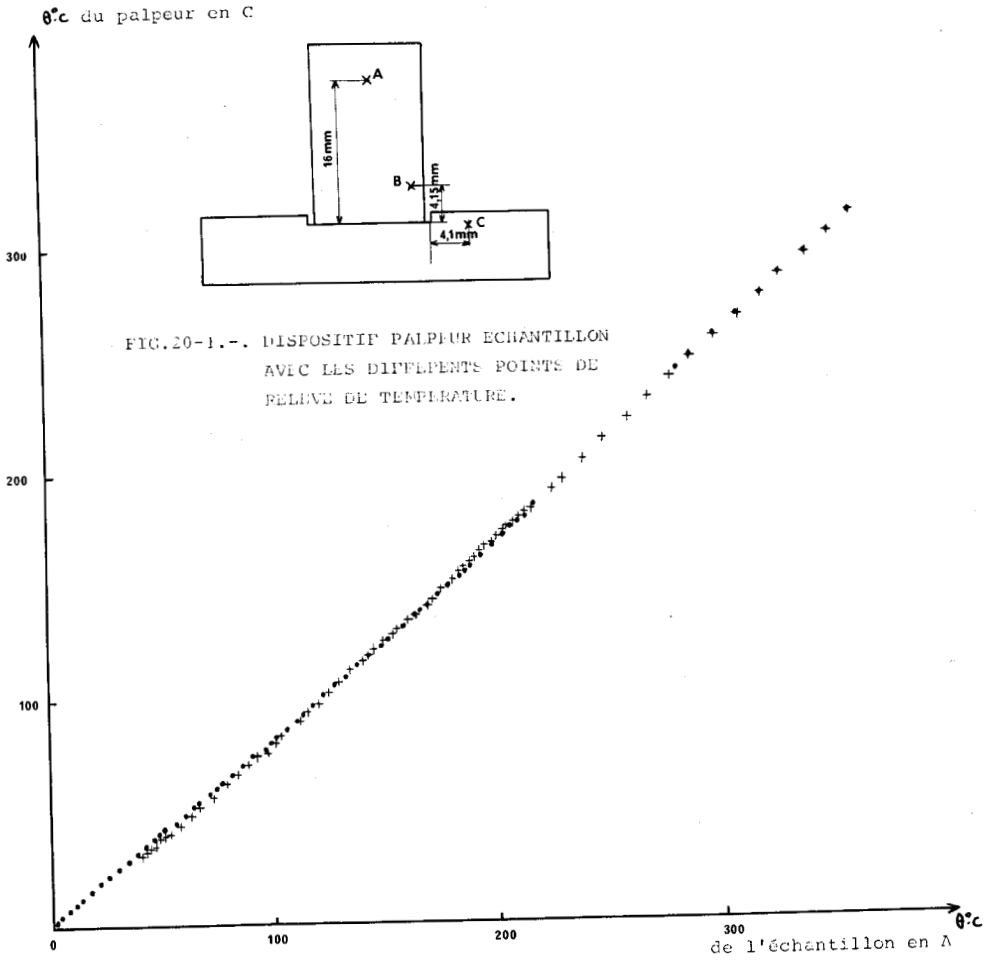


FIG.20-2.-. ETALONNAGE DE TEMPERATURE EN MONTEE (.) ET EN DESCENTE (x) ENTRE LES POINTS C (PALPEUR) ET A (EXTREMITE SUPERIEURE DE L'ECHANTILLON).

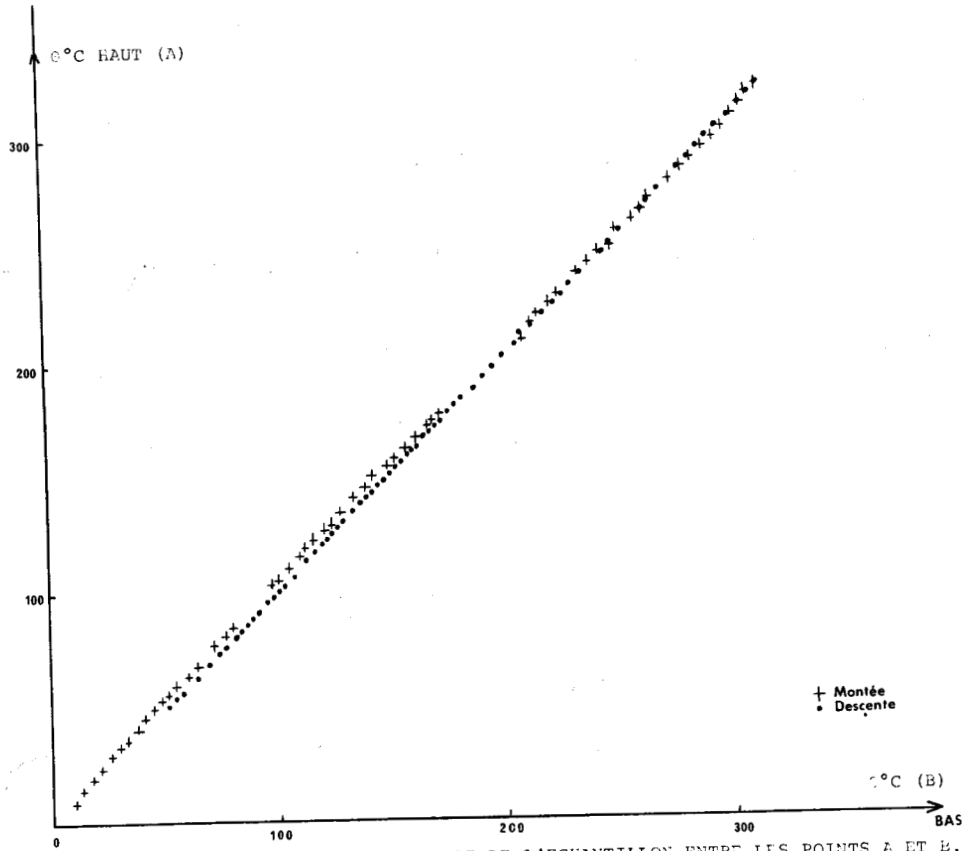


FIG.20-3.-. ETALONNAGE EN TEMPERATURE DE L'ECHANTILLON ENTRE LES POINTS A ET B.

BUS LILLE

susceptible de recevoir le thermocouple entrainerait des perturbations et des difficultés supplémentaires dans la propagation des ondes. Il est donc nécessaire de disposer la sonde thermique le plus près possible de l'échantillon et de corriger la température ainsi relevée en fonction de l'étalonnage effectuée au sein d'un échantillon de composition et de forme identique.

Dans ces conditions les relevés de température peuvent être faits avec une précision de 3%.

Les figures 20 et suivantes indiquent les relevés de température effectués dans trois positions différentes A.B.C du système palpeur-échantillon.

La figure 20-2 montre l'écart de température mesuré en montée et en descente entre le point C (palpeur) et l'extrémité supérieure A de l'échantillon. Le graphique 20-3 indique les variations en montée et en descente de température enregistrées aux extrémités supérieure A et inférieure B d'un échantillon en position sur le palpeur.

L'observation de ces graphiques montre que le gradient de température est négligeable entre A et B. Par ailleurs, la concordance des résultats en montée et en descente est satisfaisante.

3ème PARTIE

ULTRASONS ET FRITTAGE

Influence des paramètres de frittage sur la vitesse de propagation des ondes ultrasonores longitudinales.

I. INFLUENCE DES CONDITIONS DE FRITTAGE SUR LA PROPAGATION DES ONDES ULTRASONORES DANS LE NICKEL.

I.1. Paramètres influençant le frittage. Conditions des essais.

La métallurgie des poudres permet d'obtenir après compactage et traitement thermique (frittage) d'une ou plusieurs poudres un ensemble cohérent caractérisé par un pontage entre les particules constitutives. Les principaux facteurs influençant ce mode d'élaboration sont :

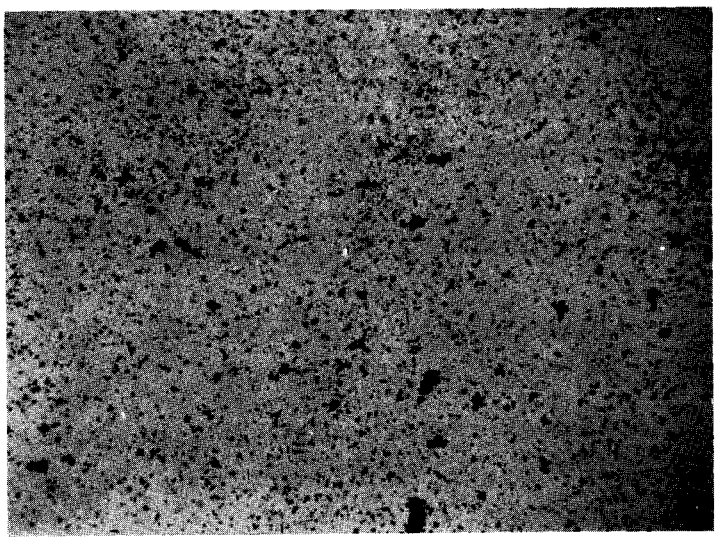
- La pression de compactage.
- la nature du ou des constituants et leur température de fusion.
- la granulométrie, l'état de surface, la surface spécifique de la poudre de départ.
- le temps de traitement thermique.
- la température de traitement thermique.

I.1.1. Pression de compactage.

La compression peut s'effectuer à chaud ou à froid. Les essais ont été faits à froid à une pression de compactage constante de 2,5 T/cm2. Ce stade permet la mise en forme de la pièce ou de l'échantillon. Il est réalisé dans des presses mécaniques en acier à 13% de chrome, trempé rectifié et souvent chromé dur ou en carbure de tungstène. Un jeu de 0,2 à 0,5% du diamètre est nécessaire entre la matrice et le piston. Il assure l'élimination de l'air lors du compactage. Cette précaution permet d'éviter un grippage et un écaillage du bord de l'échantillon.

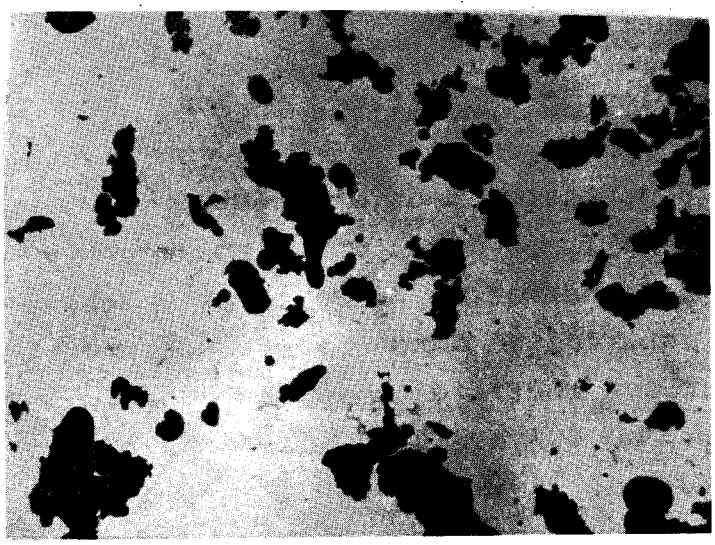
La répartition de la contrainte de pression de la façon la plus homogène possible conditionne la qualité de l'échantillon

100 µ



MICROGRAPHIE AU GROSSISSEMENT 100 DE LA POUDRE DE NICKEL MOND UTILISE.

100 µ



BUS LILLE

MICROGRAPHIE AU GROSSISSEMENT 100 DE LA POUDRE DE CUIVRE BAUDIER 20 OR 100/2,4 UTILISE.

obtenu. Il serait donc souhaitable que la force pressante puisse être appliquée de façon triaxiale. Une première approche de cette étape est étudiée en laboratoire où a été réalisée une presse de compactage à double effet permettant d'assurer une répartition biaxiale des contraintes de pression sans procéder par retournement de la matrice. Cette presse est actuellement en cours d'essais.

I.1.2. Nature des constituants.

La poudre de nickel utilisée est un Nickel MOND dont le diamètre moyen de grains mesuré à l'appareil FISHER est compris entre 3 et 5μ.

La poudre de cuivre employée de référence 20 OR 100/2,4 provient de BAUDIER. Elle présente un diamètre moyen de grains compris entre 20 et 150μ. Les micrographies de ces poudres sont représentées ci-contre.

I.1.3. Température de frittage.

La température de frittage dépend essentiellement de la nature du ou des composants. Lorsqu'il s'agit d'un seul constituant, elle est choisie de façon empirique entre les $\frac{2}{3}$ et les $\frac{4}{5}$ de la température absolue de fusion. Soit pour le nickel dont le point de fusion est F = 1454°C.

$$880° < \theta_f °C < 1.110°.$$

et pour le cuivre dont F = 1.083°C.

$$630° < \theta°_f C < 810°$$

Dans le cas où il existe plusieurs constituants, il est possible :

- soit de fritter en phase solide.
- soit à une température telle que l'un des composants soit en phase liquide, ce qui améliore la diffusion.

Pour les essais envisagés, les températures de frittage

FIG.21-1.-. EVOLUTION DU RAPPORT DES MASSES VOLUMIQUES DU NICKEL EN FONCTION DU TEMPS DE FRITTAGE POUR DIFFERENTES TEMPERATURES DE FRITTAGE.

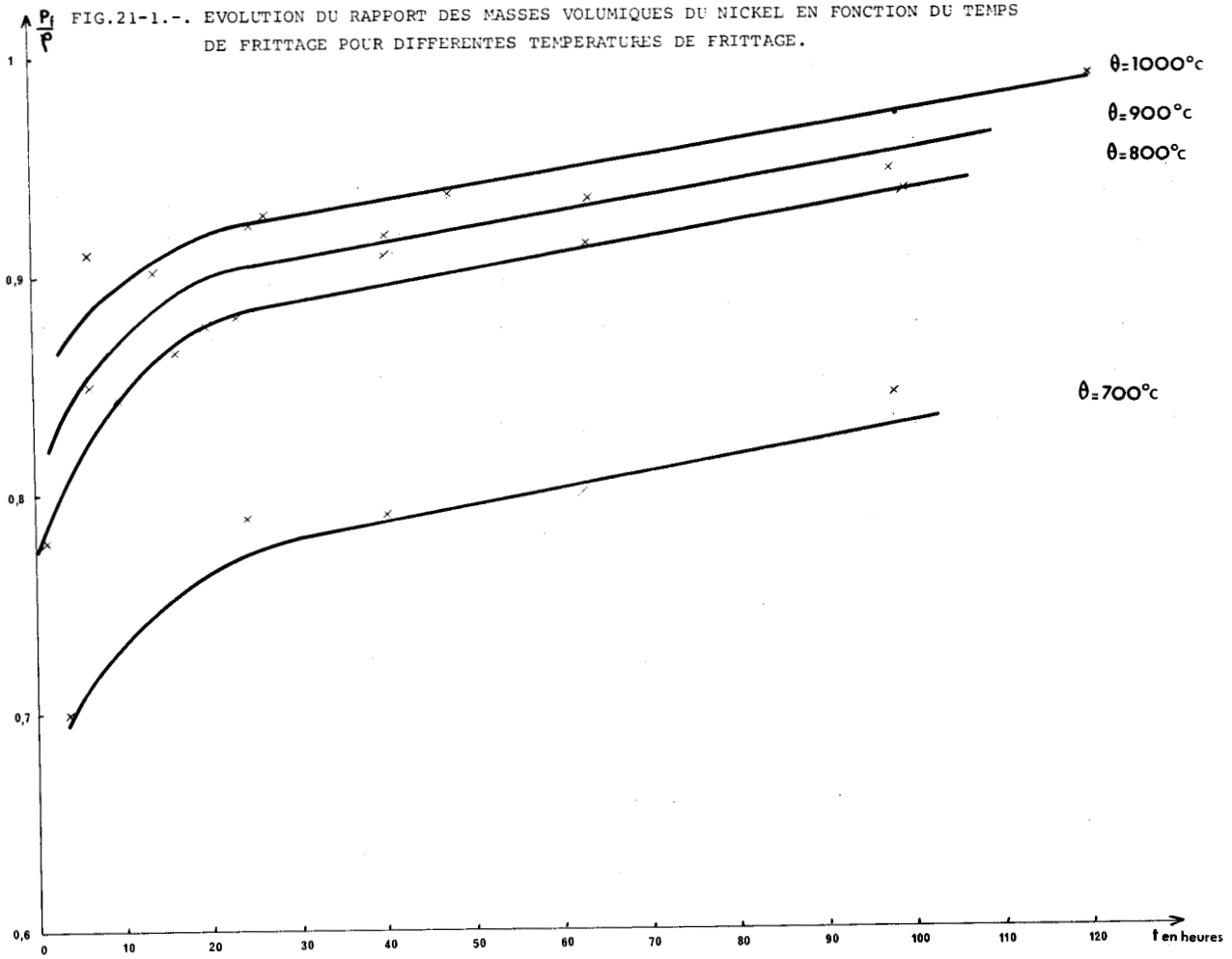
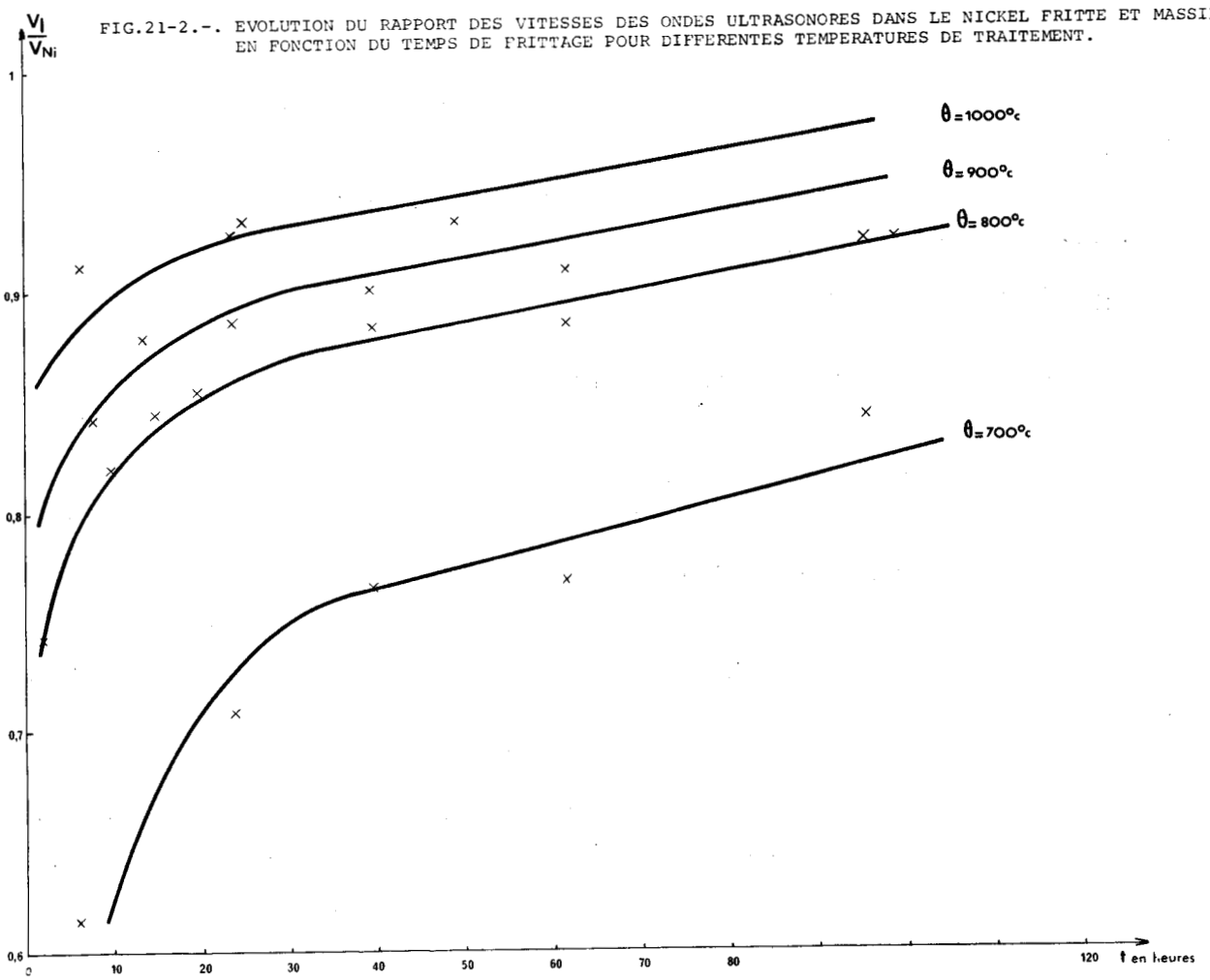


FIG.21-2.-. EVOLUTION DU RAPPORT DES VITESSES DES ONDES ULTRASONORES DANS LE NICKEL FRITTE ET MASSIF EN FONCTION DU TEMPS DE FRITTAGE POUR DIFFERENTES TEMPERATURES DE TRAITEMENT.



BUS LILLE

se sont échelonnées de 100° en 100° de 700°C à 1.200°C dans le cas du nickel et de 600° à 900°C dans le cas du cuivre.

I.1.4. Temps de traitement.

Les traitements thermiques ont été faits spus vide de 10^{-3} torr pendant des temps variant de 2h à 5 jours.

Après rectification cylindrique et dressage des faces, les vitesses v_ℓ ont été mesurées et les densités ρ_f déterminées par la méthode du flacon.

L'évolution des valeurs de v_ℓ, ρ_f, $\rho_f v_\ell$, $\rho_f \quad v_\ell^2$ rapportées aux valeurs correspondantes dans l'état massif v, ρ, ρv, ρv^2 a été étudiée en fonction de la température et du temps de traitement à pression de compactage constante.

I.2. Interprétation des résultats sur le frittage du nickel.

I.2.1. Etude isotherme.

Les résultats de l'étude des différents rapports ci-dessus en fonction du temps de traitement, à température constante sont repris sur les graphiques 21 et suivants des pages ci-contre. Ils conduisent aux observations suivantes :

- Quelque soit le rapport envisagé, les isothermes présentent une évolution du même type. Ils sont parallèles et tendent asymptotiquement vers la valeur 1.

- Les mesures de masse volumique apparente ρ_f sont assez groupées pour des échantillons ayant subi le même traitement dans les mêmes conditions. Toutefois, dans le cas où plusieurs constituants seraient en présence, la connaissance de ρ_f pourrait être insuffisante pour l'étude du frittage puisque des échantillons de masse volumique apparente voisine pourraient ne pas avoir les mêmes compositions.

FIG.21-3.-. EVOLUTION DU RAPPORT DES IMPEDANCES ACOUSTIQUES DU NICKEL EN FONCTION DU TEMPS DE FRITTAGE POUR DIFFERENTES TEMPERATURES DE TRAITEMENT.

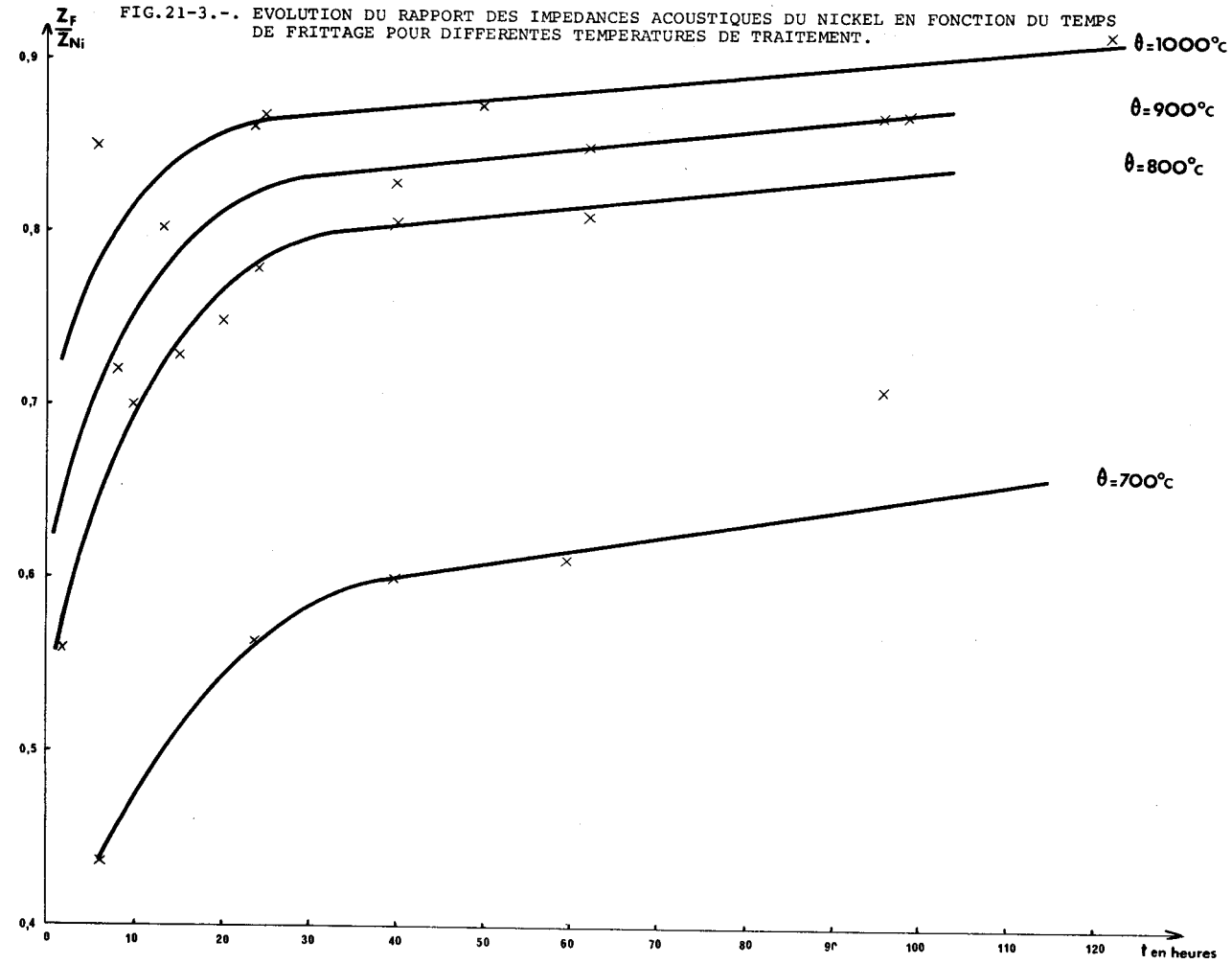
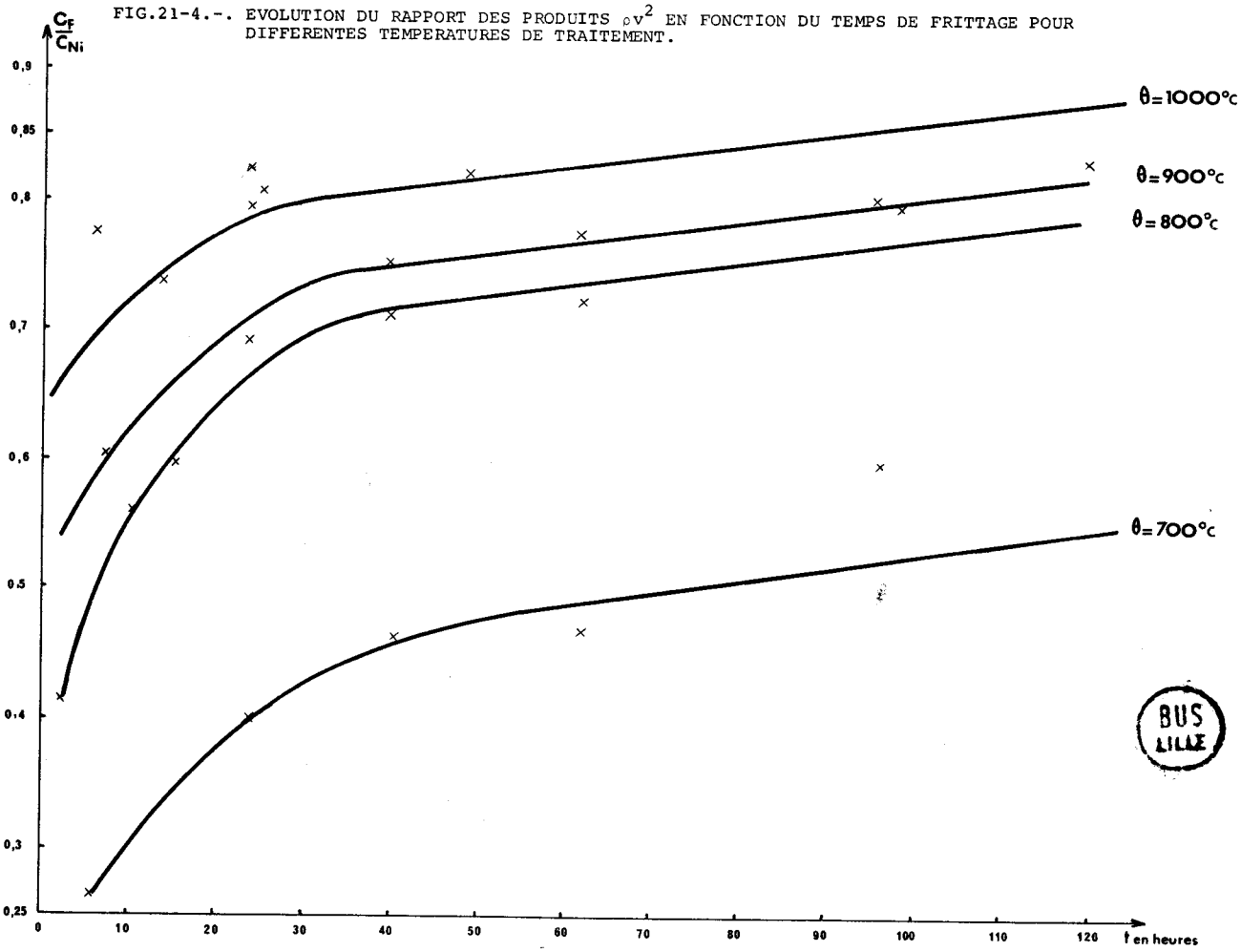
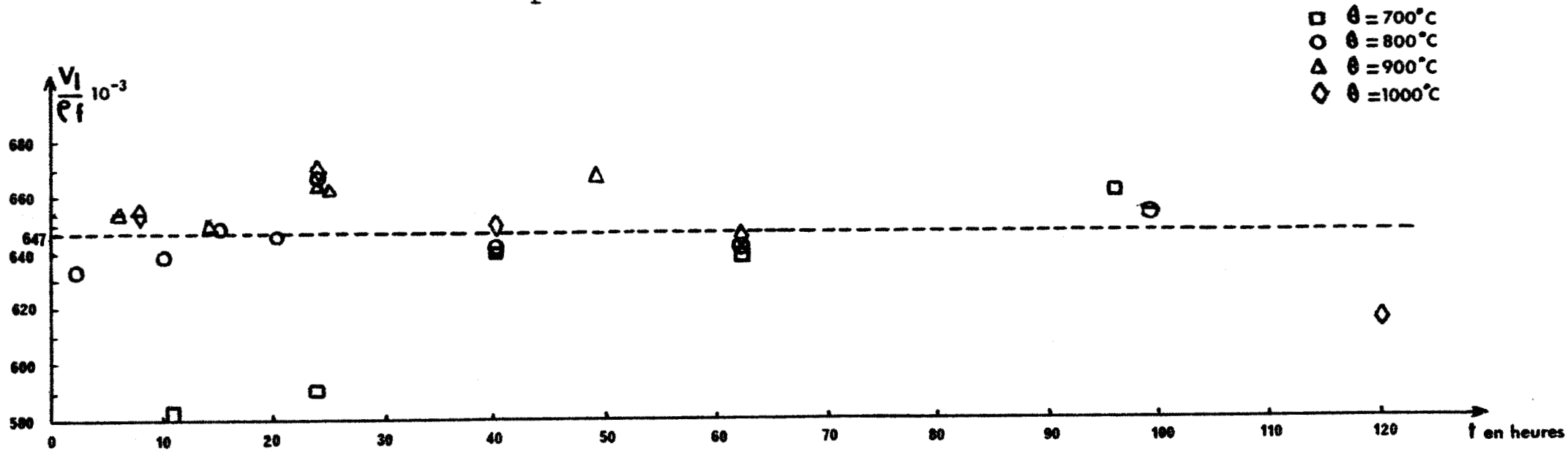


FIG.21-4.-. EVOLUTION DU RAPPORT DES PRODUITS ρv^2 EN FONCTION DU TEMPS DE FRITTAGE POUR DIFFERENTES TEMPERATURES DE TRAITEMENT.



BUS LILLE

FIG.21-5.-. EVOLUTION DU RAPPORT $\frac{v_\ell}{\rho_f}$ EN FONCTION DU TEMPS DE FRITTAGE A DIFFERENTES TEMPERATURES.



BUS LILLE

- L'écart entre les isothermes à 700°C et 800° montre l'importance de la température de frittage sur la valeur des paramètres étudiés.

- Pour des températures de frittage supérieures à 800°C, les évolutions des différents facteurs deviennent lentes à partir d'une durée de frittage d'environ 24 heures. La prolongation du traitement au delà de cette phase quasi-stationnaire s'avère peu intéressante dans le cas du nickel. Il semble que ce stade corresponde à une diffusion quasi totale et à une densification optimale dans les conditions de l'essai.

- Le rapport $\frac{v_\ell}{\rho_f}$ apparaît comme sensiblement constant .
  La moyenne arithmétique calculée est de $647.10^{-3} m^4.kg^{-1}.s^{-1}$.

  La recherche de la meilleure fonction y = Ax. a été faite par une méthode d'itération. Soit y_i^o la valeur réelle de y_i, l'erreur est :

$$\Delta y_i = y_i^o - Ax_i.$$

  Il suffit de minimiser la fonction d'erreur $\Sigma \overline{\Delta y_i}^2$.

  Pour cela on utilise la méthode "Golden sections" indiquée par D.J. WILDE (30),etdont le principe et : le programme sont repris en annexe. Après 18 itérations le coefficient A obtenu est de $646.10^{-3}\ m^4.kg^{-1}.s^{-1}$ avec une erreur quadratique $\frac{\Sigma \overline{\Delta y_i}^2}{y_i}$ inférieure à 10^{-3}.

  Le rapport $\frac{v_\ell}{\rho}$ mesuré pour le nickel à l'état massif est de $647.10^{-3}\ m^4\ kg^{-1}s^{-1}$ (v_ℓ = 5756 m/s et =$8,9.10^3$ kg/m^3).Il est donc possible d'écrire avec une très bonne approximation :

$$\frac{v_\ell}{\rho_f} = \text{Constante} = \frac{v}{\rho}$$

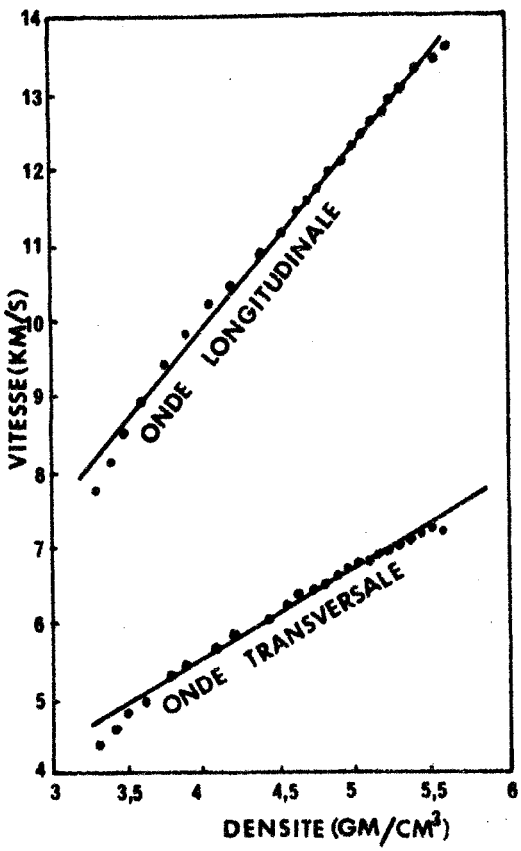


FIG.22.-. VARIATION DE LA VITESSE DU SON AVEC LA DENSITE DANS L'ECORCE TERRESTRE D'APRES BIRCH.

BUS LILLE

Cette proportionnalité des vitesses et des densités tend à montrer que, après frittage, la vitesse des ondes ultrasonores longitudinales soit commandée par la quantité réelle de matière au sein du matériau. En effet, en supposant que dans l'état fritté, la masse des pores soit négligeable, on peut écrire :

$$\rho_f = \frac{m_p}{v_p+V_t} = \frac{m_p/V_p}{1+\frac{V_t}{V_p}}$$

avec m_p = masse de matière.

V_p = volume de matière

V_t = volume de pores.

Or $\frac{m_p}{V_p}$ est la masse volumique du matériau massif.

et $1 + \frac{V_t}{V_p}$ le volume partiel de matière V_i^p.

Il s'ensuit que :

$$\frac{\rho_f}{\rho} = V_i^p. = \frac{v_f}{v}$$

Les quantités $1 - \frac{\rho_f}{\rho}$ comme $1 - \frac{v_f}{v}$ représente l'écart à l'état massif d'un matériau soumis à une histoire thermique donnée. La compacité et le frittage influencent à la fois ρ_f et v_f, la connaissance de v_f étant toutefois d'un intérêt plus général que celle des masses volumiques.

Bien que la composition des matériaux soit très différente, ces résultats sont peut-être à rapprocher de ceux indiqués par BIRCH en 1961 (31). Cet auteur montrait que, au sein du manteau terrestre, la densité est une fonction linéaire de la vitesse des

FIG.23-1.-. EVOLUTION DU RAPPORT DES VITESSES DES ONDES ULTRASONORES DANS LE NICKEL FRITTE ET MASSIF EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE POUR DIFFERENTS TEMPS DE TRAITEMENT.

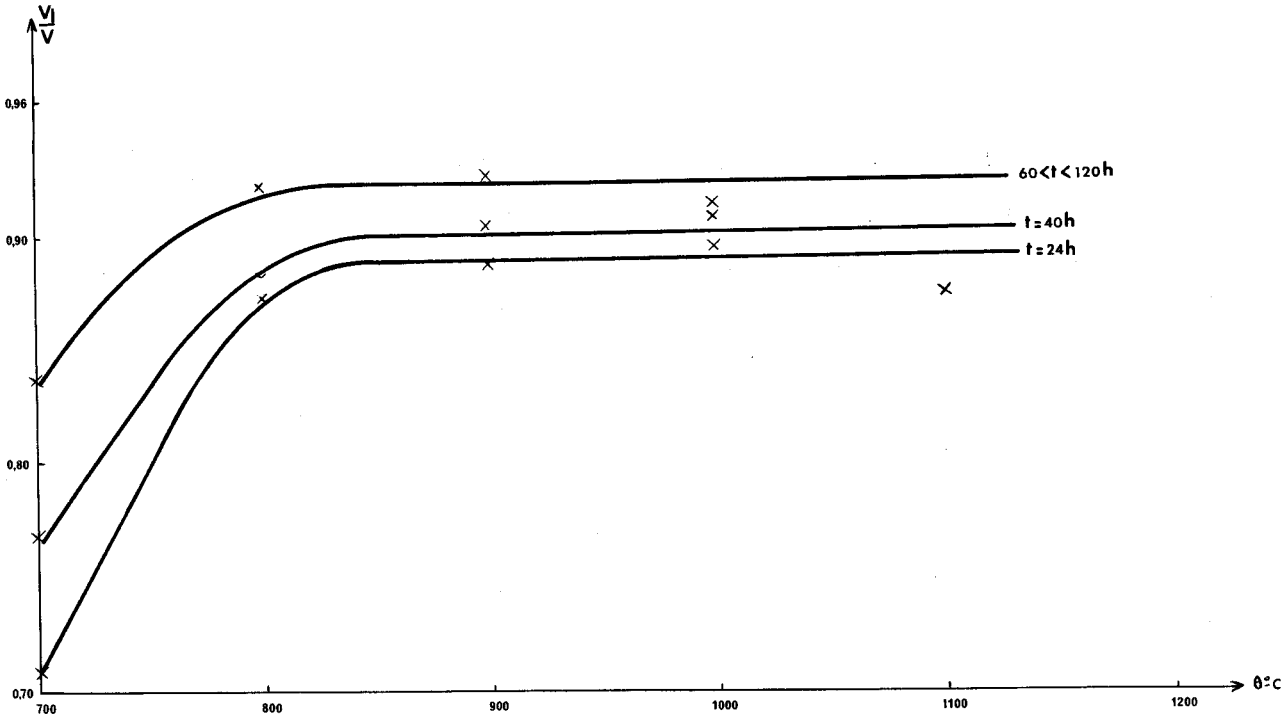
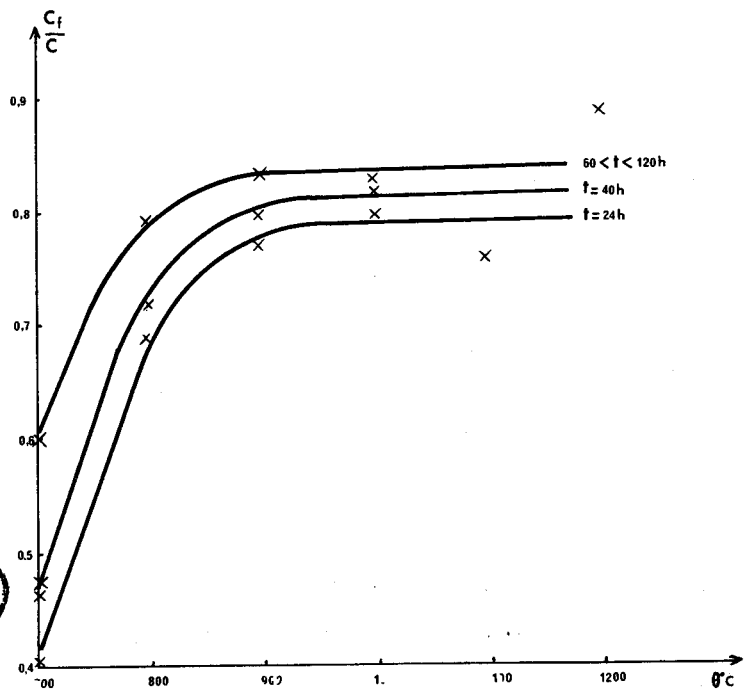


FIG.23-2.-. EVOLUTION DU RAPPORT DES PRODUITS $\rho.v_\ell^2$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE, POUR DIFFERENTS TEMPS DE TRAITEMENT.



BUS LILLE

FIG.23-3.-. EVOLUTION DU RAPPORT $\frac{v_\ell}{\rho_f}$ DU NICKEL EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE POUR DIFFERENTS TEMPS DE TRAITEMENT.

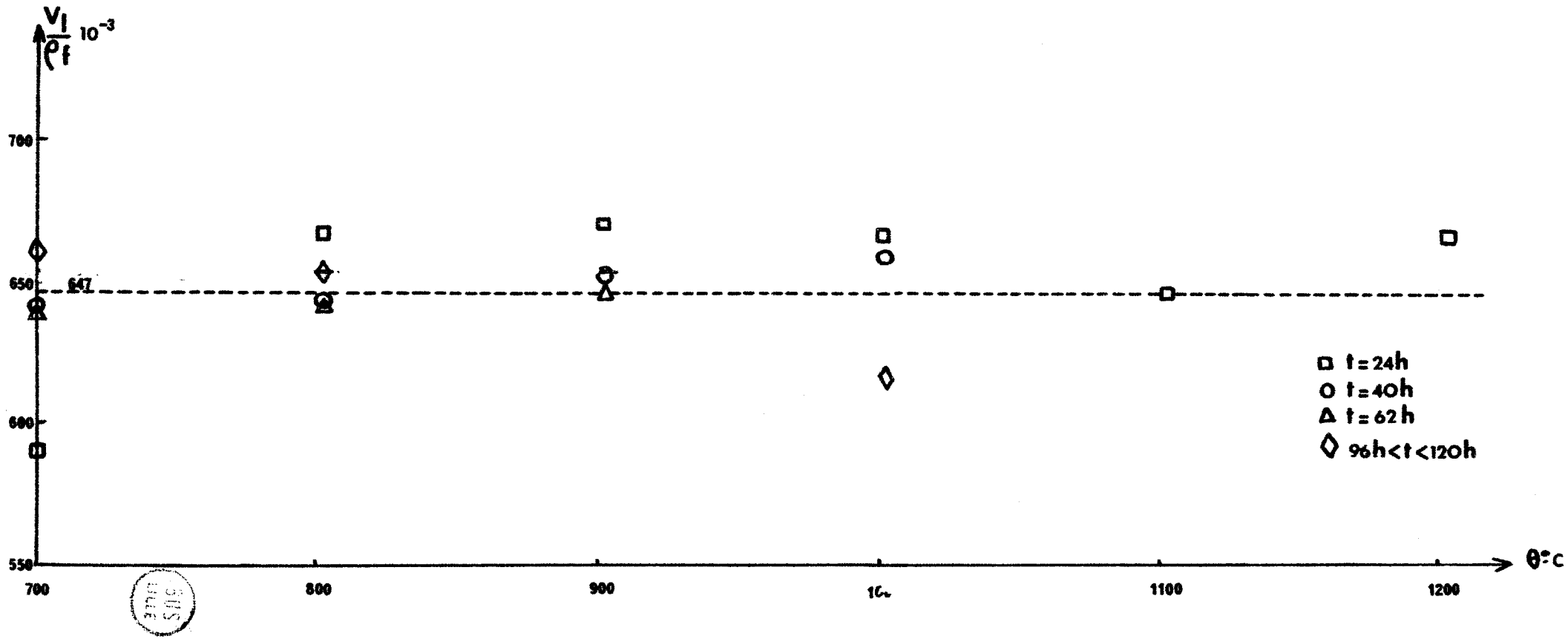


FIG.24-1.-. EVOLUTION DU RAPPORT DES MASSES VOLUMIQUES DU NICKEL POUR DIFFERENTS TEMPS ET TEMPERATURES DE FRITTAGE.

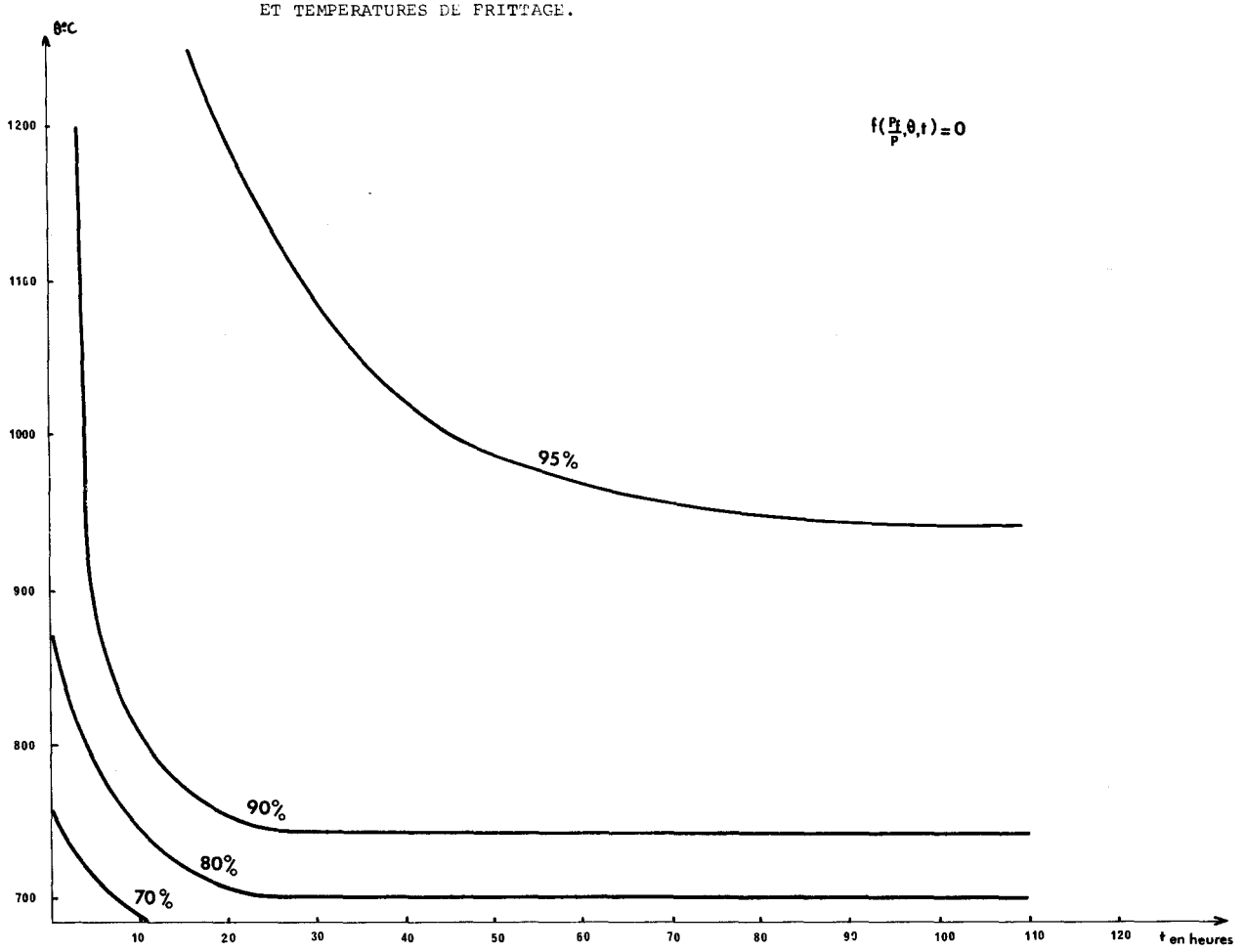
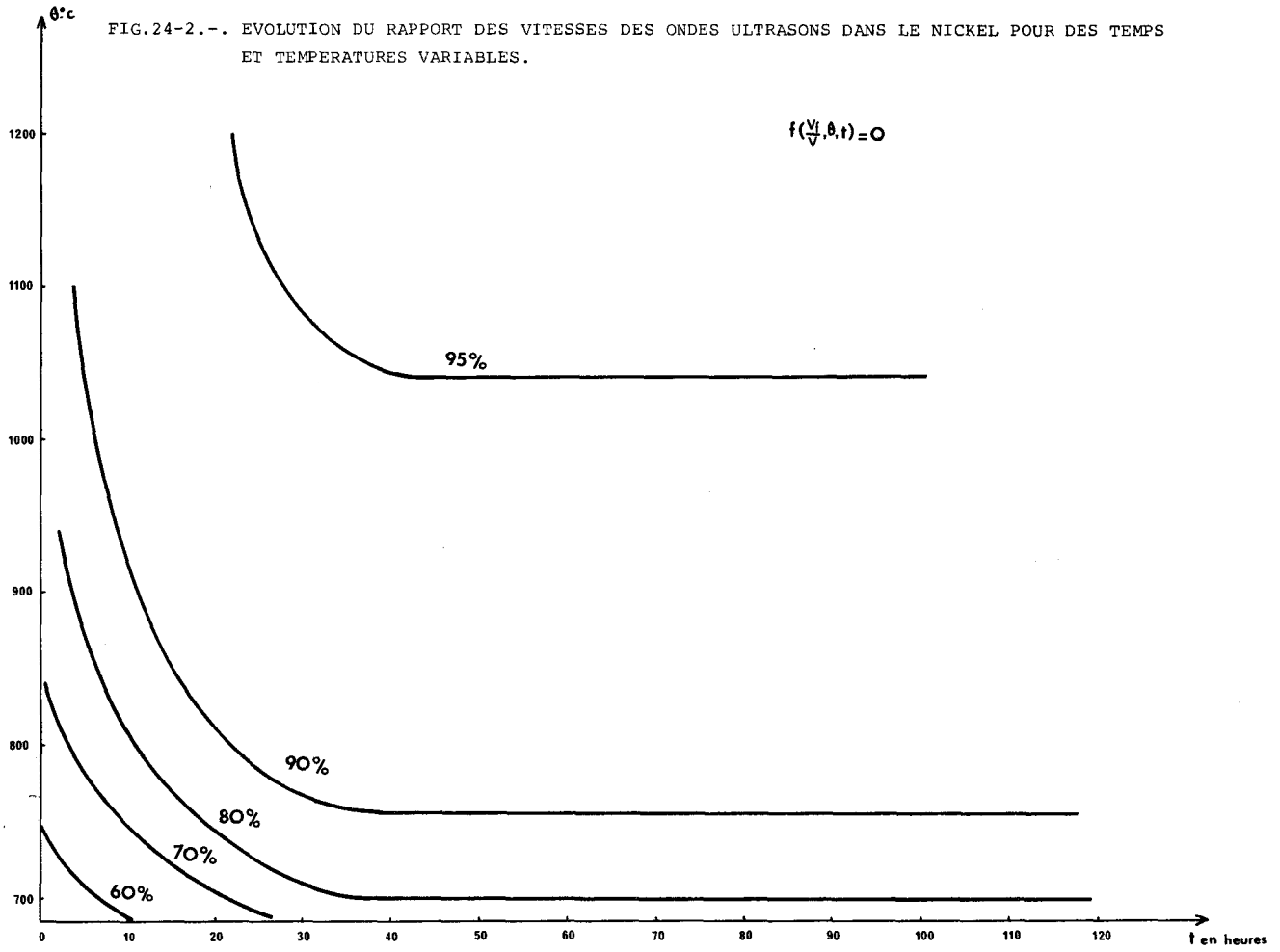


FIG.24-2.-. EVOLUTION DU RAPPORT DES VITESSES DES ONDES ULTRASONS DANS LE NICKEL POUR DES TEMPS ET TEMPERATURES VARIABLES.



BUS LILLE

FIG.24-3.-. EVOLUTION DU RAPPORT DES IMPEDANCES ACOUSTIQUES DU NICKEL $\frac{Z_f}{Z_{Ni}}$ POUR DES TEMPS ET TEMPERATURES DE TRAITEMENTS VARIABLES.

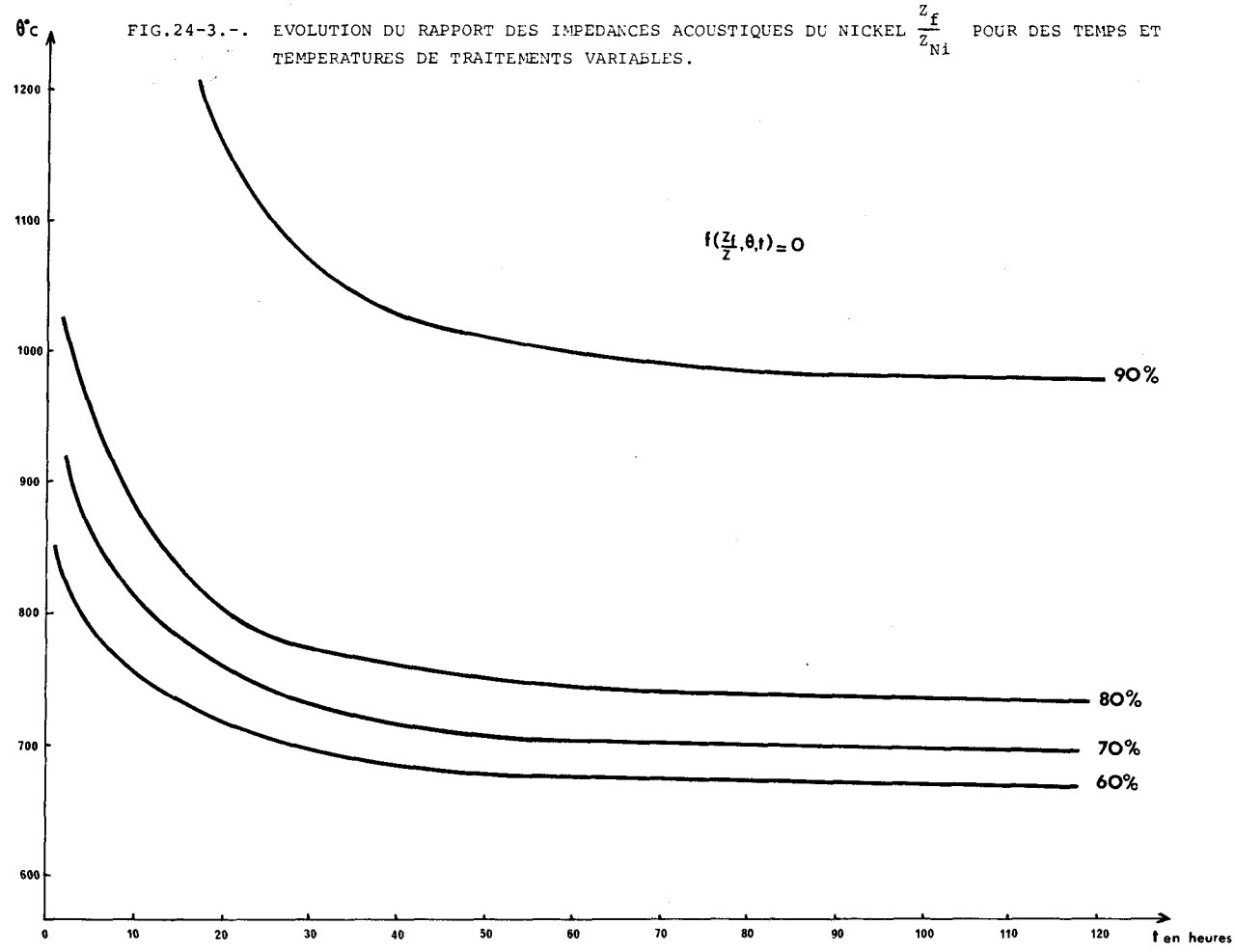
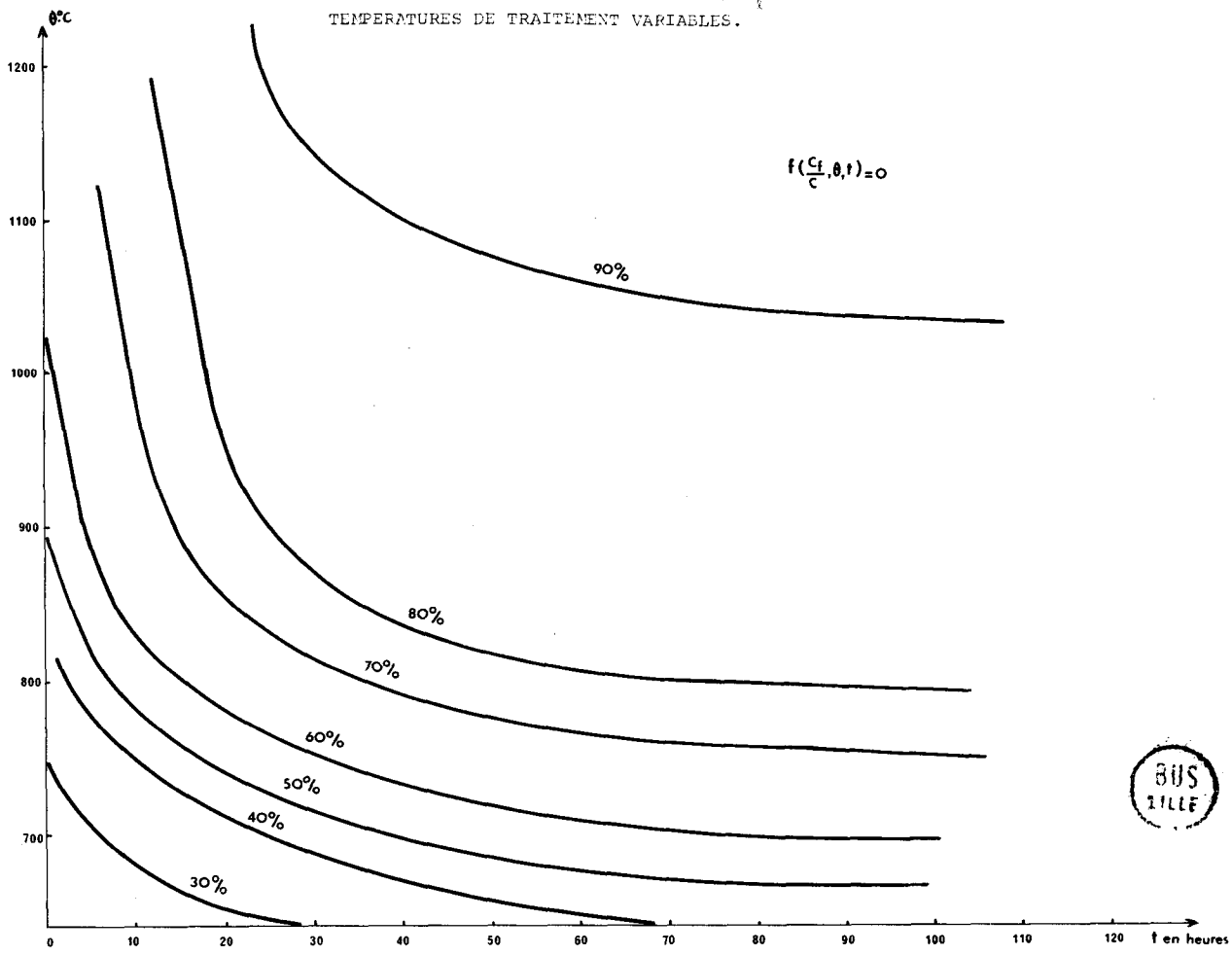


FIG.24-4.-. EVOLUTION DU RAPPORT DES PRODUITS ρv^2_ℓ DU NICKEL POUR DES TEMPS ET TEMPERATURES DE TRAITEMENT VARIABLES.



BUS LILLE

ondes sonores, longitudinales et transversales, déterminées par seismologie à des profondeurs variables (Fig.22). Remarquant par ailleurs que ce manteau était essentiellement composé d'oxydes minéraux, l'auteur suggérait que la vitesse des ondes sonores était proportionnelle à la densité des oxydes minéraux. Effectivement, les valeurs des rapports $\frac{v_\ell}{\rho}$ et $\frac{v_t}{\rho}$ sont sensiblement constantes pour une gamme d'oxydes de densité, masse moléculaire et de classe cristalline variés à l'exception du quartz qui présente une valeur inhabituellement faible du coefficient de Poisson.

I.2.2. Etude à temps de frittage constant.

Cette étude dont les principaux résultats sont repris sur les figures 23 et suivantes confirme point par point les résultats observés précédemment et notamment en ce qui concerne le rapport $\frac{v_\ell}{\rho_f}$. Toutefois, il apparaît que les vitesses v_ℓ et les autres paramètres qui en dépendent sont beaucoup plus fortement influencés par la température que par le temps de traitement. Cette remarque est à rapprocher du fait expérimental que le frittage présente une plus grande sensibilité à la température qu'au temps de traitement.

I.2.3. Frontières de frittage.

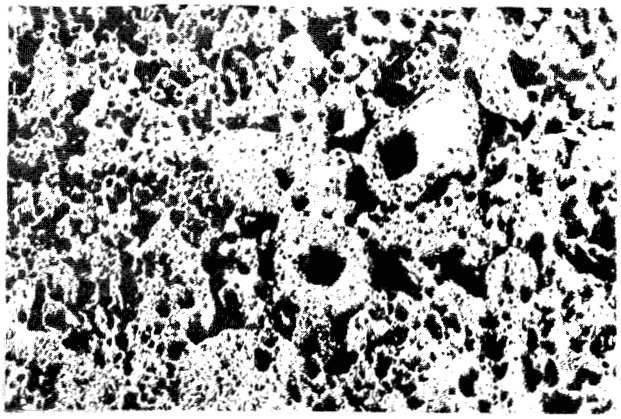
L'ensemble des résultats ci-dessus se trouvent regroupés dans les diagrammes des figures 24 et suivantes permettant de suivre l'évolution des différents rapports.

$$\frac{v_f}{v} \ , \ \frac{\rho_f}{\rho} \ , \ \frac{Z_f}{Z} \ , \ \frac{C_f}{C} = \frac{\rho v_f^2}{\rho v^2}$$

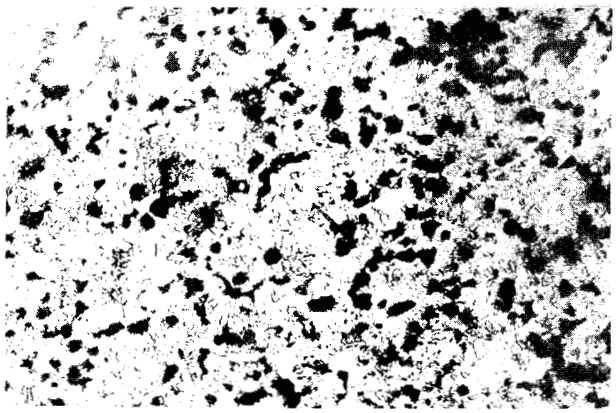
en fonction de la température et du temps de traitement.

L'observation de ces diagrammes montre des frontières de frittage délimitées par des lignes d'"isopropriétés" et permet de confirmer, de façon générale, l'influence prédominante de la température sur le temps de frittage.

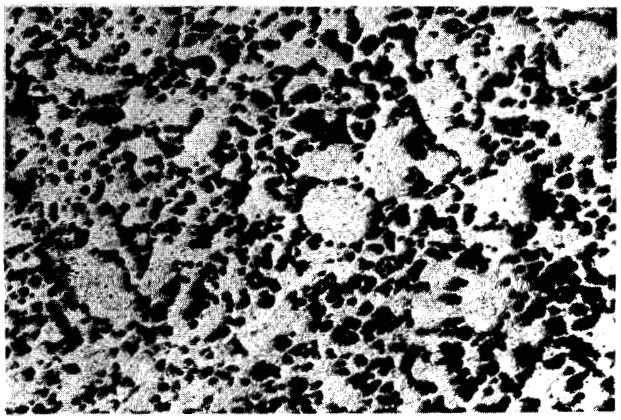
Par ailleurs, il est possible, à partir de ces diagrammes, de déterminer le traitement thermique optimale ayant le meilleur rendement pour l'obtention de propriétés données. En



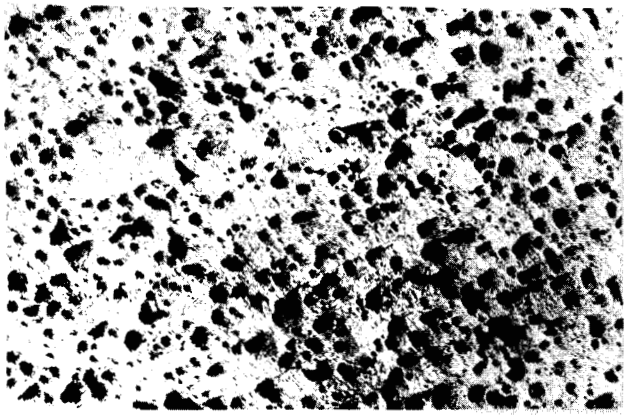
2h 800°



96h 800°



2h 900°



96h 900°

FIG.25.-. ECHANTILLONS DE CUIVRE FRITTE AU GROSSISSEMENT 90 APRES ATTAQUE $Fe\ C\ell_3$.

BUS LILLE

particulier, les conditions d'élaboration d'isolants acoustiques ou de milieux amortisseurs présentant une impédance acoustique donnée peuvent être réalisés dans les meilleures conditions opératoires en se situant à l'intérieur des frontières de frittage ainsi définies.

Le rapport des constantes $\frac{C_f}{C}$ présente un intérêt particulier sur le plan mécanique et sa variation en fonction de θ et t est notable et significative d'un état de cohésion comparé à celui de l'état massif. A ce titre, l'observation d'un tel paramètre semble caractéristique d'un état de frittage c'est-à-dire du nombre des "ponts" réalisés par diffusion entre les particules de poudre initiale. Les micrographies d'échantillon de nickel frittés dans des conditions (θ,t) différentes montrent bien l'évolution de ces pontages (fig.25).

II INFLUENCES DES CONDITIONS DE FRITTAGE SUR LA PROPAGATION DES ONDES ULTRASONORES LONGITUDINALES DANS LE CUIVRE.

II.1. Etude isotherme

Les résultats de cette étude apparaissent sous la forme des graphiques des figures 26 et suivantes. Ils conduisent aux remarques suivantes :

- Les mesures sont beaucoup plus difficiles que dans le cas du nickel et la disposition des points s'inscrit moins régulièrement sur les courbes d'évolution.

- Jusqu'aux températures et temps de traitement utilisés, les valeurs des différents rapports étudiés sont nettement inférieurs à 1. Il semble que la gamme des températures et temps considérés, pourtant large, compte tenu de la température de fusion du cuivre, soit insuffisante, l'évolution des caractéristiques étant beaucoup plus lente que dans le cas du nickel. La saturation des caractéristiques ne se manifeste pas à 24 heures, le phénomène est beaucoup plus étalé dans le temps. En fait, pour la pression de compactage utilisée, le temps de frittage du cuivre est très long. Des essais de traitement de longue durée

FIG.26-1.-. EVOLUTION DU RAPPORT DES VITESSES DES ONDES ULTRASONORES DANS LE CUIVRE FRITTE ET MASSIF EN FONCTION DU TEMPS DE FRITTAGE POUR DIFFERENTES TEMPERATURES DE TRAITEMENT.

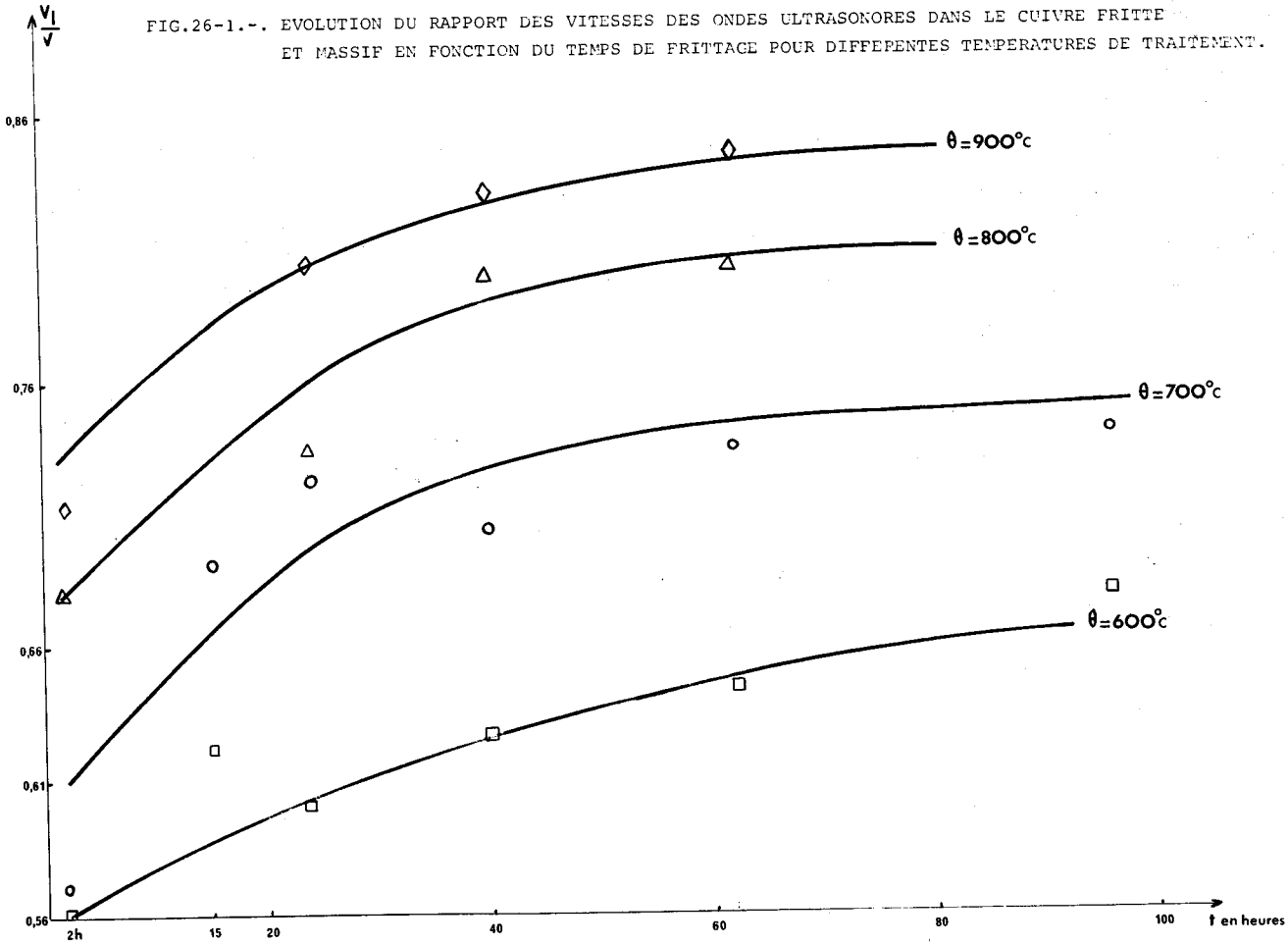
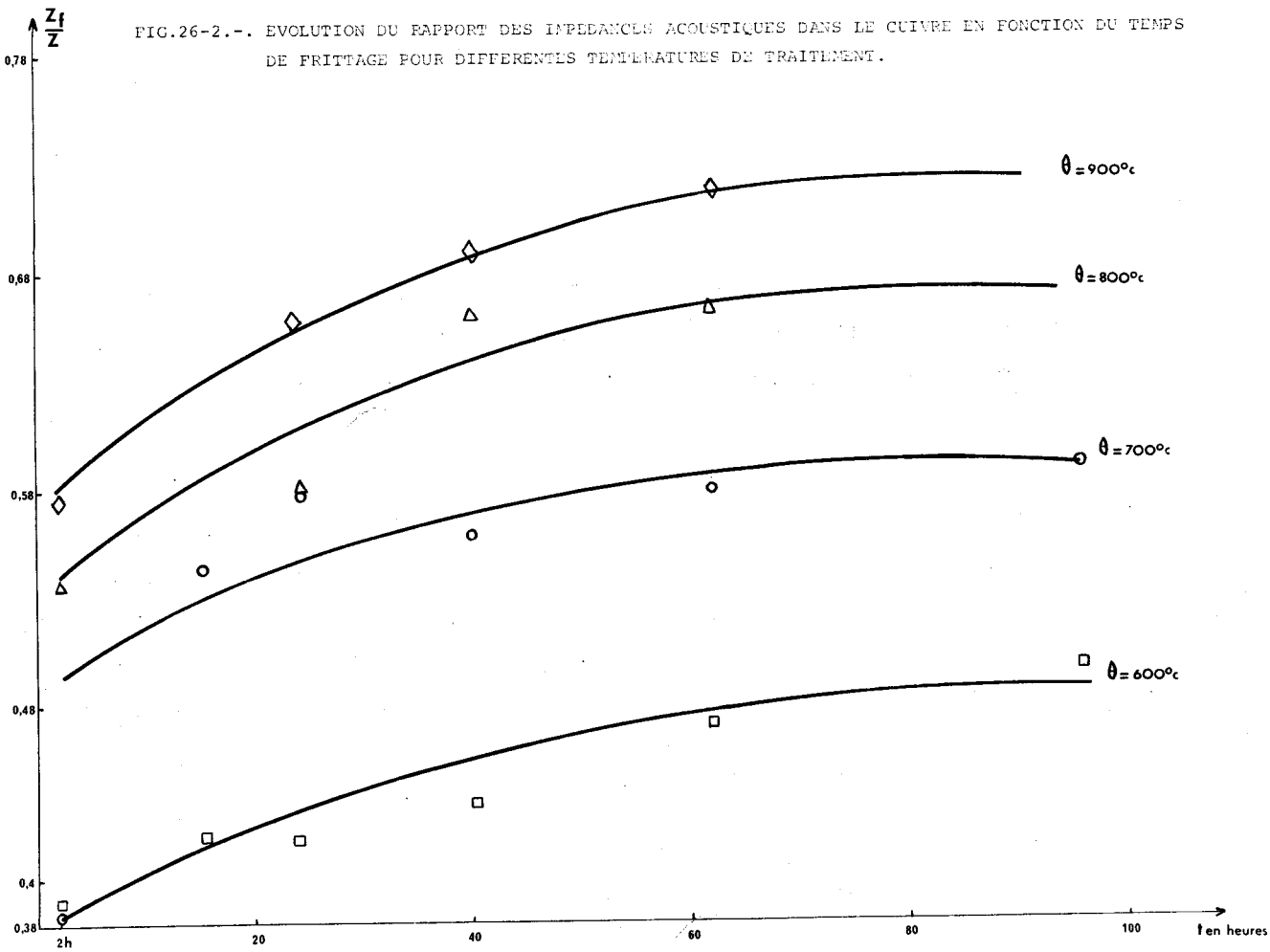


FIG.26-2.-. EVOLUTION DU RAPPORT DES IMPEDANCES ACOUSTIQUES DANS LE CUIVRE EN FONCTION DU TEMPS DE FRITTAGE POUR DIFFERENTES TEMPERATURES DE TRAITEMENT.



BNS LILLE

FIG.26-3.-. EVOLUTION DU RAPPORT DES PRODUITS ρv^2 EN FONCTION DU TEMPS DE FRITTAGE POUR DIFFERENTES TEMPERATURES DE TRAITEMENT.

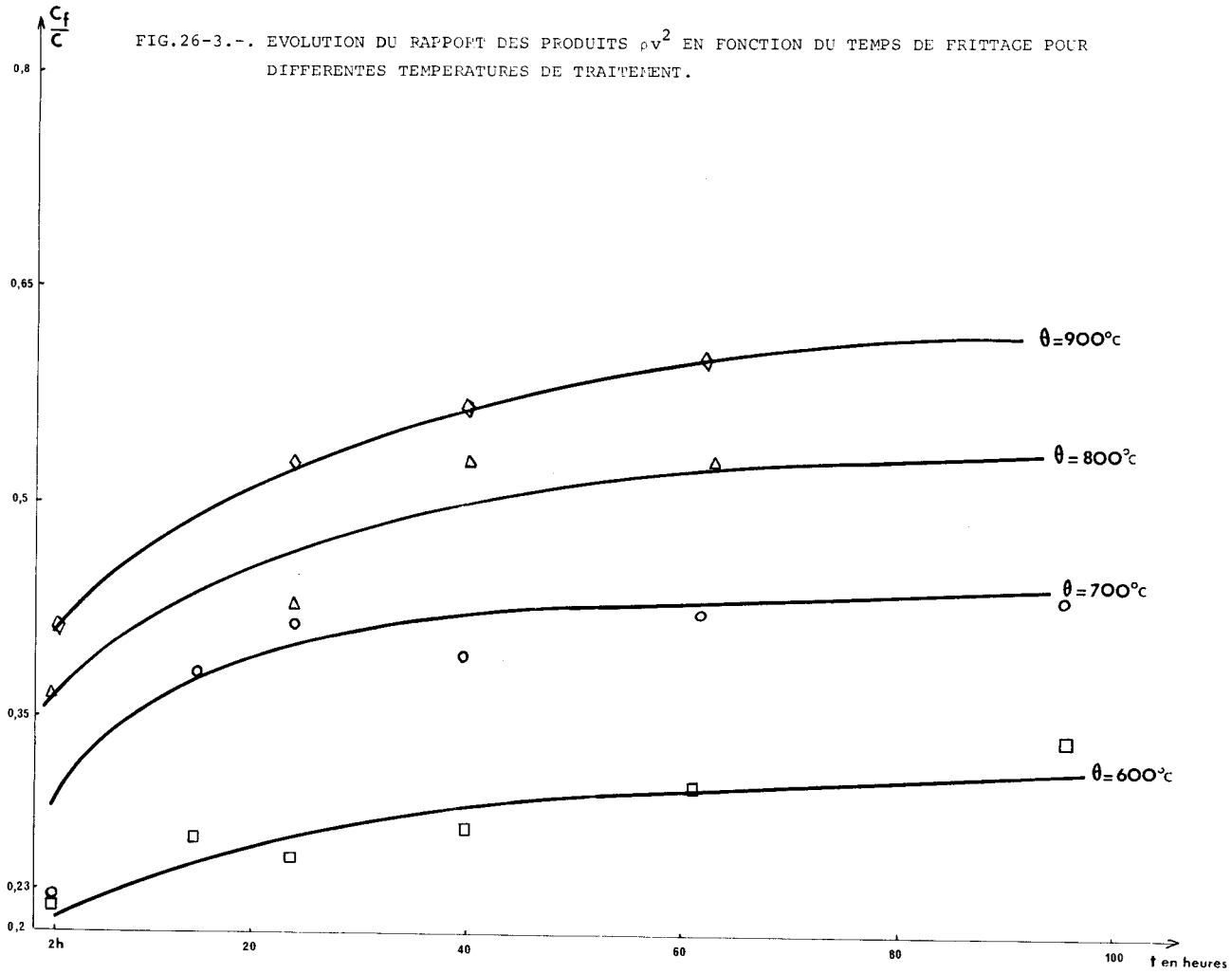
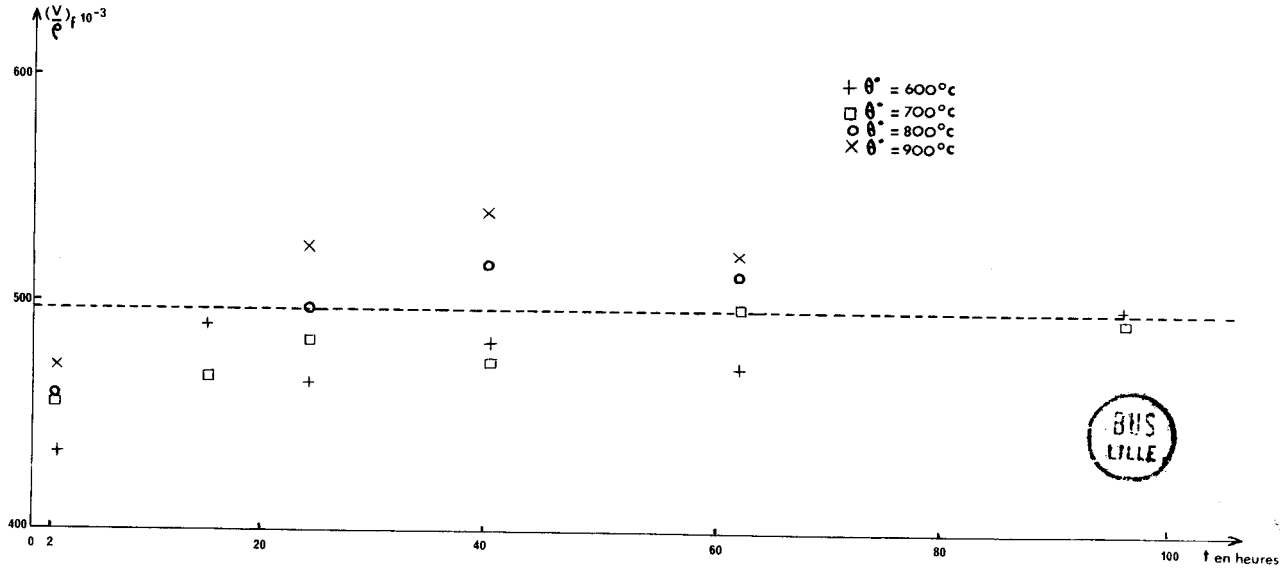


FIG.26-4.-. EVOLUTION DU RAPPORT $\frac{v_\ell}{\rho_f}$ DU CUIVRE EN FONCTION DU TEMPS DE FRITTAGE POUR DIFFERENTES TEMPERATURES DE TRAITEMENT.



BUS LILLE

FIG.27-1.-. EVOLUTION DU RAPPORT DES VITESSES DES ONDES ULTRASONORES DANS LE CUIVRE FRITTE ET MASSIF EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE POUR DIFFERENTS TEMPS DE TRAITEMENT.

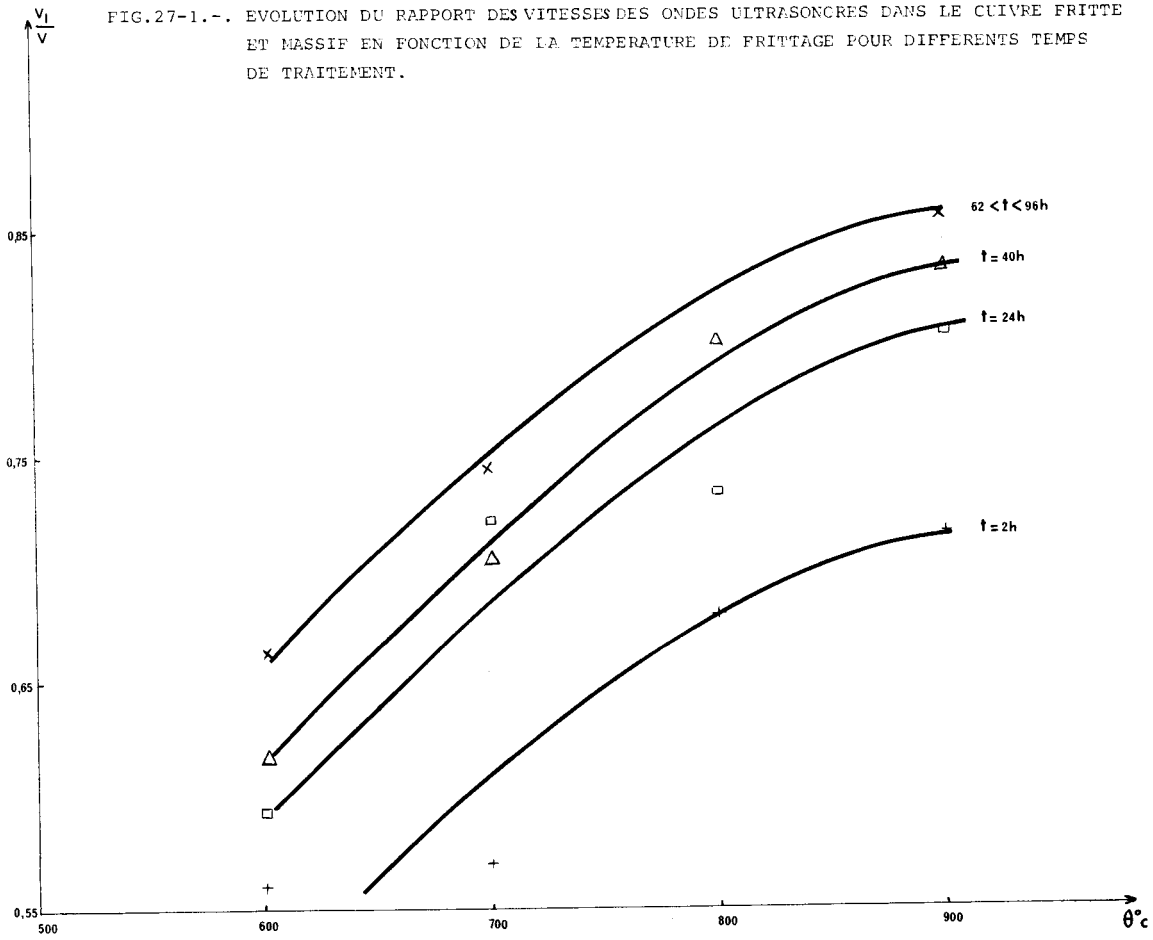
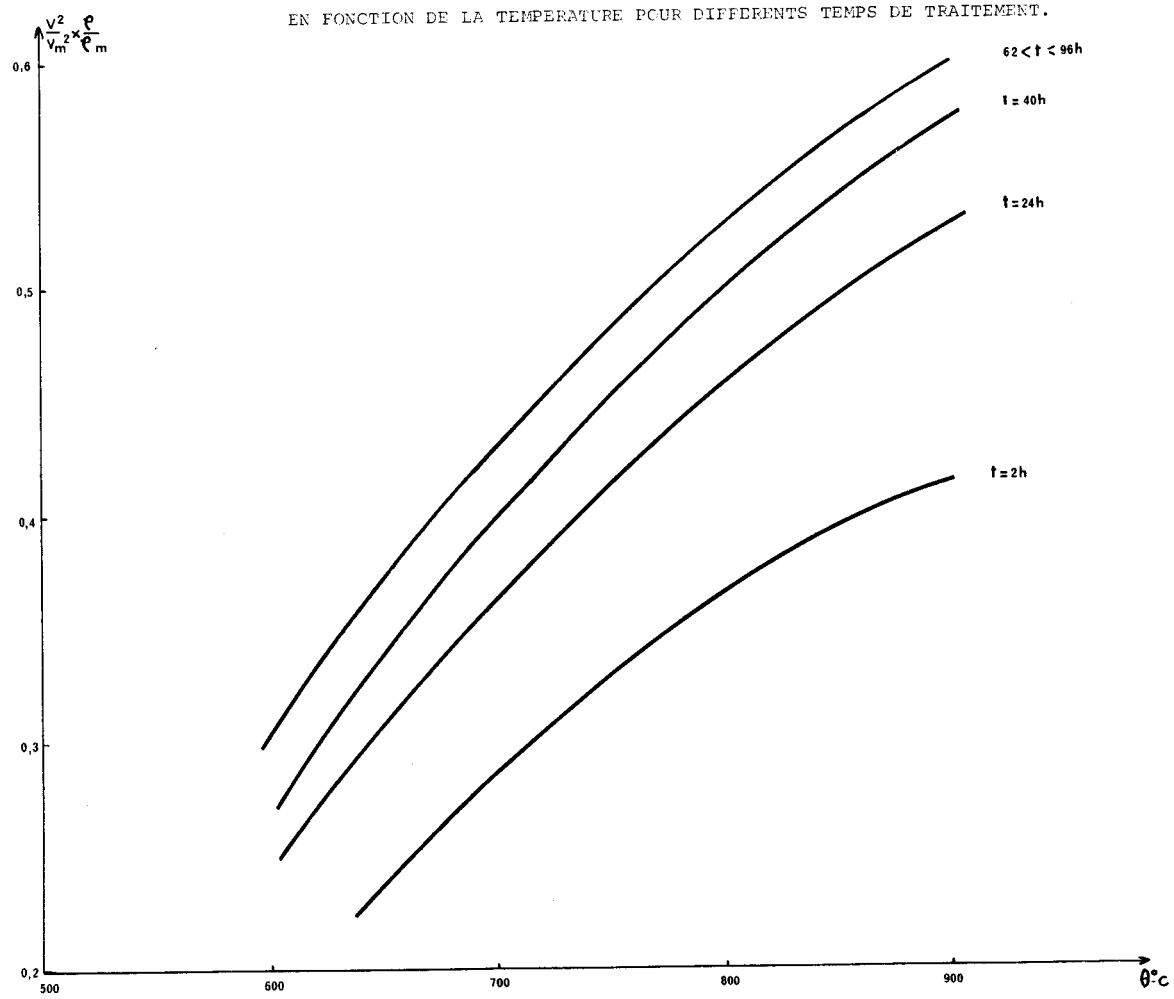


FIG.27-2.-. EVOLUTION DU RAPPORT DES PRODUITS ρV^2 DANS LE CUIVRE FRITTE ET MASSIF EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DIFFERENTS TEMPS DE TRAITEMENT.



BUS LILLE

(11 jours) à 900°C ont été faits sans qu'il ait été possible de le reporter sur les graphiques ci-contre. Ils font apparaître que, dans ces conditions, il est possible d'atteindre 90% de la valeur de v_ℓ à l'état massif.

La moyenne arithmétique du rapport $\frac{v_\ell}{\rho_f} \cdot 10^{-3}$ est de 499 $m^4\ kg^{-1}s.^{-1}$. L'application de la méthode "Golden Sections" donne après I8 itérations la valeur de 502.10^{-3} avec une erreur quadratique de 10^{-2}.

Le rapport $\frac{v_\ell}{\rho}$ pour le cuivre à l'état massif est de 516.10^{-3} avec $v = 4.612$ m/s et $\rho = 8,95.10^3$ kg/m^3.

Bien que la précision soit moins bonne que dans le cas du nickel, il est toutefois possible de rapprocher ces deux valeurs. Les écarts observés sont sans doute imputables aux conditions de traitement utilisées qui semblent insuffisantes dans le cas du cuivre pour obtenir un frittage complet au moins aux environs de 600°. Toutefois, en se limitant aux valeurs trouvées au delà de 700° l'approximation est nettement meilleure.

II.2. <u>Etude à temps de traitement constant</u>.

Les graphiques représentés figure 27 recoupent les observations déjà faites et notamment:

- comme pour le nickel une plus grande sensibilité du frittage à la température qu'au temps de traitement.
- Une progression marquée des différents rapports sans qu'ait pu être atteinte la saturation. Ce fait tend à confirmer les remarques précédentes sur les difficultés d'obtenir un frittage complet de la poudre de cuivre dans les conditions de l'étude, surtout compte tenu de la pression de compactage relativement faible.
- On peut admettre que, en première approximation compte tenu des conditions opératoires utilisées

FIG.28-1.- EVOLUTION DU RAPPORT DES VITESSES DES ONDES ULTRASONORES DANS LE CUIVRE POUR DES TEMPS ET TEMPERATURES VARIABLES.

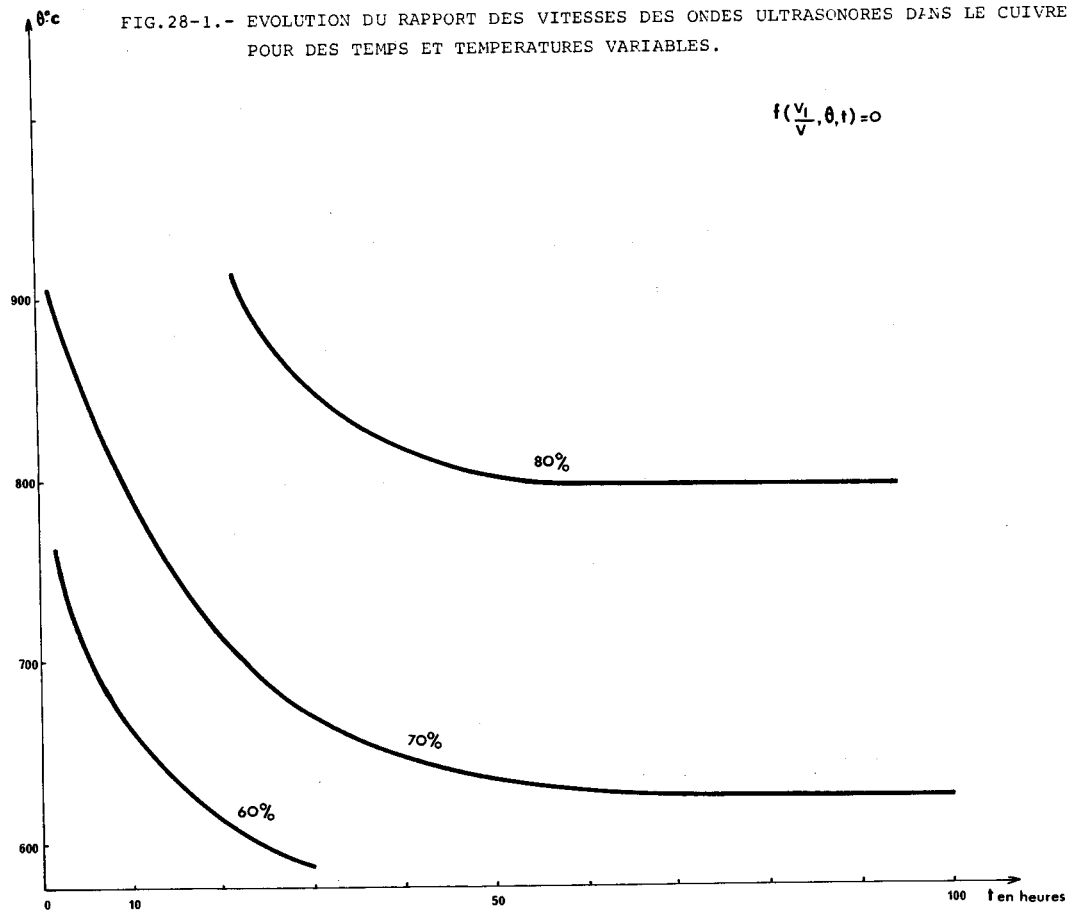
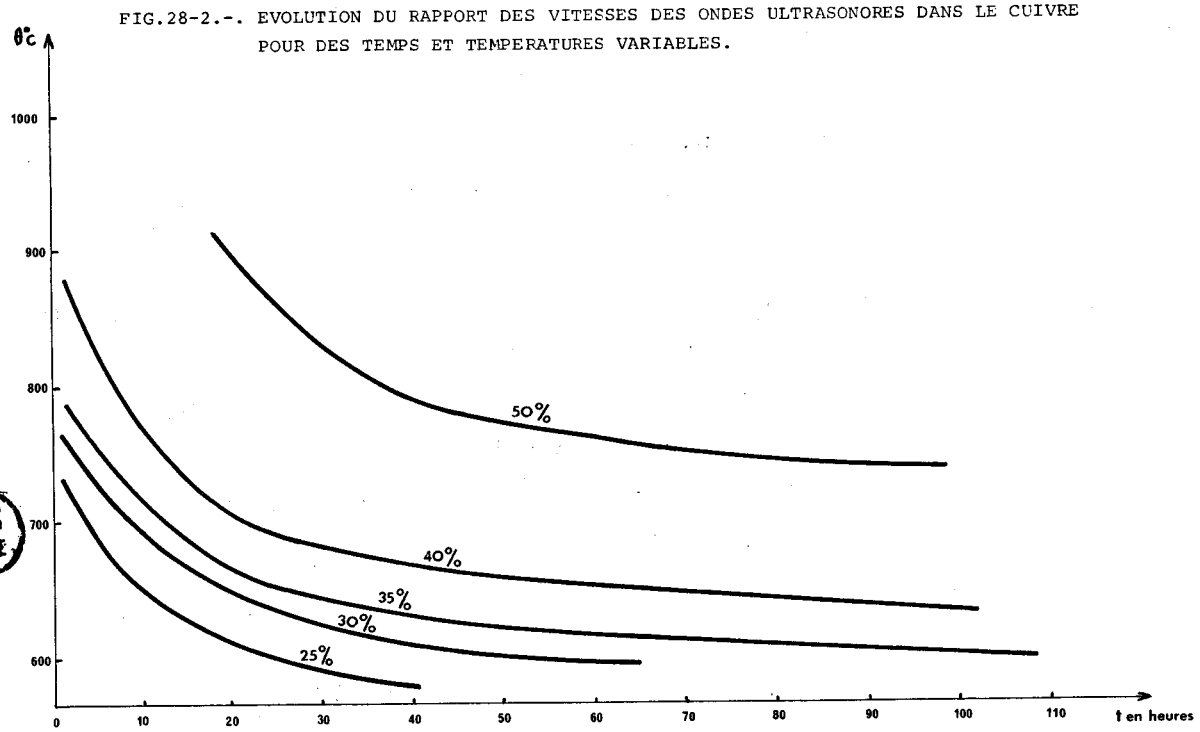


FIG.28-2.-. EVOLUTION DU RAPPORT DES VITESSES DES ONDES ULTRASONORES DANS LE CUIVRE POUR DES TEMPS ET TEMPERATURES VARIABLES.



BUS LILLE

le rapport $\frac{v_\ell}{\rho_f}$, pour le cuivre, peut être considéré comme constant, avec cependant une précision sensiblement moins bonne que dans le cas du nickel . Il est à noter que la précision est d'autant meilleure que la température de traitement est plus élevée.

II.3. Frontières de frittage.

Les courbes représentées sur les figures 28 correspondent aux évolutions du rapport des vitesses et du rapport des produits ρv^2 entre l'état fritté et l'état massif en fonction de θ et t. Elles permettent de délimiter, pour chaque caractéristique, des frontières donnant une estimation de la qualité de l'état de "frittage" en référence à l'état massif. Elles regroupent, sous une autre forme, les observations déjà faites préalablement et permettent une exploitation plus rapide des données pour des problèmes de métallurgie des poudres spécifiques, tels que les conditions de fabrication d'adaptateurs d'impédance acoustique de caractéristiques définies, d'amortisseurs acoustiques..

III CONCLUSIONS

La vitesse de propagation des ondes longitudinales dans les matériaux frittés peut constituer une méthode d'étude permettant de tester l'évolution du frittage en fonction de variables telles que la température, le temps de traitement et éventuellement de caractériser cet état de façon non destructive. Cette technique conservant l'intégrité du matériau peut être intéressante lorsqu'il n'est pas possible d'utiliser les méthodes habituelles d'étude du frittage telles que la métallographie ou la microfractographie au microscope électronique.

L'étude présente permet de montrer la plus grande sensibilité du frittage à la température qu'au temps de traitement, ceci pour un matériau monophasé et une pression de compactage donnée. Elle permet également de montrer, dans le cadre des matériaux étudiés, que le rapport $\frac{v_\ell}{\rho_f}$ est sensiblement constant, et proche de la valeur à l'état massif , au moins pour les faibles porosités.

Les courbes des caractéristiques relevées permettent de déterminer les conditions optimales (θ,t) pour l'obtention de performances données (amortisseurs acoustiques, performances mécaniques des matériaux autolubrifiants, etc...). Elles permettent, par ailleurs, de suivre la qualité du traitement des métaux monophasés et de préciser en référence à l'état massif la notion et la qualité d'un frittage sur le plan macroscopique.

Pour le nickel apparaît, à partir d'une certaine température de traitement, un saut brutal des caractéristiques qui pourrait correspondre à un phénomène de grossissement de grains. Ceux-ci, dans leur croissance enclaveraient les porosités initialement situées aux joints des grains.

Dans le cas du cuivre, le frittage de la poudre de cuivre compactée à 2,5 T nécessite des conditions de température plus élevées que celles correspondant à la formule empirique $\frac{2}{3}$ F° < $\theta°_f$ K < $\frac{4}{5}$ F°, F° étant la température de fusion exprimée en degrés Kelvin.

Les répartitions des porosités, des états de contrainte, des joints de grains dans le volume des échantillons sont difficilement reproductibles. Elles peuvent entraîner une certaine dispersion des résultats qui n'autorise pas une interprétation quantitative de ceux-ci, particulièrement pour les porosités élevées. Toutefois cette méthode d'étude non destructive des matériaux frittés permet une approche qualitative des conséquences d'une histoire mécanique et thermique donnée permettant d'apprécier globalement la qualité d'un état de frittage.

Enfin il est certain que, en dehors des facteurs étudiés, d'autres paramètres interviennent tels que la nature, la forme, la granulométrie de la poudre, la pression de compactage etc...

Dans le but de poursuivre ces investigations une presse à double effet a été miseau point. Elle doit permettre de poursuivre cette étude et de généraliser éventuellement les résultats déjà acquis sur d'autres poudres métalliques ou minérales (céramiques), sur les systèmes polyphasés et les systèmes composites (cermets).

4ème PARTIE

ULTRASONS et STRUCTURES.

I POSITION DU PROBLEME.

Le nickel et le cuivre cristallisent dans le système cubique à faces centrées avec des paramètres cristallins très voisins. En raison de leur géométrie identique, les alliages nickel-cuivre forment une solution continue. Toutefois, la plupart de leurs propriétés physiques (point de fusion, compressibilité, vitesse des ondes ultrasonores, etc...) attestent que la cohésion du nickel est plus forte que celle du cuivre. Les deux métaux ont donc un comportement différent lié à la différence de leur configuration électronique et de leurs densités d'état.HUME ROTHERY note que les éléments de transition semblent intervenir avec des valences différentes, pouvant être nulles, non seulement dans différents alliages mais dans un alliage donné selon la composition . Donc en considérant la structure électronique, certaines phases qui n'apparaissaient pas en envisageant le seul point de vue géométrique, deviennent prévisibles.

La vitesse de propagation des ondes ultrasonores est sensible à la cohésion des matériaux puisqu'elle s'exprime en fonction des constantes élastiques. Elle apparaît donc comme un paramètre physique intéressant pour l'étude des propriétés des alliages nickel cuivre, propriétés liées à la différence des contributions électroniques des deux partenaires.

L'évolution des vitesses de propagation des ondes ultrasonores longitudinales sera suivie en fonction de la composition à la température ambiante, puis en fonction de la température pour une composition donnée. Ces investigations seront couplées à une étude radiocristallographique à la température ambiante et en température.

II EVOLUTION DU PARAMETRE DE LA MAILLE ET DES VITESSES DES ONDES ULTRASONORES LONGITUDINALES EN FONCTION DE LA COMPOSITION DES ALLIAGES NICKEL-CUIVRE.

II.1. Etude radiocristallographique.

II.1.1. Préparation des échantillons.

Les échantillons d'alliages nickel-cuivre étudiés ont été obtenus par frittage de 8 jours à 800°C après compactage à 2,5 tonnes. Les compositions s'échelonnent de IO% en 10% atomique du nickel au cuivre. Leurs dimensions géométriques ont été choisies en tenant compte des exigences définies précédemment. Après usinage, les échantillons ont été recuits à 400°C durant 24h et refroidis lentement pour relacher les contraintes mécaniques résiduelles dues à l'écrouissage.

II.1.2. Techniques de mesures.

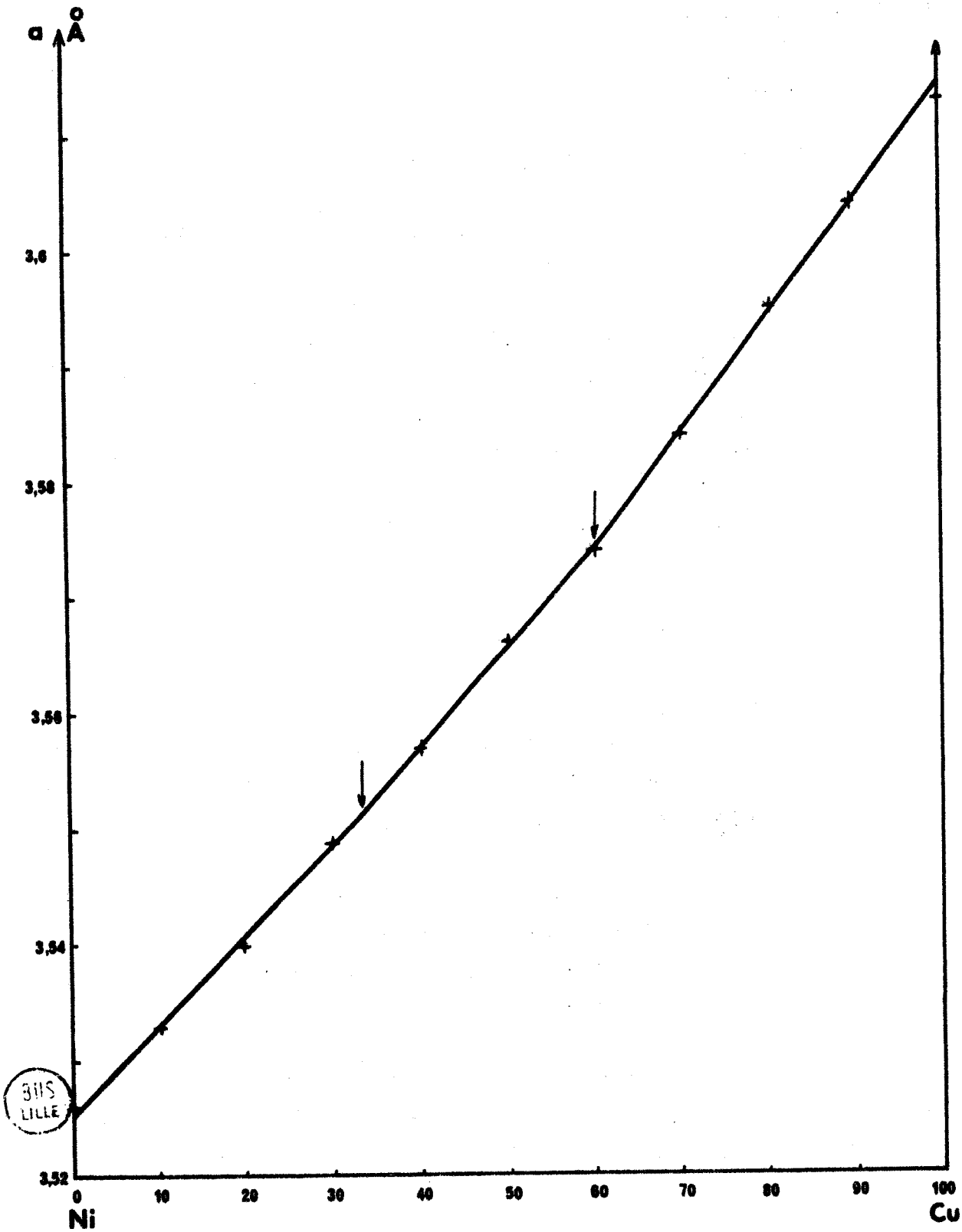
Les pointés ont été faits sur les raies de diffraction correspondant aux plans [111] , [200] [220] en utilisant un tube à anticathode de cuivre sur la radiation K_α.

Pour éliminer les erreurs de centrage, les relevés ont été faits par rapport aux raies repères fournies par un échantillon de référence, en l'occurence le zinc.

Pour tenir compte de l'absorption des échantillons, les paramètres ont été calculés en utilisant la méthode d'extrapolation de NELSON et RILEY [32] . L'erreur due à l'absorption est de la forme :

$$\frac{\delta a}{a} \sim \frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right) = f(\theta)$$

FIG.29.-. EVOLUTION DU PARAMETRE a DES ALLIAGES NICKEL-CUIVRE EN FONCTION DE LA COMPOSITION A LA TEMPERATURE AMBIANTE.



BUS LILLE

et devient nulle pour les valeurs de θ extrapolées à $\theta=90°$. Le tracé de la fonction $a_i = f(\theta_{hk\ell})$ est une droite dont l'équation est obtenue par la méthode des moindres carrés. Son extrapolation linéaire pour $\theta=90°$ $(f(\theta)=0)$ donne a.

L'erreur systématique sur le paramètre est pour un cristal cubique :

$$\frac{\delta a}{a} = - \mathrm{Cotg}\theta d\theta$$

L'erreur globale sur les mesures du paramètre peut alors être estimée inférieure à 10^{-3}.

II.1.3. Résultats.

L'observation pour chaque composition des valeurs du paramètre montre que la diffusion a été totale au sein des alliages Ni - Cu recuits, les raies des constituants de base n'étant plus décelables.

Le graphique de la figure 29 permet de suivre cette évolution du paramètre en fonction de la teneur. Il fait apparaître une cassure assez nette correspondant à une contraction du réseau, pour une teneur de 60% atomique en cuivre et une variation beaucoup plus faible de pente au voisinage de 40% atomique de cuivre.

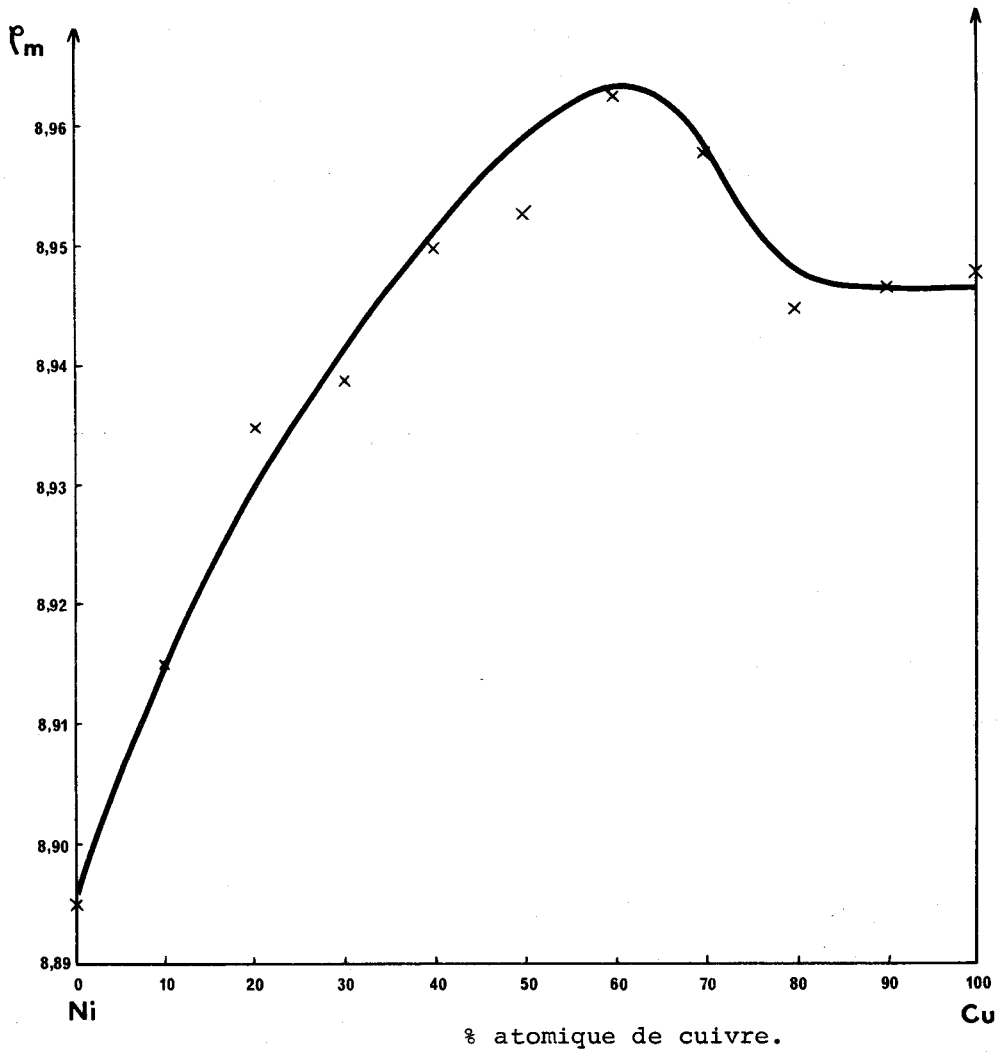
A partir de ces valeurs du paramètre, il est possible de calculer la masse volumique théorique de chaque échantillon par la relation :

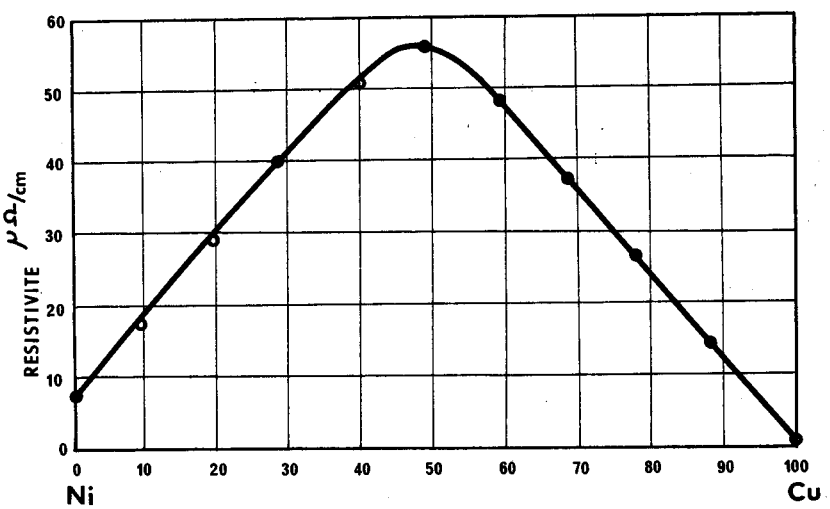
$$\rho_m = \frac{n. \left[x_{Ni} \cdot 58,71 + (100-x)\ 63,54\right] \cdot 10^{-2}}{N\ a^3}$$

avec n = 4 pour système c.f.c.
N = Nombre d'Avogadro.
a = paramètre en Å.
x = teneur atomique en nickel pour 100 d'alliage.

Le graphique de la figure 30 montre l'évolution de ρ_m

FIG.30.-. EVOLUTION DE LA MASSE VOLUMIQUE CALCULEE AVEC LA COMPOSITION.





BUS LILLE

FIG.31.-. EVOLUTION DE LA RESISTIVITE à 0°C d'APRES SVENSSON.

en fonction de la composition et fait apparaître un maximum pour un alliage à environ 60% atomique de cuivre. Ces résultats sont en accord avec ceux observés par différents auteurs.

II.1.4. Comparaison avec les mesures étrangères.

Après BURGERS et BASART, OWEN et PICKUP [33] ont mesuré les paramètres des alliages nickel-cuivre et mis en évidence un faible changement de pente à environ 34% atomique de nickel correspondant à un maximum de masse volumique. Coles [34] n'observe pas de cassure au voisinage de 40% atomique de nickel mais indique un léger changement de pente au voisinage de 35% de cuivre.

L'évolution non linéaire des propriétés physiques des alliages nickel-cuivre est encore confirmée par les mesures de résistivité électrique faites par SWENSSON [35] et représentées sur le graphique de la figure 31. Elles font apparaître un maximum aux environs de 50% atomique de cuivre à 0°C.

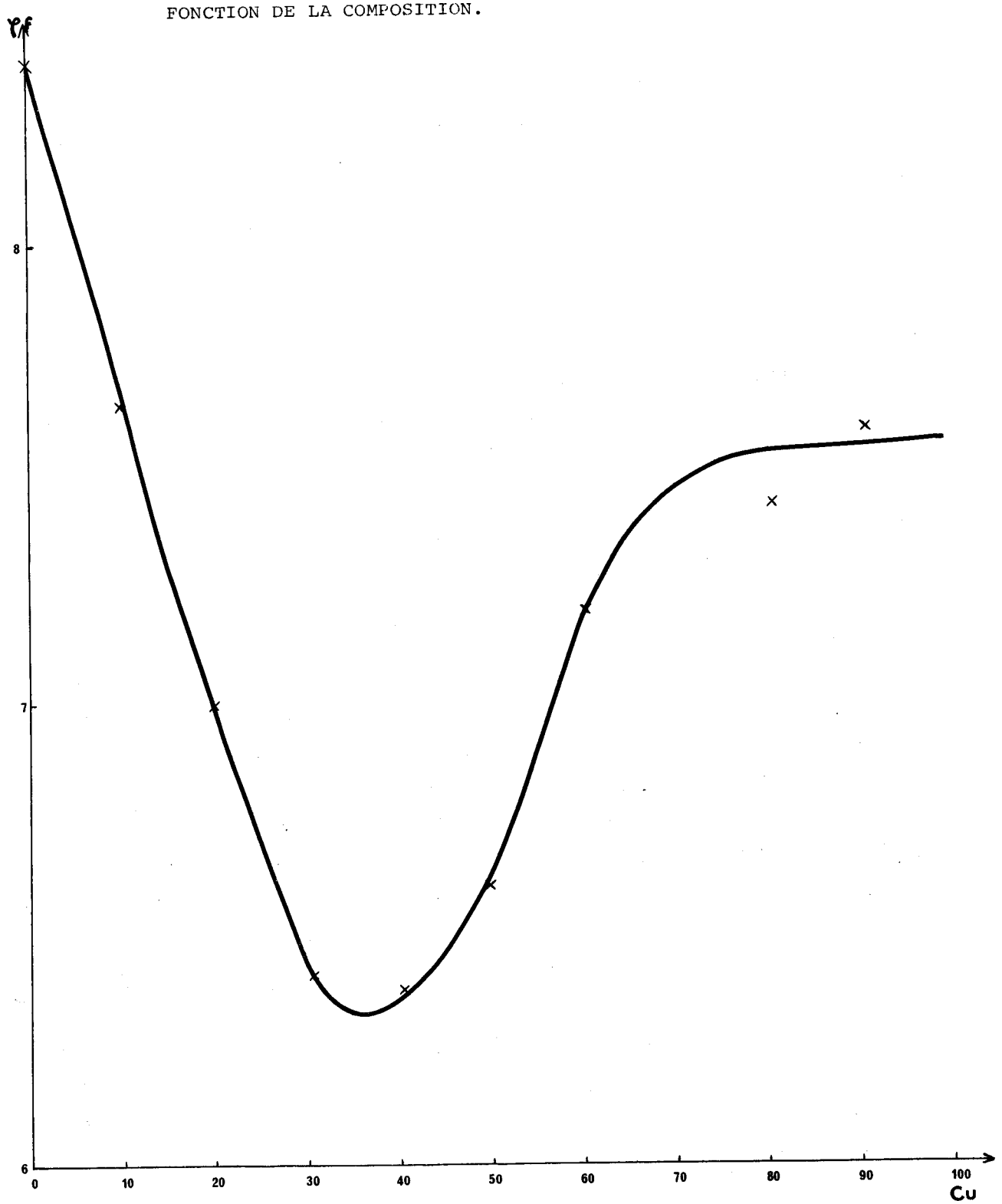
II.2. Etude de la propagation des ondes ultrasonores longitudinales en fonction de la composition des alliages nickel-cuivre frittés.

Cette étude a porté sur trois séries différentes d'échantillons d'alliages nickel-cuivre traités dans les mêmes conditions de compactage et de frittage. Les vitesses de propagation des ondes ultrasonores longitudinales ont été mesurées par la méthode décrite précédemment et les masses volumiques déterminées par la méthode du flacon. Les résultats indiqués constituent la moyenne des mesures effectuées sur ces trois séries d'échantillons.

II.2.1. Evolution des masses volumiques des alliages frittés ρ_f.

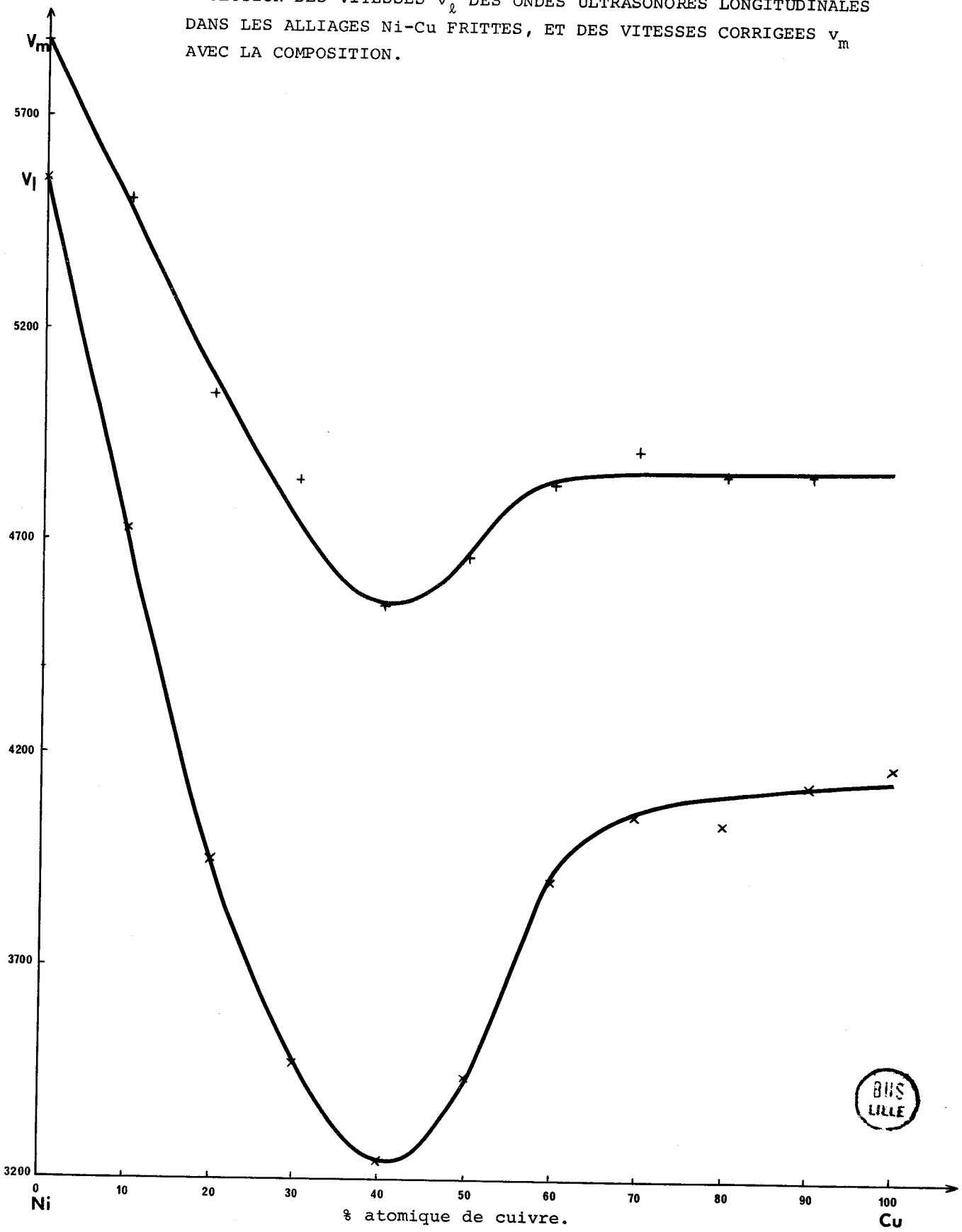
Les résultats de cette étude sont repris sur le graphique de la figure 32 et indiquent une évolution non linéaire de la masse volumique ρ_f en fonction de la composition. Un minimum apparaît entre 30 et 40% d'atomes de cuivre dans le nickel, et une

FIG.32.-. EVOLUTION DES MASSES VOLUMIQUES DES ALLIAGES Ni-Cu FRITTES EN FONCTION DE LA COMPOSITION.



BUS LILLE

FIG.33.-. EVOLUTION DES VITESSES v_ℓ DES ONDES ULTRASONORES LONGITUDINALES DANS LES ALLIAGES Ni-Cu FRITTES, ET DES VITESSES CORRIGEES v_m AVEC LA COMPOSITION.



BUS LILLE

saturation débute au voisinage de 60% d'atomes de cuivre.

L'évolution de ρ_f peut s'expliquer par les variations de volume consécutives au traitement de frittage. Elles indiquent une plus ou moins grande facilité de diffusion des porosités au sein des alliages avec la différence de cohésion macroscopique qui en résulte. Un même traitement de frittage ne produit donc pas le même effet au niveau de la cohésion macroscopique suivant la composition de la solution solide Ni-Cu.

Ces observations sont complémentaires de celles faites à propos de l'évolution du paramètre a et de la masse volumique théorique calculée. Les variations observées dans ce cas étaient dues à la diffusion du nickel et du cuivre dans le réseau cristallin, diffusion responsable de la compacité à l'échelle microscopique, alors que ρ_f correspond à une compacité macroscopique à l'état fritté.

II.2.2. Evolution des vitesses de propagation des ondes ultrasonores.

Les variations de la vitesse v_ℓ en fonction de la composition sont reprises sur le graphique inférieure de la figure 33. Son observation conduit aux remarques suivantes :

- la courbe peut être décomposée en trois parties : une première branche décroissante de 0 à environ 40% atomique de cuivre dans le nickel; une seconde branche ascendante située entre 40 et 60% d'atomes de cuivre, puis une troisième partie où la vitesse reste sensiblement constante.

  Ces variations non linéaires peuvent être attribuées à une différence de cohésion au sein du matériau fritté en fonction de la composition. L'énergie mise en jeu lors du frittage est utilisée d'une part pour créer une cohésion au sein de la maille par diffusion du nickel et du cuivre et assurer la liaison métallique et, d'autre part, pour développer une cohésion macroscopique par diffusion des porosités et migration des lacunes (variation de volume, de masse volumique et de vitesse).

- v_ℓ et ρ_f évoluent de la même manière avec la teneur en cuivre des alliages frittés. Cette constatation permet de généraliser aux alliages Ni-Cu obtenus par frittage les résultats observés précédemment relatifs à l'évolution de v_ℓ et ρ_f dans le nickel d'une part et le cuivre d'autre part.

- Compte tenu de l'étude faite dans la partie III, il est alors possible de calculer une vitesse corrigée v_m par la relation :

$$v_m = \frac{\rho_m}{\rho_f} \cdot v_\ell .$$

Son évolution en fonction de la composition apparaît sur la courbe supérieure de la figure 33. Les valeurs ainsi obtenues n'ont pu être comparées à celles des alliages massifs. En effet, une série d'échantillons préparés par fusion au Centre Technique des Industries de la Fonderie n'a pas permis la mesure des vitesses en raison des nombreuses microretassures présentes dans la masse. Aucune réalité physique ne peut donc être donnée actuellement à cette vitesse corrigée. Toutefois, elle peut être considérée comme une vitesse extrapolée à porosité sensiblement constante dont l'évolution en fonction de la composition est encore non linéaire.

En conclusion, on a pu observer que :

. la compacité des alliages Ni-Cu massifs par l'intermédiaire de leur masse volumique théorique calculée.

. la cohésion macroscopique des alliages Ni-Cu frittés par l'intermédiaire de v_ℓ et ρ_f.

. la cohésion des alliages à porosité constante par l'intermédiaire de v_m.

présentaient des variations non linéaires en fonction de la composition. Celles-ci ne peuvent être uniquement imputées à la nature même des échantillons frittés, l'état de cohésion du réseau en fonction des teneurs apportant sa contribution propre au phénomène.

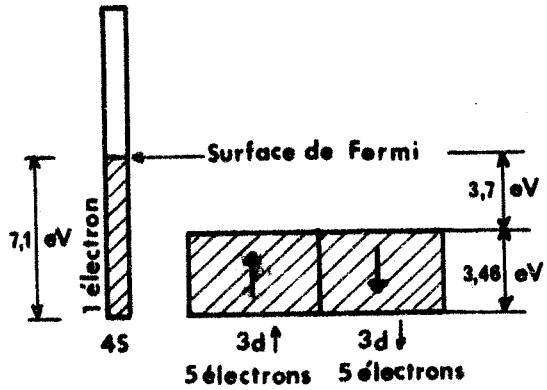


Fig A CONFIGURATION ELECTRONIQUE DU CUIVRE.

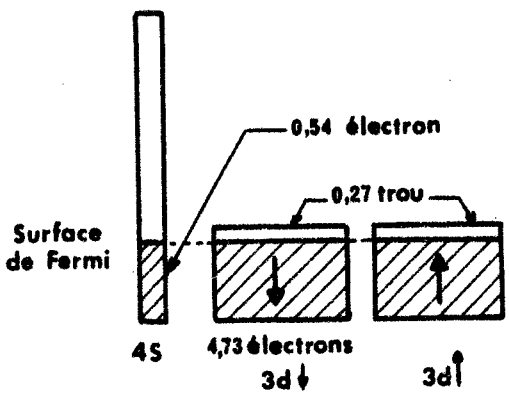


Fig B_1

NICKEL PARAMAGNETIQUE

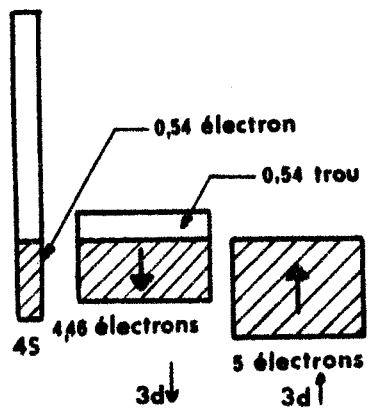
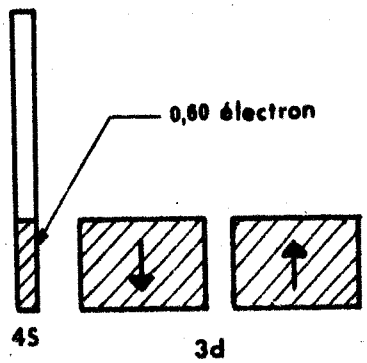


Fig B_2

NICKEL FERROMAGNETIQUE



BUS LILLE

Fig C ALLIAGE Ni 40 Cu 60

FIG.34.-. COMPORTEMENT MAGNETIQUE DES ALLIAGES NICKEL CUIVRE d'APRES KITTEL

Il n'est possible d'interpréter les résultats observés qu'en tenant compte de la structure électronique et des densités d'état du nickel et du cuivre. Les forces de liaison interatomique évoluent en fonction de la composition et, avec elles, toutes les propriétés physiques qui y sont associées : électriques, magnétiques, dilatométriques et même chimiques, pour certains auteurs, au niveau de l'action catalytique.

II.3. Comportement magnétique des alliages nickel-cuivre.

II.3.1. Cas du cuivre.

La structure électronique du cuivre est la suivante :

$$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^6 \quad 3d^{10} \quad 4s^1$$

Il est possible de shématiser [36] la répartition des électrons entre les bandes 4s et 3d dans le cuivre métallique (figure 34A). La bande 3d est complète avec dix électrons par atome; elle est représentée par deux sous-bandes de spins électroniques opposés 3d ↑ et 3d ↓ contenant respectivement 5 électrons. Chacune des 2 sous-bandes est remplie, le spin résultant de la bande d est nul tout comme l'aimantation. Le cuivre est diamagnétique. Les énergies indiquées sur la figure 34A ont été calculées par HOWARTH, la bande 4s ne contenant qu'un seul électron est figurée à moitié remplie.

II.3.2. Cas du nickel paramagnétique.

Le nickel possède un électron de moins que le cuivre. Cet électron a été enlevé sur la figure 34 B1 2x0,27 = 0,54 électron à la bande 3d et 0,46 à la bande 4s.

Suivant ce shéma, il y a autant de trous dans les bandes 3d ↑ et 3d ↓ , le moment magnétique résultant est nul. Ce modèle de bandes correspond au nickel paramagnétique à une température supérieure à la température de Curie.

II.3.3. Cas du nickel ferromagnétique.

La représentation shématique des bandes du nickel au 0°K est reprise, d'après KITTEL, sur la figure 34B2.

Le nombre de magnétons de BOHR n_B est, dans ces conditions, de 0,60 par atome.

En fait, il y a lieu de tenir compte de la contribution au moment magnétique du mouvement orbital des électrons. P.ARGYRES et C. KITTEL [36] précisent que le nombre d'électrons ferromagnétiques effectifs n_e est :

$$n_e = 2.\frac{n_B}{g}$$

ou g est le facteur de décomposition spectrale. Pour le nickel $g = 2,20$.

Dans ces conditions, la correction apportée par la contribution orbitale au moment magnétique donne pour le nickel un excès de 0,54 électron par atome ayant leurs spins orientés préférentiellement dans une direction. L'écart de population entre les sous-bandes 3d ↑ et 3d ↓ entraîne un moment magnétique résultant de 0,54 μ_B par atome.

II.3.4. Addition progressive de cuivre au nickel.

L'addition d'un atome de cuivre revient à ajouter un électron. La densité d'état dans le niveau d étant environ dix fois supérieure à celle du niveau s, cet électron a environ 90% de chance d'aller dans la bande d et IO% de chance d'aller dans la bande s.

L'addition de 0,6 atome de cuivre (60%) revient à ajouter 0,6 électron qui se répartira statistiquement 0,54 au niveau d et 0,06 au niveau s. Cette répartition conduit à un niveau s contenant 0,54 + 0,06 = 0,60 électron par atome et un niveau d totalement rempli à 10 électrons par atome. (Fig.34C).

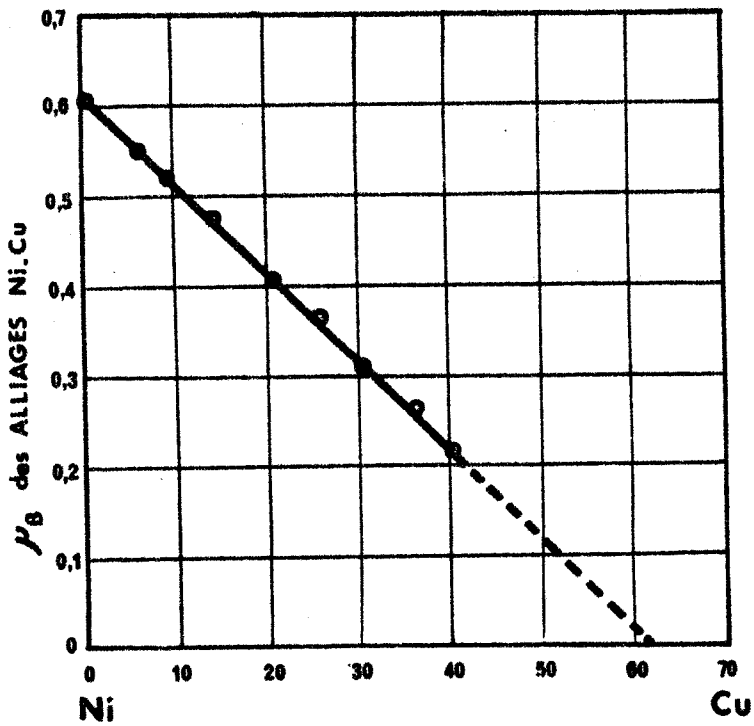
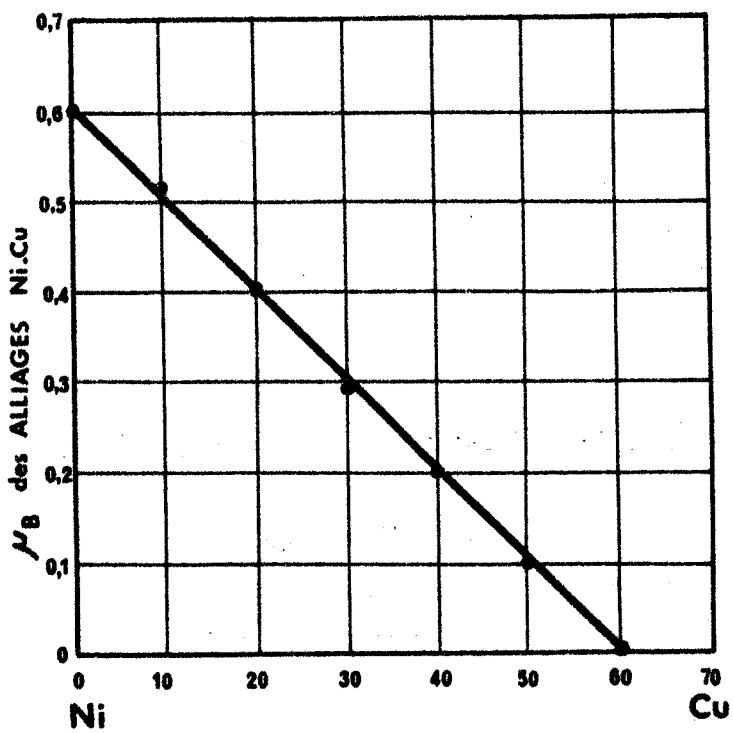


FIG.35.-. EVOLUTION DU MOMENT A SATURATION EN μ_B PAR ATOME D'ALLIAGE Ni-Cu d'APRES ADLER.



BUS LILLE

FIG.36.-. MOMENTS MAGNETIQUES CALCULES PAR ATOME D'ALLIAGE Ni-Cu.

Ces considérations cadrent tout à fait avec l'expérience : le nombre de magnétons de Bohr ferromagnétiques tend linéairement vers 0 aux environs de la composition Cu 60 - Ni 40, comme le montre le graphique de la figure 35 due à ADLER.

II.3.5. Contribution électronique dans les alliages Nickel-Cuivre.

II.3.5.1. Solution solide de cuivre dans le nickel.

Dans la solution solide de cuivre dans le nickel, les alliages sont ferromagnétiques ou paramagnétiques. Ces propriétés indiquent la présence d'électrons célibataires localisés. Les électrons appariés ne participent pas aux liaisons, par contre les électrons libres délocalisés sont responsables de la liaison métallique et représentent la contribution électronique de valence (v.e.c).

En supposant que la contribution électronique de valence soit de 0,6 électron par atome de 0 à 60% atomique de cuivre dans le nickel, correspondant à la limite du ferromagnétisme, on peut calculer les moments magnétiques moyens par atome et les comparer aux résultats d'ADLER.

Le décompte peut se faire de la manière suivante :

- apport d'électrons.

Soit un alliage contenant x atomes de cuivre et 10-x de nickel. En considérant les niveaux 3 d et 4s, les x atomes de cuivre apportent 11 x électrons, les 10-x Nickel apportent 100-10x électrons. Soit pour 10 atomes d'alliage un nombre total de 100+x électrons.

- Contribution électronique de valence.

En admettant une contribution électronique de valence globale de 0,6 électron par atome, 6 électrons parmi les 100+x sont délocalisés. Il reste donc 94+x électrons.

- Répartition.

Chaque atome de cuivre reprend IO électrons appariés correspondant à l'état 3 d. Il reste donc 94-9x électrons à partager entre les 10-x atomes de nickel. Le nombre y d'électrons localisés par atome de nickel est donc :

$$y = \frac{94-9x}{10-x.}$$

Le nombre d'électrons célibataires par atome de nickel ou le nombre de magnétons de BOHR par atome de nickel est :

$$\mu_B/_{atNi} = 10-y = \frac{6-x}{10-x}$$

Le moment ferromagnétique moyen est :

$$\mu_B = \frac{(10-y).(10-x)}{10} = \frac{6-x}{10.}$$

Les valeurs ainsi obtenues sont représentées sur le graphique de la figure 36. Elles sont en très bon accord avec celles de ADLER. Ces résultats tendent donc à confirmer l'hypothèse selon laquelle la contribution électronique de valence est constante de 0 à 60% d'atomes de cuivre dans le nickel et égale à 0,6 électron par atome au moins aux très basses températures.

Lorsque la température croît, l'agitation thermique contrecarre l'ordre magnétique. Les électrons célibataires localisés responsables du ferromagnétisme deviennent indépendants les uns des autres, il n'y a plus d'intéraction , apparaît alors le paramagnétisme. La contribution électronique du nickel devient variable avec la température. L'interprétation des propriétés paramagnétiques des alliages Ni-Cu n'est pas encore certaine. LECOCQ et CHEVRIER [37]

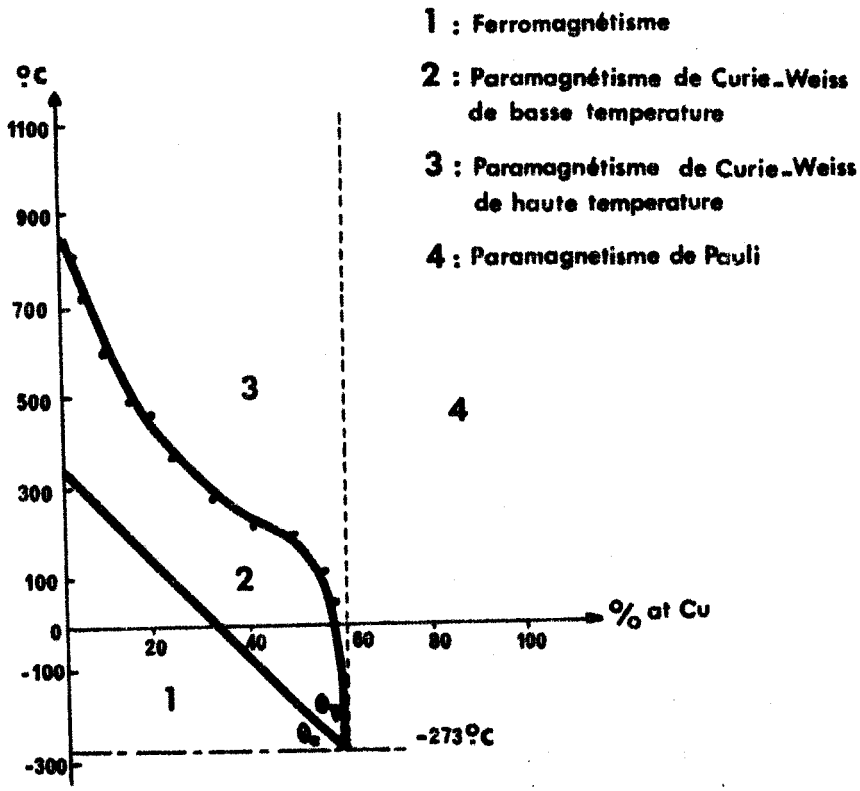


FIG.37.-. ETATS MAGNETIQUES DES ALLIAGES Ni-Cu d'APRES P.LECOCQ et G. CHEVRIER.

BHS LILLE

ont montré l'existence de deux états paramagnétiques caractérisés par des différences d'état électronique du nickel.

- Le premier état dit "paramagnétisme de basse température" dans lequel les solutions solides suivent une loi de Curie-WEISS.
  Le moment paramagnétique μ_B, variable avec le taux de substitution serait de 1,624 pour le nickel et la contribution électronique correspondante de 0,9.

- Le second état dit "paramagnétisme de haute température" dans lequel les solutions solides obéissent à la loi de CURIE-WEISS avec un moment paramagnétique constant de I,7 magnétons de BOHR par atome de nickel quelque soit la composition et le substituant. Cet état correspond à un électron célibataire par atome.

Le graphique de la figure 37 montrent ces différentes zones de paramagnétisme obéissant à une loi de CURIE-WEISS avec des constantes différentes. Ces résultats découlent de mesures de susceptibilité magnétique, de forces électromotrices et d'analyses thermomagnétiques.

II.3.5.2. Solution solide du nickel dans le cuivre.

Dans la solution solide de O à environ 40% d'atomes de nickel dans le cuivre, les alliages présentent un paramagnétisme constant de PAULI ou sont diamagnétiques et donc ne possèdent pas d'électrons célibataires.

Le cuivre a une contribution électronique de valence de 1 correspondant à l'électron dans l'état 4s ; le nickel présente n doublets 3d soit 2n électrons et une contribution électronique de valence v.e.c. telle que :

$$2n + v.e.c = 10.$$

Pour tenter de lever cette indétermination au niveau du nickel en solution solide dans le cuivre, on peut observer le comportement du zinc dans les alliages cuivre-zinc.

Le zinc présente un niveau 4 s rempli à 2 électrons. Dans les alliages Cu-Zn, la structure cubique à faces centrées du Cuivre (v.e.c = 1) est maintenue jusqu'à une concentration limite en zinc voisine de 40%. En supposant une contribution électronique de valence de 2 pour le zinc, le nombre moyen d'électrons de conduction par atome est de 1,4 pour un alliage Zn 40 Cu 60. Cette valeur est en accord avec la limite de la structure c.f.c. fixé par HUME et ROTHERY.

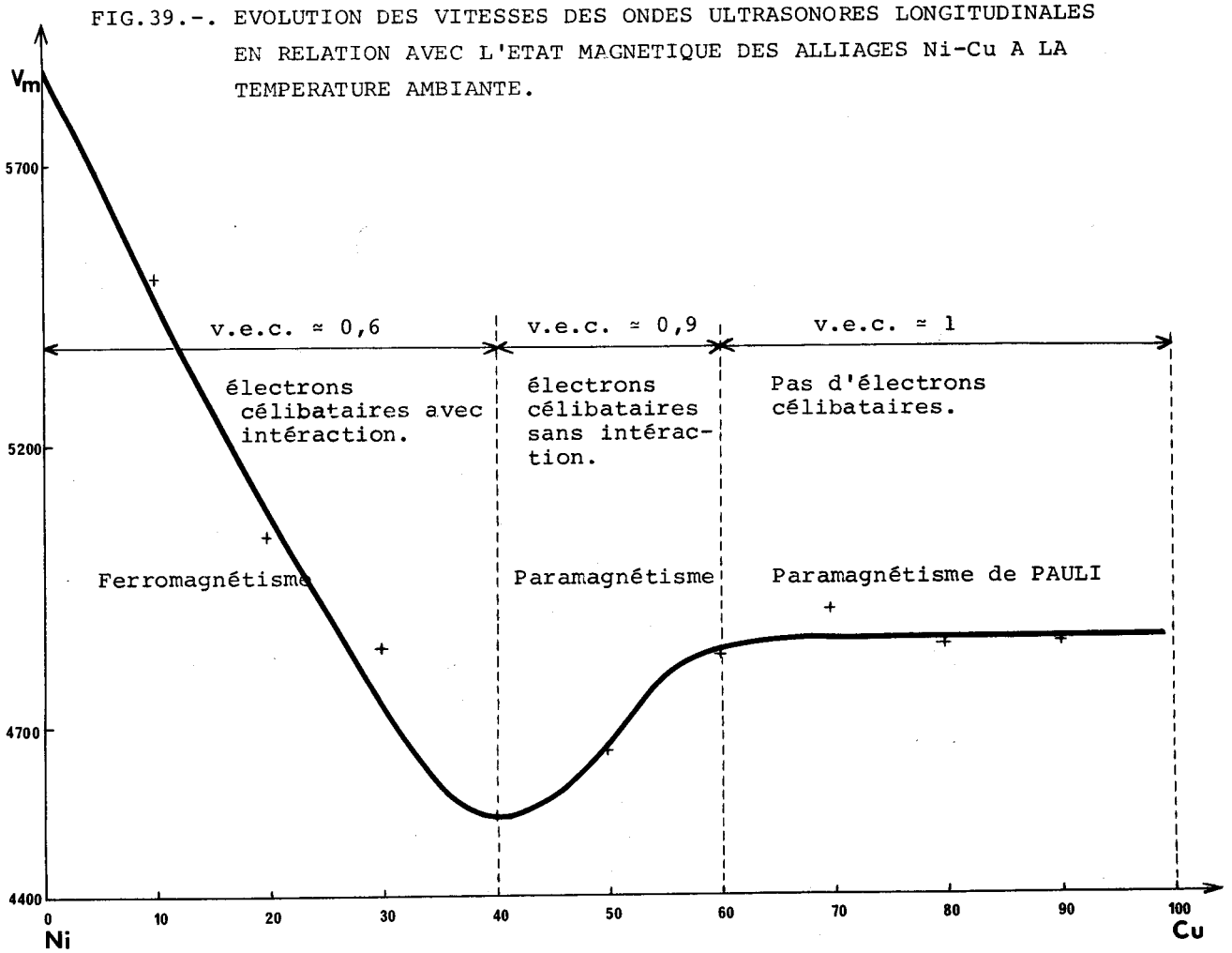
En appliquant, par analogie, ces résultats au nickel en solution solide dans le cuivre, on obtient une contribution électronique de valence globale décroissant de 1,4 à 1 de 40% à 0% de nickel dans le cuivre. Cette interprétation fait apparaître une discontinuité dans les valeurs de la v.e.c. qui passerait de 0,6 à 1,4 à 40% atomique de nickel dans le cuivre.

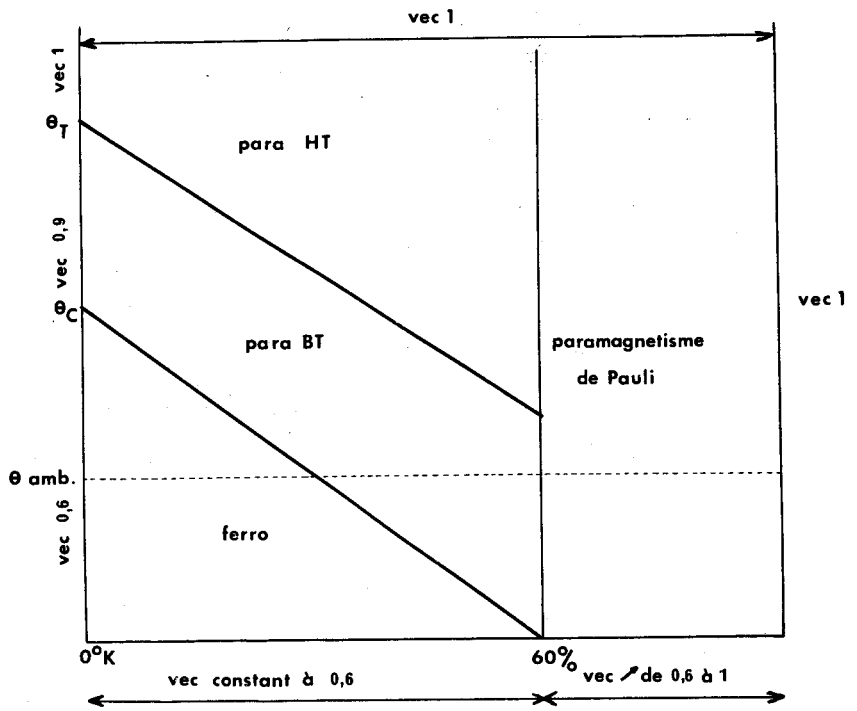
Pour respecter la v.e.c. limite de 0,6 à 40% de nickel il faut admettre que de 0 à 40% de nickel, la contribution électronique de valence du nickel est nulle.

Dans l'état actuel des choses, il est difficile de se prononcer en faveur de l'une ou l'autre des interprétations. Toutefois, en l'absence de discontinuités physiques ont peut supposer une contribution électronique de valence nulle pour le nickel ou 0°K. Dans ces conditions, la contribution moyenne augmenterait graduellement de 0,6 à 1 de 40 à 0% de nickel dans le cuivre.

L'ensemble des résultats ci-dessus est shématisé

FIG.39.-. EVOLUTION DES VITESSES DES ONDES ULTRASONORES LONGITUDINALES EN RELATION AVEC L'ETAT MAGNETIQUE DES ALLIAGES Ni-Cu A LA TEMPERATURE AMBIANTE.





BUS LILLE

FIG.38.-. CONTRIBUTION ELECTRONIQUE DE VALENCE DU NICKEL EN RELATION AVEC LES ETATS MAGNETIQUES DES ALLIAGES Ni-Cu.

sur le diagramme de la figure 38.

L'évolution des différents paramètres étudiés plus haut et notamment celle de v_ℓ et v_m peut être reliée aux différents états magnétiques que présentent les alliages nickel - cuivre en fonction de la composition à la température ambiante :

- Comme le paramètre de la maille et la masse volumique, la vitesse des ondes ultrasonores longitudinales est sensible aux variations d'état magnétique.

- l'évolution de cette vitesse en fonction de la teneur en cuivre peut être décomposée de la manière suivante (figure 39) :

  . de 0 à 40% de cuivre : diminution rapide avec minimum au voisinage de 40%. Cette partie de courbe correspondrait à l'état ferromagnétique résultant de la présence d'électrons célibataires avec intéraction d'échange. La contribution électronique de valence y serait constante et égale à 0,6 électron par atome de nickel.

  . de 40 à 60% de cuivre : augmentation progressive de la vitesse avec saturation à environ 60%. Cette zone correspondrait à l'état paramagnétique de basse température dû aux électrons célibataires sans intéraction d'échange.

    La contribution électronique de valence du nickel y serait voisine de 0,9.

  . de 60% à 100%, une stabilité de la vitesse correspondant à un paramagnétisme constant de PAULI dû aux électrons collectifs libres. La contribution électronique de valence serait alors voisine de 1.

BIBLIOTHÈQUE

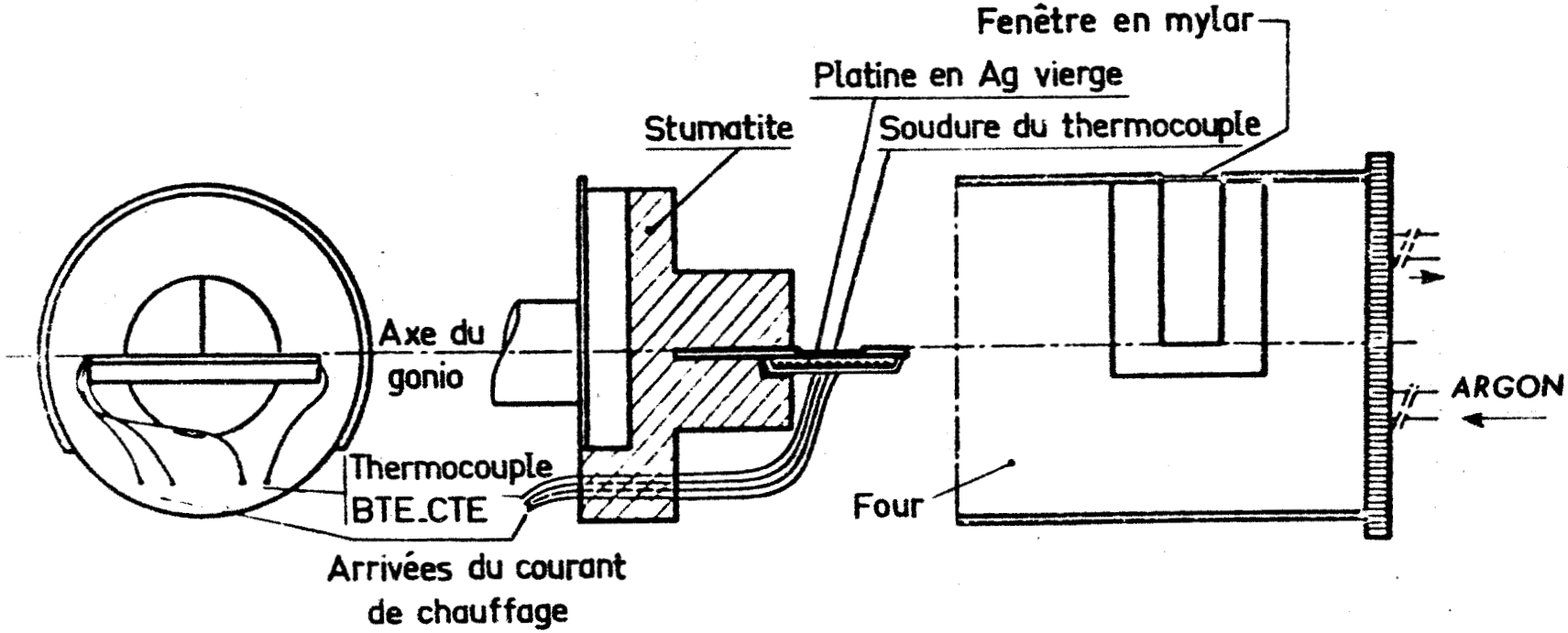


Fig.. 40 — Four adapté sur goniomètre Philips PW 1050.
(D'après R. Cohen-Adad et A. Sebaoun)

III. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE PARAMETRE DE LA MAILLE ET SUR LA PROPAGATION DES ONDES ULTRASONORES LONGITUDINALES DANS LE NICKEL ET LES ALLIAGES Ni-Cu OBTENUS PAR FRITTAGE.

III.1. Etude radiocristallographique en température.

III.1.1. Dispositif expérimental de mesure.

L'appareillage utilisé est un goniomètre PHILIPS du type P.W.1050 avec le four tubulaire adapté (figure 40).

La chambre contenant l'échantillon est placée sous atmosphère d'argon.

La précision des mesures du paramètre, effectuées à température élevée, est sensiblement moins bonne que celle obtenue à la température ambiante. Il faut en effet tenir compte :

- de la difficulté de réaliser une zone de température homogène, surtout en enregistrement goniométrique, en raison de la fenêtre permettant la traversée des rayons X.

- de la dilatation du porte-échantillon.

- du grossissement des grains à haute température.

Après avoir effectué la correction de NELSON et RILEY on peut estimer la précision sur le paramètre à 0,2% . La température, quant à elle, peut être appréciée à ± 3%.

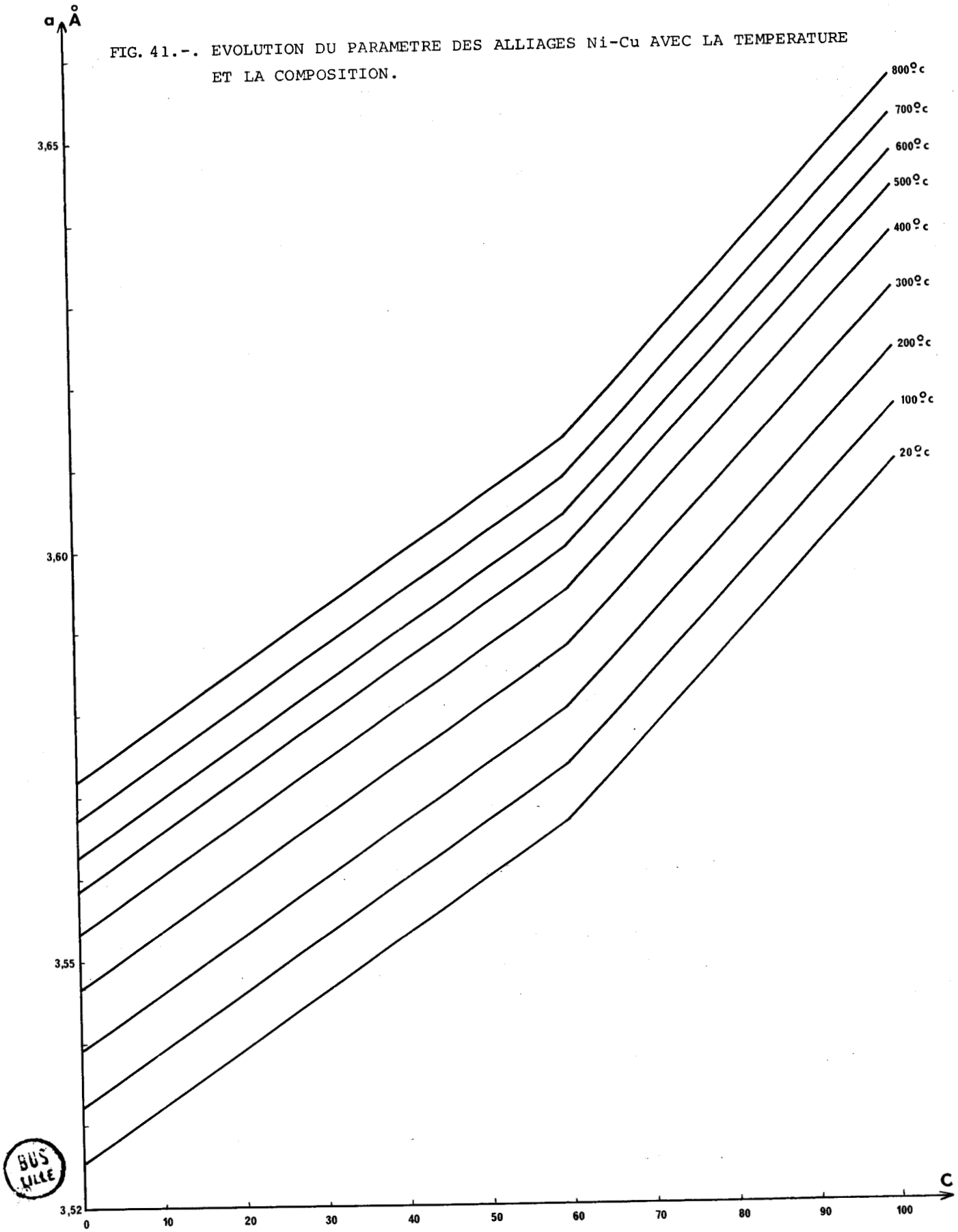
III.1.2. Résultats.

Dans ces conditions, on observe, sur le graphique de la figure 41, une série d'isothermes parallèles.

L'écart à la loi de VEGARD observé précédemment se manifeste encore par une cassure pour une teneur de 60% de cuivre et jusqu'à la température maximum de mesure de 800°C.

..../

FIG. 41.-. EVOLUTION DU PARAMETRE DES ALLIAGES Ni-Cu AVEC LA TEMPERATURE ET LA COMPOSITION.



BUS LILLE

Le faible changement de pente observé lors des investigations à la température ambiante n'apparaît pas dans le cadre de cette étude en raison de la plus grande imprécision des mesures.

Il est possible de calculer le coefficient d'expansion thermique du nickel $\alpha = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial \Theta}$.

A 600°C, on trouve $\alpha = 18,3.\ 10^{-6}$.

Les mesures effectuées par OWEN et YATES [38] donne, à cette même température $\alpha = 17,8.10^{-6}$.

III.1.3. Conclusions.

La corrélation entre la transition d'ordre magnétique à 60% du cuivre et le changement d'évolution du paramètre à partir de cette teneur peut être établie.

Cette cassure est observée jusqu'à 800°C. Il serait intéressant de prolonger les mesures au delà de cette température pour voir si la solution solide Ni-Cu peut devenir continue en ce qui concerne son paramètre.

Compte tenu de la précision des mesures, il n'est pas possible de mettre en évidence un changement du paramètre susceptible d'être attribué à la transition ferromagnétisme-paramagnétisme ou à la transition para haute et basse température.

III.2. Evolution avec la température de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores longitudinales dans le nickel et les alliages nickel-cuivre frittés.

III.2.1. Etude bibliographique.

Les premières études entreprises concernaient l'évolution du module de YOUNG avec la température. Ainsi BENNET et DAVIES [39] mettaient en évidence une évolution non linéaire de ce paramètre dans le nickel à une température voisine du point de

Curie, la déviation débutant toutefois une centaine de degrés en dessous de la valeur réelle. Ces mêmes auteurs notent, pour le cobalt, une anomalie dans la variation du module de YOUNG avec la température correspondant au changement de structure H.C - C.F.C.. Ces résultats étaient obtenus par une méthode dynamique de basse fréquence utilisant un pendule de torsion.

En 1966, SIROTA, TEKHANOVICH et VARIKASH [40] ont étudié, de -10 à +40°C, dans la région du point de Curie, la vitesse de propagation des ultrasons dans la selenate de triglycine et montré que la vitesse des ondes transversales évoluait peu avec la température.

Plus récemment, B.GOLDING et M. BARMATZ [41] ont étudié la propagation d'ondes ultrasonores de 20 MHz et 60 MHz, dans des cylindres de nickel de haute pureté, orientés suivant l'axe <001> au voisinage du point de Curie (630°K). Ces auteurs observaient que les températures du maximum d'atténuation et du minimum de vitesse des ondes longitudinales étaient inférieures à la température de Curie et dépendaient de la fréquence. L'influence de la pureté du matériau était également notée.

Enfin MORAN et LUTHI [42], étudiant la propagation d'ondes longitudinales de 30 - 50 et 70 MHz au voisinage de la température de NEEL du Dysprosium, ont montré, dans ce cas, l'existence d'un minimum de vitesse indépendant de la fréquence.

En conclusion, ces travaux montrent que, par l'intermédiaire de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores longitudinales et des constantes élastiques qui en dépendent, il est possible de suivre soit un changement de structure soit une transformation magnétique.

Nous nous sommes proposés d'étudier l'évolution de la propagation de ce type d'onde, de 4 MHz de fréquence, dans le nickel massif et les alliages Nickel-Cuivre frittés, en fonction de la température et de leur état magnétique.

III.2.2. Conditions opératoires.

Les conditions et techniques expérimentales de mesure en température ont été décrites précédemment. Il faut toutefois préciser que les matériaux frittés présentent, par nature, de nombreuses discontinuités internes dues à la porosité et susceptibles d'engendrer des échos parasites. Ces derniers peuvent rendre difficiles certaines mesures en température en raison de la déformation des échos de mesure par les échos de défaut.

La gamme des températures étudiées est limitée par la stabilité du milieu de couplage à environ 400°. Si la précision des mesures absolues de vitesse est de ± 2,5% dans le type de matériau utilisé, on peut estimer la mesure relative des évolutions de vitesse, par superposition d'échos à ± 0,5% près; dans ces conditions, il y a lieu d'effectuer la correction due à l'expansion thermique du matériau. La température est également corrigée compte tenu de l'étalonnage de la cellule repris sur les graphiques de la figure 20.

III.2.3. Résultats.

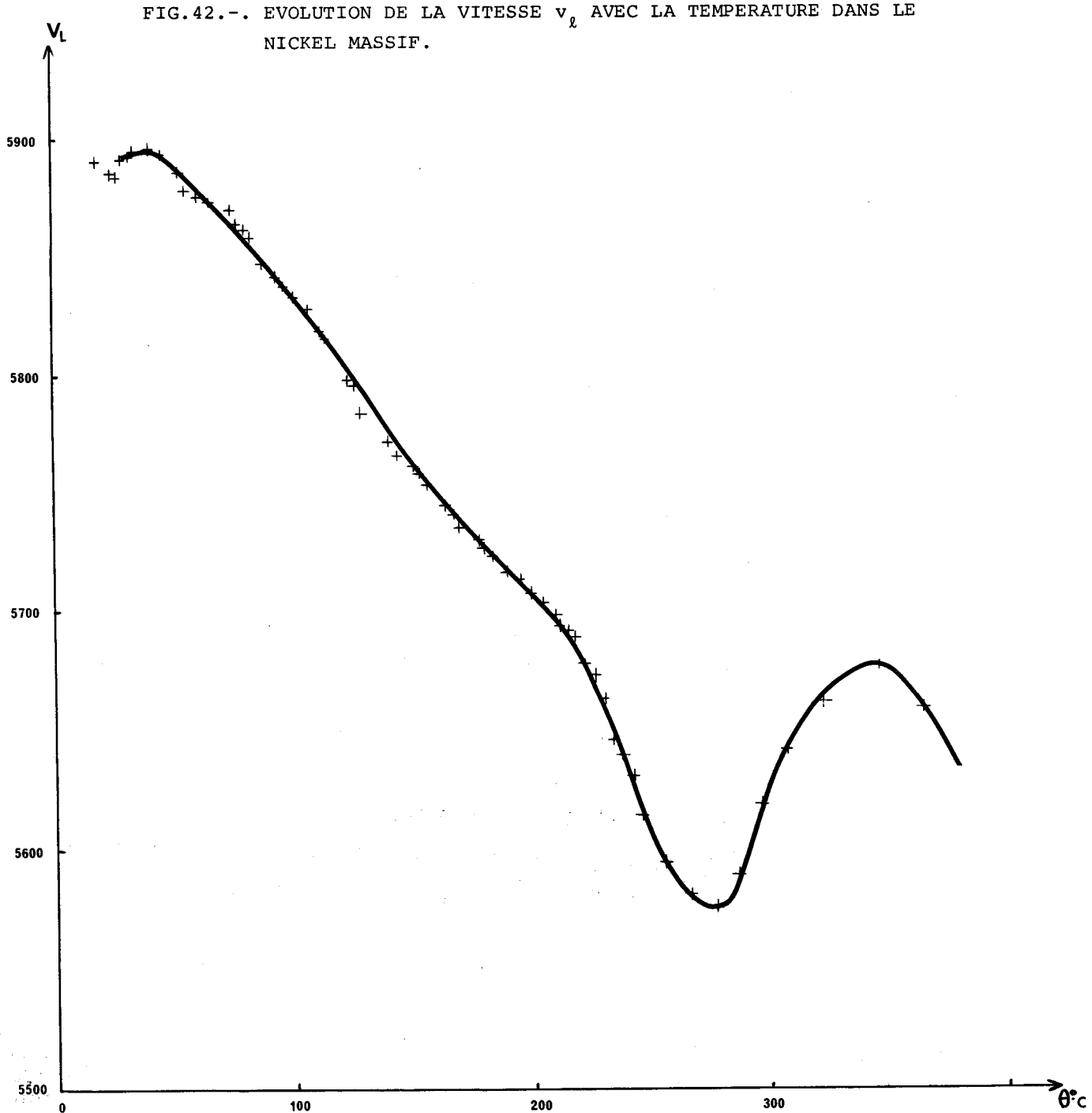
Dans ces conditions, on peut observer sur les graphiques des figures 42-43-44-45 et 46 les résultats suivants :

- Dans le nickel massif, la vitesse v_ℓ diminue, passe par un minimum aux environs de 272°C puis augmente en présentant un maximum vers 350°C avant de décroître à nouveau. La manifestation du phénomène est identique dans le nickel fritté.

- Dans le cas d'un alliage fritté Ni 80 - Cu 20 la courbe $v_\ell = f(\theta)$ présente la même allure que ci-dessus avec un minimum de vitesse aux environs de 137°C et un maximum vers 168°C.

- Pour une teneur de 70% atomique de nickel le minimum a lieu pour $\theta \simeq 119$°C et le maximum à $\theta \simeq 137$°C.

FIG.42.-. EVOLUTION DE LA VITESSE v_ℓ AVEC LA TEMPERATURE DANS LE NICKEL MASSIF.



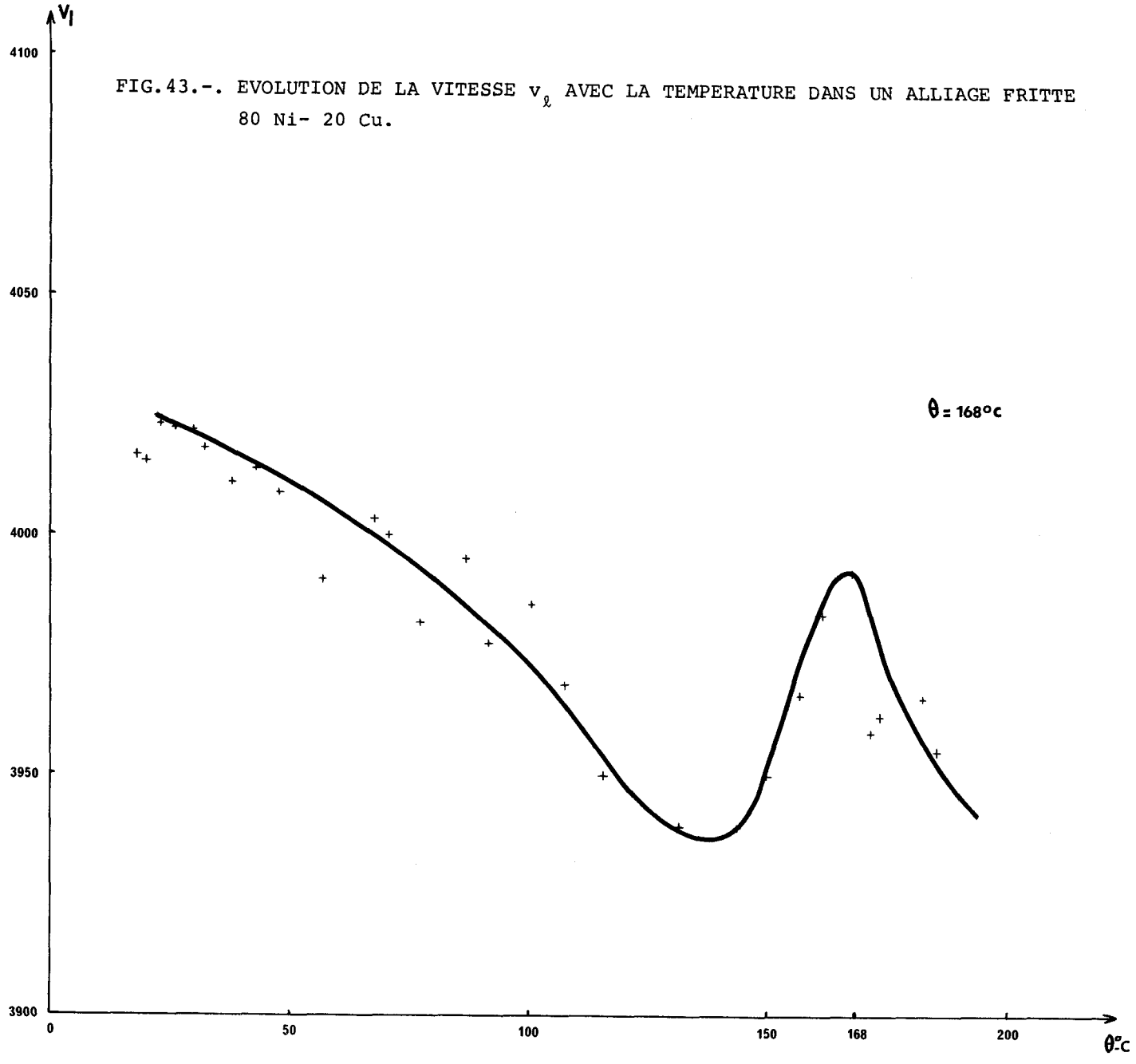


FIG.43.-. EVOLUTION DE LA VITESSE v_ℓ AVEC LA TEMPERATURE DANS UN ALLIAGE FRITTE 80 Ni- 20 Cu.

BUS LILLE

BUS LILLE

FIG.44.-. EVOLUTION DE LA VITESSE v_ℓ AVEC LA TEMPERATURE DANS UN ALLIAGE FRITTE 70 Ni- 30 Cu.

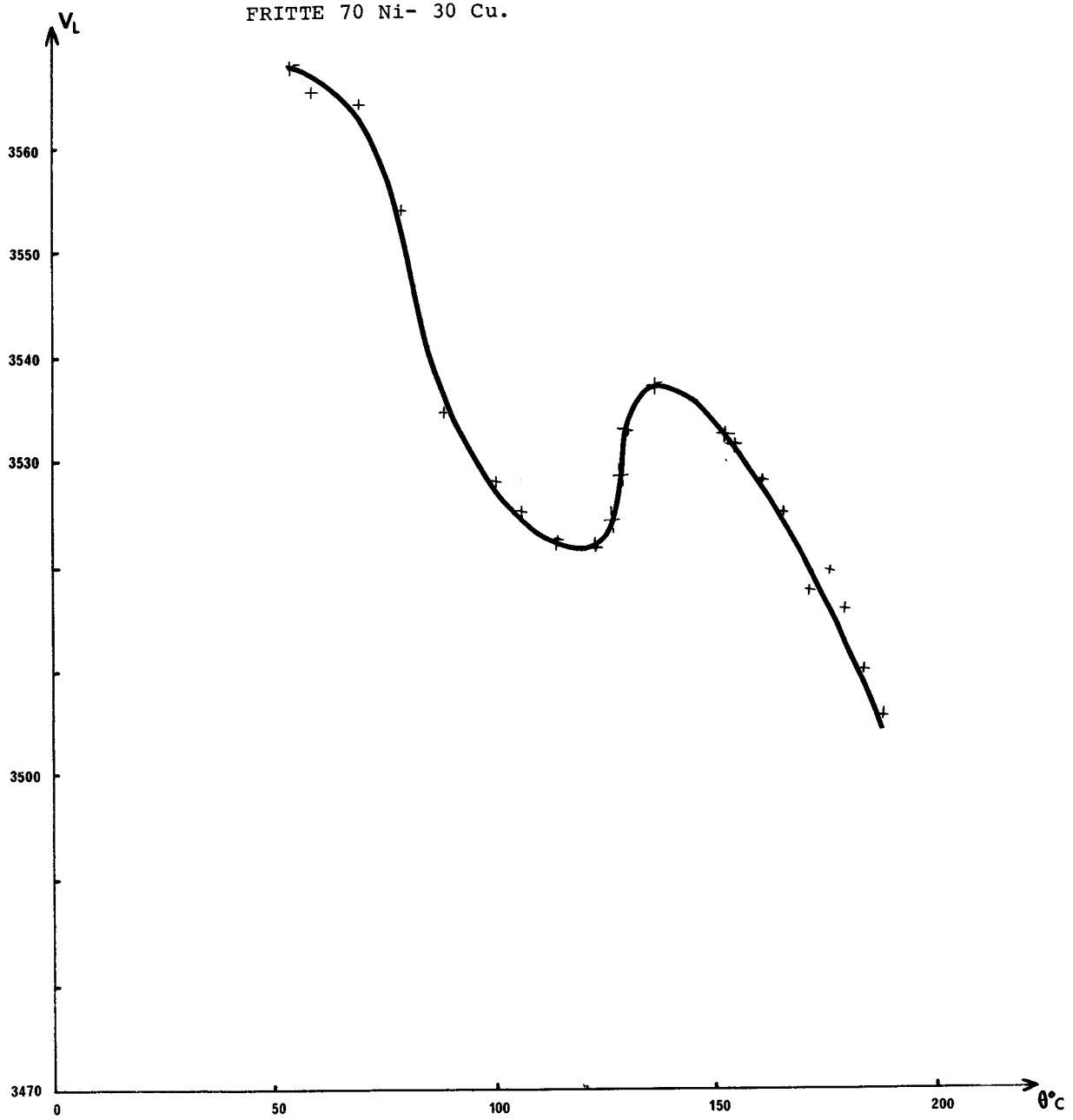
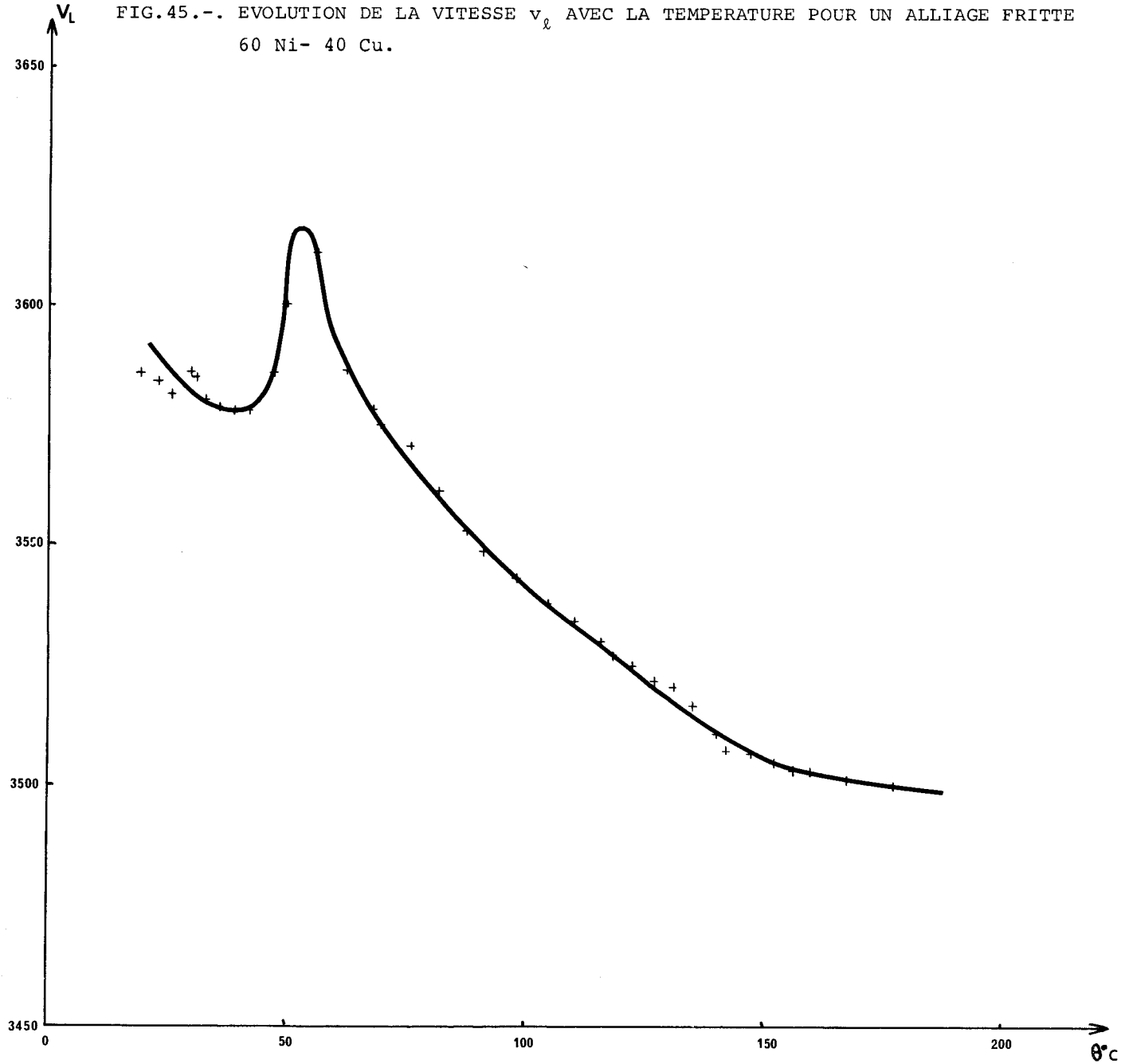


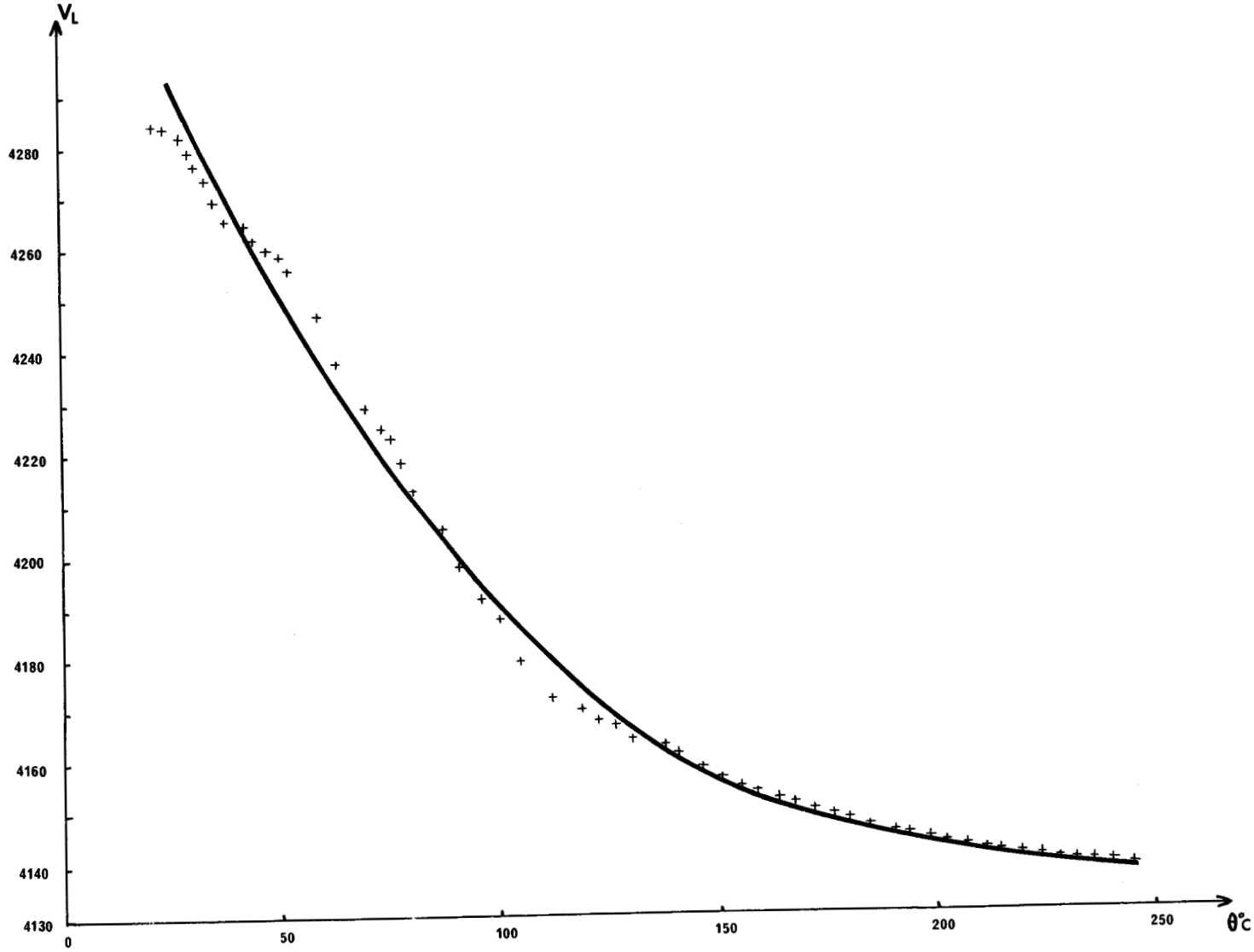
FIG.45.-. EVOLUTION DE LA VITESSE v_ℓ AVEC LA TEMPERATURE POUR UN ALLIAGE FRITTE 60 Ni- 40 Cu.



BUS LILLE

BUS LILLE

FIG.46.-. EVOLUTION DE LA VITESSE v_ℓ AVEC LA TEMPERATURE POUR UN ALLIAGE FRITTE 10 Ni- 90 Cu.



- Pour une composition Ni 60 - Cu 40

$$\Theta_{mini} = 40°C \text{ et } \Theta_{maxi} = 53°C$$

- Enfin, dans le cas d'un alliage fritté à 90% atomique de Cuivre, la courbe est continûment décroissante.

Ces résultats découlent de mesures effectuées à température croissante. Les relevés faits à température décroissante n'ont pas permis de mettre en évidence de phénomène d'hystérèse.

III.2.4. Comparaison avec les points de Curie.

Les déterminations des points de Curie effectuées sur les mêmes échantillons avec une balance de Curie ont donné les résultats suivants :

Teneur Ni.	Cu	Minima et maxima de vitesse Θ_{mini} °C	Θ_{maxi} °C	Θ_{moyen} °C	Points de Curie Θ °C
100	0	272	350	311	356
80	20	137	168	153	212
70	30	119	137	128	122
60	40	40	53	47°C	-

III.2.5. Interprétations.

A l'exception des résultats observés pour les alliages frittés à 70% de nickel et 30% de cuivre, les écarts entre la température de Curie ferromagnétique et les températures correspondant aux minima et maxima de vitesse sont relativement importants surtout pour l'alliage à 20% de cuivre. Toutefois, comme les températures de Curie, les valeurs Θ_{mini} et Θ_{maxi} diminuent quand la teneur en cuivre augmente.

La corrélation entre les évolutions de vitesse observées et la transition ferromagnétisme-paramagnétisme semble pouvoir

être faite, mais la manifestation physique du phénomène n'apparaît pas de la même manière. En effet, la température de Curie est mise en évidence par la perte brutale du magnétisme alors que les mesures de vitesse montrent que cette disparition du magnétisme est un phénomène progressif.

En réalité, l'évolution des vitesses doit être rapprochée de celle de la chaleur spécifique qui augmente bien avant le point de Curie, passe par un maximum, puis diminue sans présenter de discontinuité. A aucun moment, il n'y a coexistence de plusieurs phases. C'est au sein de la même phase que s'effectue le passage progressif, avec la température, de l'état ordonné des moments magnétiques à l'état désordonné.

De ce point de vue, la transition ferromagnétisme - paramagnétisme apparaît comme une transformation du 2ème ordre qui n'est pas sans présenter certaines analogies avec les transitions ordre-désordre du type lambda.

Une énergie d'intéraction d'origine électrostatique existe entre les électrons porteurs de moments magnétiques de spin (énergie d'échange), sa valeur est proche de kT_c. Cette énergie due à la non-compensation des spins des électrons d tend à orienter les moments de façon parallèle (ferromagnétisme) ou antiparallèle (antiferromagnétisme). La valeur de cette intéraction dépend fortement de la distance interatomique. Lorsque la température s'élève l'ordre magnétique du à l'orientation des moments élémentaires est contre-carré par l'agitation thermique. Il y a alors compétition entre l'énergie d'échange tendant à aligner les moments et l'augmentation d'entropie due à leur désordre. Les porteurs magnétiques deviennent progressivement indépendants. La transition ferromagnétisme-paramagnétisme apparaît alors comme un phénomène continu.

GOLDING et BARMATZ notent d'ailleurs à propos du minimum de vitesse observé sur le nickel une similitude frappante avec le comportement du premier son près de la transition λ de l'hélium liquide.

IV - CONCLUSIONS.

Les résultats précédents ont montré que, dans les alliages Nickel-Cuivre, le paramètre de la maille, la vitesse de propagation des ondes longitudinales, comme d'autres paramètres physiques n'évoluent linéairement ni avec la composition, ni avec la température.

Les variations observées avec la composition font apparaître d'une part, une contraction du réseau, entraînant une variation de compacité particulièrement nette à 60% atomique de cuivre dans le nickel, d'autre part une évolution de la cohésion du réseau à environ 40% de cuivre. Tout se passe comme si la diffusion du cuivre dans le nickel s'accentuait brusquement après passage de la température de Curie (température ambiante pour un alliage à 40% de cuivre) pour se stabiliser au delà de 60% de cuivre dans le nickel.

Avec la température, les évolutions constatées pour le nickel pur ou les alliages Ni-Cu frittés présentent la même allure générale et ne peuvent donc pas être imputées à l'état de frittage. La corrélation entre les phénomènes observés et les phénomènes magnétiques ne paraissent pas devoir être mis en doute. Ils découlent de la délocalisation des électrons d du nickel et de son évolution avec la température. La manifestation de ces phénomènes est liée à l'importance des intéractions entre porteurs magnétiques:

- diamagnétisme si le moment résultant est nul.

- paramagnétisme variable dans le cas d'un moment non nul avec intéraction faible ou nul (absence d'ordre magnétique).

- ferromagnétisme dans le cas d'intéractions fortes avec répartition ordonnée des moments.

Ces intéractions sont fonction de la structure électronique des porteurs de moments, de la structure cristalline et des forces de liaison interatomique, paramètres affectant les constantes élastiques et donc la propagation des ondes ultrasonores.

CONCLUSION

A l'occasion de ce travail, nous nous sommes attachés à étudier par une méthode non destructive appropriée :

- d'une part, l'état de frittage des poudres de nickel et de cuivre résultant de traitements à températures ou à temps variables.

- d'autre part, l'évolution de propriétés liées aux états magnétiques des alliages Nickel - Cuivre frittés en fonction de la composition et de la température.

Ces investigations ont été rendues possibles grâce à la mise au point d'un palpeur ultrasonore haute température qui a fait l'objet d'un contrat de valorisation ANVAR. Cette technologie semble susceptible de développements importants dans beaucoup de domaines et particulièrement dès que la limite actuellement imposée par la stabilité du milieu de couplage sera levée.

La relation entre la vitesse de propagation des ondes ultrasonores longitudinales et les conditions de frittage, notamment température et temps de traitement, a été établie et semble imputable à un phénomène de diffusion. Cette étude pourrait être précisée et généralisée en faisant varier d'autres paramètres tels que la pression de compactage et la nature des constituants de départ dans les systèmes monophasés, polyphasés et composites (cermets).

Par ailleurs, si la diffusion affecte la propagation des ondes ultrasonores, il est possible d'envisager la généralisation de la méthode à l'étude d'autres phénomènes physiques dont la cinétique est liée à un écoulement de matière tel le fluage.

Par l'intermédiaire des constantes élastiques du milieu de propagation, les ultrasons sont sensibles aux histoires thermiques, mécaniques, aux forces de liaison interatomique et

fournissent de précieuses informations sur les manifestations physiques qui en découlent. A ce titre, ils apparaissent comme un instrument d'investigation non destructif de choix pour la métallurgie en particulier et l'étude structurale des matériaux en général.

A N N E X E

Méthode de recherche de minimum : "Golden Sections".

Etant donné une grandeur G dont les valeurs Y_i en fonction de variables x_j peuvent se mettre sous la forme $Y_i = A_{ij}.x_j$. Soit $\overset{\circ}{Y}_i$ la valeur réelle de Y_i l'erreur est :

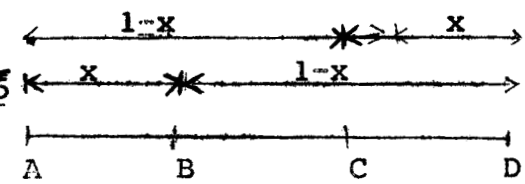
$$\overline{\Delta Y}_i = \overset{\circ}{Y}_i - A_{ij}\, x_j.$$

Il faut rendre minimum la fonction d'erreur $\Sigma\, \overline{\Delta Y}_i^2$

Soient 4 points A B C D sur un axe, le segment AD étant près pour unité et AB = x = CD, alors :

$$\frac{x}{1-x} = 1 - x.$$

D'où un intervalle $x = \frac{3-\sqrt{5}}{2}$



En chaque point la fonction d'erreur est calculée et minimisée. Si sa valeur est plus faible en C qu'en B, l'intervalle AD est réduit à BD. Si au contraire sa valeur est plus faible en B qu'en C, l'intervalle AD est réduit à AC et ainsi de suite.

La rapidité de convergence de la méthode est due à la division en progression géométrique de l'intervalle d'incertitude.

La précision souhaitée est introduite et le programme indique le nombre d'itérations nécessaires pour y parvenir.

Le listing du programme en FORTRAN IV est le suivant :

```
C       N     NOMBRE DE POINTS (40 AU MAXIMUM)
C       X,Y   COORDONNEES DES POINTS
C       FAC   NOMBRE UTILISE POUR LA DIVISION DE L'INTERVALLE
C       PREC PRECISION SOUHAITEE
C       ITER COMPTEUR D'ITERATIONS
C       A,B,C,D  POINTS DE L'INTERVALLE D'INCERTITUDE.
C       ERA,ERB,ERC,ERD,  VALEURS DE LA FONCTION D'ERREUR EN CES POINTS.
        COMMON N
        COMMONX(40),Y(40)
        READ(6,1001)N
 1001   FORMAT (12)
        READ(2,20)(X(I),I=1,N)
        READ(2,20)(Y(I),I=1,N)
 20     FORMAT(8F10.8)
        FAC=0.5*(3.-SQRT(5.))
 1007   CONTINUE
        READ(6,1005)PREC
 1005   FORMAT(F20.12)
        ITER=0
        A=400.
        D=800.
        B=A+(D-A)*FAC
        C=D-(D-A)*FAC
        CALL EVALU(A,ERA)
        CALL EVALU(B,ERB)
        CALL EVALU(C,ERC)
        CALL EVALU(D,ERD)
 4      IF(D-A-PREC)7,8,8
 8      IF(ERB-ERC)5,5,6
 5      D=C
        ITER=ITER+1
        ERD=ERC
        C=B
        ERC=ERB
        B=A+(D-A)*FAC
        CALL EVALU(B,ERB)
        GO TO 4
 6      A=B
        ITER=ITER+1
        ERA=ERB
```

```
      B=C
      ERB=ERC
      C=D-(D-A)*FAC
      CALL EVALU(C,ERC)
      GO TO 4
7     B=0.5*(D+A)
      CALL EVALU(B,ERB)
      DUM=0.
      DO 1418 I=1,N
1418  DUM=DUM+Y(I)*Y(I)
      ERB=ERB/DUM
      WRITE(3,1002)ITER
1002  FORMAT(1X,'NOMBRE D''ITERATIONS',I5)
      WRITE(3,1003)B,ERB
1003  FORMAT(1X,'COEFFICIENT',E15.8,3X,'ERREUR QUADRATIQUE',E15.8)
      GO TO 1007
      END
```

Le sous-programme d'évaluation de la fonction d'erreur pour une valeur du paramètre est le suivant :

```
      SUBROUTINE EVALU(PAR,ERR)
      DIMENSION XX(40)
      COMMON N
      COMMONX(40),Y(40)
      ERR=0
      DO 1 I=1,N
      XX(I)=PAR*X(I)
1     ERR=ERR+(XX(I)-Y(I))*(XX(I)-Y(I))
      RETURN
      END
```

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] B. LÜTHI et T.J. MORAN.-. Sound propagation near the Structural Phase transition in Strontium titanate. Physical Review vol.2 n° 4 (Août 1970) p.1211-1214.

[2] Emmanuel P. PAPADAKIS.-. Some Practical Aspects of Research with Ultrasonic Waves. Intern. Journal of Non Destructive Testing, 1970, vol. 1.p. 383-399.

[3] REYNOLDS M.B.-.:"The Determination of the Elastic Constants of Metals by the Ultrasonic Pulse Technique" Trans.Am. Soc. Metals,45,839 (1953).

[4] H.L.DUNEGAN.-.(1964) High Temperature Dynamic Modulus Measurements by use of Ultrasonics . Contract n° W.7405 eng. 48. Livermore Californie.Materials Evaluation Juin 1964. p. 266-272.

[5] BLITZ.-. Fundamentals of ultrasonics 2° édition p.152.

[6] NYE.-.1957 ch.V.§2 Propriétés Physiques des Cristaux.

[7] HEARMON.-. p.70-71 Applied anisotropic elasticity.

[8] MASON.-. Piezoelectric Crystals and their applications to ultrasonics p.391.

[9] W.P.MASON.-. Piezoelectric Crystal and their Applications to Ultrasonics (D.VAN NOSTRAND Company, Inc.New.York,1950) Chap.15.

[10] SMITH R.T. et STEPHENS R.W.B.-. "Effects of anisotropy on ultrasonic propagation in solids". Progress in applied material research, vol 5, E.G. STANFORD. Editor Temple Press book L.T.D. 1964.

[11] PAPADAKIS E.H.-. "Ultrasonic attenuation caused by scattering in polycristalline media". Physical Acoustic, vol IV part B, Academic press New-York, 1968.

[12] N.G.PAGE et G.A. SAUNDERS.-. Ultrasonic Study of the Martensitic Phase in TiNi - PHIL.MAG. July 1970,22,(175),73-82.

[13] VON FRANCK KERKHOF.-. Bestimmung der maximalen Bruchgeschwindigkeit verschiedener Gläser nach der Ultraschall - Methode. Glastechnische Berichte,257 Zeitschrift FuŕGlaskunde Juni 1962.

[14] F. KERKHOF.-. Zummenhang der maximalen Bruchgeschwindigkeit mit anderen materialkonstanten von gläsern, Physics of non cristalline Solids, Proceeding of the International Conference Delft, July 1964.

[15] LITOVITZ,T.A.-. J.Acoust.Soc.Amer., 1959, 31,681

[16] R.G.LEISURE et R.W. MOSS.-. Ultrasonic Measurements in MnF_2 near the Neel Temperature,Boeing Scientific Research Laboratories,Scattle,Washington 98124 Phys.Rev 10 Dec 1969 vol.188,n° 2.

[17] H.J.Mc SKIMIN.-. J.Acoust.Soc.Am.31,287-295(1959).

[18] C.ZUCKER.-. J.Acoust.Soc.Am.38, 318-320 (1955).

[19] B.A.KALUGIN et L.G. MIKHAILOV.-. Soviet Phys.- Acoust.7, 154-158.(1961).

[20] E.H.CARNEVALE, L.C. LYNNWORTH et G.S.LARSON.-. J.Acoust.Soc. Am.36 n° 9, 1678-1684 (1964).

[21] C.W.ANDREWS.-. Metal Progr.58, 85-89 (1950).

[22] F.GAROFALO.-. J.Basic Eng.82, 867-881 (Dec 1960),ASME Paper 59-A-112.

[23] Thèse de Docteur de l'Université de Lille par Maurice ROULE.

[24] L.Y.TU, J.N. BRENNAN, et J.A. SAUER.-. J.Acoust.Soc.Am.27, 550-555 (1955).

[25] D.J.EVANS.-. Welding J. 41, n°2,135-139 (1962).

[26] D.J.EVANS .-. Oil and Gas J. 61 n° 3, 140 (1963).

[27] R.T. NISBET.-. Mater.Protection 2, 66-71 (1963).

[28] E.P.PAPADAKIS.-. J.Appl.Phys.,1964,35, 1474-1482.J.Acoust.Soc. Am.1961,33,12-16.

[29] J.FROHLY, Cl.MORIAMEZ.-. Méthode permettant la mesure des constantes de propagation des ondes ultrasonores par contact permanent avec les solides aux températures élevées. Journal de Chimie Physique, 1974, 71, n° 2 p.203-204-205.

[30] D.J. WILDE.-. Optimum Seeking methods, PRENTICE-HALL 1967 pages 32 à 35.

[31] MASON.-. Physical Acoustics vol III Part.B p.56.

[32] J.B.NELSON et D.P.RILEY.-. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of cristals. Phys.Soc.LVII,3 (1944).

[33] E.A. OWEN et L.PICKUP (1934).-. Z.Krist.A88,116.

[34] B.R.COLES (1956).-. J.Inst.Met.84, 346.

[35] SVENSSON.-. B.Ann.Physik [5], 25, 263-71 Ferromagnetic Change of resistance of Ni-Cu Alloys 310.

[36] KITTEL.-. Introduction à la physique de l'état solide p.537.

[37] P.LECOCQ - G.CHEVRIER.-. Etude des solutions solides de différents éléments dans le nickel. Séminaire chimie des solides Paris.Avril 1969 MASSON Editeur .

[38] E.A. OWEN et E.L. YATES (1936).-. Phil Mag 21, 809.

[39] G.E. BENNET et R.M. DAVIES.-. "An experimental Investigation by a dynamical method of the variation of YOUNG'S modulus with temperature "Journal of Institute of Metals" vol 75, 1948-49 p.759.

[40] N.N.SIROTA, N.P. TEKHANOVICH et V.M. VARIKASH.-. Solid State transformation consultants Bureau New-York 1966 p.39-40-41.

[41] B.GOLDING et M. BARMATZ.-. "Ultrasonic propagation near the magnetic critical Point of Nickel." Physical Review Letters vol. 23 n° 5, 4 Août 1969, p. 223 à 226.

[42] T.J.MORAN et B. LÜTHI.-. Critical changes in Sound velocity near a magnetic phase transition, Physical Letters vol. 29 A n° 11 p.665-666, 25 Août 1969.