

# Développement d'un transducteur ultrasonore pour les environnements à haute température

par

Sevan BOUCHY

THÈSE PRÉSENTÉE À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION  
DU DOCTORAT EN GÉNIE  
Ph.D.

MONTRÉAL, LE 27 AVRIL 2023

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Sevan Bouchy, 2023



Cette licence Creative Commons signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette oeuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'oeuvre n'ait pas été modifié.

**PRÉSENTATION DU JURY**

CETTE THÈSE A ÉTÉ ÉVALUÉE

PAR UN JURY COMPOSÉ DE:

M. Pierre Belanger, directeur de thèse  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Ricardo Zednik, codirecteur  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. François Blanchard, président du jury  
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

M. Mohammad Jahazi, membre du jury  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Patrice Masson, examinateur externe indépendant  
Département de génie mécanique à l'Université de Sherbrooke

ELLE A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE "21 AVRIL 2023"

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE



## REMERCIEMENTS

Cette thèse a été possible grâce à plusieurs personnes auxquelles je voudrais exprimer ma gratitude et ma reconnaissance.

Tout d'abord, merci aux membres du jury pour leurs conseils, leurs commentaires et leurs évaluations. Une mention très spéciale à mon directeur Pierre Belanger qui a rendu ce projet possible et qui a cru en moi depuis le début. Je tiens à remercier également mon co-directeur Ricardo Zednik qui a été là pour remettre en question mes choix et me poser les bonnes questions.

Je tiens à remercier l'atelier d'usinage de l'ÉTS et toute l'équipe du Fab Lab pour la réalisation de prototypes. Une mention spéciale pour Joël Grigon qui a été disponible, qui m'a partagé son expérience, et qui m'a aidé à produire des unités de qualité professionnelle.

Je tiens à remercier les membres du laboratoire PULÉTS qui m'ont introduit à la science des ultrasons et avec qui j'ai passé de très bons moments au laboratoire et en dehors : Baptiste, Daniel, Fréd, Aurélien, Nicolas (12), Aubin, Anthony, Cherif, Geoffrey, Victor, Arthur, Thibault, Damien, Nathan, Jorge, Bhupesh, Lucas, Laura, Douglas, Mathieu, Tim, André, Tony, Adrien, les Hugos, puis très récemment Thibault et Maxime. Parmi eux, je tiens à remercier à nouveau Baptiste et Daniel avec qui nous avons pu développer une fibre entrepreneuriale. Merci pour ces très bons souvenirs et toute l'énergie investie dans un projet commun.

Je tiens également à remercier toute ma famille, mes parents, mon frère, Virginie, et les autres qui m'ont toujours soutenu.

Un grand merci aux BRS qui ont su me porter et supporter à travers cette étape de ma vie. Merci d'être venus me voir !

Enfin, je tiens à remercier Raphaëlle qui me soutien au quotidien, m'encourage, me motive, me change les idées. Je te suis éternellement reconnaissant pour son dévouement !



# Développement d'un transducteur ultrasonore pour les environnements à haute température

Sevan BOUCHY

## RÉSUMÉ

Les installations pétrochimiques et nucléaires convertissent des produits corrosifs et érodants dans des équipements sous pression (jusqu'à  $\geq 150$  bars) et à haute température (jusqu'à  $\geq 650$  °C). Ces deux paramètres accélèrent d'autant plus l'érosion et la corrosion qu'ils modifient l'épaisseur des équipements dont les conduites et provoquent ainsi de multiples conséquences. Les coudes sont les emplacements privilégiés de ce changement d'épaisseur. Les conséquences sont l'apparition de défauts structurels, tels que des fissures, et le risque de défaillance de l'équipement. Habituellement, ces équipements sont inspectés à température ambiante, lors de périodes d'arrêt et d'entretien planifiées. En effet, les techniques ultrasonores conventionnelles qui permettent de mesurer l'épaisseur résiduelle de manière non destructive ne résistent pas aux inspections en service dans cet environnement hostile. Les technologies conventionnelles, transducteurs piézoélectriques et EMAT, sont limitées par leur température de Curie ( $\approx 300$  °C). Dans des espaces limités et encombrés, les technologies de laser, quant à elles, ne permettent pas une multitude de points de mesures.

La conception d'un transducteur ultrasonore est ainsi requise pour mesurer en service l'épaisseur résiduelle des équipements sous pression dans un environnement à haute température. Ce transducteur permet de connaître l'intégrité de l'équipement en temps réel, d'éviter des pertes économiques dues aux arrêts de service ainsi que les longues périodes de redémarrage qui s'en suivent. Cela permet également d'assurer une meilleure maintenance en remplaçant des pièces lorsque nécessaire afin d'éviter des fuites de produits chimiques potentiellement nocifs. De fait, la sécurité et la sûreté des employés serait considérablement améliorée. Dans cette thèse, la conception d'un transducteur piézoélectrique ultrasonore monoélément à contact direct est présentée. Le choix des différents matériaux sélectionnés constituant les éléments majeurs du transducteur est discuté : le matériau piézoélectrique, les électrodes, la couche absorbante, la couche de couplage acoustique et les couches de liaisons. Ce choix des matériaux dépend des coefficients de dilatation thermique, des impédances acoustiques, du couplage acoustique entre chaque couche, du caractère absorbant ou transmetteur et de la stabilité thermique. Seules les ondes de volumes longitudinales produites par l'élément piézoélectrique retenu, le niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ), sont exploitées par le transducteur présenté.

Le transducteur qui a ensuite été réalisé et testé expérimentalement peut atteindre des températures de fonctionnement de 775 °C pendant au moins 72 h. Il est caractérisé par une fréquence centrale de 3 MHz. Un fonctionnement continu dans un environnement à haute température (de 20 à 550 °C) pendant au moins 2 mois consécutifs a également été démontré. Enfin, le transducteur monoélément ainsi développé ouvre la voie à la réalisation d'un transducteur multiélément haute température.

## VIII

**Mots-clés:** transducteur, monoélément, piézoélectricité, haute température, inspection continue, inspection en service, contrôle non destructif, ultrasons



## Development of an ultrasonic transducer for a high-temperature environment

Sevan BOUCHY

### ABSTRACT

Petrochemical and nuclear facilities convert corrosive and eroding products using pressurized (up to  $\geq 150$  bar) and high-temperature (up to  $\geq 650$  °C) equipment. These two parameters accelerate erosion and corrosion, which reduces the thickness of the components such as pipes and vessels; pipe elbows are among the most susceptible locations to this reduction in thickness. The related consequences are the generation of structural defects, such as cracks, and the risk of catastrophic equipment failures. Usually, inspections are performed at room temperature and during calendar-based plant maintenance shutdowns, as conventional ultrasonic techniques, which can measure remnant thickness nondestructively, do not withstand in-service inspections in this kind of harsh environment. Conventional piezoelectric and EMAT transducers technologies are limited by their Curie temperatures ( $\approx 300$  °C). As for laser-based technologies, they do not allow multiple measurement points at different locations with a low footprint and in tight geometries.

Therefore, the design of an ultrasonic transducer is required for in-service monitoring of the remnant thickness of pressurized equipment in a high-temperature environment, allowing integrity monitoring of equipment in real-time. This would avoid the economic losses due to costly shutdowns and long restart periods, and ensure the timely replacement of worn parts to avoid leaks of potentially harmful chemicals. Additionally, it enhances the safety and security of employees and the environment. In this thesis, the design of a contact single-element piezoelectric ultrasonic transducer is presented. The selection of the different materials constituting the main elements of an ultrasonic transducer is discussed: the piezoelectric material, the electrodes, the absorbing layer, the acoustic matching layer, and the bonding layers. This selection of materials relies on the consideration of the thermal expansion coefficients, acoustic impedances, acoustic coupling between each layer, absorbing or transmitting characteristics of materials, and thermal stability. Only the bulk longitudinal waves produced by the retained piezoelectric element, lithium niobate ( $\text{LiNbO}_3$ ), are considered for the presented single-element transducer.

The transducer that was built and tested experimentally can reach operating temperatures of up to  $775$  °C for at least 72 hours. It is characterized by a center frequency of 3 MHz. Continuous operation in a high-temperature environment, from  $20$  to  $550$  °C, for at least two consecutive months was also demonstrated. Finally, the developed single-element transducer paves the way for the development of a high-temperature phased-array transducer.

**Keywords:** transducer, monoelement, piezoelectricity, high temperature, continuous inspection, in-service inspection, non-destructive testing, ultrasound



## TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE .....	9
1.1 La piézoélectricité et la haute température : du phénomène physique au choix du cristal .....	10
1.1.1 Les origines de la piézoélectricité .....	11
1.1.2 Les équations de la piézoélectricité .....	12
1.1.3 Choix d'un cristal pour la haute température .....	13
1.1.4 Le niobate de lithium .....	17
1.2 Assemblage d'un transducteur piézoélectrique pour la haute température .....	21
1.2.1 La couche absorbante acoustique .....	23
1.2.2 La couche d'adaptation acoustique .....	24
1.2.3 Le couplage des couches entre elles et avec la pièce inspectée .....	26
1.3 Technologies EMAT et lasers .....	27
1.4 Conclusion et présentation des articles .....	29
CHAPITRE 2 CHARACTERIZATION OF THE ELASTIC, PIEZOELECTRIC, AND DIELECTRIC PROPERTIES OF LITHIUM NIOBATE FROM 25 °C TO 900 °C USING ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY RESONANCE METHOD .....	31
2.1 Abstract .....	31
2.2 Introduction .....	32
2.3 Materials and Methods .....	34
2.3.1 Equations of Piezoelectricity and Electrochemical Impedance Spectroscopy Method .....	34
2.3.2 Assumptions and Considerations .....	37
2.3.3 Sample Preparation and Experimental Setup .....	38
2.4 Results and Discussion .....	39
2.4.1 Experimental Results .....	39
2.4.2 Literature Comparison .....	44
2.5 Conclusions and Recommendations .....	47
CHAPITRE 3 BACKING LAYER MATERIAL FOR ULTRASONIC PROBE TRANSDUCER .....	49
3.1 Cross-reference to related application .....	49
3.2 Technical Field .....	49
3.3 Background .....	49
3.4 Summary .....	50
3.5 Brief description of the drawings .....	52
3.6 Detailed Description .....	53

3.7	Claims .....	56
3.8	Abstract of the disclosure .....	59
CHAPITRE 4 ULTRASONIC TRANSDUCERS FOR IN-SERVICE INSPEC- TION AND CONTINUOUS MONITORING IN HIGH TEMPE- RATURE ENVIRONMENTS .....		61
4.1	Abstract .....	61
4.2	Introduction .....	62
4.3	Transducer Design .....	63
4.3.1	The Piezoelectric Element .....	64
4.3.2	The Electrodes .....	66
4.3.3	The Backing Layer .....	66
4.3.4	The Matching Layer .....	68
4.3.5	Coupling .....	69
4.3.6	Other Components and Transducer Assembly .....	69
4.4	Experimental Method .....	70
4.4.1	Transducers A and B : Maximum Operating Temperature (MOT) Test .....	71
4.4.2	Transducer C : Thermal Cycling .....	73
4.4.3	Transducer D : Long Term Performance .....	73
4.5	Results and Discussion .....	74
4.5.1	High-Temperature Performance .....	75
4.5.2	Thermal Cycling .....	75
4.5.3	Long-Term Performance .....	76
4.6	Conclusions .....	78
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....		81
BIBLIOGRAPHIE .....		85

## LISTE DES TABLEAUX

		Page
Tableau 1.1	Les différents matériaux avec un caractère piézoélectrique pour la haute température .....	16
Tableau 1.2	Propriétés physiques du LiNbO <sub>3</sub> .....	21
Tableau 1.3	Les différentes catégories d'aimants permanents commercialisés .....	28
Tableau 2.1	Properties of lithium niobate Adapted from Singh, Saodekar & Bhoga, (1998, p. 472) .....	38
Tableau 2.2	Lattice parameter $\alpha_{ii}$ selected in this model depending on the temperature .....	38
Tableau 2.3	Elastic, piezoelectric, dielectric constants, and electromechanical coupling factors for LiNbO <sub>3</sub> from room temperature to 900 °C .....	43
Tableau 2.4	Elastic, piezoelectric, and dielectric coefficients of LiNbO <sub>3</sub> piezoelectric ceramic at room temperature with literature reference .....	45
Tableau 4.1	Composition and properties of the selected materials .....	70



## LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 0.1	Mesure d'épaisseur avec un transducteur ultrasonore en émission-réception Adaptée de Laux <i>et al.</i> , (2018, p. 101) .....	3
Figure 0.2	Inspection en service de l'épaisseur d'une conduite à haute température .....	4
Figure 1.1	Maille unitaire conventionnelle du niobate de lithium Adaptée de Weis & Gaylord (1985, p. 194) .....	18
Figure 1.2	Matrice des coefficients piézoélectriques du groupe spatial 3 Tirée de Nye (1985, p. 124) .....	19
Figure 1.3	Vue en coupe d'un transducteur piézoélectrique .....	22
Figure 1.4	Schéma de principe d'un transducteur acoustique électromagnétique .....	27
Figure 2.1	Schematic diagram of apparatus for performing impedance analysis at high temperature .....	40
Figure 2.2	Electrochemical impedance modulus and phase spectrum of a Z-cut lithium niobate measured at 25 °C, 450 °C, and 900 °C .....	41
Figure 2.3	Electrochemical impedance modulus spectrum of a Y-cut lithium niobate with experimental data and fitted curve measured at : <b>(a)</b> 900 °C with no loss in the inverse model, <b>(b)</b> 25 °C with loss in the inverse model, <b>(c)</b> 450 °C with loss in the inverse model, and <b>(d)</b> 900 °C with loss in the inverse model .....	42
Figure 2.4	$\epsilon_{ii}$ dielectric constants at constant strain and loss $\tan \delta_{ii}$ in LiNbO <sub>3</sub> as a function of temperature and comparison with the literature .....	46
Figure 2.5	$c_{ij}^E$ constant electric field elastic stiffness in LiNbO <sub>3</sub> as a function of temperature and comparison with the literature .....	47
Figure 2.6	$e_{ij}$ measured piezoelectric stress constants as a function of temperature and comparison with the literature .....	47
Figure 3.1	Sectional view of an ultrasonic transducer showing all the materials and their arrangement with respect to each other in accordance to an embodiment .....	59

Figure 3.2 Sectional view of an example of a resulting ultrasonic probe prepared as described herein ..... 60

Figure 4.1 Schematic cross-sectional view of an ultrasonic transducer showing its components ..... 65

Figure 4.2 Transducer A or B installed onto low carbon steel block ..... 71

Figure 4.3 Transducers A and B from room temperature to 750 °C ramp ..... 72

Figure 4.4 Transducer pressed onto a steel block to be tested on thermal cycles ..... 73

Figure 4.5 Temperature cycles used to test Transducer C ..... 74

Figure 4.6 Heating curve for long-term performance : (a) one month at 550 °C, (b) 14 days at 650 °C, (c) 14 days at 550 °C ..... 74

Figure 4.7 Signal amplitude on 32.8-mm-thick low-carbon steel block for temperatures between 25 °C and 650 °C, showing the first and second backwall echoes from Transducer A ..... 76

Figure 4.8 Signal amplitude on 32.8-mm-thick low-carbon steel block for temperatures between 25 °C and 750 °C, showing the first and second backwall echoes from Transducer B ..... 77

Figure 4.9 Signals obtained at three different stages of the thermal cycling experiment. The signals shown were obtained after one hour at 550 °C. The thick light grey line was obtained during the first cycle, the dark grey lines during the fourth cycle and the thin black line during the seventh cycle ..... 77

Figure 4.10 Transducer performance is maintained during long-term high-temperature exposure : (a) echoes on day 30 taken at 550 °C (550 °C for 30 days), (b) echoes on day 44 taken at 650 °C (550 °C for 30 days followed by 650 °C for 14 days) and (c) echoes on day 68 taken at 550 °C (550 °C for 30 days followed by 650 °C for 14 days followed by 550 °C for 14 days) ..... 79



## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

CND	Contrôle Non Destructif
CTE	Coefficients de Dilatation Thermique   Coefficients of Thermal Expansion
EMAT	Transducteur ÉlectroMagnétique-Acoustique
FoM	Figure de Mérite   Figure of Merit
SAW	Ondes Acoustiques de Surface   Surface Acoustic Wave
SNR	Rapport Signal sur Bruit   Signal to Noise Ratio
TMT	Température Maximale de Travail
UHT	Ultra-Haute Température   Ultra-High Temperature
AlN	Nitride d'aluminium
AlPO <sub>4</sub>	Phosphate d'Aluminium
BTO	Bismuth Titanate
GaPO <sub>4</sub>	Orthophosphate de Gallium
LaTiO <sub>3</sub>	Lanthanum Titante
LGS	Silicate de Gallium et de Lanthane
LiNbO <sub>3</sub>	Niobate de Lithium
PZT	Titano-Zirconate de Plomb
Pt	Platine
ReCOB	Cristaux Oxiborate
Ti	Titane



## LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

$\hat{\alpha}$	Coefficient d'atténuation acoustique
$\alpha$	Coefficient de dilatation thermique
$\epsilon^T$	Permittivité à contrainte constante
$\rho$	Densité du matériau
$\sigma$	Tenseur des contraintes
$\Delta t$	Temps de vol pour faire un aller-retour
$d$	Tenseur piézoélectriques
$d_{ij}$	Coefficient ij de la matrice piézoélectrique
$e$	L'épaisseur
$f$	La fréquence naturelle de résonance
$k_{ij}$	Facteur électromagnétique de couplage ij
$s^E$	Souplesse à champ électrique constant
$t$	Temps
$t_h$	Épaisseur de la couche d'atténuation
$\text{Å}$	Angstroem
$A'$	Amplitude du premier écho
$A''$	Amplitude du deuxième écho
$D$	Variation du déplacement électrique
$E$	Champ électrique
$P$	Polarisation
$R$	Coefficient de réflexion énergétique
$S$	Tenseur des déformations
$T$	Tenseur des contraintes

$V_L$	La vitesse longitudinale dans le matériau
$Z$	Impédance acoustique
$Z_{ca}$	Impédance acoustique de la couche absorbante
$Z_{cc}$	Impédance acoustique de la couche de couplage
$Z_p$	Impédance acoustique du cristal piézoélectrique
$Z_{pi}$	Impédance acoustique de la pièce inspectée

## INTRODUCTION

Le coût annuel de la corrosion aux États-Unis pour la pétrochimie est évalué à 18,8 G \$ US, dont 12,0 G \$ pour les pipelines, 3,7 G \$ pour le raffinage et 1,7 G \$ pour les produits dérivés (NACE, 2002). Ce coût comprend la surveillance, la maintenance et les coûts d'arrêt. La moitié des infrastructures ont plus de 40 ans. Les raffineries sont donc vieillissantes et demandent davantage de contrôle et de surveillance, les rendant de plus en plus onéreuses à maintenir en fonction.

Le raffinage du pétrole est réalisé dans les différentes unités de transformation d'une raffinerie. La température (de 20 °C à 650 °C) et la pression (de 1 bar à 150 bars) permettent de transformer le pétrole en différents produits tels que : le gaz à 20 °C, l'essence à 180 °C, le fioul lourd à 550 °C et le bitume à 600 °C et plus (Marechal, 2020). Une fois que le pétrole a atteint la bonne température et la bonne pression dans la première unité de transformation, il est envoyé par des conduites dans différentes unités secondaires pour y finir sa conversion. Dans le cas du bitume, les fluides s'écoulent dans les conduites dans des conditions de température et pression extrêmes : jusqu'à 650 °C et 150 bars. Cette température et cette pression accélèrent les phénomènes d'érosion et de corrosion qui se produisent lors de l'écoulement d'un fluide sur une surface, et entraînent une diminution de l'épaisseur des conduites. Lorsque cette épaisseur devient inférieure à une valeur critique, des fissures, des fuites de liquide ou de gaz, et des ruptures brutales sont possibles. Ceci impacte directement l'environnement, la santé des travailleurs et l'économie de la raffinerie.

L'érosion et la corrosion accélérée sont donc des enjeux majeurs de l'industrie pétrochimique qui entraînent des arrêts de service. Le Canada, qui compte 15 raffineries, produit 128 000 barils/jour en moyenne par raffinerie. Un jour d'arrêt est évalué à 10 M \$ en perte de revenus. Une suspicion de problèmes à haute température entraîne un jour et demi d'arrêt par an, soit 15 M \$/an. Il y a environ 30 à 60 jours d'arrêt programmés tous les 4 à 6 ans, ce qui correspond à une perte de revenus moyenne de 150 M \$/an. Ces arrêts pourraient être réduits par l'inspection en service à

haute température en augmentant le nombre de données sur l'avancement de la corrosion des composants les plus critiques, tels que les réservoirs ou les conduites, afin de mieux estimer le moment de leur fin de vie. De plus, lorsque ces arrêts ne sont pas détectés à temps, il y a des conséquences pour l'installation, les travailleurs et l'environnement. Une solution de mesure de la corrosion à haute température permettrait donc de réduire le nombre de jours d'arrêt programmés car certains endroits seraient déjà surveillés, mais également d'éliminer les suspicions dues à la haute température et de réaliser les opérations de maintenance au moment opportun. Les arrêts étant annuels, une solution non-invasive, par contact direct, d'une durée de vie supérieure à trois ans pour une exposition à 650 °C est recherchée.

Pour la suite de cette étude, la mesure d'épaisseur par une technique du contrôle non destructif (CND) sera utilisée. Le CND désigne un ensemble de procédés aptes à fournir des informations sur la santé d'une pièce ou d'une structure sans en altérer son utilisation ultérieure. Le contrôle par ultrasons est une technique CND basée sur la propagation ou la réflexion d'ondes mécaniques à l'intérieur de l'objet à tester. Cette fonction peut être réalisée par un transducteur piézoélectrique, un laser ou un transducteur électromagnétique-acoustique (EMAT). L'épaisseur d'un objet testé par des méthodes ultrasonores est déduite du temps de vol et de la vitesse de propagation de l'onde dans le matériau inspecté.

La Figure 0.1 illustre la mesure d'épaisseur à l'aide d'un transducteur ultrasonore qui émet l'onde et la reçoit : la méthode de pulse-écho. Dans ce cas, le transducteur émet une onde ultrasonore (généralement entre 50 kHz et 10 MHz) qui se propage dans l'élément à inspecter comme une section de conduite pétrochimique. Ces ondes vont être transmises et réfléchies sur toutes les discontinuités présentes dans la pièce et sur les interfaces. Le fond de la pièce, l'interface pièce/air ou l'interface pièce/liquide pour les inspections en immersion, est utilisé comme référence. Toutes les autres indications présentes lors de l'inspection représenteront, soit un changement de géométrie, soit un changement d'impédance acoustique, caractéristiques

d'un type de défaut. Le temps mis par l'onde pour effectuer un aller-retour ( $\Delta t$  - mesuré par un équipement dédié) permet d'estimer l'épaisseur ( $e$ ) de la conduite en connaissant la vitesse des ondes ultrasonores dans celle-ci ( $V$ ).

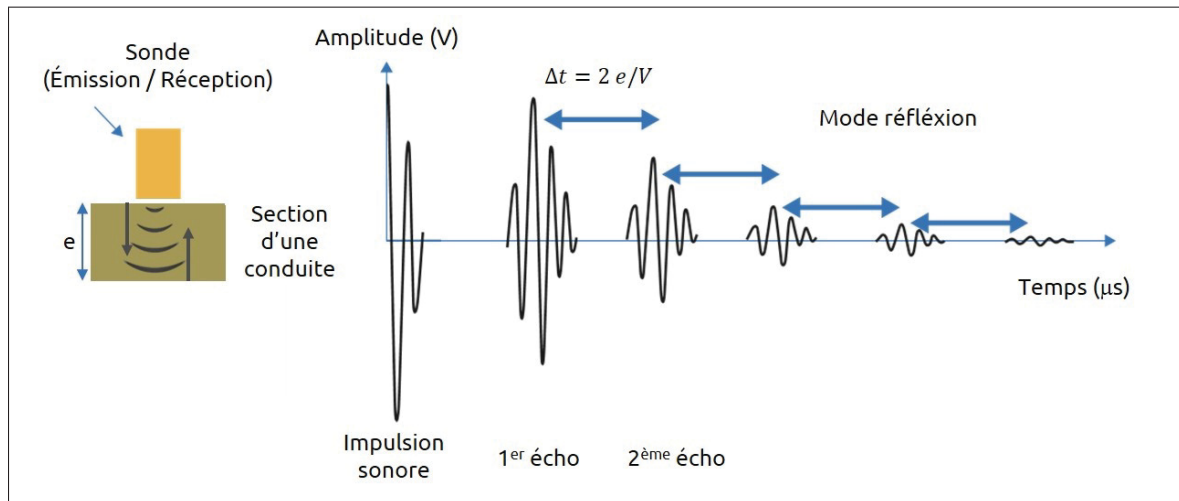


Figure 0.1 Mesure d'épaisseur avec un transducteur ultrasonore en émission-réception  
Adaptée de Laux *et al.*, (2018, p. 101)

L'utilisation de cette méthode permet de connaître l'épaisseur de la pièce par l'extérieur sans perturber le procédé haute température. La Figure 0.2 illustre quant à elle une inspection en service de l'épaisseur d'une conduite à haute température. La connaissance de la pression dans la conduite et son matériau permettent de connaître son épaisseur critique afin de savoir précisément quand arrêter le procédé, et ainsi éviter sa rupture.

Comme le montre la revue sur les transducteurs ultrasonores (Kazys & Vaskeliene, 2021), les cristaux piézoélectriques et les EMAT conventionnels sont limités par leur température de Curie qui est de l'ordre 300-350 °C. Le contrôle d'épaisseur industriel est ainsi réalisé lorsque les centrales sont arrêtées pour permettre le refroidissement des divers composants à inspecter tout en assurant un bon fonctionnement des transducteurs. Afin de ne pas arrêter le fonctionnement de la centrale, deux solutions sont possibles : refroidir le capteur ou placer le capteur à plus de 50 cm de la conduite pour éviter que la chaleur dégagée par la conduite ne l'atteigne (Cegla, Cawley,

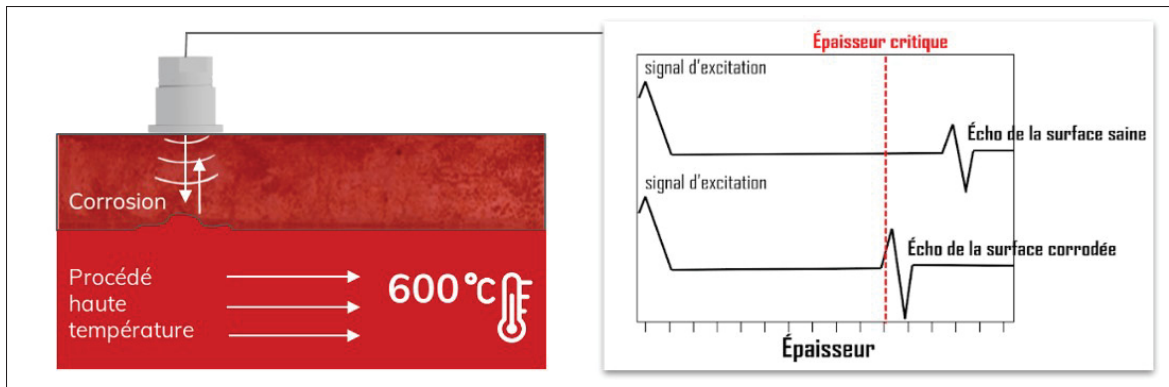


Figure 0.2 Inspection en service de l'épaisseur d'une conduite à haute température

Allin & Davies, 2011). À noter que, si des sources d'eau ou d'air ne sont pas disponibles pour refroidir le capteur, un système de refroidissement ne peut être utilisé (Burrows, Fan & Dixon, 2014). Actuellement, l'inspection ou la surveillance en service des espaces difficiles d'accès et sans ressources d'eau ou d'air n'est donc pas réalisable. Bien que certains transducteurs de contact supportent une température de 650 °C ou jusqu'à 800 °C (Bhadwal, Torabi Milani, Coyle & Sinclair, 2019b), aucun résultat ne montre leur fonctionnement sur une durée supérieure à trois jours ou après plusieurs cycles de chauffage.

Il convient maintenant d'introduire la problématique de cette étude qui découle des observations précédentes : concevoir un moyen d'inspection, par mesure d'épaisseur résiduelle, des composants haute température qui soit compact, sans refroidissement, par contact direct, résistant aux cycles de chauffage et de refroidissement et qui permette d'assurer une surveillance en continu.

Le développement d'un transducteur ultrasonore pour les environnements à haute température permettrait ainsi d'économiser à la fois sur les délais, les coûts de maintenance, les pertes de production, et assurerait un contrôle en temps réel pour prévenir des ruptures brutales. Il permettrait également d'améliorer la sécurité des infrastructures et la sûreté des employés.



Cette recherche vise à fournir une approche qui, s'appuyant sur la théorie des ultrasons et les propriétés physiques, chimiques et thermiques des matériaux, permet d'identifier différents matériaux pour la conception des composants d'un transducteur ultrasonore et leur assemblage final. Cette étude se concentre sur les transducteurs piézoélectriques, et notamment ceux reposant sur l'utilisation du niobate de lithium. En effet, cet élément piézoélectrique a des propriétés adaptées à la haute température (De Castilla, 2017; Baba, Searfass & Tittmann, 2010; Amini, Sinclair & Coyle, 2016). Pour l'expérimentation, l'étude porte sur la mesure d'épaisseur d'acier bas carbone de 28 et 32 mm d'épaisseur effectué dans un four afin de représenter un environnement à haute température de 750 °C sur plusieurs jours et d'au moins 550 °C sur plusieurs mois.

Les objectifs de l'étude, qui permettent d'évaluer complètement la qualité d'un transducteur piézoélectrique ultrasonore monoélément, sont :

- Caractériser les propriétés piézoélectriques du niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) à haute température ;
- Concevoir et fabriquer une nouvelle couche absorbante métallo-céramique d'un transducteur ultrasonore haute température ;
- Concevoir et fabriquer l'assemblage complet d'un transducteur ultrasonore haute température en contact direct avec un équipement ;

Le premier chapitre présente une revue de la littérature permettant d'établir la légitimité de l'utilisation d'un transducteur ultrasonore piézoélectrique pour la haute température. Le deuxième chapitre est un article qui présente une étude sur le cristal piézoélectrique de niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) et ses électrodes à haute température. Le troisième chapitre est un brevet qui présente une conception de la couche de couplage acoustique absorbante et détail sa composition. Le quatrième chapitre est un article qui présente une étude sur l'assemblage final du transducteur et son fonctionnement. Enfin, le cinquième chapitre conclut cette étude.

## Originalité et contributions

Deux articles et un brevet concernant deux matériaux du transducteur et le transducteur final sont présentés dans la suite de cette étude.

Les contributions apportées sont :

- L'évaluation des performances des caractéristiques piézoélectriques d'un cristal, le niobate de lithium, jusqu'à 900 °C ;
- Une démarche pour obtenir un choix de matériau capable de respecter toutes les exigences demandées sur le long terme qui soit plus simple et efficace à mettre en oeuvre ;
- Le développement d'un transducteur qui permet une mesure d'épaisseur dans un environnement à 650 °C ou plus, de résister à plusieurs cycles de chauffage et de résister au moins de deux mois à 550 °C sans aucune altération de la mesure ou de baisse significative d'amplitude.

Le premier article, présenté dans le Chapitre 2, introduit l'ensemble des coefficients élastiques, piézoélectriques, constantes diélectriques complexes et la conductivité électrique du niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) de 25 °C à 900 °C à la pression atmosphérique. Une approche inverse basée sur la spectroscopie à résonance d'impédance électrique utilisant une excitation de 20 Hz à 20 MHz de 500 mV et un modèle analytique sont utilisés pour déterminer les coefficients et les constantes du ( $\text{LiNbO}_3$ ). Un modèle analytique a été utilisé pour simuler le spectre d'impédance par une superposition linéaire de neuf ondes de volume possibles (trois ondes longitudinales et six ondes de cisaillement) sur une base orthogonale (De Castilla, Bélanger & Zednik, 2017, 2019). L'ensemble complet des propriétés du matériau a ensuite été évalué en utilisant une méthode itérative de meilleur ajustement entre les spectres d'impédance modélisés analytiquement et observés expérimentalement.

Un brevet, présenté dans le Chapitre 3, présente la possibilité d'utiliser une nouvelle couche d'absorption couplée au cristal piézoélectrique pour transférer toute l'énergie du cristal qui ne va

pas vers la pièce à inspecter et l'atténuer afin de permettre une meilleure interprétation des signaux piézoélectriques. Ce brevet montre qu'il est possible de réaliser une couche d'absorption ajustable en fonction du cristal piézoélectrique sélectionné, de résister à de très hautes températures tout en présentant une mise en forme aisée.

Enfin, le troisième article, présenté dans le Chapitre 4, traite du développement d'un transducteur ultrasonore qui combine le cristal étudié dans le Chapitre 2 et de la couche d'absorption présentée dans le Chapitre 3. Cet article détaille la construction d'un transducteur ultrasonore piézoélectrique compact conçu pour être exposé en permanence à des températures élevées. La sélection des différents composants est discutée en fonction des propriétés acoustiques et d'expansion thermique des différents matériaux. Quatre transducteurs optimisés pour 3 MHz ont été fabriqués et testés dans trois scénarios différents qui simulent divers environnements opérationnels : 1) augmentation de la température de 50 °C à 750 °C pendant 72 heures, 2) cycles thermiques entre la température ambiante et 500 °C, et 3) une exposition continue à 550 °C pendant deux mois.



## **CHAPITRE 1**

### **REVUE DE LITTÉRATURE**

Suite à de nombreux incidents, il est aujourd'hui davantage question de sûreté et de sécurité dans les infrastructures de la production d'énergie et de la pétrochimie, notamment au regard de leurs employés et de l'environnement. Par conséquent, les organismes de réglementation sont de plus en plus exigeants envers ces industries. De fait, la demande de transducteurs capables de résister à des conditions difficiles telles que la haute température, les radiations et les environnements chimiquement agressifs, ne cesse d'augmenter dans les centrales nucléaires, les installations pétrochimiques, les aciéries, les usines de moulage et les systèmes de tuyauterie géothermiques. Les quatre cas principaux d'utilisation de ces technologies sont les suivants (Sinclair & Malkin, 2020) :

- la surveillance de la croissance des fissures, de la corrosion et des débits dans les systèmes de tuyauteries chaudes ;
- le contrôle des processus et l'inspection immédiate des produits sur les lignes de production ;
- l'enquête et la surveillance des accidents nucléaires ;
- l'inspection des matériaux et des structures contaminées.

Une augmentation du nombre de transducteurs robustes installés de manière permanente pour contrôler les infrastructures ou les produits est à prévoir (Sinclair & Malkin, 2020). Une telle doctrine aurait peut-être permis d'éviter la catastrophe de la raffinerie de Philadelphie en 2019 (CSB, 2019). En effet, cette explosion a relâché 2 250 kg de gaz toxiques dans l'atmosphère, a blessé 5 employés, a projeté des réservoirs de 17 tonnes à plus de 600 m et a causé la faillite de l'entreprise.

Actuellement, les composants à haute température sont évalués lors des périodes d'entretien planifiées et de manière empirique pour permettre le refroidissement des composants. Ces conduites sont généralement inspectées par une société de services qui intervient au moyen de différentes technologies ultrasonores, et non destructives : les transducteurs piézoélectriques, les EMAT, et les lasers. Il est ainsi désirable de développer une technologie permettant d'inspecter

ces installations lors de leur fonctionnement et donc sans interruption de service. Voyons maintenant les éléments clés qu'il conviendra de considérer pour la conception et la fabrication de cette technologie.

### **1.1 La piézoélectricité et la haute température : du phénomène physique au choix du cristal**

L'élément piézoélectrique (ou cristal), est le cœur du transducteur piézoélectrique. De fait, toutes les autres couches du transducteur sont sélectionnées en fonction de cet élément piézoélectrique et du matériau à contrôler. Le choix du matériau piézoélectrique définit, en partie, la performance du transducteur complet. Pour ce projet, le choix d'un tel matériau se porte sur différents paramètres physiques :

- une température de Curie ( $T_C$ ) supérieure à 650 °C. La température de Curie correspond à la température de transition d'une phase piézoélectrique à une phase non piézoélectrique, il s'agit de la température maximale théorique d'utilisation du matériau. Néanmoins, une perte du caractère piézoélectrique peut être engendrée, en pratique, même avant d'avoir atteint la température de Curie à cause de, par exemple, l'oxydation, la perte d'éléments chimiques (diffusion), l'augmentation de la conductivité ionique ou de la contrainte.
- la matrice des coefficients piézoélectriques ( $d_{ij}$ ). La matrice des coefficients piézoélectriques indique les différents modes d'excitation et la quantité de déformation du matériau associée.
- les facteurs électromécaniques de couplage ( $k_{ij}$ ). Les facteurs électromécaniques de couplage indiquent le taux de conversion d'énergie mécanique en énergie électrique et inversement.
- la forme du matériau. La géométrie du matériau déterminent la fréquence de résonance et le type d'onde à générer.

Généralement, l'émission d'un seul type d'onde à une fréquence précise permet de simplifier l'analyse du signal lors du traitement des données. L'ajout d'un élément d'adaptation acoustique (généralement collé au cristal) permet d'augmenter la bande passante du mode d'émission voulu à la fréquence souhaitée ce qui rend l'interprétation plus aisée.

Le CND nécessite souvent des signaux courts ou à faible oscillation (dans le domaine temporel) contenant des informations sur une large bande de fréquences afin d'obtenir une bonne résolution temporelle. Cependant, les éléments piézoélectriques monocristallins présentent un faible amortissement interne (valeur élevée du facteur de qualité mécanique  $Q$ ), de sorte que l'on observe une réponse résonnante relativement longue à une excitation par une impulsion.

Pour un élément piézoélectrique, l'épaisseur détermine la fréquence naturelle de résonance du matériau :

$$f = \frac{V_L}{2e} \quad (1.1)$$

avec  $f$  la fréquence naturelle de résonance dans l'épaisseur,  $V_L$  la vitesse longitudinale dans le matériau et  $e$  l'épaisseur du cristal.

Voyons maintenant plus en détail les origines du phénomène physique sous-jacent et les paramètres importants qu'il convient de connaître pour guider notre choix d'un matériau (ou cristal) piézoélectrique le plus adapté à nos besoins.

### 1.1.1 Les origines de la piézoélectricité

Les chercheurs et les ingénieurs ont de façon récurrente eu le besoin d'utiliser des matériaux comportant eux-mêmes leurs propres fonctions ; des matériaux dits fonctionnels ou intelligents capables de s'adapter à leur environnement. Le quartz, le titano-zirconate de plomb (PZT) ou le niobate de lithium sont des exemples de matériaux fonctionnels. Ils permettent de convertir une énergie mécanique en énergie électrique et inversement : c'est la piézoélectricité. Langevin et Chilowski ont démocratisé les ultrasons lors du développement de l'ancêtre du sonar ; cet appareil a été inventé pour détecter les sous-marins pendant la Première Guerre mondiale. L'"effet direct" correspond à une polarisation électrique produite par une déformation mécanique dans un cristal appartenant à une certaine classe cristallographique. La polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Le mode direct est utilisé par les capteurs qui convertissent la force et mouvement en tension et charge. L'"effet indirect"

est la déformation du cristal provenant d'une polarisation électrique, proportionnel au champ de polarisation. Le mode indirect est utilisé par les actionneurs qui convertissent la tension et la charge en force et mouvement. Étant donné que la piézoélectricité nécessite un degré d'asymétrie pour exister, les cristaux anisotropes sont donc de bons candidats. Cependant, tous les matériaux ont une température maximale d'utilisation dite température de Curie. Au-delà de cette température, la maille primaire change de configuration au profit d'une maille davantage stable thermodynamiquement et symétrique. À ce stade, le matériau perd donc sa caractéristique piézoélectrique. Par ailleurs, tous les matériaux piézoélectriques sont diélectriques. Un matériau est diélectrique lorsque sa résistivité est élevée, c'est-à-dire qu'il ne permet pas ou très peu le déplacement de charges électriques (plus communément appelé, isolant électrique). L'élément piézoélectrique utilisé dans cette étude est donc aussi un bon isolant électrique.

### 1.1.2 Les équations de la piézoélectricité

Le triangle thermodynamique rend compte de la relation du couplage électromécanique qui illustre l'effet piézoélectrique :

$$\begin{aligned} S &= s^E T + d^t E \\ D &= d T + \epsilon^T E \end{aligned} \quad (1.2)$$

où  $S$  est le tenseur des déformations,  $T$  ( $\text{N/m}^2$ ) est le tenseur des contraintes,  $D$  ( $\text{C/m}^2$ ) est la variation du déplacement électrique,  $E$  ( $\text{V/m}$ ) est le champ électrique,  $s^E$  ( $\text{m}^2/\text{N}$ ) est la souplesse à champ électrique constant,  $\epsilon^T$  (Farad/m) est la permittivité à contrainte constante et  $d$  ( $\text{C/N}$ ) est le tenseur des constantes piézoélectriques.

La polarisation, qui est donné par  $P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}$  où  $P$  est la densité volumique de moment dipolaire d'ordre 1,  $d$  est le tenseur des coefficients piézoélectriques d'ordre 3 et  $\sigma$  le tenseur des contraintes d'ordre 2. Le tenseur de la piézoélectricité est donc composé de 27 termes inconnus et indépendants, *a priori*. L'équation 1.3 illustre l'effet piézoélectrique direct :



$$P = \begin{pmatrix} d_{i11}\sigma_{11} + d_{i12}\sigma_{12} + d_{i13}\sigma_{13} \\ d_{i21}\sigma_{21} + d_{i22}\sigma_{22} + d_{i23}\sigma_{23} \\ d_{i31}\sigma_{31} + d_{i32}\sigma_{32} + d_{i33}\sigma_{33} \end{pmatrix}_{i=1} + \left(\dots\right)_{i=2} + \left(\dots\right)_{i=3}. \quad (1.3)$$

Pour simplifier ce tenseur, on se place à l'équilibre thermodynamique. Le tenseur des contraintes est donc symétrique,  $\sigma_{jk} = \sigma_{kj}$ , ce qui implique que le tenseur des coefficients piézoélectriques est lui aussi symétrique,  $d_{ijk} = d_{ikj}$ . On se retrouve maintenant avec 18 inconnues indépendantes.

En utilisant la notation de Voigt :

$$\begin{array}{l} jk \text{ tensorielle} \quad 11 \quad 22 \quad 33 \quad 23, 32 \quad 31, 13 \quad 12, 21 \\ \tau \text{ matricielle} \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \end{array} \quad (1.4)$$

Le tenseur des coefficients piézoélectriques est équivalent, mathématiquement, à une matrice des coefficients piézoélectriques où  $d_{111} = d_{11}$ ,  $2d_{112} = d_{16}$ , etc. La matrice des coefficients piézoélectrique ne doit pas être confondue avec le tenseur piézoélectrique qui est une représentation physique du phénomène et non une notation mathématique. Pour continuer à simplifier cette matrice, il faut utiliser les symétries de la structure piézoélectrique qui dépend de chaque cristal piézoélectrique. L'exemple sera démontré dans la Section 1.1.4.

### 1.1.3 Choix d'un cristal pour la haute température

Le PZT de grade 5A (PZT-5A) est l'un des matériaux les plus couramment utilisés à température ambiante pour les capteurs à ultrasons, mais il ne peut malheureusement pas être utilisé à des températures élevées. Sa température de Curie est de 365 °C.

Différents cristaux piézoélectriques sont mentionnés avec leurs propriétés piézoélectriques à haute température et le mécanisme de leur perte de propriétés piézoélectriques dans le Tableau 1.1. Quelques différents matériaux piézoélectriques sont : la famille des perovskite (tel que le PZT), le bismuth titanate (BTO), la tourmaline, le orthophosphate de gallium (GaPO<sub>4</sub>), le niobate de

lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ), le silicate de gallium et de lanthane (LGS), le lanthanum titante ( $\text{LaTiO}_3$ ), les cristaux oxiborate (ReCOB), le nitride d'aluminium (AlN), et le phosphate d'aluminium ( $\text{AlPO}_4$ ).

La première famille de matériaux piézoélectriques est la **structure pérovskite**, une céramique de structure  $\text{ABO}_3$ , telles que les PZT. Ce sont les éléments les plus utilisés à température ambiante car ils présentent les meilleures propriétés. Par exemple, le PZT-5A a un haut coefficient piézoélectrique  $d_{33} \geq 350 \text{ pC/N}$ , un coefficient de couplage électromécanique fort  $k_{33} \geq 65\%$  et subit peu d'effet de vieillissement (Kazys & Vaskeliene, 2021). Cependant, le point faible des PZT est leur température de Curie ( $\leq 365 \text{ °C}$  pour le PZT-5A). Cette faible température rend leur utilisation impossible pour un transducteur haute température (Berlincourt, 1971). Les PZT changent de phase à leur température de Curie, et ont été développés en 1952 à l'université de technologie de Tokyo. La **tourmaline**, un autre cristal, est stable jusqu'à  $700 \text{ °C}$  mais est très limitée par ses coefficients piézoélectriques  $d_{33} \leq 5 \text{ pC/N}$  ainsi que son  $k_{33} \leq 2\%$  (Fox & Underwood, 1933). De plus, elle coûte cher et est difficile à obtenir de bonne qualité et quantité. Le **niobate de lithium**  $\text{LiNbO}_3$ , ou LN, peut lui être utilisé jusqu'à  $1\ 150 \text{ °C}$  thermodynamiquement, mais il semble être limité à  $600\text{-}650 \text{ °C}$  par des pertes d'oxygène dans une atmosphère pauvre en oxygène ; et le déplacement des ions oxygènes dans les lacunes augmenterait la conductivité du cristal. Cependant, le potentiel de son application à partir de certaines fréquences a été démontré (Lucas, Bouchy, Bélanger & Zednik, 2022) ainsi que sa fonctionnalité jusqu'à  $1\ 000 \text{ °C}$  (Baba *et al.*, 2010). À noter que, comparé au PZT, le niobate de lithium ne contient pas de plomb, présentant ainsi moins de risques pour l'environnement. Un autre cristal envisageable est l'**orthophosphate de gallium** ( $\text{GaPO}_4$ ), une série de mesures d'impédance sur des échantillons en cisaillement où les échantillons maintenaient leur activité piézoélectrique jusqu'à  $705 \text{ °C}$  a été réalisée (Giurgiutiu, Xu & Liu, 2010). Sa température de Curie est de  $970 \text{ °C}$ , il passe de la phase  $\alpha$ -quartz à la phase cristobalite (Armand *et al.*, 2008). Les résonateurs à ondes acoustiques de surface (SAW) pour des applications à haute fréquence (environ  $434 \text{ MHz}$ ) à une température de  $600 \text{ °C}$  pendant 192 h et à  $800 \text{ °C}$  pendant 120 h ont été étudiés (Hamidon *et al.*, 2005). Une excellente stabilité de la fréquence de résonance à long

terme de six échantillons a été établie. Les écarts relatifs calculés pour les six échantillons étaient d'environ 2 ppm/h, et l'expérience a été arrêtée après 312 heures en raison de l'oxydation de la sous-couche de titane des électrodes de platine. Ensuite, la famille des *Langasite* (LGS) ont pour formule générique :  $A_3BC_3D_2O_{14}$ . Le plus commun est le Lanthanum Gallium Silicate  $La_3Ga_5SiO_{14}$ . Il a un point de fusion qui est à sa température de Curie de 1470 °C. Il est non ferroélectrique et n'a pas de transition de phase (Shimamura, Takeda, Kohno & Fukuda, 1996). Il existe également depuis peu le CTGS ( $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ ). Cependant, il commence sa fusion à 1185 °C et le pic est à 1368 °C (Wang *et al.*, 2003). La famille des cristaux *SLGO* a pour point de fusion une température de 1650 °C, d'après (Terentiev *et al.*, 1995). Le cristal  $ABC_3O_7$  comme  $SrLaGa_3O_7$  n'a pas de transformation de phase, son coefficient piézoélectrique et  $d_{14} = 12 - 15 pC/N$  et son coefficient de couplage électromécanique est  $k_{12} = 16 - 19 \%$ . Son point de fusion est entre 1500–1600 °C. Encore un autre cristal, le *nitruure d'aluminium* (AlN) a une largeur de bande interdite de  $E_g = 56.2$  eV, il possède une haute résistance électrique, une haute tension de claquage, et une faible perte diélectrique (Parks, Tittmann & Kropf, 2010) mais surtout une température de Curie de 2000 °C (Kim *et al.*, 2015). Enfin, la famille des *terres rares* (ReCOB) où "Re" signifie "Rare earth" ou terre rare tel que La, Ga et Y. La température de Curie est d'environ 1500 °C (Kim, Zhang, Huang, Yu & Jiang, 2011). Les coefficients piézoélectriques après transformation de ces matériaux ont été déterminés entre 8 et 16 pC/N (Yu, Duan, Zhang, Lu & Zhao, 2014).

Le Tableau 1.1 résume les différents matériaux piézoélectriques disponibles et envisageables qui viennent d'être détaillés et résumés. Ce tableau et les différents articles scientifiques cités précédemment montre qu'il est possible d'utiliser les cristaux piézoélectriques, pour la réalisation d'un transducteur piézoélectrique à haute température. Ils seraient capables de fonctionner dans un environnement à 650 °C sans refroidisseur d'après les différentes remarques citées plus haut. La température de travail (TMT) définit la température maximal d'utilisation sans irréversibles.

Tableau 1.1 Les différents matériaux avec un caractère piézoélectrique pour la haute température

Matériau	T <sub>C</sub> °C	TMT °C	d <sub>eff</sub> pC/N	k <sub>eff</sub> %	Q	Mécanisme limitant
PZT-5A	365	180	580 <sub>d15</sub>	69 <sub>k15</sub>	N/A	Transformation de phase
Bismuth Titanate - (BTO)	800	550	12-19	15	800-1400	Transformation de phase
Tourmaline	900	600	0.1-2.3	1.8	N/A	Fusion non congruente
Ca <sub>0,9</sub> (NaCe) <sub>0,05</sub> Bi <sub>2</sub> NbO <sub>9</sub>	900	N/A	16	22.3	N/A	N/A
Gallium Orthophosphate - (GaPO <sub>4</sub> )	970	700	4.5	16	13 000	Transformation de phase
Lithium Niobate (LiNbO <sub>3</sub> )	1150	650	20.8	31.4	10 000	Pertes O <sub>2</sub> , conductivité ionique
Langasite (La <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> SiO <sub>14</sub> )	1470	700-1000	4.3-7.2	12-22	50 000	Point de fusion
Lanthanum Titanate (LaTiO <sub>3</sub> )	1500	700	3	29	N/A	N/A
Oxyborate crystals (Re*COB)	1500	1000	8-16	19-32	4000-9000	Point de fusion
Aluminium Nitride - (AlN)	2 000	700	5.6	20	N/A	Résistance à l'oxydation

\*Re est élément de terre rare.

### 1.1.4 Le niobate de lithium

D'après le Tableau 1.1 et des observations précédentes pour la haute température, il ressort que le niobate de lithium (de formule chimique  $\text{LiNbO}_3$ ) est considéré comme l'un des candidats les plus prometteurs pour la réalisation d'un transducteur piézoélectrique. En effet, il possède de grands coefficients piézoélectriques de  $d_{22} = 20,8 \text{ pC/N}$ , un grand facteur de couplage électromécanique de  $k_{22} = 0.31$ , une température de Curie élevée de  $1210 \text{ }^\circ\text{C}$  (Smith & Welsh, 1971), et une bonne Figure de Mérite (FoM) de 1.51. La FoM est un indice sans dimension qui permet de comparer les matériaux piézoélectriques en mode pulse-écho entre eux, tel que :

$$FoM = \frac{k_{eff}^2}{1 - k_{eff}^2} \frac{e}{c_{eff}^D} \quad (1.5)$$

où  $k_{eff}$  est le facteur électromagnétique de couplage efficace pour l'onde souhaitée,  $e$  est l'épaisseur du crystal, et  $c_{eff}^D$  le coefficient de raideur élastique à champ de déplacement diélectrique constant pour l'onde souhaitée (Silk, 1984). Néanmoins, le principal inconvénient du niobate de lithium est son facteur de qualité élevé se traduisant par une longue résonance dans le domaine temporel. Bien que certains chercheurs (Bergmann, 1968; Weidenfelder *et al.*, 2012; Mohimi, Gan & Balachandran, 2014; Kazys & Vaskeliene, 2021) ont observé expérimentalement que la piézoélectricité dans le  $\text{LiNbO}_3$  s'est avérée se dégrader bien en dessous de la température de Curie ; il a été récemment confirmé que cela était dû à un court-circuit interne du cristal à partir de l'apparition de la conductivité électrique à des températures élevées dominée par le mouvement de l'ion  $\text{Li}^+$  qui ne s'expriment pas au-dessus d'une certaine fréquence (Lucas *et al.*, 2022). L'ensemble des coefficients élastiques, piézoélectriques et diélectriques du niobate de lithium ont été évalués de la température ambiante à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  (De Castilla *et al.*, 2017; Bouchy, Zednik & Bélanger, 2022). Le  $\text{LiNbO}_3$  a une impédance acoustique de  $Z = 32\text{--}34 \text{ MRayls}$ , ses coefficients de dilatation thermique (CTE) sont  $\alpha_{11} = 14,86 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  et  $\alpha_{33} = 6,54 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , et sa densité est  $\rho = 4.65 \text{ g/cm}^3$  (Singh *et al.*, 1998), ces paramètres sont utilisés pour choisir les bons matériaux pour chaque couche afin de construire un capteur ultrasonore à haute température.

Le niobate de lithium est une céramique ferroélectrique transparente. Lorsqu'un matériau est ferroélectrique, il est aussi piézoélectrique, pyroélectrique et diélectrique. Ces propriétés proviennent de l'asymétrie de sa structure cristalline. Sa structure cristalline est trigonale (rhomboédrique), de la class N°19,  $C_{3v}$ , son groupe spatial est  $3m$  (un axe de symétrie de rotation de  $120^\circ$  et une symétrie miroir), son groupe d'espace est  $R3c$  et son réseau est hexagonale ou rhombohedral (Weis & Gaylord, 1985). Pour la structure hexagonale, Figure 1.1 a), les paramètres de maille sont  $a = b = 5.148 \text{ \AA}$  et  $c = 13.863 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ . Pour la structure rhombohedral, Figure 1.1 b), les paramètres de maille sont  $a_0 = 5.494 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 55.9^\circ$ . Ces différents paramètres peuvent être évalués par diffraction par rayon X.

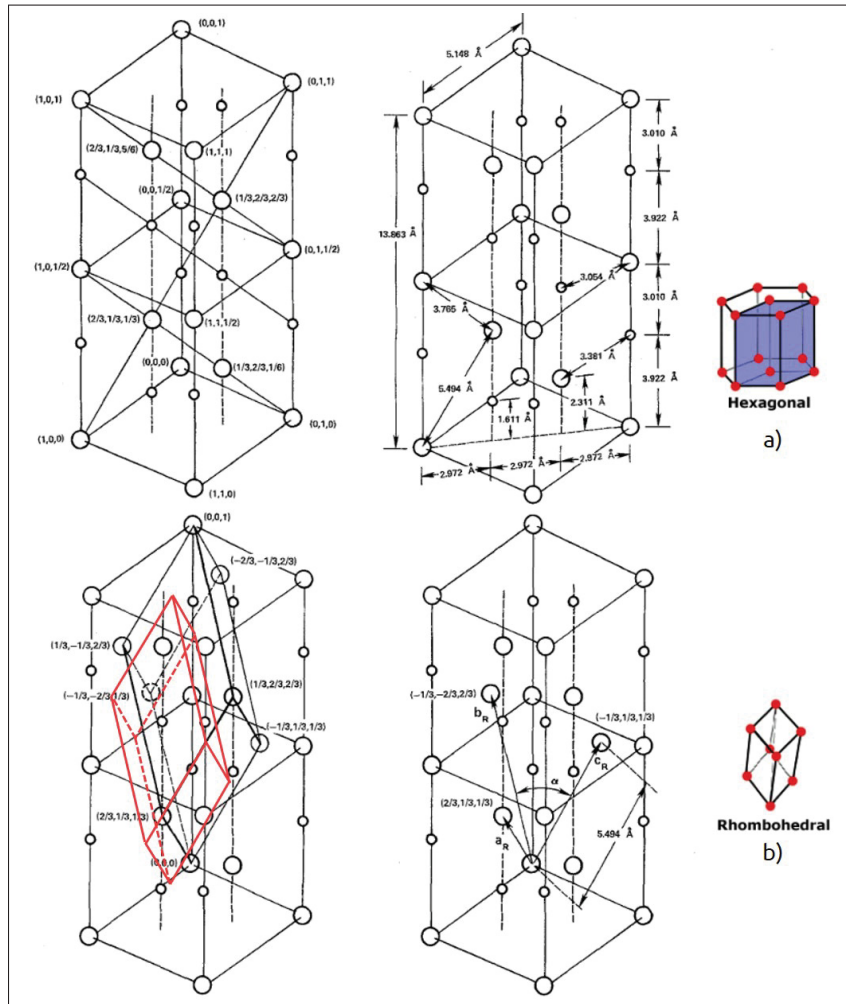


Figure 1.1 Maille unitaire conventionnelle du niobate de lithium  
Adaptée de Weis & Gaylord (1985, p. 194)

La piézoélectricité dans le niobate de lithium est due à ses ions de lithium  $\text{Li}^+$  qui peuvent se retrouver de part et d'autre de la maille. Lorsque le cristal est dans sa forme ferroélectrique, tous les atomes de lithium sont du même côté de la maille, ce qui lui confère une polarisation "permanente" théorique pour un matériau monocristallin. À partir de  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , le cristal piézoélectrique a atteint sa température de Curie et il perd sa propriété piézoélectrique, car les ions de lithium et de niobate se compensent, le cristal de niobate de lithium possède la structure rhomboédrique  $\text{R}\bar{3}\text{C}$ , (groupe ponctuel  $\bar{3}\text{m}$ ), qui est symétrique au niveau des charges.

En reprenant la suite de la section 1.1.2 concernant la matrice des coefficients piézoélectriques, il est possible d'arriver à la matrice de la piézoélectrique réduite du niobate de lithium. La symétrie d'ordre 3 autour de l'axe 3 permet d'obtenir la matrice des coefficients piézoélectriques suivante :

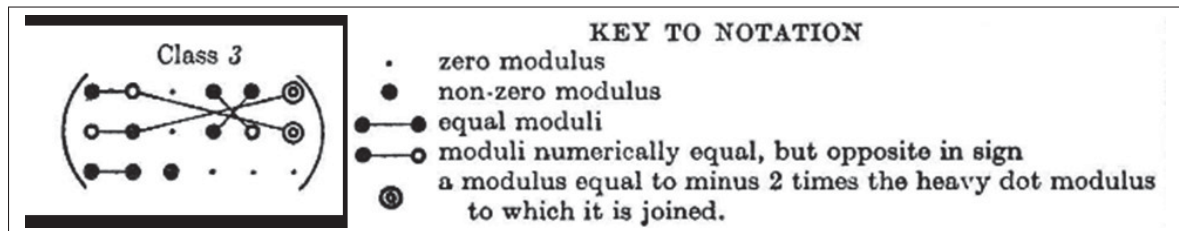


Figure 1.2 Matrice des coefficients piézoélectriques du groupe spatial 3  
Tirée de Nye (1985, p. 124)

La symétrie miroir, que ce soit sur l'axe 1 ou 2, permet également de trouver la relation suivante :  
 $d_{11} = d_{14} = 0\text{ pC/N}$ .

Maintenant que toutes les hypothèses ont été exploitées pour réduire la matrice des coefficients piézoélectrique, il reste 4 coefficients indépendants dans la matrice suivante (à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) :

$$P = d\sigma \text{ où } d = \text{avec} \begin{cases} d_{15} = 69.2\text{ pC/N} \\ d_{22} = 20.8\text{ pC/N} \\ d_{31} = -0.85\text{ pC/N} \\ d_{33} = 6.0\text{ pC/N} \end{cases} \quad (1.6)$$

Pour indication, la matrice du niobate de lithium est donnée pour les axes standard suivants : X-cut  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  (perpendiculaire au plan miroir), Y-cut =  $[1\bar{1}00]$  (parallèle au plan miroir) et Z-cut =  $[0001]$  (l'axe de symétrie 3).

La matrice permet de prévoir les modes de déformation en fonction de l'application d'un champ électrique suivant un axe. Par exemple, si un champ électrique est appliqué sur l'axe 2 du cristal, il y aura un mode de compression sur l'axe 1, un mode d'extension sur l'axe 2 et un mode de cisaillement dans le plan des axes 2 et 3. Pour l'inspection ultrasonore, on cherche à obtenir un seul mode de déformation lors de l'application d'un champ électrique sur les électrodes de l'échantillon afin d'avoir une analyse plus simple des signaux reçus. Pour savoir où placer les électrodes de part et d'autre du cristal, il faut choisir son orientation optimale. Lorsque le cristal a fini sa croissance, il est découpé en échantillons suivant différentes orientations. Les axes de découpe typiquement choisis sont Z-cut, Y-cut, X-cut ; il est possible de découper le cristal selon un angle de rotation par rapport à ces différents axes. Afin d'avoir des ondes quasi-longitudinales pour faire de la mesure d'épaisseur, un monocristal de niobate de lithium orienté à  $36^\circ$  autour l'axe X et tranché sur l'axe Y-cut sera donc utilisé. L'autre point essentiel se trouve être le coefficient de couplage électromécanique, qu'il faut voir comme un rendement entre le mode de déformation et le champ appliqué. Il y a toujours autant de coefficients de couplage électromécaniques que de coefficients piézoélectriques.

L'équation 1.7 montre les coefficients de couplage électromécanique du niobate de lithium à  $25^\circ\text{C}$  :

$$k = \begin{cases} k_{15} = 68.9 \% \\ k_{22} = 31.4 \% \\ k_{31} = 2.2 \% \\ k_{33} = 16.8 \% \end{cases} \quad (1.7)$$

Le facteur de qualité Q permet également d'avoir une idée sur la plage de fréquence d'excitation du cristal piézoélectrique. Pour les applications ultrasonores, un facteur de qualité faible est



privilegié afin de couvrir une large gamme de fréquence et ainsi détecter plusieurs tailles de défaut avec le même capteur. Au contraire, pour un résonateur un facteur de résonance très élevé pour être très sélectif (filtrer) sera privilégié. Dans le cas du niobate de lithium  $Q = 10\ 000$ .

Les caractéristiques du niobate de lithium sont recensées dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 Propriétés physiques du  $\text{LiNbO}_3$

	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$V_L$ [m/s]	$Z$ [MRayl]	$\alpha_{11}$ [ $\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ ]	$\alpha_{33}$ [ $\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ ]
(LiNbO <sub>3</sub> )	4.65	7 340	34	15.4	7.5

Où  $\rho$  est la densité du matériau,  $V_L$  est la vitesse longitudinale dans le matériau,  $Z$  est l'impédance acoustique,  $\alpha_{11}$  est le coefficient de dilatation thermique suivant l'axe c du cristal et  $\alpha_{33}$  est le coefficient de dilatation thermique suivant l'axe a\* du cristal. En effet, le cristal est anisotrope. Le cristal a deux directions d'expansion. Par convention, le repère orthogonal (e1, e2, e3) choisi pour décrire la dilatation thermique dans les matériaux monocliniques est tel que e2 est parallèle au vecteur b, axe de symétrie du cristal, e3 est parallèle à c et e1 est parallèle au vecteur du réseau réciproque a\*, qui forme par définition un trièdre direct avec b et c.

## 1.2 Assemblage d'un transducteur piézoélectrique pour la haute température

Cette étude résume l'ensemble des propriétés mécaniques et acoustiques à prendre en compte pour l'assemblage d'un transducteur piézoélectrique, ainsi que les choix réalisés, tout en mettant l'accent sur les coefficients de dilatation thermique qui engendrent des contraintes lors d'une température élevée.

En plus de son cristal, un transducteur piézoélectrique est composé de différentes couches : les électrodes, la couche absorbante, la couche de couplage acoustique, les fils et le boîtier extérieur. La Figure 1.3 montre une vue de coupe d'un transducteur piézoélectrique.

Plusieurs facteurs impactent les performances du transducteur dont le couplage mécanique et électrique, l'adaptation d'impédance électrique et acoustique ainsi que la couche absorbante et

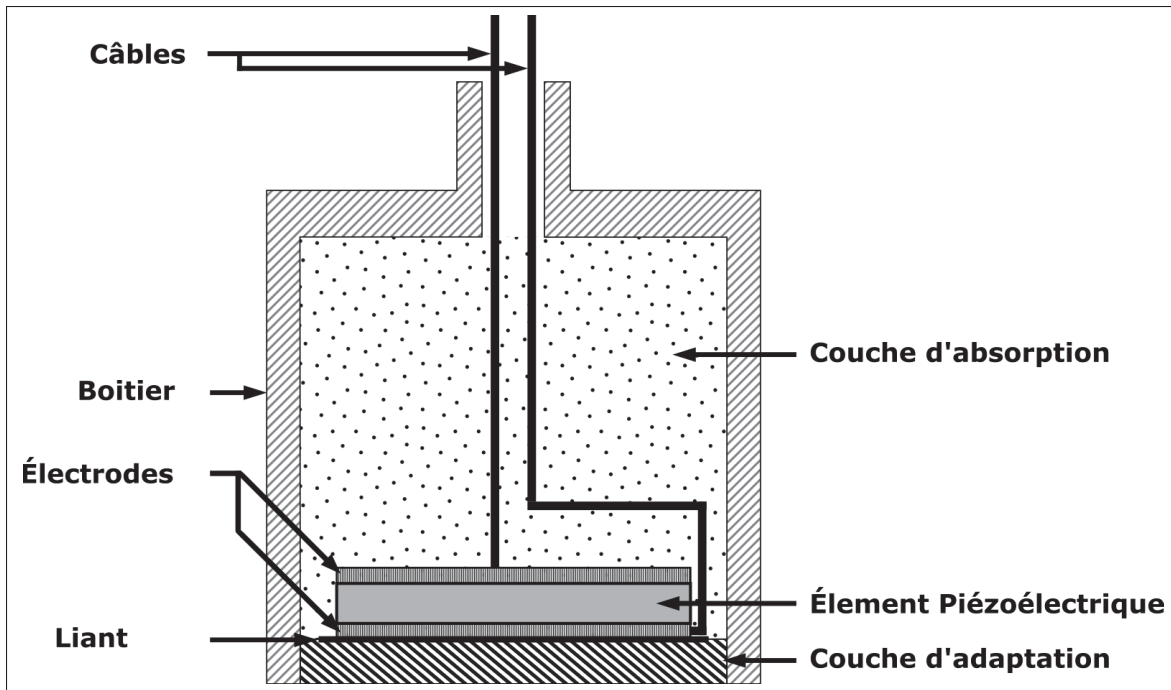


Figure 1.3 Vue en coupe d'un transducteur piézoélectrique

la couche de couplage acoustique. Ces deux couches vont notamment permettre d'influencer la bande passante du transducteur, la réverbération du cristal, l'énergie transmise à la pièce inspectée, la mobilité du transducteur, la protection du cristal piézoélectrique, etc. Après le choix du cristal, vu ci-dessus, cette partie va s'intéresser à la couche absorbante et à la couche de couplage acoustique, car ce sont deux couches essentielles à la réalisation d'un transducteur. Cette partie détaillera également les exigences et les contraintes de chaque couche, mais également la recherche de matériaux pour répondre au besoin du projet.

Lors de l'assemblage de toutes les couches, la prise en compte des coefficients de dilatation thermique des matériaux est à mettre en avant. À haute température, la dilatation thermique des différentes couches engendre des contraintes internes qui peuvent causer des dommages permanents à l'intérieur d'une couche ou à l'interface des couches. Ces dilatations thermiques entraînent la rupture interne d'un matériau ou le décollement entre deux couches. De plus, chaque composant peut perdre sa fonctionnalité en raison des instabilités thermiques ou chimiques.

### 1.2.1 La couche absorbante acoustique

La couche absorbante réduit la réverbération du cristal, augmente la largeur de bande passante du transducteur, assure une efficacité maximale du couplage électromécanique et fournit un support mécanique au transducteur. L'objectif principal est d'extraire toute l'énergie provenant du cristal piézoélectrique, qui ne se propage pas dans l'échantillon, et d'absorber cette énergie afin qu'elle ne soit pas réfléchi vers le cristal. Le matériau doit donc avoir la même impédance acoustique que le cristal pour extraire toute l'énergie non transmise à la pièce à contrôler. Par la suite, ce matériau absorbe toute l'énergie non transmise grâce à sa propriété d'atténuation des ondes acoustiques. L'atténuation est due à la diffraction (divergence du faisceau), la diffusion (réfraction et réflexion par des discontinuités) et à l'absorption (perte d'amplitude provoquée par des friction interne) des ondes par le matériau. Le dernier critère à prendre en compte est la variation de température, c'est-à-dire les coefficients de dilatation thermique. À température ambiante, cette couche absorbante est généralement un mélange d'époxy et de tungstène. L'époxy permet d'avoir une forte résistance mécanique au cristal piézoélectrique et d'atténuer les ondes sonores. Le tungstène permet quant à lui d'adapter l'impédance acoustique du cristal piézoélectrique et d'augmenter la bande passante du transducteur car ce matériau est dense ( $\rho = 19,3 \text{ g/cm}^3$ ). Ce mélange permet de rendre la couche hétérogène, et ainsi de diffuser les ondes grâce à ses pores, ce qui implique une meilleure atténuation (1–50 dB/mm) (Wang, Ritter, Cao & Shung, 2001). Ce mélange permet également d'obtenir une couche absorbante efficace, abordable et facile à réaliser. Cependant, le mélange d'époxy et de tungstène est totalement inadapté aux applications à haute température car l'époxy brûle au dessus de 300 °C.

À haute température, la couche absorbante peut être réalisée à partir de l'oxyde de zirconium, une céramique poreuse. Il est possible d'utiliser la méthode KLM (Krimholtz-Leedom-Matthaei), afin de déterminer les propriétés acoustiques désirées (Amini, Coyle & Sinclair, 2015; Boubenia, Rosenkrantz, Despetis, Combette & Ferrandis, 2016). Une autre solution serait d'utiliser uniquement de l'acier inoxydable et de travailler la géométrie de cette pièce pour atténuer les ondes (Kazys *et al.*, 2005). Autrement, un composite métallique de deux métaux, en utilisant un

métal comme matrice et un autre comme inclusion, permettrait d'obtenir une atténuation de 20 dB/cm à 120 dB/cm (Boubenia *et al.*, 2016).

Pour obtenir la meilleure couche absorbante acoustique, plusieurs critères sont à prendre en compte. Le premier critère à considérer est d'avoir la même impédance acoustique que le cristal actif. Le deuxième critère est l'atténuation du matériau. On définit le coefficient d'atténuation acoustique pour une fréquence d'utilisation d'un matériau par l'équation 1.8. Une technique pour quantifier ce paramètre est de comparer l'amplitude entre deux échos de fond successifs. La technique du pulse-écho, qui consiste à envoyer une onde et la recevoir avec le même transducteur, permet d'obtenir des échos de fond successifs.

$$20 \log \frac{A'}{A''} = 2 \hat{\alpha} t_h \text{ avec } \begin{cases} A' = \text{Amplitude du premier écho} \\ A'' = \text{Amplitude du deuxième écho} \\ \hat{\alpha} = \text{Coefficient d'atténuation acoustique [dB/cm]} \\ t_h = \text{Épaisseur de la couche d'atténuation [cm]} \end{cases} \quad (1.8)$$

À température ambiante, un rapport de 100 entre l'amplitude de deux échos successifs permet un SNR acceptable. Cette condition implique que le membre de gauche de l'équation soit égal à 40 dB. Dans l'idée d'avoir un transducteur peu encombrant, l'épaisseur ne doit pas dépasser 4 cm. La condition sur le coefficient d'atténuation  $\hat{\alpha}$  est qu'il soit minimum de 5 dB/cm.

Le dernier critère est d'avoir un coefficient de dilatation thermique équivalent à celui du cristal piézoélectrique.

### 1.2.2 La couche d'adaptation acoustique

La couche de couplage acoustique permet de protéger le matériau piézoélectrique et un transfert plus efficace de l'énergie du cristal piézoélectrique vers la pièce à tester (puisque l'impédance acoustique du cristal et celle de la pièce à tester sont a priori différentes). Étant donné que cette

couche dépend de la longueur d'onde, elle est donc optimale pour une seule fréquence. Une telle situation réduit la plage d'utilisation du transducteur et démontre le principal inconvénient de la couche acoustique. Il est nécessaire de garder à l'esprit que s'il y a des variations de température, les impédances acoustiques changent principalement en raison du changement de la vitesse des ultrasons dans le milieu à haute température et le matériau piézoélectrique. En principe, une telle adaptation acoustique peut être obtenue à une température spécifique, à laquelle les mesures ultrasonores seront effectuées.

Le premier critère à prendre en compte est la valeur de l'impédance acoustique. Cette impédance acoustique vaut  $Z_{cc} = \sqrt{Z_p Z_{pi}}$  où les termes représentent les impédances acoustiques des différents matériau, respectivement,  $Z_{cc}$  l'impédance acoustique de la couche de couplage,  $Z_p$  l'impédance acoustique du cristal piézoélectrique et  $Z_{pi}$  l'impédance acoustique de la pièce inspectée.

La couche de couplage acoustique est maximisée lorsque son épaisseur est égale au quart de la longueur d'onde. Elle peut également être de la demie longueur d'onde ou de trois quarts de la longueur d'onde. Par exemple, pour un acier inoxydable 304 qui à une vitesse d'onde longitudinale de 5850 m/s et pour une fréquence centrale de 5 MHz, l'épaisseur de l'acier inoxydable serait de 0.3 mm, ce qui est très faible et peut créer facilement un fléchissement de la pièce si trop de pression est appliquée donc une fracture du crystal piézoélectrique. Au lieu d'utiliser un ratio de la longueur d'onde, il est possible de coller le cristal sur une ligne de retard dont l'épaisseur est très supérieure à la longueur d'onde. Pour mesurer une épaisseur, on utilise généralement deux à trois échos de fond. Il faut donc que l'épaisseur de la ligne de retard soit au moins deux fois supérieure à l'épaisseur de la pièce inspectée. Cependant, dans cette configuration, un autre paramètre à prendre en compte et l'atténuation du cristal puisqu'il faut qu'un maximum d'énergie se rende jusqu'à la pièce à inspecter et revienne.

Dans la littérature et pour les applications haute température, différentes possibilités ont été étudiées tels que des aciers inoxydables ou des Inconels<sup>®</sup> qui sont capables de tenir leurs propriétés jusqu'à 800 °C (Bosyj, 2017).

### 1.2.3 Le couplage des couches entre elles et avec la pièce inspectée

Une fois toutes ces couches étudiées, il faut donc les assembler entre elles. Plusieurs recherches et méthodes ont été trouvées : des colles céramiques, des pâtes, des poudres de frittage. Actuellement des techniques de brasage et de soudure pourraient être envisagées. Le collage à la pâte d'argent permet une adhésion mécanique et acoustique (Baba *et al.*, 2010).

Les ondes émises peuvent être transmises à la pièce à tester de trois manières : couplage sec (Bhadwal *et al.*, 2019b), couplage liquide (fluide ou gel), et couplage solide (feuille). Le couplage sec est assuré par une pression suffisante du transducteur sur la pièce à tester pour que la couche d'air comprise entre les deux soit inférieure à 0,01 mm (Drinkwater, Dwyer-Joyce & Cawley, 1996). Ce couplage nécessite que les matériaux aient une finition de surface  $< 1.63 \mu\text{m Ra}$ , c'est à dire un fini de surface de haute qualité. Le couplage liquide est à base d'eau, de gel ou d'huile. Il est largement utilisé à température ambiante et contient des composants inoxydables. Cependant, aucun couplant n'est encore liquide ou visqueux après un mois à 650 °C. ECHOultrasonics propose un gel qui fonctionne à 650 °C, mais seulement pendant quelques secondes (Echo Ultrasonics®, 2023). D'autres couplants liquides sont à base d'huile, mais ils brûlent ou sont inflammables à haute température. Quant au couplage solide, il vient ajouter une couche supplémentaire qui complexifie le montage.

D'autre part, une technique nommée sol-gel consiste à déposer un transducteur ultrasonore directement sur les pièces à inspecter, évitant ainsi les problèmes de couplant. Des poudres de cristaux ferroélectriques à haute température de Curie sont incorporées dans une solution sol-gel, qui est ensuite pulvérisée sur le substrat à température ambiante par la technique de couche mince. Les couches obtenues vont jusqu'à 200  $\mu\text{m}$ , les fréquences de résonance typiques se situent entre 3 et 30 MHz et la température de travail atteint 500 °C. Généralement, deux matériaux piézoélectriques différents sont utilisés dans les solutions sol-gel : l'un est responsable d'une piézoélectricité élevée, l'autre d'une température de Curie élevée.

### 1.3 Technologies EMAT et lasers

Les EMAT convertissent une énergie électrique en énergie acoustique grâce à un champ magnétique statique et un champ électrique dynamique. Kogia s'intéresse aux EMAT pour la haute température dans sa thèse (Kogia, 2017) et explique de manière détaillée les principes physiques et les différentes configurations pour la génération d'ondes par EMAT. Dans le cas des forces de Lorentz, l'interaction entre la densité de courant  $\vec{J}$  et la densité de la résultante des champs magnétiques  $\vec{B}$  engendre une force perpendiculaire à ces deux premières appelée force de Lorentz  $\vec{F}_L$ , tel que  $\vec{F}_L = \vec{J} \wedge \vec{B}$ . Ainsi une onde ultrasonore est générée dans la pièce, voir Figure 1.4. Dans le cas de l'inspection à haute température, la bobine ne présente pas de problème car il existe plusieurs types de fils conducteurs résistants à la haute température tels que l'argent, l'or ou le platine. En revanche, l'aimant ou l'électroaimant qui génère le champ magnétique statique est l'élément limitant des EMAT.

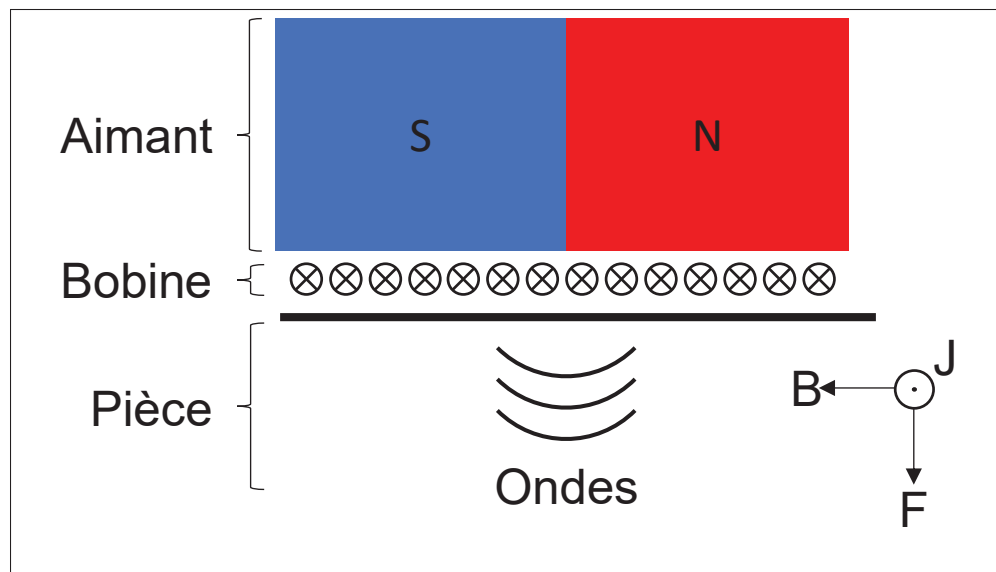


Figure 1.4 Schéma de principe d'un transducteur acoustique électromagnétique

Pour identifier l'aimant à utiliser, la température de Curie ainsi que sa température maximale de travail (TMT) doivent être considérées. Ces critères permettent de valider la température et la durée de fonctionnement. En effet, la température de Curie est la température à partir de

laquelle l'aimant ne peut plus émettre de champ magnétique, car tous ses dipôles magnétiques se réorientent de façon aléatoire ; la TMT est la température à laquelle l'aimant ne subit aucune perte irréversible de son champ magnétique indépendamment de sa durée d'exposition. Le Tableau 1.3 recense différents types d'aimants permanents disponibles dans le commerce.

Tableau 1.3 Les différentes catégories d'aimants permanents commercialisés

Matériau	Grade	TMT	Température de Curie	Références
NdFeB	N55	80-180 °C	300-330 °C	(SMM, 2019)
Ferrite/Ceramique	C8	250 °C	450 °C	(SMM, 2019)
Alnico 8	FLNGT48	550 °C	760 °C	(SMM, 2019)
Sm2Co17	YXG-30	250-300 °C	720-800 °C	(SMM, 2019)
UHT SmCo	EEC 18-T550	550 °C	720-800 °C	(EEC, 2018)

Le produit HWS2035-VC (SonemaT, 2018) utilise l'aimant UHT SmCo qui opère jusqu'à 500 °C pendant plusieurs mois (Lunn, Dixon & Potter, 2017). La recherche avance sur d'autres aimants permanents comme l'aimant Sm-Co-Cu-Ti mais sa TMT est seulement de 500 °C (Zhou, Skomski, Chen, Hadjipanayis & Sellmyer, 2000) ou l'aimant Sm-TM qui fonctionne à 550 °C (Walmer, Chen & Walmer, 2000). Un revêtement sur un aimant Sm2-Co17 permet son fonctionnement à 500 °C sur du long terme (Xu *et al.*, 2020). Cependant, aucun aimant permanent commercial ou issu des dernières recherches ne satisfait les critères de sélection visés dans cette étude, à savoir une température de fonctionnement de 650 °C.

Un autre moyen de produire un champ magnétique permanent est l'électroaimant. Un EMAT par électroaimant permettrait de mesurer l'épaisseur d'une pièce à 600 °C (Hernandez-Valle & Dixon, 2011). Cependant, cet EMAT a été placé dans un environnement à haute température pendant une minute seulement. Actuellement, il n'existe toujours pas de documentation disponible sur les EMAT à électroaimant fonctionnant sur plusieurs mois. Tout comme l'aimant permanent, l'électroaimant ne permet pas de répondre au besoin du projet tant sur la température que sur la durée. Des progrès ont certes été faits, mais cela reste insuffisant pour répondre à la problématique. Il est donc nécessaire de rechercher si le couplage avec un système extérieur permettrait d'utiliser les EMAT pour répondre aux objectifs de cette étude.



Une combinaison d'un EMAT refroidi à l'air, qui génère une onde, et d'un laser, qui reçoit l'onde émise, dans un milieu à 900 °C a été expérimenté (Burrows *et al.*, 2014). Une autre combinaison d'un EMAT réfrigéré à l'eau et un laser est fonctionnel dans un milieu à 1100 °C (Idris, Edwards & Palmer, 1994). Les lasers représentent des techniques sans contact pouvant inspecter des surfaces courbes. Cependant, la solution avec réfrigération nécessite un apport d'air ou d'eau à proximité de l'environnement à 650 °C et implique d'autres inconvénients tels que les passages des tuyaux d'apport de fluides, des pompes et des batteries. De plus, les lasers demandent beaucoup d'espace, sont chers, volumineux et sont peu mobiles (Scruby, 1989). Toutes les solutions citées dans cette section ne seront donc pas envisagées.

#### **1.4 Conclusion et présentation des articles**

Cette étude est basée sur trois critères principaux : la température d'opération de 650 °C, un temps d'exposition de plusieurs mois à cette température et la complexité de la conception du transducteur. L'objectif de l'étude est de mesurer l'épaisseur résiduelle liée à la corrosion d'équipements sous-pression en service dans un environnement à haute température. Les méthodes de CND permettent d'observer des dégradations sans influencer le procédé en service. Pour mesurer des épaisseurs à haute température et chercher des défauts internes telle que la corrosion, la technologie ultrasonore sera utilisée et semble prometteuse. Cette technologie ultrasonore est déjà utilisée dans plusieurs cas similaires à température ambiante. Cette technologie est basée sur la propagation des ondes mécaniques ultrasonores à travers la pièce à inspecter. Pour générer ces ultrasons, il existe notamment les lasers, les transducteurs piézoélectriques et les EMAT. Afin de choisir parmi ces différentes technologies il faut comprendre comment elles fonctionnent, connaître leurs limites et étudier l'impact de la température sur ces éléments ; c'est-à-dire les propriétés physiques et chimiques qui vont être modifiées. Les EMAT sont limités par leurs aimants, les transducteurs piézoélectriques sont limités par l'élément piézoélectrique, quant aux lasers, ils sont limités par leur taille, leur prix et le besoin de stabilité. Seule la technologie piézoélectrique est prometteuse, et un matériau

piézoélectrique a démontré être fonctionnel à 650 °C sur plusieurs mois : le niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ).

Le niobate de lithium a une température de Curie deux fois supérieure à la température limite demandée et les coefficients piézoélectriques les plus élevés. En l'utilisant, aucun refroidissement ou tout autre système venant complexifier le transducteur pour le placer sous un isolant serait requis. L'étude porte donc sur le développement d'un transducteur ultrasonore piézoélectrique monoélément utilisant le niobate de lithium pour des températures allant jusqu'à 650 °C.

L'élément principal de ce transducteur piézoélectrique est le cristal. Cependant, toutes les autres couches : électrodes, couches absorbantes, couche d'adaptation d'impédance et le boîtier doivent être sélectionnés suivant les différentes règles mentionnées et toujours maintenir leurs propriétés à haute température. Les différentes études scientifiques menées ouvrent la voie à une amélioration importante des transducteurs actuelles pour combler les besoins de l'industrie afin d'opérer de manière sécuritaire, moins polluante et d'optimiser leurs procédés.

## CHAPITRE 2

### CHARACTERIZATION OF THE ELASTIC, PIEZOELECTRIC, AND DIELECTRIC PROPERTIES OF LITHIUM NIOBATE FROM 25 °C TO 900 °C USING ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY RESONANCE METHOD

Sevan Bouchy<sup>1,2</sup>, Ricardo J. Zednik<sup>1,2</sup>, Pierre Belanger<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Piezoelectricity and Ultrasonics Technologies and Materials Laboratory at ÉTS (PULÉTS),  
1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

<sup>2</sup> Département de Génie mécanique, École de Technologie Supérieure,  
1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

Article publié dans « MDPI - Materials » en juillet 2022.  
<https://doi.org/10.3390/ma15134716>

#### 2.1 Abstract

Lithium niobate (LiNbO<sub>3</sub>) is known for its high Curie temperature, making it an attractive candidate for high-temperature piezoelectric applications (>200 °C); however, the literature suffers from a paucity of reliable material properties data at high temperatures. This paper therefore provides a complete set of elastic and piezoelectric coefficients, as well as complex dielectric constants and the electrical conductivity, for congruent monocrystalline LiNbO<sub>3</sub> from 25 °C to 900 °C at atmospheric pressure. An inverse approach using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) resonance method was used to determine the materials' coefficients and constants. Single crystal Y-cut and Z-cut samples were used to estimate the twelve coefficients defining the electromechanical coupling of LiNbO<sub>3</sub>. We employed an analytical model inversion to calculate the coefficients based on a linear superposition of nine different bulk acoustic waves (three longitudinal waves and six shear waves), in addition to considering the thermal expansion of the crystal. The results are reported and compared with those of other studies for which the literature has available values. The dominant piezoelectric stress constant was found to be  $e_{15}$ , which remained virtually constant between 25 °C and 600 °C; thereafter, it decreased by approximately 10% between 600 °C and 900 °C. The elastic stiffness coefficients  $c_{11}^E$ ,  $c_{12}^E$ , and  $c_{33}^E$  all decreased as the temperature increased. The two dielectric constants  $\epsilon_{11}^S$  and  $\epsilon_{33}^S$  increased exponentially as a function of temperature.

## 2.2 Introduction

Many industries, including the aerospace and energy industries, employ critical infrastructure that operates at high temperatures, often reaching 600 °C or higher. Nondestructive testing (NDT) is required to ensure the integrity of these systems and thereby prevent the catastrophic failure of critical components that can lead to significant economic, environmental, and human losses. Thickness gauging using piezoelectric ultrasonic probes remains one of the most common measurements performed by NDT inspectors to evaluate corrosion and materials degradation. However, typical piezoelectric ceramics used in ultrasonic probes are limited to operations under 200 °C (Zhang, Xia, Lebrun, Anderson & Shrout, 2005). For example, petroleum refineries require periodic shutdowns (including lengthy cooling off to room temperature) for nondestructive testing (NDT); these shutdowns are costly endeavours, as they mean production interruptions and are followed by energy intensive restarting of industrial processes. A few solutions have been proposed in the literature to perform in situ thickness gauging at elevated temperatures, including employing waveguides that can be used to move the piezoelectric element away from heat sources (Cegla *et al.*, 2011), and air or water cooling systems (Peshkovsky & Peshkovsky, 2015). Unfortunately, these solutions are bulky and difficult to install in small spaces or under insulation. There is therefore a need for alternative piezoelectric materials that can be used to manufacture small ultrasonic probes capable of withstanding high temperatures for extended periods of time.

Multiple potential piezoelectric candidates exist for high-temperature applications above 200 °C, including aluminum nitride (AlN), gallium orthophosphate (GaPO<sub>4</sub>), lanthanum titanate (LaTiO<sub>3</sub>), rare-earth oxyborates (ReCOB), and lithium niobate (LiNbO<sub>3</sub>) (Zhang & Yu, 2011). Of these candidates, lithium niobate is one of the most promising, because it combines a high Curie temperature of about 1210 °C with large piezoelectric coefficients (Smith & Welsh, 1971; Abrahams, Levinstein & Reddy, 1966; Nassau, Levinstein & Loiacono, 1966) and is compatible with existing ultrasound technology (Atkinson, Gregory, Kelly & Kirk, 2007; Amini *et al.*, 2016). Nonetheless, the experimental observation of piezoelectricity in LiNbO<sub>3</sub> has been found to often degrade well below the Curie temperature (Bergmann, 1968; Weidenfelder *et al.*,

2012; Mohimi *et al.*, 2014; Kazys & Vaskeliene, 2021); this has recently been confirmed to be caused by internal shorting of the crystal from the apparition of electrical conductivity at elevated temperatures dominated by Li<sup>+</sup> ion motion (Lucas *et al.*, 2022). Although this phenomenon can be mitigated through the implementation of appropriate design strategies, practical application of LiNbO<sub>3</sub> remains complicated by the poorly characterized material properties at elevated temperatures.

A large body of literature provides the elastic, piezoelectric, and dielectric coefficients of LiNbO<sub>3</sub> at room temperature (Warner, Onoe & Coquin, 1967b; Kovacs, Anhorn, Engan, Visintini & Ruppel, 1990; Kushibiki, Takanaga, Arakawa & Sannomiya, 1999; Ledbetter, Ogi & Nakamura, 2004; Andrushchak *et al.*, 2009). However, only a single study reports comprehensive material properties up to 500 °C (Chen *et al.*, 2019), with only a select few material parameters being reported for higher temperatures (Nassau *et al.*, 1966; Yamada, Niizeki & Toyoda, 1967; De Castilla *et al.*, 2017; Tomeno & Matsumura, 1987). The limited availability of high-temperature data is a consequence of experimental difficulties : high-temperature characterization requires placing a sample into a furnace for heating in a controlled atmosphere. Nassau *et al.* (Nassau *et al.*, 1966) used plunger rods to make contact with the sample inside the furnace; Tomeno *et al.* (Tomeno & Matsumura, 1987) bonded the sample to a rod to establish contact inside the furnace. Acoustic methods are traditionally used to extract various materials coefficients, however, as the crystal is not mechanically free, uncertainty as to the measured material parameters remains. This contrasts with electrochemical impedance spectroscopy (EIS) that only needs a mechanically unconstrained electrical contact. However, despite this advantage inherent in EIS, no study available in the literature provides a comprehensive set of material parameters up to 900 °C for LiNbO<sub>3</sub>. We therefore report the constant electric field elastic stiffness  $c_{ij}^E$ , the piezoelectric stress constant  $e_{ij}$ , the dielectric stress constant  $\epsilon_{ij}^S$  (real and imaginary parts), and the electrical conductivity  $\sigma$  for LiNbO<sub>3</sub> for 25 °C to 900 °C. This complete understanding of the material properties is indispensable for any high-temperature piezoelectric application of this promising material.

In this paper, the complete set of elastic and piezoelectric coefficients, as well as the complex dielectric constants and the electrical conductivity of LiNbO<sub>3</sub> are provided from 25 °C to 900 °C and at atmospheric pressure. An inverse EIS approach using a 20 Hz to 20 MHz 500 mV excitation and an analytical model are used to determine the coefficients and constants of LiNbO<sub>3</sub>. The properties of LiNbO<sub>3</sub> provided herein were obtained from Y-cut and Z-cut single crystal samples and compared with the literature, where available. An analytical model (De Castilla *et al.*, 2017, 2019) was used to simulate the impedance spectrum through a linear superposition of nine possible bulk waves (three longitudinal waves and six shear waves) on an orthogonal basis. The complete set of material properties were then simultaneously extracted using an iterative best-fit method between the analytically modelled and experimentally observed impedance spectra.

## 2.3 Materials and Methods

### 2.3.1 Equations of Piezoelectricity and Electrochemical Impedance Spectroscopy Method

The electromechanical coupling of the piezoelectric effect is given in stress-charge form using the Einstein summation notation :

$$T_{ij} = c_{ijkl}^E S_{kl} - e_{kij} E_k \quad (2.1)$$

$$D_i = e_{ikl} S_{kl} + \epsilon_{ij}^S E_j, \quad (2.2)$$

where  $T_{ij}$  (N/m<sup>2</sup>) is the stress tensor,  $c_{ijkl}^E$  (C/m<sup>2</sup>) is the elastic stiffness tensor at constant electric field,  $S_{kl}$  (unitless) is the strain tensor,  $e_{kij}$  (C/N) is the piezoelectric tensor,  $E_k$  (V/m) is the electric field,  $D_i$  (C/m<sup>2</sup>) is the displacement field, and  $\epsilon_{ij}^S$  (F/m) is the dielectric permittivity under constant strain (IEEE, 1988).

Thermodynamics and crystal symmetry (3m point group) arguments impose that these various tensors exhibit a reduced number of independent coefficients. This means that the coefficients of



of the electric field), free electric charge  $Q$  (integration of the dielectric displacement over the sample volume), the angular frequency  $\omega$ , and the material parameters ( $c^E$ ,  $e$ ,  $\epsilon^S$ ). For example, considering the electrical boundary conditions, we can integrate Equation (2.2) over the entire sample volume of size  $2a_1 \cdot 2a_2 \cdot 2a_3$  (De Castilla *et al.*, 2019) :

$$\int_{-a_1}^{a_1} \int_{-a_2}^{a_2} \int_{-a_3}^{a_3} \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} dx_1 dx_2 dx_3 = e \int_{-a_1}^{a_1} \int_{-a_2}^{a_2} \int_{-a_3}^{a_3} S dx_1 dx_2 dx_3 + \epsilon^S \cdot \int_{-a_1}^{a_1} \int_{-a_2}^{a_2} \int_{-a_3}^{a_3} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} dx_1 dx_2 dx_3 \quad (2.4)$$

The electrochemical impedance  $Z(\omega)$  of the piezoelectric material was obtained by taking the voltage ratio over the current  $I$  for a sinusoidal excitation with the frequency  $f = \omega/2\pi$  (De Castilla *et al.*, 2019) :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{-j \cdot \omega \cdot Q} \quad (2.5)$$

At high temperature or high frequency, dielectric losses could also affect the impedance spectrum. Sometimes, an electrical conductivity may appear inside the sample due to ionic diffusion or other processes, especially at high temperature and low frequency. Then, the permittivity matrix has to be substituted with :

$$\epsilon^S = \epsilon^{S'} - j \cdot \epsilon^{S''} + \frac{\sigma}{j \cdot \omega}; \quad \text{and} \quad \tan \delta^S = \frac{\epsilon^{S''}}{\epsilon^{S'}} \quad (2.6)$$

where  $\tan \delta$  is the dielectric loss. The impedance is analytically described based on the elastic, piezoelectric, and dielectric properties, the geometry, and the density of  $\text{LiNbO}_3$ . Therefore, the final step was to measure the experimental impedance spectrum and then solve the inverse problem



by fitting this analytical solution to the experimental data over the temperature range (De Castilla *et al.*, 2019). Performing a best-fit regression of the analytical model to the entire measured electrochemical impedance spectrum by minimizing the cost function Equation (2.7) enabled the simultaneous extraction of the complete set of material parameters using all predicted resonant frequencies at once. As all data points of the spectrum (in our case, over 20,800 points for a single measured spectrum containing multiple resonances from 20 Hz to 20 MHz) were simultaneously taken into account, the material parameters were determined with unrivalled precision.

$$Cost = \Sigma((\log(|Z_{model}|) - \log(|Z_{meas}|))^2 + (\phi_{model} - \phi_{meas})^2) \quad (2.7)$$

### 2.3.2 Assumptions and Considerations

The following assumptions were made : the mass of the crystal is constant and the thermal expansion is linear with temperature. The dimensions and the density with thermal expansion can be expressed as :

$$t(T) = t_0 \cdot (1 + \alpha_{ii}(T) \cdot (T - T_0)) \quad (2.8)$$

$$A(T) = A_0 \cdot (1 + \alpha_{11}(T) \cdot (T - T_0)) \cdot (1 + \alpha_{jj}(T) \cdot (T - T_0)) \quad (2.9)$$

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{t(T) \cdot A(T)} \quad (2.10)$$

where the  $i = 1$  with  $j = 3$  represents a Y-cut crystal, and  $i = 3$  with  $j = 1$  represents a Z-cut crystal,  $t_0$  is the thickness at 25 °C,  $t(T)$  is the thickness at temperature T,  $\alpha_{ii}$  and  $\alpha_{jj}$  are the thermal expansion coefficients,  $T_0$  is the temperature at 25 °C,  $A_0$  is the surface area of the samples at ambient temperature,  $A(T)$  is the surface area at temperature T,  $\rho_0$  is density at ambient temperature, and  $\rho(T)$  is the density at temperature T. Sugii *et al.* (Sugii, Koizumi, Miyazawa & Kondo, 1976) and Wong (Wong, 2002) measured the lattice parameters by X-ray diffraction (XRD). Congruent lithium niobate has a Li :Nb ratio of approximately 48.45 :51.55.

Note that a variation in the composition influences the physical properties of the material (Singh *et al.*, 1998), as shown in Table 2.1.

Tableau 2.1 Properties of lithium niobate  
Adapted from Singh *et al.*, (1998, p. 472)

Li :Nb	$\rho$	$\alpha_{11}$	$\alpha_{33}$
(unitless)	(g/cm <sup>3</sup> )	(10 <sup>-6</sup> / °C)	(10 <sup>-6</sup> / °C)
48.68 :51.32	4.61	14.862	6.540
49.50 :50.50	4.45	16.012	7.362

For congruent LiNbO<sub>3</sub>, Abrahams *et al.* (Abrahams *et al.*, 1966), Boysen *et al.* (Boysen, Senyshyn & Sugak, 2012), and Wong *et al.* (Wong, 2002) agree on the lattice parameters to within  $\pm 0.01$  Å from room temperature to 900 °C. Consistent with these three studies, our model used a lattice parameter that changed with temperature, as shown in Table 2.2.

Tableau 2.2 Lattice parameter  $\alpha_{ii}$  selected in this model depending on the temperature

Temperature (°C)	25	47	67	87	107	200	300	400	500	600	700	800	900
$\alpha_{11}$ (10 <sup>-6</sup> / °C)	14.1	14.6	15.2	15.7	16.1	17.8	19	20.1	21	22	23	23.9	24.9
$\alpha_{33}$ (10 <sup>-6</sup> / °C)	4.1	4.2	4.3	4.3	4.3	4.0	3.5	2.7	1.6	0.4	-1.1	-2.8	-4.6

### 2.3.3 Sample Preparation and Experimental Setup

The samples were congruent single-crystal LiNbO<sub>3</sub> with the following dimensions :  $0.500 \times 10.0 \times 10.0$  mm<sup>3</sup>, and a density of 4640 kg/m<sup>3</sup>. The values extracted are very sensitive to the mass and geometry, so care was taken in determining those values (Andrushchak *et al.*, 2009). As single-crystal lithium niobate is anisotropic, different orientations were required to extract the complete set of coefficients (elastic, piezoelectric, and dielectric). Nevertheless, due to the crystal symmetry with point group 3m, the combination of Y-cut and Z-cut orientations sufficed to

extract all parameters of interest. The samples were coated using physical vapour deposition with a 20 nm titanium dioxide adhesion layer and then a 100 nm platinum electrode.

The sample was electrically connected with two platinum wires. Most acoustic-spectroscopy measurements sandwich the specimen between two transducers or bond the wires with paste, which constrains the specimen's displacements, shifts the resonance frequencies from those at free vibrations, and also dampens the amplitude. Figure 2.1 shows that the specimen was therefore placed in a custom sample holder consisting of a U-shaped support brace, without external clamping forces, except for the specimen weight. This ensured a high reproducibility of the resonance-frequency measurements. A Keysight E4990A impedance analyzer was used to extract the EIS spectrum over a frequency sweep ranging from 20 Hz to 20 MHz, with a 500 mV excitation signal. For high-temperature characterization, the U-shaped support brace and the sample were placed inside a furnace, which heated the sample at 5 °C/min. Measurements were performed from 25 °C up to 900 °C in 50 °C increments, after which they were taken again during cooling from 900 °C down to 25 °C by 50 °C increments to see if the heating had changed the EIS spectrum of the sample. For each temperature step, a dwell time of 1 hour preceded all measurements to prevent temperature gradients in the sample and to avoid the potential appearance of any pyroelectric or thermoelectric effect. Our measurements were limited to temperatures of 900 °C or less due to experimental limitation of our apparatus.

## **2.4 Results and Discussion**

### **2.4.1 Experimental Results**

Figure 2.2 shows the electrochemical impedance modulus and phase spectrum of Z-cut lithium niobate at representative temperatures of 25 °C, 450 °C, and 900 °C. The trend was consistent over the whole temperature range between 25 °C and 900 °C. A gradual shift of the longitudinal resonance frequency from 7.51 MHz to 7.30 MHz and a drop in amplitude from 20.0 k $\Omega$  to 117  $\Omega$  was observed for the longitudinal resonance between 25 °C and 900 °C, respectively. Furthermore, no differences were observed between measurements during the heating and the

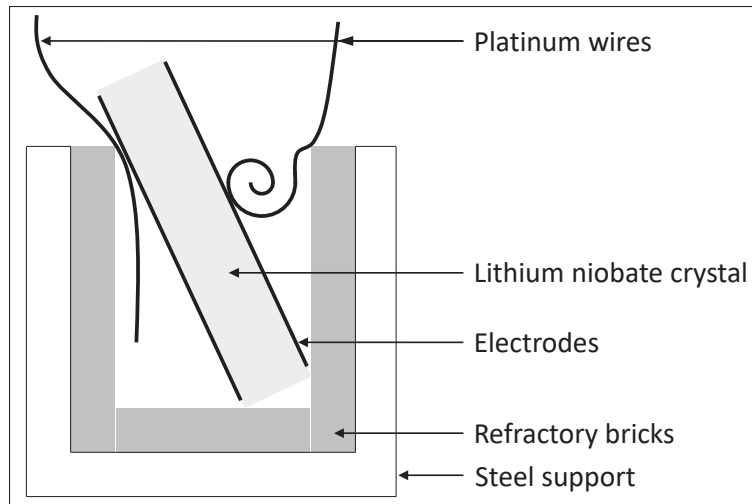


Figure 2.1 Schematic diagram of apparatus for performing impedance analysis at high temperature

cooling of the sample, confirming the absence of damage. In addition, the temperature was held constant for one hour prior to each measurement to avoid any influence of a possible pyroelectric or thermoelectric effect, which can occur when there is a change of temperature or a temperature gradient in a sample.

Figure 2.3 shows the analytical model fitted to a representative experimental measurement of a Y-cut sample performed at 900 °C without taking into account loss, as well as the better fit accounting for loss at room temperature, 450 °C, and 900 °C. At room temperature for this Y-cut sample, the value of the cost function (Equation 2.7) is between 10,000 and 11,000 calculated over 20,800 points, regardless of whether losses are considered or not. However, at 900 °C, if we do not consider losses the value of the cost function soars to above 70,000. Alternatively, if we consider losses the value of the cost function is limited to 8900. Figure 2.3 therefore highlights the importance of taking into account the losses in the analytical model to extract the material parameters, particularly at higher temperatures.

A shift of the shear resonant frequency from 4.41 MHz to 3.99 MHz and a drop in amplitude from 130 k $\Omega$  to 230  $\Omega$  is observed for the shear resonance between 25 °C and 900 °C. Despite numerous harmonics and an extensive range, the analytical model accurately predicts the experimental

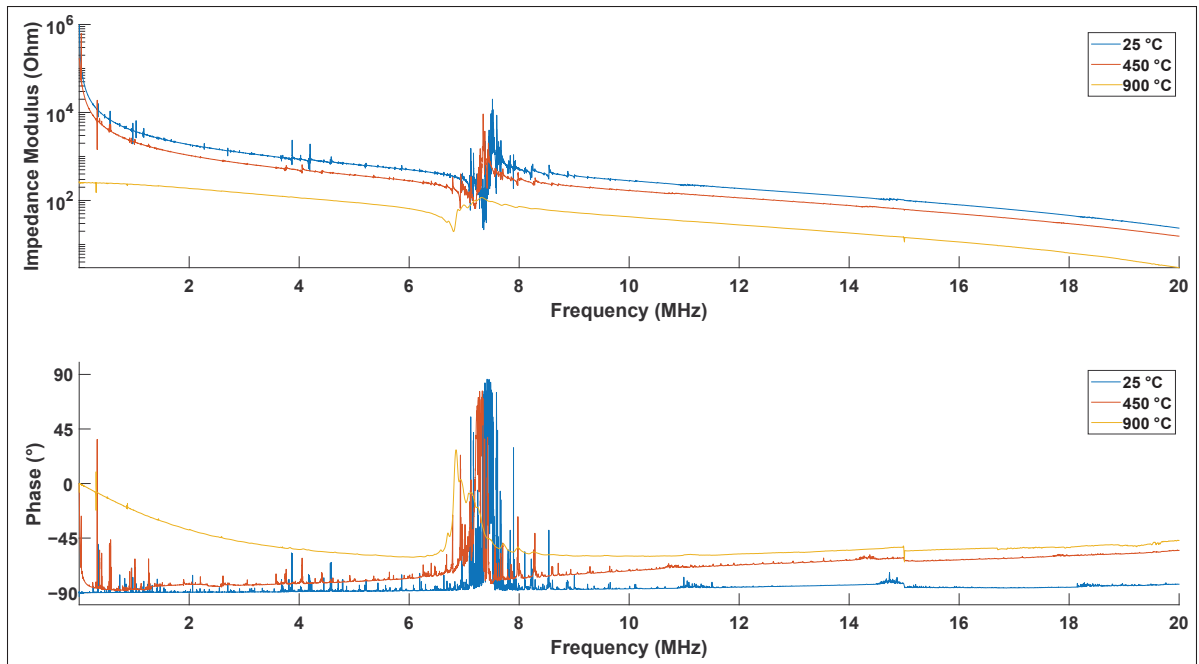


Figure 2.2 Electrochemical impedance modulus and phase spectrum of a Z-cut lithium niobate measured at 25 °C, 450 °C, and 900 °C

observations over the entire frequency range. The two resonances at 282 kHz and 360 kHz correspond to radial mechanical modes : the first mode has two radial waves out of phase, whereas the second mode has radial waves in phase. The high frequency resonances at 4.4 MHz and 6.8 MHz are the shear and thickness modes, respectively. The analytical model correctly describes all these primary resonances, which enables an accurate extraction of materials parameters. In addition, other resonance peaks corresponding to higher-order harmonics of primary resonances are also well described.

Indeed, there are more higher-order resonances predicted by the analytical model than can be observed in the experimental data because the real sample is imperfect. When defects are present inside the material or the geometry is imperfect, some experimental resonances may exist, but they are too low in amplitude to be meaningfully detectable. However, one of the benefits of the EIS method is that the entire impedance spectrum is simultaneously used to extract all materials parameters, thus relying on many thousands of data points for each material parameter. Using the data from the Y-cut and Z-cut samples with the analytical model gives the complete set of

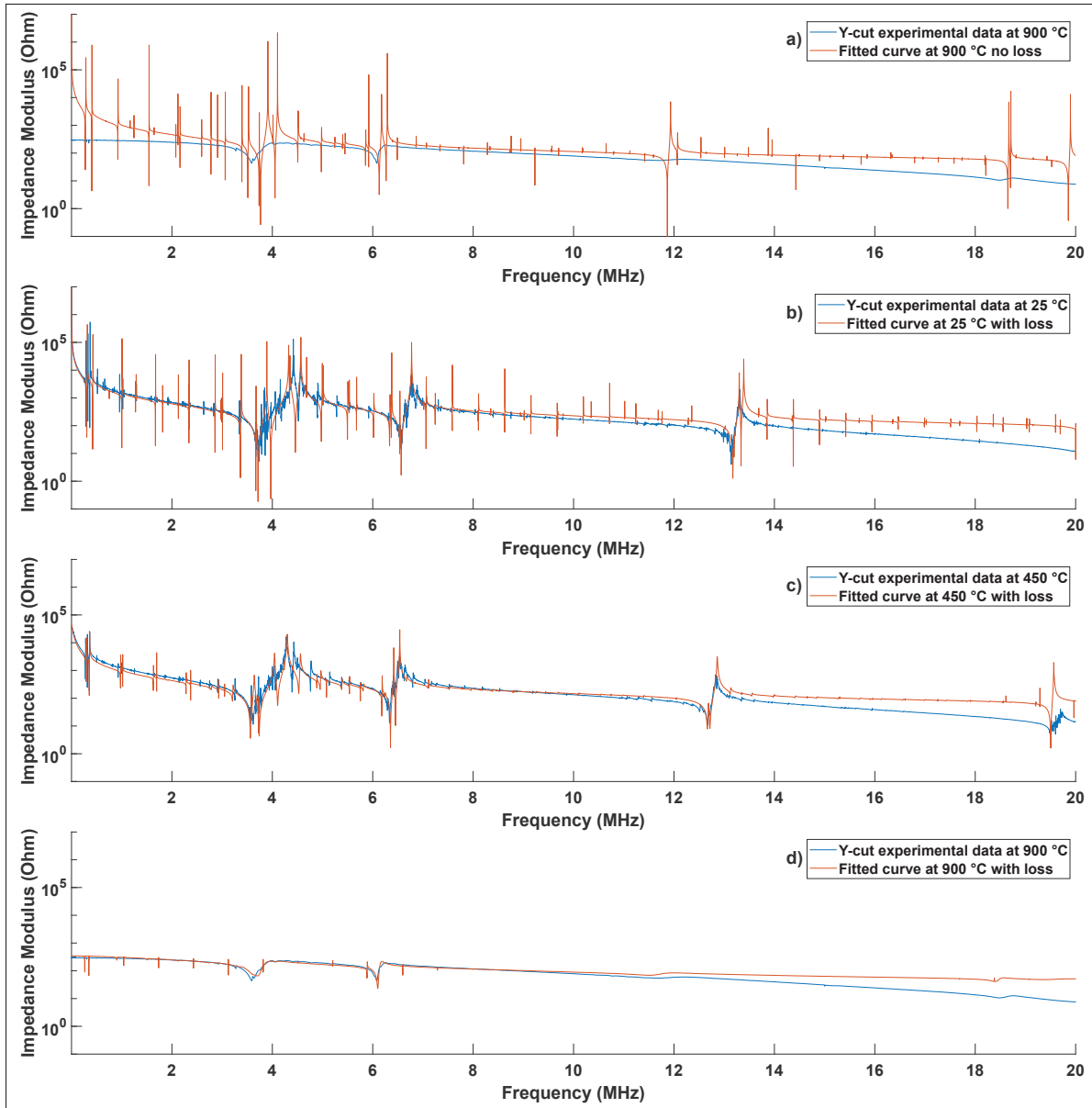


Figure 2.3 Electrochemical impedance modulus spectrum of a Y-cut lithium niobate with experimental data and fitted curve measured at : **(a)** 900 °C with no loss in the inverse model, **(b)** 25 °C with loss in the inverse model, **(c)** 450 °C with loss in the inverse model, and **(d)** 900 °C with loss in the inverse model

elastic, piezoelectric, and dielectric coefficients in Table 2.3. The gradual increase of electrical conductivity at higher temperatures, particularly above about 500 °C, is consistent with the

previously reported observations confirming the gradual appearance of ionic conduction caused by Li<sup>+</sup> ion motion (Lucas *et al.*, 2022).

Tableau 2.3 Elastic, piezoelectric, dielectric constants, and electromechanical coupling factors for LiNbO<sub>3</sub> from room temperature to 900 °C

	25 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
Constant electric field										
Elastic stiffness (10 <sup>10</sup> )	(N/m <sup>2</sup> )									
$c_{11}^E$	192	190	187	184	181	179	176	172	171	170
$c_{12}^E$	54.7	54.5	54.3	53.2	52.4	40.0	39.3	39.2	38.3	36.9
$c_{13}^E$	75.1	76.6	77.1	76.7	76.3	77.3	75.4	75.6	75.3	75.5
$c_{14}^E$	8.6	8.5	8.5	8.7	8.6	8.5	8.5	8.8	9.0	9.2
$c_{33}^E$	231	230	229	227	223	219	216	213	213	210
$c_{44}^E$	59.5	59.0	57.3	56.1	55.9	55.6	55.5	55.5	57.4	58.4
Piezoelectric stress										
constant	(C/m <sup>2</sup> )									
$e_{15}$	3.75	3.76	3.79	3.77	3.74	3.70	3.71	3.66	3.66	3.66
$e_{22}$	2.42	2.43	2.40	2.36	2.34	2.39	2.34	2.35	2.36	2.28
$e_{31}$	0.20	0.20	0.19	0.19	0.18	0.19	0.20	0.22	0.22	0.23
$e_{33}$	1.71	1.70	1.64	1.76	1.98	2.30	2.70	2.75	2.90	3.13
Constant strain										
Dielectric constant	(10 <sup>-9</sup> F/m)									
$\epsilon_{11}^S$	0.398	0.408	0.416	0.444	0.476	0.508	0.576	0.657	0.740	0.866
$\epsilon_{33}^S$	0.213	0.217	0.225	0.234	0.284	0.374	0.469	0.499	0.682	1.026
Dielectric loss										
	(unitless)									
$\tan \delta_{11}^S$	0.00002	0.00003	0.00007	0.0001	0.010	0.018	0.025	0.032	0.060	0.150
$\tan \delta_{33}^S$	0.00004	0.00005	0.0001	0.0001	0.017	0.034	0.036	0.041	0.079	0.190
Electrical conductivity										
	(10 <sup>-3</sup> S/m)									
$\sigma$	0.001	0.002	0.002	0.002	0.023	0.230	0.340	0.550	1.650	8.666

As is expected for any real material in the absence of a phase transformation or chemical reaction, the elastic stiffness coefficients are found to decrease with temperature. This is consistent with the crystal softening with increasing temperature, reducing the phonon velocity and the elastic stiffness. The dielectric permittivity also generally increases with temperature. Indeed, the thermal expansion of the crystalline structure allows for a more significant dielectric displacement, and thus a higher permittivity (Umarov, Vetelino, Abdullaev & Anikiev, 1980). In addition, in

a ferroelectric crystal such as lithium niobate, the dielectric dipoles become more mobile at higher temperatures and can better follow an external electric field, contributing to the dielectric permittivity. However, Das *et al.* (Das, Jacobs & Barbour, 2010) highlights that a high coefficient of thermal expansion (CTE,  $>20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) or a negative CTE would impact and could be explained by phase changes or anisotropic strains. Although lithium niobate has a coefficient  $\alpha_{33}$  that becomes negative at 700 °C, we do not see a phase change or anisotropic strains all the way up to 900 °C.

### 2.4.2 Literature Comparison

By combining the results obtained from Y-cut and Z-cut crystals and considering the dielectric loss, all electromechanical material properties can be readily extracted (Nye, 1985). At high frequencies, minor higher-order harmonics appear and can be easily mistaken for noise. However, the analytical model predicts these higher-order harmonics, ensuring a stable fit to the experimental observations (De Castilla *et al.*, 2017). The coefficients measured in the present study are consistent with the values reported by Chen (Chen *et al.*, 2019) and other authors in Table 2.4.



Tableau 2.4 Elastic, piezoelectric, and dielectric coefficients of LiNbO<sub>3</sub> piezoelectric ceramic at room temperature with literature reference

	<b>Present Work</b>	Smith (1971)	Warner (1967)	Kovacs (1990)	Kushibiki (1999)	Ledbetter (2004)	Andrushchak (2009)	De Castilla (2017)	Chen (2019)
Constant electric field									
Elastic stiffness	(10 <sup>9</sup> N/m <sup>2</sup> )								
$c_{11}^E$	192	203	203	198	199	200	199	203	194
$c_{12}^E$	54.7	57.3	53.0	54.7	54.7	55.3	54.7	59.9	42.8
$c_{13}^E$	75.1	75.2	75.0	65.1	68.0	67.7	70.0	72.5	52.2
$c_{14}^E$	8.6	8.5	9.0	7.9	7.8	8.7	7.9	8.0	8.4
$c_{33}^E$	231	242	245	228	234	235	240	236	223
$c_{44}^E$	59.5	59.5	60.0	60.0	59.9	59.5	59.9	58.7	61.5
Piezoelectric stress									
constant	(C/m <sup>2</sup> )								
$e_{15}$	3.75	3.76	3.7	3.69	3.66	3.65	3.67	3.89	3.85
$e_{22}$	2.42	2.44	2.5	2.42	2.41	2.39	2.38	2.46	2.30
$e_{31}$	0.20	0.23	0.2	0.30	0.33	0.31	0.34	N/A	0.18
$e_{33}$	1.71	1.33	1.3	1.77	1.89	1.72	1.60	N/A	1.66
Constant strain									
Dielectric constant	(10 <sup>-9</sup> F/m)								
$\epsilon_{11}^S$	0.398	0.392	0.390	0.404	0.398	0.399	0.389	0.423	0.389
$\epsilon_{33}^S$	0.213	0.247	0.257	0.233	0.236	0.232	0.247	N/A	0.248

The relative permittivity follows an exponential law as a function of temperature (Tomeno & Matsumura, 1987). Figure 2.4 presents a comparison with experimental data and shows that the extracted values are consistent with previous studies (Tomeno & Matsumura, 1987; De Castilla *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2019; Nassau *et al.*, 1966). However, the model used in this article considers more parameters than previous models, in addition to the dielectric loss that was previously neglected. Thus, it is not surprising to find a slight discrepancy with the literature which used simpler models, as these additional parameters improve the reliability of the values extracted. Since the present model considers more coefficients and simultaneously fits the entire electrochemical impedance spectrum (as opposed to traditional models that only fit a single resonance at a time), the values deduced are more accurate and reproducible over the entire studied frequency range. Indeed, as our approach focuses on the shape of the curve as a whole,

this facilitates high-temperature measurements, where the resonance peaks shift and broaden, making other methods less reliable.

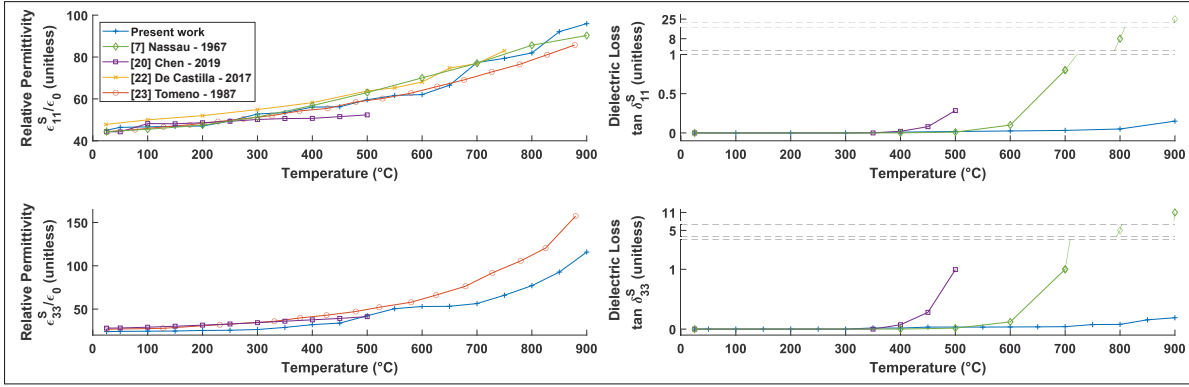


Figure 2.4  $\epsilon_{ii}$  dielectric constants at constant strain and loss  $\tan \delta_{ii}$  in  $\text{LiNbO}_3$  as a function of temperature and comparison with the literature

The temperature dependence of elastic compliance from room temperature to 900 °C was also determined (see Figure 2.5). The elastic stiffness coefficients  $c_{11}^E$ ,  $c_{33}^E$ , and  $c_{44}^E$  all generally follow the same trends as previously reported in the literature (Tomeno & Matsumura, 1987; De Castilla *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2019). The slight differences could be explained by the method used, particularly in how the thermal expansion and loss were considered, as well as possible differences in sample composition. However, our results generally exhibit less scatter, which is expected given the large number of data points used to simultaneously extract each coefficient at each temperature.

Only a few previous studies have determined the piezoelectric coefficients of lithium niobate at high temperatures (De Castilla *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2019) (see Figure 2.6). Our results are generally consistent with those previous studies, although our results exhibit noticeably less scatter. The coefficients  $e_{15}$ ,  $e_{22}$ , and  $e_{33}$  follow similar trends as those reported by other authors. However, we find that our value for  $e_{31}$  disagrees with the one other reported literature value (Chen *et al.*, 2019); that study reported considerable scatter, including a change in sign of the parameter with no corresponding phase transition, suggesting a likely measurement or calculation error in that study.

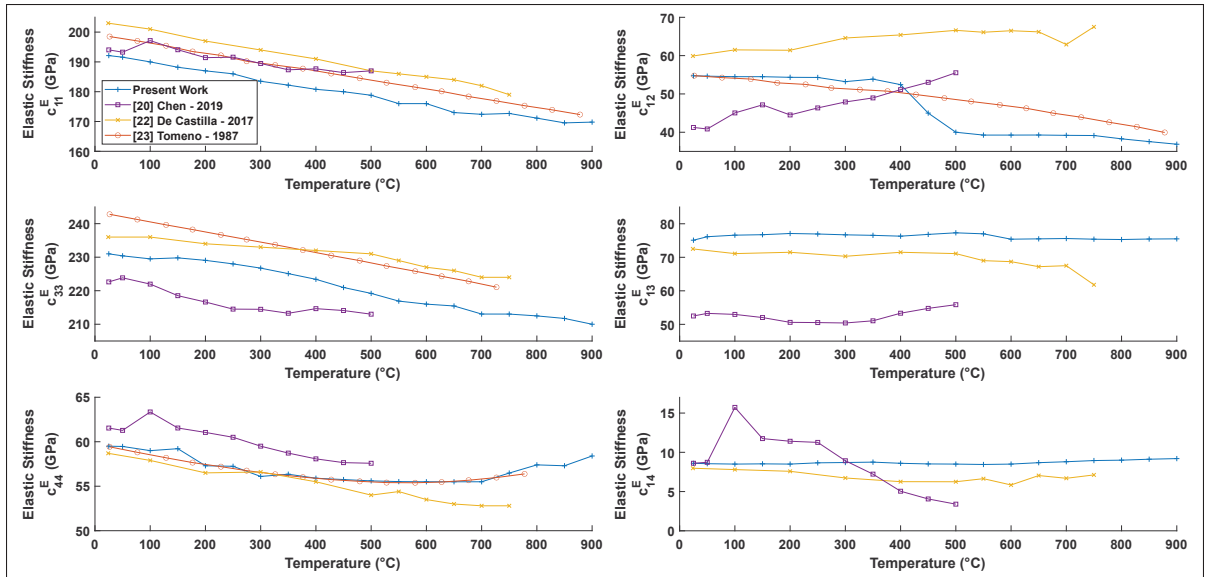


Figure 2.5  $c_{ij}^E$  constant electric field elastic stiffness in  $\text{LiNbO}_3$  as a function of temperature and comparison with the literature

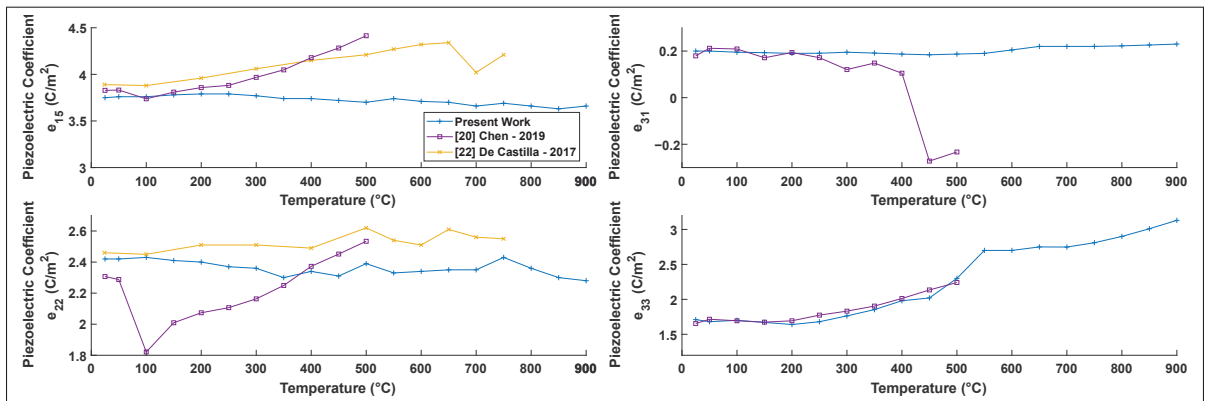


Figure 2.6  $e_{ij}$  measured piezoelectric stress constants as a function of temperature and comparison with the literature

## 2.5 Conclusions and Recommendations

We found that lithium niobate was a promising candidate for high-temperature piezoelectric applications up to at least 900 °C. Nonetheless, additional studies will be required to confirm the long-term stability of this material at high temperature to ensure no gradual degradation of the material properties; such long-term stability experiments would be the subject of an interesting

follow-up study. However, we reported for the first time the complete set of twelve coefficients defining the electromechanical coupling of  $\text{LiNbO}_3$  from 25 °C to 900 °C at atmospheric pressure : elastic and piezoelectric coefficients, as well as complex dielectric constants, and the electrical conductivity. This was achieved by employing an analytical model inversion to calculate the coefficients based on a linear superposition of nine different bulk acoustic waves. This analytical model was used to simultaneously fit the entire electrochemical impedance spectrum between 20 Hz and 20 MHz obtained at each temperature. This method allowed for the consideration of dielectric loss and has the advantage of combining thousands of data points to calculate each material coefficient, thereby ensuring a high degree of precision and reproducibility.

## CHAPITRE 3

### BACKING LAYER MATERIAL FOR ULTRASONIC PROBE TRANSDUCER

Sevan Bouchy<sup>1,2</sup>, Ricardo J. Zednik<sup>1,2</sup>, Pierre Belanger<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Piezoelectricity and Ultrasonics Technologies and Materials Laboratory at ÉTS (PULÉTS),  
1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

<sup>2</sup> Département de Génie Mécanique, École de Technologie Supérieure,  
1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

Demande internationale de brevet déposé en septembre 2022.  
<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2023044558>

#### 3.1 Cross-reference to related application

The present application is claiming priority from U.S. Provisional Application No. 63/247,864 filed September 24, 2022, the content of which is hereby incorporated by reference in its entirety.

#### 3.2 Technical Field

The present disclosure relates generally to ultrasonic transducers and, more particularly, to a compact probe comprising a backing layer material that can operate at 650 °C.

#### 3.3 Background

Ultrasonic transducers are used in a wide variety of contexts including, but not limited to, oil and gas applications, nuclear plants, and in the medical field. Ultrasonic transducers are essentially outputting an ultrasonic pulse or vibration in a direction of an object or area to be sensed. The echoes of the original ultrasonic pulse reflected off the object or another point in the sensor range are detected. Ultrasonic transducers typically include a piezoelectric element, positioned between two electrodes, designed to generate the ultrasonic pulse when a voltage is applied across the electrodes. The piezoelectric element may also move in response to the ultrasonic echoes reaching the transducer, and this movement can generate a voltage across the electrodes that is used to determine a distance from the transducer to the sensed object. Ultrasonic transducers

typically also include a backing material positioned above the piezoelectric element to reduce reverberations inside the transducer.

A waveguide (metal rod of several tens of centimeters) is also used to move the probe away from areas heaters. Generally as ultrasonic transducers are used in environments of high temperature, air or water coolers are needed to keep the piezoelectric element at a low temperature.

Still further, as temperature rises, the effects on the materials typically used in known transducers can reduce the capability of dampening the reverberations from the piezoelectric element via the backing material. There can also be significant changes in the attenuation coefficient of the backing material as the transducers gets softer at higher temperatures. Consequently, for example when oil and gas plant processes attain very high temperature, the plant need to be stopped to allow detection by ultrasonic transducers causing delays in time and lost in profitability as the plant needs to be restarted. There are currently ultrasonic probes that are bulky and/or comprise a cooling system which lead to failures and are not efficient. In consequence, the maximum continuous operating temperature of some commercial probes is much less than 600 °C.

There is thus a need to be provided with ultrasonic transducers that can operate at very high temperatures.

### **3.4 Summary**

It is provided a backing layer material resistant to temperature of up to about 600 °C, preferably 650 °C, comprising stainless steel powder, cement, water, and optionally at least one adjuvant.

In an embodiment, the stainless steel powder has an average bead size between 5 and 100 µm.

In a further embodiment, the stainless steel powder has an average bead size between 20 to 50 µm.

In another embodiment, the stainless steel powder is at least one of a ceramic powder, 17-4PH stainless steel, 304 stainless steel and 316 stainless steel.

In a further embodiment, the cement comprises a high alumina content.

In an embodiment, the cement is at least one of a calcium aluminate cement (CAC), a molten cement and a refractory cement.

In a particular embodiment, the cement is SECAR® 71.

In a further embodiment, the material comprises less than 2% by weight of cement of the total weight of the material.

In another embodiment, the material comprises at least one adjuvant consisting of a superplasticizer.

In an embodiment, the superplasticizer is Master Genium 7,500 or Plastol 5,700.

It is also provided an ultrasonic transducer comprising a piezoelectric element, a pair of electrodes disposed one on each side of the piezoelectric element to enable a current flow through the piezoelectric element, and a backing layer material as defined herein, disposed on one side of the piezoelectric element to attenuate vibrations in the ultrasonic transducer from the piezoelectric element, wherein the backing element material renders the ultrasonic transducer stable at temperatures of up to about 600 °C.

In another embodiment, the ultrasonic transducer further comprises a bonding material disposed between the backing layer material and the piezoelectric element to bond the backing layer material to the piezoelectric element.

In an embodiment, it also provided a system comprising the ultrasonic transducer as described herein and a control component, wherein the control component is coupled to the ultrasonic transducer by a pair of wires coupled to each electrodes and the backing element material renders the ultrasonic transducer stable at temperatures of up to about 600 °C. The system can also comprise a thermocouple embedded in the backing layer.

It is also provided a method of preparing a backing layer material resistant to temperature of up to about 600 °C comprising the steps of mixing powdered steel, cement and water in humid conditions forming a mixture, heating the mixture to remove any moisture by raising firstly gradually the temperature below the boiling point and subsequently raising said temperature, and cooling the mixture to obtain the backing layer material.

In an embodiment, the temperature is raised to about 540 °C at the rate of 150 °C/h.

In another embodiment, the mixture is heated gradually to about 93°C and maintained for 6 hours.

In a further embodiment, the temperature is raised to about 540 °C at the rate of 150 °C/h and maintained for 6 hours.

In an embodiment, the powdered steel, cement and water are mixed in a humid chamber and the mixture is cured in said humid chamber.

In a further embodiment, the powdered steel, cement and water are mixed in a proportion of 12 : 2 : 1 respectively.

In another embodiment, the mixture is cured for 28 days.

### **3.5 Brief description of the drawings**

Reference will now be made to the accompanying drawings.

Fig. 1 illustrates a sectional view of an ultrasonic transducer showing all the materials and their arrangement with respect to each other in accordance to an embodiment.

Fig. 2 illustrates a sectional view of an example of a resulting ultrasonic probe prepared as described herein.



It will be noted that throughout the appended drawings, like features are identified by like reference numerals.

### **3.6 Detailed Description**

It is provided a backing layer material that is incorporated into a ultrasonic transducer resistant to temperature of up to 650 °C.

It is described a material for an absorption, bottom or back layer of a transducer that contains cement, powdered steel, water with or without a superplasticizer. Accordingly, a method of applying a base material is described involving pouring the mixture into a molding vessel containing a layer of piezoelectric material, degas the mixture and harden it until the mixture is reaching its final properties. The element is disposed on one side of the piezoelectric element to dampen vibrations in the ultrasonic transducer from the piezoelectric element. As described herein, the resulting ultrasonic transducer is stable at temperatures up to 650 °C and above, and there is no need of a cooling system.

The material provided can serve as an absorption layer in an ultrasonic probe operating at temperatures below or to about 650 °C. This material has an acoustic impedance close to piezoelectric element order to allow the transmission of waves in this layer. The material also has sufficient absorption to damp the waves traveling through it.

The compact probe provided herewith allows continuous monitoring of installations operating at high temperature and can be moved into tight spaces.

Thus as encompassed herein, it is provided an ultrasonic transducer comprising a piezoelectric element, a pair of electrodes disposed one on each side of the piezoelectric element to enable a current flow through the piezoelectric element, and a backing layer material as described herein, disposed on one side of the piezoelectric element to attenuate vibrations in the ultrasonic transducer from the piezoelectric element, wherein the backing element material renders the ultrasonic transducer stable at temperatures of up to 600 °C.

As depicted in Fig. 1, the ultrasonic transducer or probe 10 provided comprises a backing layer 1 present in a surrounding case and matching layer 2. The backing layer 1 is disposed on one side of a piezoelectric element 3 to attenuate vibrations in the ultrasonic transducer from the piezoelectric element. Electrodes (4, 5) are disposed one on each side of the piezoelectric element 3 to enable a current flow through the piezoelectric element 3.

Each of the electrodes (4, 5) may be coupled to one of a pair of leads or wires (6, 7) that are generally routed away from the ultrasonic transducer 10 through a connector or cap 8. These leads (6, 7) may be used to communicatively couple the ultrasonic transducer 10 to a control component (e.g., wireline device, slickline device, drill string, or work string) or other component within which the transducer is incorporated. Accordingly, also encompassed is a system comprising the ultrasonic transducer described herein and a control component, wherein the control component is coupled to the ultrasonic transducer by a pair of wires coupled to each electrodes. The backing element material renders the ultrasonic transducer stable at temperatures of up to 600 °C.

The backing layer 1 is used to recover the waves of the piezoelectric crystal 3 (acoustic impedance equal to that of the crystal) and attenuate the waves (coefficient sound attenuation) that do not go to the item to be inspected. It provides a means to add a mass on the crystal 3 to widen its bandwidth and have more precision on the signal. Given the high temperature, the thermal expansion coefficients must be taken into account.

The backing layer 1 encompassed herein comprises (i) stainless steel powders, (ii) cements, (iii) water (distilled water or running water); and optionally (iv) at least one superplasticizer.

The stainless steel powders encompassed herein have an average bead size between 5 and 100  $\mu\text{m}$ . In an embodiment, the stainless steel powders have an average bead size in the range 20 to 50  $\mu\text{m}$ . In an embodiment, but not limited to, high density ceramic powders is encompassed. In an embodiment, the current powders used are 17-4PH, 304 and 316 stainless steel. The resistance to basicity of the concrete (pH approx. 13) is an important consideration and the high

temperature of 600 °C prevent the use of conventional steel for example. Thermal expansion coefficients also eliminates tungsten (3 vs. 12  $\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ ).

Additionally, cements used can be for example cements with a high alumina content, e.g. CAC (Calcium aluminate cement), molten cement or refractory cements (eg : SECAR® 71). Concrete has better resistance because there are fewer pores, greater compactness. Having less pores decreases the sound attenuation coefficient. A rule of thumb is to add by weight of admixtures 0.6

In an embodiment ,the backing layer 1 comprises at least one superplasticizer such as Master Genium 7,500 and Plastol 5,700 (euclid chemical). The addition of an adjuvant such as a superplasticizer allows to reduce the amount of water which needs to be incorporated, resulting in an increase in density of the backing layer.

In an embodiment, a mix is made at a percentage ratio by weight of powdered steel, cement and water and it is possible to adjust the ratios to vary the acoustic properties of the mixture (acoustic impedance and acoustic attenuation) depending on the piezoelectric crystal (here lithium niobate ( $\text{LiNbO}_3$ )). The cementitious mixture needs to stay wet in order to harden. Each day, the properties evolve and increase depending on the day of drying, depending on the desired properties. Even after several days at room temperature, this mixture contains residual moisture. This residual moisture must be removed, as using concrete above the melting point of water (100 °C) will cause vapor build-up which will cause cracks. In order to remove residual moisture, the temperature is gradually raised to 93°C (below the boiling point) and this temperature can be maintained for 6 hours. The temperature can then be raised if necessary to 540 °C This cycle can be repeated if necessary.

The resulting backing layer is used to from a ultrasonic transducer 10 as exemplified in Fig. 2, which also comprises a bonding material 12 disposed between the backing material 1 and the piezoelectric element 3 to bond the backing material to the piezoelectric element 3, wherein the bonding material 12 can comprise ceramic powder or metal powder disposed therein.

The tests carried out to characterize the concrete present in the backing layer must follow the CSA standard which recommends the application of a load (N) on a unit area (mm<sup>2</sup>). The compressive strength is expressed in MPa. It is measured on a cylindrical sample of 100 mm x 200 or 150 x 300 mm. It can be measured at 3 days, 7 days, 21 days, 28 days, and/or 56 days. The reference value is at 28 days. The CSA standard recommends 3 samples including 1 to 7 days and 2 to 28 days.

Ultrasonic probes described herein are capable of operating at high temperature are intended for industries such as e.g. petroleum, nuclear, metallurgical and mining. The probes could be installed long term for residual thickness measurements and defects detection.

While the present disclosure has been described with particular reference to the illustrated embodiment, it will be understood that numerous modifications thereto will appear to those skilled in the art. Further, the present disclosure has been described in connection with specific embodiments thereof, it will be understood that it is capable of further modifications and this application is intended to cover any variations, uses, or adaptations and including such departures from the present disclosure as come within known or customary practice within the art and as may be applied to the essential features hereinbefore set forth, and as follows in the scope of the appended claims.

### **3.7 Claims**

1. A backing layer material resistant to temperature of up to about 650 °C comprising :
  - (i) stainless steel powder,
  - (ii) cement,
  - (iii) water, and optionally
  - (iv) at least one adjuvant.
  
2. The material of claim 1, wherein the stainless steel powder has an average bead size between 5 and 100 µm.

3. The material of claim 1 or 2, wherein the stainless steel powder has an average bead size between 20 to 50  $\mu\text{m}$ .
4. The material of any one of claims 1-3, wherein the stainless steel powder is at least one of a ceramic powder, 17-4PH stainless steel, 304 stainless steel and 316 stainless steel.
5. The material of any one of claims 1-4, wherein the cement comprises a high alumina content.
6. The material of claim 5, wherein the cement is at least one of a calcium aluminate cement (CAC), a molten cement and a refractory cement.
7. The material of any one of claims 1-6, wherein the cement is SECAR® 71.
8. The material of any one of claims 1-7, comprising less than 2
9. The material of any one of claims 1-8, wherein the material comprises at least one adjuvant consisting of a superplasticizer.
10. The material of claim 9, wherein the superplasticizer is Master Genium 7,500 or Plastol 5,700.
11. An ultrasonic transducer comprising :
  - a piezoelectric element ;
  - a pair of electrodes disposed one on each side or on the same side of the piezoelectric element to enable a current flow through the piezoelectric element ; and
  - a backing layer material as defined in any one of claims 1-10, disposed on one side of the piezoelectric element to attenuate vibrations in the ultrasonic transducer from the piezoelectric element, wherein the backing element material renders the ultrasonic transducer stable at temperatures of up to about 600 °C.
12. The ultrasonic transducer of claim 11, further comprising a bonding material disposed between the backing layer material and the piezoelectric element to bond the backing layer material to the piezoelectric element.

13. A system comprising the ultrasonic transducer of 11 or 12 and a control component, wherein the control component is coupled to the ultrasonic transducer by a pair of wires coupled to each electrodes and the backing element material renders the ultrasonic transducer stable at temperatures of up to about 600 °C.

14. A method of preparing a backing layer material resistant to temperature of up to about 600 °C comprising the steps of :

- a) mixing powdered steel, cement and water in humid conditions forming a mixture ;
- b) curing the mixture in humid conditions ;
- c) heating the mixture to remove any moisture by raising firstly gradually the temperature below the boiling point and subsequently raising said temperature ; and
- d) cooling the mixture to obtain the backing layer material.

15. The method of claim 14, wherein the powdered steel, cement and water are mixed in a humid chamber and the mixture is cured in said humid chamber.

16. The method of claim 14 or 15, wherein the powdered steel, cement and water are mixed in a proportion of 12 : 2 : 1 respectively.

17. The method of any one of claims 14-16, wherein the mixture is cured for 28 days.

18. The method of any one of claims 14-17, wherein the mixture is heated gradually to 93 °C and maintained for 6 hours.

19. The method of any one of claims 14-18, wherein the temperature is raised to about 540 °C at the rate of 150 °C/h.

20. The method of any one of claims 14-19, wherein the temperature is raised to about 540 °C at the rate of 150 °C/h and maintained for 6 hours.

### 3.8 Abstract of the disclosure

It is provided a backing layer material resistant to temperature of up to about 600 °C comprising stainless steel powder, cement, water, and optionally at least one adjuvant, a ultrasonic transducer comprising said backing layer material conferring stability to the a ultrasonic transducer to temperature of up to about 600 °C.

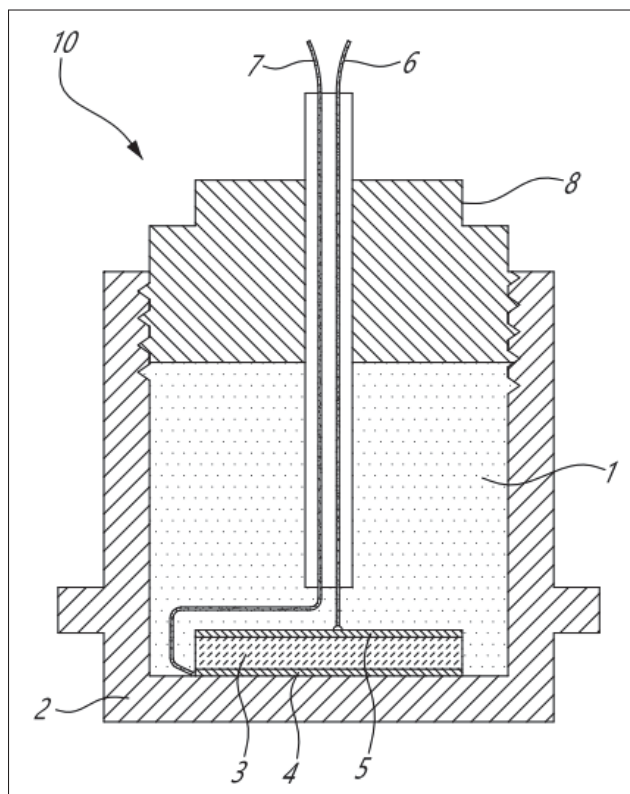


Figure 3.1 Sectional view of an ultrasonic transducer showing all the materials and their arrangement with respect to each other in accordance to an embodiment

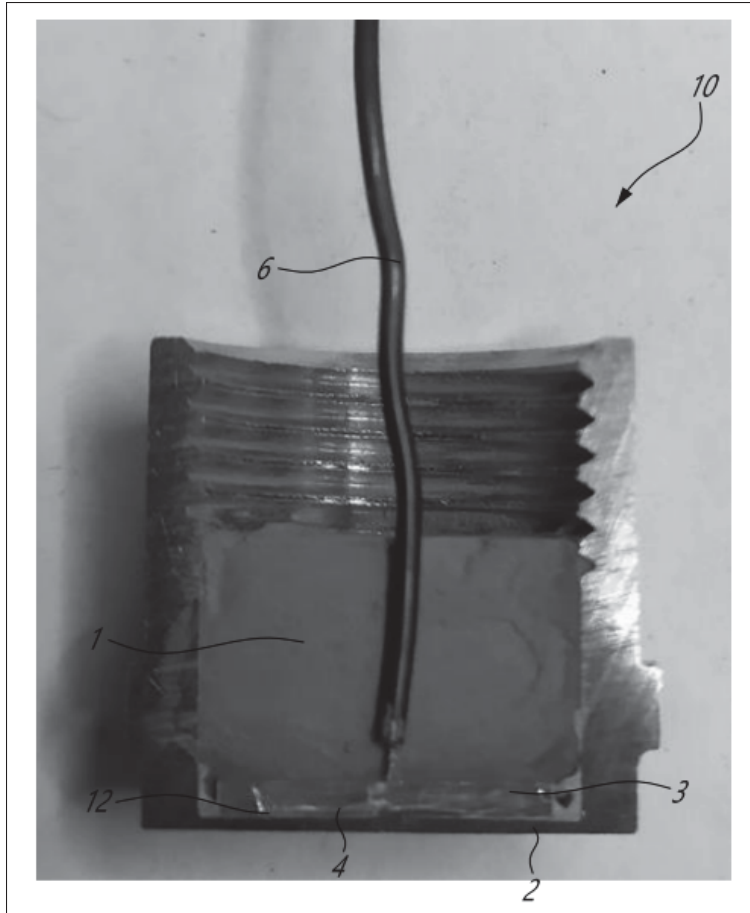


Figure 3.2 Sectional view of an example of a resulting ultrasonic probe prepared as described herein



## CHAPITRE 4

### ULTRASONIC TRANSDUCERS FOR IN-SERVICE INSPECTION AND CONTINUOUS MONITORING IN HIGH TEMPERATURE ENVIRONMENTS

Sevan Bouchy<sup>1,2</sup>, Ricardo J. Zednik<sup>1,2</sup>, Pierre Belanger<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Piezoelectricity and Ultrasonics Technologies and Materials Laboratory at ÉTS (PULÉTS),  
1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

<sup>2</sup> Département de Génie Mécanique, École de Technologie Supérieure,  
1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

Article publié dans « MDPI - Sensors » en mars 2023.  
<https://doi.org/10.3390/s23073520>

#### 4.1 Abstract

The inspection of structures operating at high temperatures is a major challenge in a variety of industries, including the energy and petrochemical industries. Operators are typically performing nondestructive evaluations using ultrasound to monitor component thicknesses during scheduled shutdowns, thereby ensuring safe operation of their plants. However, despite being costly, this calendar-based approach may lead to undetected corrosion, which can potentially result in catastrophic failures. There is therefore a need for ultrasonic transducers designed to withstand permanent exposure to high temperatures, so as to continuously monitor the remnant thicknesses of structures in real time. This paper discusses the design of a heat-resistant ultrasonic transducer based on a piezoelectric element. The piezoelectric material, the electrodes, the backing layer, the wires and the casing are presented in detail from the acoustic and thermal expansion point of view. Four transducers optimized for 3 MHz were manufactured and tested to destruction in different conditions : (1) 72-h temperature steps from room temperature to 750 °C, (2) thermal cycles from room temperature to 500 °C and (3) 60 days of continuous operation at >550 °C. The paper discusses the results, as well as the effect of temperature over time on the properties of the transducer.

## 4.2 Introduction

Industry often operates high-temperature processes ( $\geq 500$  °C) that include corrosive products, particularly in the oil, gas and petrochemical fields. In some instances, this is further complicated by elevated processing pressures ( $\geq 150$  bar). Elevated temperatures and pressures can then lead to accelerated erosion and corrosion, leading to the rapid thinning of components including pipework. In such conditions, regular calendar-based thickness gauging campaigns are typically employed. However, calendar-based inspections cannot track the progress of corrosion between measurement campaigns, and catastrophic failures of pipework (with considerable economic, health and environmental costs) regularly occur in the oil and gas industry : approximately three such catastrophic accidents occur per year within the European Union (EU) and the Organization for Economic Cooperation and Development (OECD) countries M, AL & L (2013).

Current technology requires costly shutdowns of plants during thickness gauging campaigns to ensure that the inspectors can safely perform the measurements and the ultrasonic testing transducers can operate. Point-by-point ultrasonic thickness gauging remains the gold standard to determine the remnant thickness of pipework. Conventional piezoelectric or electromagnetic acoustic transducers (EMAT) are typically used in ultrasonic thickness gauging. However, the Maximum Operating Temperature (MOT) of both types of transducers is limited to  $\approx 200$ – $300$  °C because of the piezoelectric element or the magnet Kazys & Vaskeliene (2021). Over the last decade, much effort has been expended to develop novel transducers designed to withstand harsh environments for permanent installation scenarios that can be left in situ and therefore avoid plant shutdowns. For example, Cegla et al. Cegla *et al.* (2011) suggested the use of a waveguide to place the temperature-sensitive elements of the piezoelectric transducer away from the heat source. However, the waveguide approach cannot be used when the space around the pipework is restricted or when the temperature remains high at a distance of approximately 50 cm away from the structure to be inspected. As an alternative, a water or air cooling system, such as the one proposed by Burrows et al. Burrows *et al.* (2014), can be used. The addition of a cooling system, however, can lead to difficulty in the interpretation of the received signals due to the temperature gradient between the transducer and the surface inspected, and also it adds a new point of

failure to the transducer. Other authors Amini *et al.* (2016) proposed a piezoelectric transducer concept able to operate at temperatures as high as 800 °C without cooling and presenting a small footprint, but were unable to demonstrate operation beyond 72 h of use. More recently, a high-temperature EMAT was designed to withstand a permanent installation up to 450 °C without cooling Lunn *et al.* (2017). The concept was shown to have stable performance after one month of continuous exposure at 450 °C. However, the experiments were only conducted on aluminum and magnetite-coated steel samples. Therefore, the development of a small ultrasonic transducer designed to be permanently installed and able to survive multiple thermal cycles, as well as long-term exposure to temperatures above 500 °C without ancillary cooling, remains an unsolved challenge.

This paper presents a compact piezoelectric ultrasonic transducer designed to be permanently exposed to high temperatures. The selection of the different components is discussed in detail in terms of the acoustic and thermal expansion properties. Four transducers optimized for 3 MHz (near a typical ultrasound frequency) were manufactured and tested to destruction in three different scenarios that simulated various operational environments : (1) 72-h increasing temperature from 50 °C to 750 °C, (2) thermal cycles between room temperature and 500 °C and (3) continuous exposure to 550 °C for 60 days.

### **4.3 Transducer Design**

The schematic of an ultrasonic piezoelectric transducer is illustrated in Figure 4.1, showing the piezoelectric material, the electrodes, the backing layer, the matching layer, the wires and the outer casing/packaging.

The decision regarding the materials depends on the acoustic impedance, acoustic coupling between each layer, absorbing or transmitting characteristics, thermal stability and coefficients of thermal expansion. The selection of the different layers must therefore be coordinated with the application. In the present case, material layers were selected to resemble traditional ultrasound devices as much as possible given the temperature exposure.

### 4.3.1 The Piezoelectric Element

The piezoelectric element is the key component of the piezoelectric transducer. Due to the piezoelectric effect, it converts the applied electrical voltage to mechanical displacement (transmitter) or mechanical displacement to the voltage (receiver). All other transducer layers are selected according to this material and the material to be inspected. The choice of the piezoelectric material defines, in part, the performance of the resulting transducer. The geometry and orientation of the material determine the resonant frequency and the type of wave to be generated (longitudinal, transversal, shear or torsional). Generally, the emission of a single type of wave at a specific frequency simplifies the analysis of the resulting signal. Nondestructive evaluation (NDE) often requires short signals or low ringing (in the time domain) containing information over a wide frequency band to obtain a good temporal resolution. Single-crystal piezoelectric elements generally exhibit low internal damping (high value of mechanical quality factor  $Q$ ), such that a relatively long ringdown response is seen for a pulse voltage excitation. This can be solved by designing a proper backing. Lead zirconium titanate (PZT) 5A material is one of the most common materials. PZT-5A has piezoelectric coefficients of  $d_{15} = 460$  pC/N, an electromechanical coupling factor of  $k_{15} = 0.61$ , a Curie temperature of  $350$  °C Piezo (2023b) and a Figure of Merit (FoM) of 14.6 Silk (1984)—this is a dimensionless index that can be used to compare piezoelectric materials in pulse-echo mode.

At elevated temperatures, lithium niobate ( $\text{LiNbO}_3$ ) is considered one of the most promising candidates for realizing a piezoelectric transducer Baba *et al.* (2010); Tittmann, Batista, Trivedi, Lissenden & Reinhardt (2019) because it has large piezoelectric coefficients of  $d_{22'} = 38.5$  pC/N, a large electromechanical coupling factor of  $k_{22'} = 0.485$ , a high Curie temperature of  $1210$  °C Mears *et al.* (2009); Smith & Welsh (1971) and an FoM of 1.5 Silk (1984). However, an efficient backing layer is required to attenuate the long resonance in the time domain due to its high quality factor. The experimental observation of piezoelectricity in  $\text{LiNbO}_3$  was found to often degrade well below the Curie temperature due to its oxygen loss or chemical deterioration Bergmann (1968); Weidenfelder *et al.* (2012); Mohimi *et al.* (2014); Kazys & Vaskeliene (2021). These observations were recently confirmed to be caused by internal

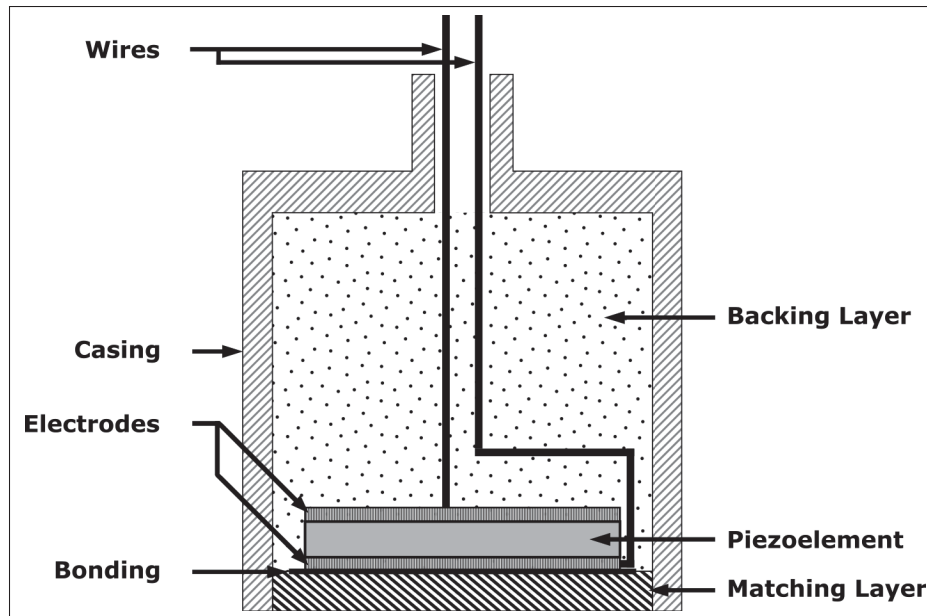


Figure 4.1 Schematic cross-sectional view of an ultrasonic transducer showing its components

shorting of the crystal due to electrical conductivity at elevated temperatures dominated by  $\text{Li}^+$  ion motion and the composition of the  $\text{LiNbO}_3$  element. However, it was shown that it may be overcome by operating at a high frequency ( $>\text{MHz}$ ) and choosing a monocrystal or a stoichiometric element Lucas *et al.* (2022). The complete set of elastic, piezoelectric and dielectric coefficients has been evaluated from room temperature to  $900\text{ }^\circ\text{C}$  De Castilla *et al.* (2017); Bouchy *et al.* (2022). The selected material,  $36^\circ$  Y-cut  $\text{LiNbO}_3$  (from MTI Corporation), was chosen because its thickness vibration mode is quasi-extensional, with the geometry selected to ensure maximum resonance at the desired mode and minimal at other modes. Indeed, the  $k_{22}'$  of the quasi-shear wave is close to 0 Warner, Onoe & Coquin (1967a). The selected material has the following parameters, which are used to match the materials for each layer to build a high-temperature ultrasonic transducer : its coefficients of thermal expansion (CTE) are  $\alpha_{11} = 14.86 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  and  $\alpha_{33} = 6.54 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , its speed of sound  $v = 7340\text{ m/s}$ , its density is  $\rho = 4.65\text{ g/cm}^3$  and so its acoustic impedance  $Z = 34\text{ MRayl}$  Singh *et al.* (1998). Indeed, the acoustic impedance formula is expressed in terms of the density of the medium ( $\rho$ ) and the speed of the sound ( $v$ ) :

$$Z = \rho \times v \quad (4.1)$$

### 4.3.2 The Electrodes

From a review of different electrodes for high-temperature sensors Jiang, Kim, Zhang, Johnson & Salazar (2014), platinum was selected and the supplier (INRS) offered to add a layer of titanium to ensure better adhesion of the platinum. The range of thickness for electrodes is around 100 nm, so 100-nm-thick platinum electrodes were deposited with a 20 nm titanium adhesion layer onto the piezoelectric element by physical vapor deposition and were usable up to 900 °C Bouchy *et al.* (2022). The type of deposition selected was thermal and electron beam deposition.

### 4.3.3 The Backing Layer

The backing layer increases the amount of energy radiated to the back of the transducer, reducing the amount of energy in the thickness resonance and increasing the bandwidth, and gives mechanical support to the transducer. The main goal is to extract all the energy coming from the piezoelectric crystal, which does not propagate in the test piece, and to absorb this energy so that it does not reflect back to the crystal. Therefore, the material has to have the same acoustic impedance as the crystal to extract all the energy not transmitted to the part under inspection; see Equation (4.1). As only part of the crystal is covered by the backing, the resonance of the piezoelectric element is such that the bandwidth is increased but adequate sensitivity is retained. Most backing elements have relatively low acoustic impedance (2.35–15.6 MRayl) Genovés *et al.* (2022), which results in an interface. At the interface between two materials, a wave will reflect according to an energy reflection coefficient  $R$ , and transmit according to an energy transmission

coefficient  $T$  :

$$R = \left( \frac{Z_p - Z_{bl}}{Z_p + Z_{bl}} \right)^2 \quad (4.2)$$

$$T = \frac{4 Z_p Z_{bl}}{(Z_p + Z_{bl})^2} \quad (4.3)$$

where  $Z_p$  is the acoustic impedance of the piezoelectric material, and  $Z_{bl}$  is the acoustic impedance of the backing layer. According to Equation (4.3), to have an energy transmission coefficient  $T$  with the lithium niobate superior to 85%, the backing layer material must have acoustic impedance between 15.1 and 65.4 MRayl.

Then, this material absorbs all this energy thanks to its acoustic wave attenuation property. The attenuation includes the absorption and the scattering in the material. The acoustic attenuation coefficient defines the material's attenuation for a given frequency of use ; see Equation (4.4). A technique to quantify this parameter is to compare the amplitude between two successive backwall echoes. The pulse-echo technique, which consists of sending and receiving a wave with the same transducer, allows for obtaining successive backwall echoes.

$$20 \log \frac{A'}{A''} = 2 \hat{\alpha} t_h \quad (4.4)$$

where  $A'$  is the amplitude of the first echo,  $A''$  is the amplitude of the second echo,  $\hat{\alpha}$  is the attenuation constant [dB/mm], and  $t_h$  is the thickness of the medium [mm]. A ratio of 100 between the amplitude of 2 successive echoes allows an acceptable signal-to-noise ratio (SNR). Only one percent of the signal will be reflected. With the idea of having a small transducer, the thickness should not exceed 40 mm. The attenuation coefficient  $\hat{\alpha}$  condition must be a minimum of 0.5 dB/mm.

The last criterion to take into account is the temperature variation, i.e., the CTE. Assuming that the piezoelectric crystal and the backing layer are rods, it is possible to calculate that the maximum operating temperature will be 762 °C for steel 304, for example Askeland, Phulé,

Wright & Bhattacharya (2003). At room temperature, this backing layer is typically a mixture of epoxy and tungsten. The epoxy allows for strong mechanical resistance to the piezoelectric crystal and attenuates the sound waves. The tungsten content helps to match the acoustic impedance of the piezoelectric crystal and increases the bandwidth of the transducer because this material is dense ( $\rho = 19.3 \text{ g/cm}^3$ ) Wang *et al.* (2001); see Equation (4.1). This mixture also leads to a heterogeneous layer, thus increasing the scattering of the waves thanks to its pores. Epoxy–tungsten mixtures typically have strong attenuation (0.25–5 dB/mm) Genovés *et al.* (2022). This mixture allows for an effective backing layer, affordable and easy to realize, but unfortunately completely unsuitable for high-temperature applications as epoxy cannot be used above 350 °C.

In the present study, adhesive technical ceramics were chosen, as they are able to withstand elevated operating temperatures. The following composition was used : powdered steel 17-4PH, calcium aluminate cement and distilled water are mixed in a proportion of 12 :2 :1, respectively, and then 0.01 of the weight of superplasticizer is mixed with the paste Belanger, Bouchy & Zednik (2022). The backing was cured in an environmental chamber at room temperature with 100 % relative humidity for 28 days. The properties were tested following the procedure of the pulse-echo technique to determine the speed of sound, the acoustic impedance and the acoustic attenuation. The backing layer had a density of  $4.43 \text{ g/cm}^3$  and a longitudinal speed of sound of 3952 m/s, so its acoustic impedance was 17.5 MRayl, according to Equation (4.1). Its acoustic impedance was 0.78 dB/mm according to Equation (4.4). Finally, as stainless steel 17-4PH has a CTE between  $10$  and  $12 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  and calcium aluminate cement has a CTE between 8.7 and  $13.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , the CTE of the mixture was not tested but assumed to be between 8.7 and 13.4, which is close to that of  $\text{LiNbO}_3$ .

#### 4.3.4 The Matching Layer

The matching layer allows for the more efficient transfer of energy from the piezoelectric crystal to the test piece, since the acoustic impedance of the crystal and the test piece is usually different. The main disadvantage is that this layer depends on the wavelength and is therefore optimal for a



limited range of frequencies. This reduces the bandwidth of the transducer. It is important to note that as the temperature changes, the acoustic impedance varies due to the change in the ultrasound velocity of the material. Therefore, this acoustic matching should be considered at the temperature of the measurement.

In order to not conflate the results of this study performed at various temperatures, a transducer without a matching layer was used. However, in practice, a matching layer optimized to the particular operating environment may be added to the transducer to improve the efficiency or to avoid bonding the transducer.

#### **4.3.5 Coupling**

The emitted waves can be transmitted to the test piece in three ways : dry coupling (with high pressure) Bhadwal *et al.* (2019b), liquid coupling (fluid or gel) and solid coupling (foil). The dry coupling is ensured by the sufficient pressure of the transducer on the part to be inspected so that the thickness of the layer of air at the interface is lower than 0.01 mm, according to Drinkwater *et al.* Drinkwater *et al.* (1996). This requires the materials to have a high-quality surface finish ( $<1.63 \mu\text{m Ra}$ ). The liquid coupling is based on water or gel. It is widely used at room temperature and contains rustproof components. However, no couplers are still liquid or viscous after one month at  $650^\circ\text{C}$ . ECHOultrasonics ECHO (2023) offers a gel that works at  $650^\circ\text{C}$ , but only for a few seconds. Others are oil-based, but burn or are flammable at high temperatures. The present study therefore uses a screwed assembly, allowing for the transducer to be placed on the part to be tested in order to achieve dry coupling. In addition, a silver foil of  $50 \mu\text{m}$  was used to bond the lithium niobate to the test piece.

#### **4.3.6 Other Components and Transducer Assembly**

The transducer is composed of a  $36^\circ$  Y-cut lithium niobate piezoelectric crystal with a diameter of 12 mm (such that a resonant frequency is centered at around 3 MHz) and two 100 nm electrodes of platinum with a 20 nm titanium adhesion layer, which was deposited onto the piezoelectric

element by physical vapor deposition ; a mineral insulated wire composed of two conductors of nickel (Omega) is used to drive the transducer. These wires are bonded to the electrodes and the casing by silver paste (SPI Supplies). The backing layer is a powdered steel 17-4PH with calcium aluminate cement cured directly onto the piezoelectric element. A stainless steel 304 tube is used for the casing, where a cap can be screwed. Table 4.1 summarizes the selected components of the transducer. The transducer follows Figure 4.1, except for the matching layer, which is not present, as mentioned previously. A silver foil is used to couple the crystal into the casing with the test piece in an assembly with screws to clamp the transducer to the test piece.

Tableau 4.1 Composition and properties of the selected materials

Layer	Composition	Dimension	Acoustic impedance [MRayl]	Specific Characteristics	MOT [°C]	CTE [ $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]	Ref.
Wires	Mineral insulated cable with Ni wire	Diameter 1.57 mm Length 15 cm	50	N/A	650	12.8	(Omega, 2023)
Junction	Silver Paste	A Few Drops	37.8	N/A	962	18.8	(SPI, 2023)
Electrodes	Pt/Ti	100 nm / 20 nm	N/A	N/A	650	N/A	(Jiang <i>et al.</i> , 2014)
Piezoelement	LiNbO <sub>3</sub> 36° Y-cut	Diameter 12 mm Thickness 1.22 mm	34	$k_{22'}=48.5\%$ $d_{22'}=38.5\text{ pC/N}$	1210	$15.4^1$ $7.5^2$	(Warner <i>et al.</i> , 1967a)
Backing Layer	powdered steel 17-4PH calcium aluminate cement distilled water	Diameter 15 mm Thickness 30 mm	17.6	Acoustic Attenuation 0.54 dB/mm	850	8.7-13.4	(Yu <i>et al.</i> , 2021)
Casing	Stainless Steel 304	Inner dia 15 mm Length 35 mm	45	0.06 dB/mm	925	17.2	(NiDI, 2023)
Matching Layer <sup>3</sup>	Steel 400 series	Thickness $\frac{1}{4}$	45	0.05 dB/mm	705	10–12	(Ginzel <i>et al.</i> , 2016)

<sup>1</sup> coefficient of thermal expansion parallel to C-axis

<sup>2</sup> coefficient of thermal expansion perpendicular to C-axis

<sup>3</sup> not considered for this study

## 4.4 Experimental Method

Four identical high-temperature transducers (A, B, C and D) were assembled as detailed above and then submitted to different tests until destruction to simulate their use in various industrial environments. The first two tests were designed to demonstrate the maximum operating temperature of the sensor. The furnace temperature was gradually raised until the sensor signal

was lost. The third test was for thermal cycling resistance. The last test was a long-term study at high temperatures to show viability in at least a 550 °C environment over several months, with a perturbation at 650 °C for two weeks. This latter has not been demonstrated to date in other scientific papers. The electronic equipment used for the first two tests was high-power equipment to ensure that the sensor worked. For tests three and four, portable equipment was used to demonstrate the viability of the transducer in an industrial or inspector's environment.

#### 4.4.1 Transducers A and B : Maximum Operating Temperature (MOT) Test

A low-carbon steel block (0.02 % wt. C, 1.15 % wt. Mn, 0.01 % wt. P, 0.01 % wt. S, 98.20 % wt. Fe) of dimensions 101.6 mm × 101.6 mm × 32.8 mm was inspected to confirm the transducer's maximum operating temperature. The steel part was polished (1200-grit sandpaper) on the surface in contact with the transducer to ensure good contact. The transducer was clamped using 3 screws, as shown in Figure 4.2. The tightening of the screws was controlled with a torque wrench and 20 N·m was applied, which is equivalent to a pressure of 49.3 MPa on the transducer.

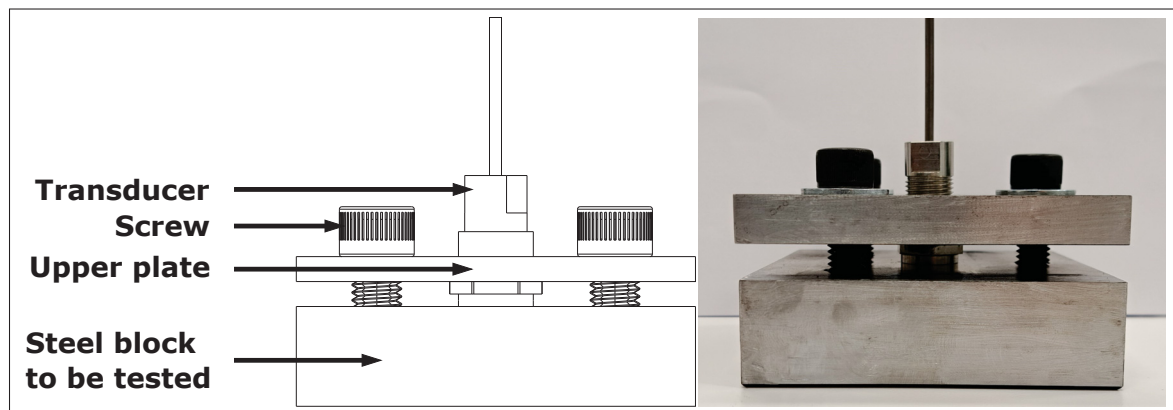


Figure 4.2 Transducer A or B installed onto low carbon steel block

This experimental setup was placed in a furnace (Thermolyne 48000) and a pulse-echo method was used to measure the speed of sound of the steel block. The transducer was connected to a signal generator (Agilent 33500B series), which sent a five-cycle Hann windowed toneburst centred at 3 MHz and 1 V. This signal was then amplified to 300 V by an amplifier (Ritec RPR-4000). The signal was received on a receiver (Ritec BR-640), which filtered the signal

and amplified it to display it on an oscilloscope (Agilent Technologies DSO9024H). An initial baseline acquisition was taken at room temperature. Clear backwall echoes were observed and used to calculate the speed of sound. As there was no phase transition, twice the thickness of the block was divided by the time difference between the maximum of the first and second backwall. At each temperature, the thickness used was considering the linear thermal dilatation. The furnace was heated to 50 °C, 100 °C, 150 °C, etc., at 2 °C/min. A dwell time of one hour was used prior to measurement at each elevated temperature. The process was repeated for each 50 °C increment until the measurement signal was lost. Figure 4.3 shows the temperature profile for Transducers A and B, as well as their respective failure temperatures. The break of the crystal caused the transducer breakdown. A sound was heard during the experiment, and the signal was lost simultaneously. Once the experiment was back to room temperature, the assembly was dismantled with precaution, and the backing layer was easily removable as the crystal piezoelement was broken into a thousand pieces. The crystals broke at a temperature far from the Curie temperature due to the coefficient of thermal expansion (CTE). The approach is based on two rods fixed between two massive rigid walls Askeland *et al.* (2003). In our case, if the backing was only stainless steel, the maximal operating temperature before the crystal broke was 762 °C. If the backing layer was only made of calcium alumina cement, the crystal broke at 634 °C. The reality is that the elements are placed in contact together, and then pressure is applied using screws, so we are not far from the hypothesis, but the temperature of the crystal break could be higher.

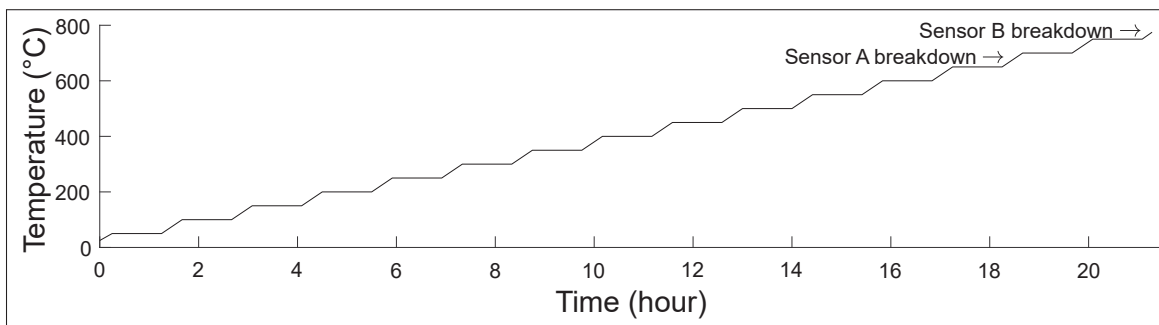


Figure 4.3 Transducers A and B from room temperature to 750 °C ramp

#### 4.4.2 Transducer C : Thermal Cycling

A low-carbon steel block (0.24 % wt. C, 0.34 % wt. Mn, 0.01 % wt. P, 0.04 % wt. S, 98.90 % wt. Fe) of dimensions 101.6 mm × 50.8 mm × 25.4 mm was inspected in order to assess whether or not the transducer could handle thermal cycles. In this case, Transducer C was coupled to the test piece with a silver foil as a couplant. As before, a screw assembly was used to attach the transducer to the steel block, as shown in Figure 4.4.

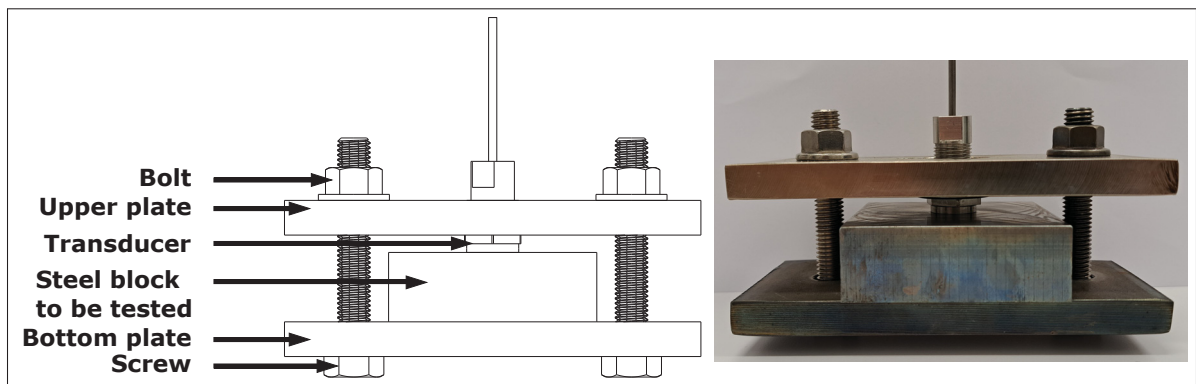


Figure 4.4 Transducer pressed onto a steel block to be tested on thermal cycles

Transducer C and the steel block were placed in the same furnace as for the previous experiments. However, in this case, Transducer C was connected to a portable device (Olympus Omniscan SX)—a commercial ultrasonic testing system that acted as a signal generator and analyzer. In this test, the furnace was heated at 2 °C/min from room temperature up to 500 °C. This temperature was maintained for one hour prior to taking the measurement, after which the set-up was allowed to air-cool overnight inside the turned-off furnace. This process was repeated daily for seven days in a row ; see Figure 4.5.

#### 4.4.3 Transducer D : Long Term Performance

The block of low-carbon steel, from the first experiments (0.02 % wt. C, 1.15 % wt. Mn, 0.01 % wt. P, 0.01 % wt. S, 98.20 % wt. Fe), of dimensions 101.6 mm × 101.6 mm × 32.8 mm, was measured to determine the transducer's capacity for long-term operation. Transducer D was installed as shown above in Figure 4.2. Transducer D was also connected to an Omniscan SX

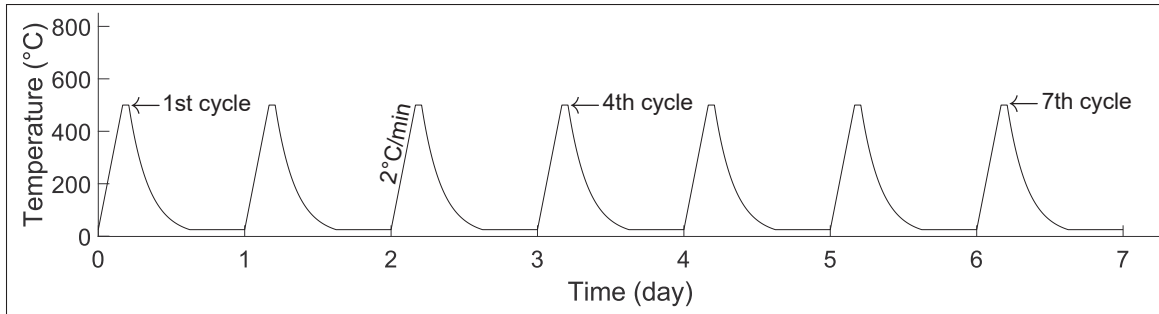


Figure 4.5 Temperature cycles used to test Transducer C

portable device. The transducer and steel block were placed inside the furnace and held for one month at 550 °C, followed by 14 days at 650 °C, subsequently followed by another 14 days at 550 °C. This temperature profile is shown in Figure 4.6.

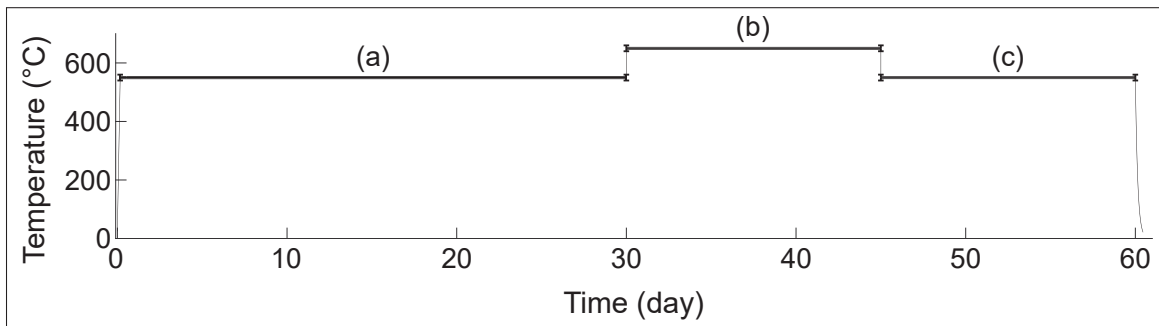


Figure 4.6 Heating curve for long-term performance : (a) one month at 550 °C, (b) 14 days at 650 °C, (c) 14 days at 550 °C

## 4.5 Results and Discussion

This section presents the results of the tests performed with the four transducers (A, B, C and D). The first two tests show the maximum operating temperatures of Transducers A and B. The thermal cycling resistance test shows the influence on the signal after seven cycles on Transducer C. The last test shows the viability at 550 °C for one month, followed by 650 °C for two weeks, subsequently followed by another two weeks at 550 °C on Transducer D.

#### 4.5.1 High-Temperature Performance

Figures 4.7 and 4.8 show the first and second echoes of the test piece from room temperature to the temperature breakdown for Transducer A and Transducer B, respectively, at 650 °C and 750 °C. The amplitude of each signal was normalized on the first echo for each temperature, and the gain of the receiving amplifier in dB is provided. Two phenomena can be observed : the amplitude varies nonlinearly with the temperature, as does the bandwidth. In the case of Transducer B, no change in the signal was observed after 72 h at 550 °C. However, upon further heating at 2 °C/min, the crystal broke once 785 °C was reached, and no signal was observable anymore.

The time of the backwall echo shifts with temperature indicates a reduction in the longitudinal wave velocity, mainly due to changes in the elastic constants. The velocity reduces from 5904 m/s at 25 °C to 5320 m/s at 650 °C. This reduction is consistent with the literature's values for low-carbon steel Scruby & Moss (1993); Wadley, Norton, Mauer & Droney (1986); Nowacki & Kasprzyk (2010). A thermocouple must be added to correct the value of the velocity in order to avoid inaccuracy in the thickness value.

The longitudinal wave velocity decreases with increasing temperature, observed from the increase in echo arrival time, from 5904 m/s at 25 °C to 5320 m/s at 650 °C; the velocity increase is primarily as a result of change in the elastic constants with increasing temperature. The longitudinal velocity values calculated are similar to those reported in literature for low carbon steel (Scruby & Moss, 1993; Wadley *et al.*, 1986; Nowacki & Kasprzyk, 2010). The change in velocity with temperature is an important consideration for thickness measurement calibration, as if not taken into account errors will occur during inspection.

#### 4.5.2 Thermal Cycling

Figure 4.9 shows the first and second echoes of the test piece for representative cycles. Each signal is normalized on the maximum of the absolute value of the first echo of the first cycle for easier comparison. The signal is truncated to highlight the first and second echoes. With the number of cycles, the maximum amplitude of the signal reduces by 2.3 dB between the first and

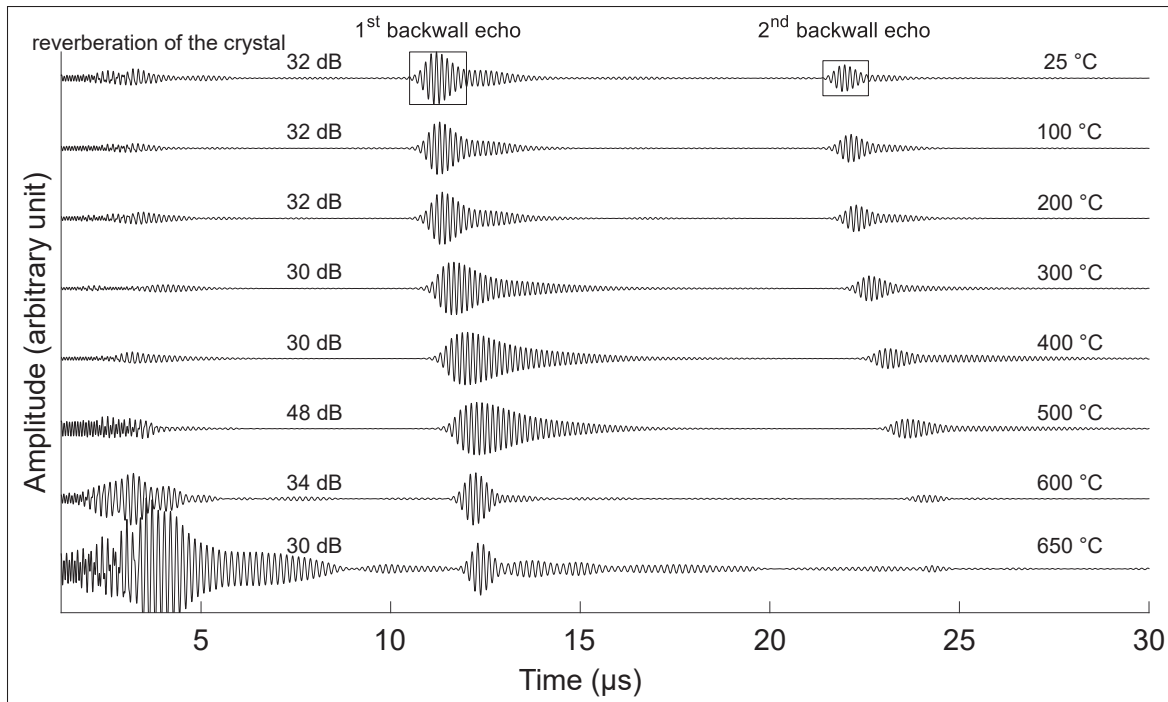


Figure 4.7 Signal amplitude on 32.8-mm-thick low-carbon steel block for temperatures between 25 °C and 650 °C, showing the first and second backwall echoes from Transducer A

the fourth cycle and 5.7 dB between the first and seventh cycles; from an operational standpoint, this can be compensated by increasing the gain of the amplifier. The loss in amplitude could be due to the creep and stress relaxation in the steel assembly with thermal cycling, as the screws were not re-tightened between cycles.

### 4.5.3 Long-Term Performance

Figure 4.10 shows the performance of the transducer after being held at 550 °C for one month; no signal degradation was observed. After exposure to 650 °C for two weeks, the signal decreased by 36 dB. This could be explained by the fact that the carbon steel oxidized at 650 °C; this could also be due to lower pressure on the transducer—with the thermal dilatation, the pressure is reduced so the amplitude drops. Disc springs could be used to compensate for thermal expansion during the test Bhadwal *et al.* (2019b). Upon cooling back down to 550 °C, the transducer did not show further degradation. No significant loss in performance was observed, indicating the



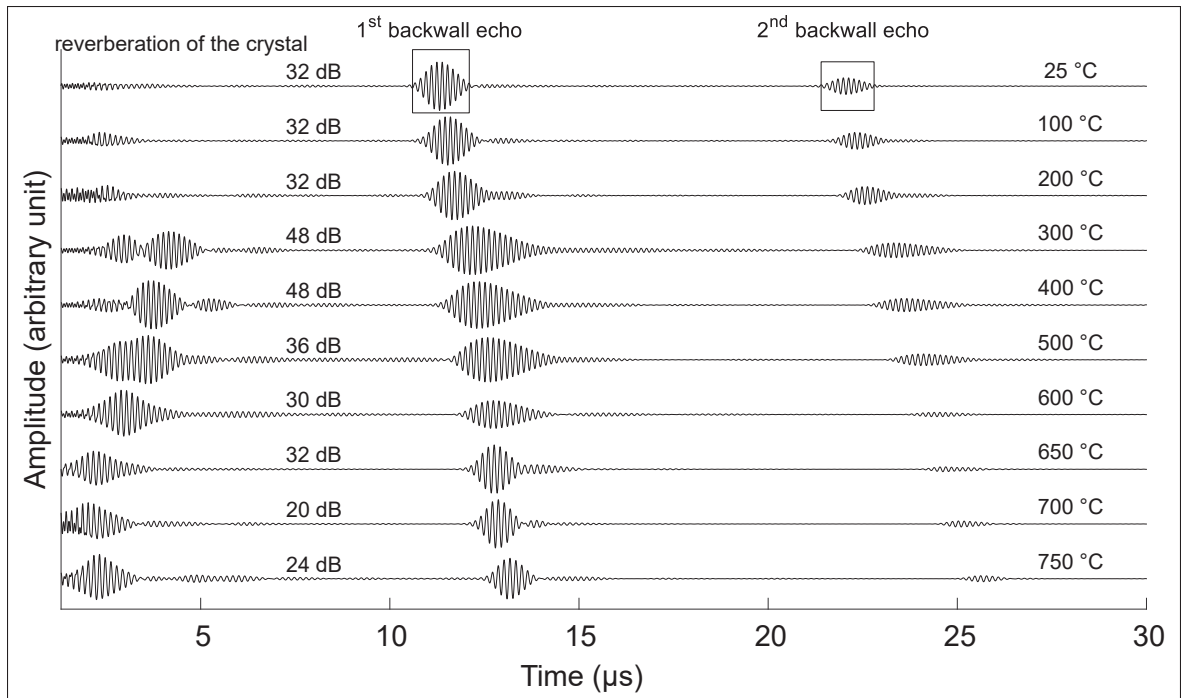


Figure 4.8 Signal amplitude on 32.8-mm-thick low-carbon steel block for temperatures between 25 °C and 750 °C, showing the first and second backwall echoes from Transducer B

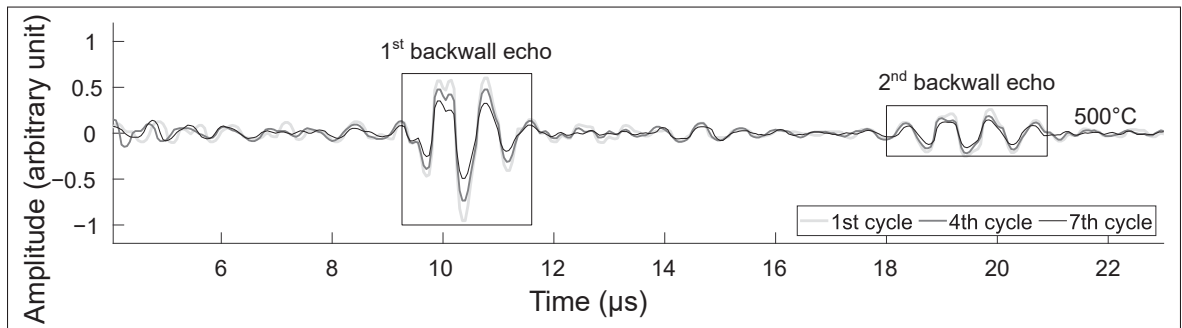


Figure 4.9 Signals obtained at three different stages of the thermal cycling experiment. The signals shown were obtained after one hour at 550 °C. The thick light grey line was obtained during the first cycle, the dark grey lines during the fourth cycle and the thin black line during the seventh cycle

potential application of this high-temperature piezoelectric design for continuous inspection at elevated temperatures.

Stainless steel alloys should be preferred at high temperatures to sustain such high temperatures. In this study, ferritic alloys were used instead of austenitic alloys. Ferritic stainless steels have a body-centered cubic (BCC) crystal structure and are magnetic, while austenitic stainless steels have a face-centered cubic (FCC) crystal structure and are non-magnetic. Ferritic stainless steel tends to have lower attenuation coefficients for ultrasound than austenitic stainless steel, making it easier for the ultrasound to travel through. This is because ferritic stainless steel has a lower density and elastic modulus than austenitic stainless steel. Therefore, ferritic stainless steel is more transparent to ultrasound than austenitic stainless steel. This sensor should then be used on an austenitic steel alloy to validate its performance over a longer period of time.

#### **4.6 Conclusions**

An ultrasound transducer design composed of a lithium niobate piezoelectric element, two Pt/Ti electrodes, a mineral insulated wire, a metal-ceramic composite backing layer and no matching layer was bonded by a silver foil to a low-carbon steel block using a screw clamp assembly. We found that such a transducer design was able to successfully monitor the steel block thickness, in situ, at high temperatures. This performance was maintained even after long-term (2 months) high-temperature exposure. The piezoelectric transducer without an acoustic coupling layer used was capable of measuring the thickness of a 32 mm steel block in a 750 °C environment for at least 72 h, able to operate several thermal cycles and survive in an environment of at least 550 °C for a couple of months. These results confirm the viability of a piezoelectric ultrasound transducer that can operate for extended periods at temperatures significantly higher than had previously been reported.

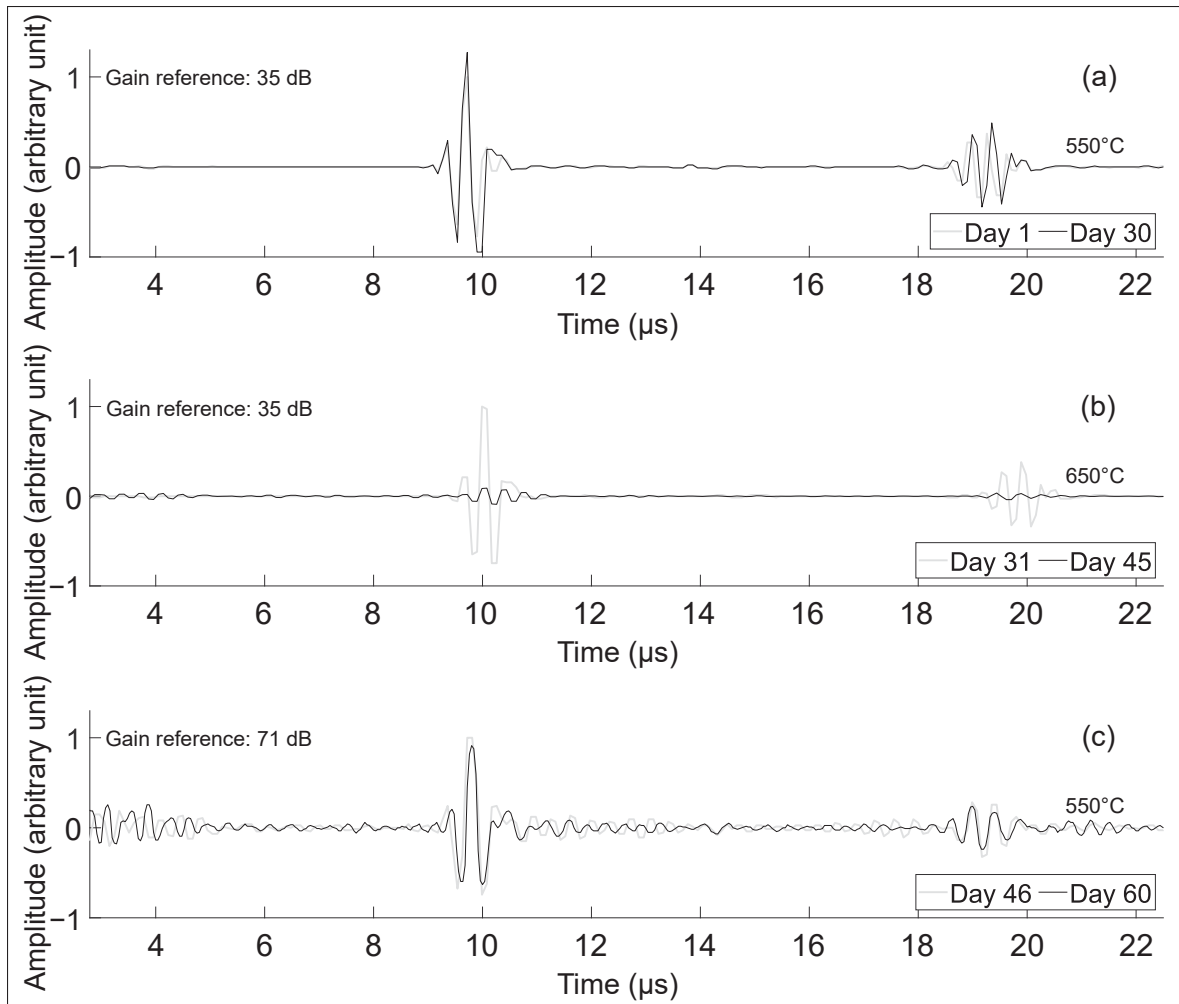


Figure 4.10 Transducer performance is maintained during long-term high-temperature exposure : (a) echoes on day 30 taken at 550 °C (550 °C for 30 days), (b) echoes on day 44 taken at 650 °C (550 °C for 30 days followed by 650 °C for 14 days) and (c) echoes on day 68 taken at 550 °C (550 °C for 30 days followed by 650 °C for 14 days followed by 550 °C for 14 days)



## CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Cette étude fournit une approche qui, s'appuyant sur la théorie des ultrasons et les propriétés physico-chimique des matériaux, permet d'identifier différents matériaux pour la conception et l'assemblage des différents composants d'un transducteur ultrasonore haute température. Des essais expérimentaux simulant différentes conditions opérationnelles ont permis de valider l'assemblage final du transducteur.

Trois critères de sélection ont été utilisés : la température d'opération visée de 650 °C, le temps d'exposition à cette température de plusieurs mois et la complexité de la conception du transducteur. Ces trois critères éliminent les technologies laser et les EMAT. Seule la technologie piézoélectrique a été retenue et développée car le cristal de niobate de lithium est fonctionnel à au moins 650 °C sur plusieurs mois. En effet, il ne requiert aucun refroidisseur ou tout autre système venant complexifier le transducteur.

Des électrodes de Pt/Ti, d'épaisseur respectivement 100 nm et 20 nm, ont été déposées de chaque côté du cristal, sur les faces principales. Le cristal résonne toujours après un mois et plusieurs cycles de températures à 650 °C et 750 °C. Le niobate de lithium avec ses électrodes de Pt/Ti et des câbles d'argent sont donc qualifiés pour la réalisation d'un transducteur ultrasonore à haute température monoélément ou multiélément.

La couche absorbante et la couche de couplage acoustique permettent d'influencer les caractéristiques du transducteur final comme : la bande passante du transducteur, la réverbération du cristal, l'énergie transmise à la pièce inspectée, la mobilité du transducteur, la protection du cristal piézoélectrique, etc. Pour la couche absorbante, le matériau sélectionné est un composite métal-céramique qui a un coefficient acoustique de 17.6 MRayl pour valider le critère fixé du coefficient  $\hat{T}$  supérieur à 90 %. Par conséquent, l'atténuation du matériau est bien supérieure au 5 dB/cm demandée. Les coefficients d'expansion thermique sont compris entre 7.5 et

15.4  $\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ . La céramique technique adhésive permet d'avoir un bon couplage au cristal qui résiste jusqu'à 1200 °C.

Pour la couche de couplage acoustique, le choix s'est porté sur l'Inconel 625®, et l'acier inoxydable 316 qui se trouvent dans le commerce. Les métaux sont connus pour ne pas être très atténuants, ce qui en fait de bons candidats. Ces deux métaux gardent des caractéristiques constantes jusqu'à 800 °C.

L'assemblage final du transducteur est donc composé de niobate de lithium pour l'élément piézoélectrique, de deux électrodes de Pt/Ti, de fils d'argent, d'un composite métallo-céramique pour la couche d'absorbante et d'acier inoxydable 316 pour l'élément extérieur. Ce transducteur est collé par une pâte d'argent haute température au bloc d'acier bas carbone à tester puis monter dans un assemblage de serrage par vis pour assurer une pression minimale de couplage. Les résultats obtenus sur les vitesses longitudinales et l'atténuation dans l'acier sont comparables à celles de la littérature. Le transducteur piézoélectrique sans couche de couplage acoustique utilisé est capable de mesurer une épaisseur pour un bloc d'acier de 32 mm dans un environnement à 550 °C pendant au moins deux mois, après quoi les effets thermiques viennent altérer le couplage. En effet, la pièce en acier testée s'oxyde ce qui rend donc le montage inutilisable.

Le transducteur atteint les critères définis initialement, à savoir une température d'opération continue de 650 °C pendant un mois tout en respectant une conception simple.

Des pistes d'amélioration sont envisageables et des recommandations peuvent être formulées pour la suite de ce projet :

- Serrer le montage pendant le cycle de chauffe afin de limiter le ramollissement des couches dû à la dilatation des matériaux ;

- Étudier l'utilisation d'un meilleur couplant que la pâte d'argent haute température comme une autre céramique technique adhésive pour coller plus efficacement le transducteur au bloc de test ;
- Explorer d'autres matériaux de liaison afin d'ajouter la couche de couplage acoustique au transducteur pour le déplacer. Actuellement, il ne peut être utilisé qu'une seule fois ;
- Revoir la conception du bloc supérieur du montage de serrage pour appuyer sur la couche de couplage acoustique et pas seulement sur le boîtier extérieur ;
- Déterminer tous les coefficients piézoélectriques, élastiques et diélectriques du niobate de lithium jusqu'à sa température de transformation de phase ;
- Étudier la durabilité à long terme des composants du transducteur et des couches de liaison dans un environnement à haute température sur plusieurs années. En effet, les installations pétrochimiques effectuent des arrêts après un certain nombre d'années afin de réaliser des inspections imposées par la loi. Le transducteur doit au moins survivre à un cycle d'utilisation relativement long ;
- Évaluer sa capacité à résister à un choc thermique dans le cas de changements de température très soudains.

Enfin, ce transducteur pourrait être utilisé dans la surveillance de l'état des structures (ou Structural Health Monitoring - SHM), il serait intéressant de l'essayer sur une installation pétrochimique en fonctionnement.





## BIBLIOGRAPHIE

- Abrahams, S., Levinstein, H. & Reddy, J. (1966). Ferroelectric lithium niobate. 5. Polycrystal X-ray diffraction study between 24° and 1200°C. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27(6), 1019-1026. doi : [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90074-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90074-6).
- Amini, M. H., Coyle, T. W. & Sinclair, A. N. (2015). Porous ceramics as backing element for high-temperature transducers. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 62(2), 360–372.
- Amini, M. H., Sinclair, A. N. & Coyle, T. W. (2016). A New High-Temperature Ultrasonic Transducer for Continuous Inspection. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 63(3), 448–455. doi : 10.1109/TUFFC.2016.2519348.
- Andrushchak, A. S., Mytsyk, B. G., Laba, H. P., Yurkevych, O. V., Solskii, I. M., Kityk, A. V. & Sahraoui, B. (2009). Complete sets of elastic constants and photoelastic coefficients of pure and MgO-doped lithium niobate crystals at room temperature. *Journal of Applied Physics*, 106(7), 073510. doi : 10.1063/1.3238507. Publisher : American Institute of Physics.
- Armand, P., Beaurain, M., Ruffle, B., Menaert, B., Balitsky, D., Clement, S. & Papet, P. (2008). Characterizations of piezoelectric GaPO<sub>4</sub> single crystals grown by the flux method. *Journal of crystal growth*, 310(7-9), 1455–1459.
- Ashby, M. (2008). The CES EduPack database of natural and man-made materials. *Cambridge, UK : Cambridge University and Granta Design*, 1–26.
- Askeland, D. R., Phulé, P. P., Wright, W. J. & Bhattacharya, D. (2003). The science and engineering of materials.
- ASTM International E1065 / E1065M-14. (2014). E1065 / E1065M-14, Standard Guide for Evaluating Characteristics of Ultrasonic Search Units. West Conshohocken, PA. Repéré à [www.astm.org](http://www.astm.org).
- Atkinson, I., Gregory, C., Kelly, S. P. & Kirk, K. J. (2007). *Ultrasmart : Developments in Ultrasonic Flaw Detection and Monitoring for High Temperature Plant Applications*. doi : 10.1115/CREEP2007-26411.
- Baba, A., Searfass, C. T. & Tittmann, B. R. (2010). High temperature ultrasonic transducer up to 1000°C using lithium niobate single crystal. *Applied Physics Letters*, 97(23), 232901. doi : 10.1063/1.3524192. Publisher : American Institute of Physics.
- Belanger, P., Bouchy, S. & Zednik, R. (2022). *PCT n°WO2023/044558*. Switzerland : International Bureau of WIPO.

- Bergmann, G. (1968). The electrical conductivity of LiNbO<sub>3</sub>. *Solid State Communications*, 6(2), 77–79. doi : 10.1016/0038-1098(68)90004-5.
- Berlincourt, D. (1971). Piezoelectric crystals and ceramics. Dans *Ultrasonic transducer materials* (pp. 63–124). Springer.
- Bhadwal, N., Torabi Milani, M., Coyle, T. & Sinclair, A. (2019a). Dry Coupling of Ultrasonic Transducer Components for High Temperature Applications. *Sensors*, 19(24), 5383.
- Bhadwal, N., Torabi Milani, M., Coyle, T. & Sinclair, A. (2019b). Dry Coupling of Ultrasonic Transducer Components for High Temperature Applications. *Sensors*, 19(24), 5383. doi : 10.3390/s19245383. Number : 24 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- BKMedical. (2020). bk5000. Repéré à <https://www.bkmedical.com/systems/bk5000-robotic-surgery-ultrasound-system/>.
- Bosyj, C. (2017). *Advancements in the Design and Fabrication of Ultrasound Transducers for Extreme Temperatures*. (Thèse de doctorat, University of Toronto, 27 King's College Circle, Toronto, Ontario M5S 1A1 Canada).
- Boubenia, R., Rosenkrantz, E., Despetis, F., Combette, P. & Ferrandis, J.-Y. (2016). Composites particulières métalliques pour la réalisation de dos de sondes ultrasonores dédiées aux mesures non destructives en milieux hostiles. *CFA 2016-VISHNO*.
- Bouchy, S., Zednik, R. J. & Bélanger, P. (2022). Characterization of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Properties of Lithium Niobate from 25 °C to 900 °C Using Electrochemical Impedance Spectroscopy Resonance Method. *Materials*, 15(13), 4716. doi : 10.3390/ma15134716. Number : 13 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Boysen, H., Senyshyn, A. & Sugak, D. (2012). High temperature structure and properties of lithium niobate. *2012 IEEE International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE)*, pp. 147-148. doi : 10.1109/OMEE.2012.6464812.
- Burrows, S. E., Fan, Y. & Dixon, S. (2014). High temperature thickness measurements of stainless steel and low carbon steel using electromagnetic acoustic transducers. *NDT & E International*, 68, 73–77. doi : 10.1016/j.ndteint.2014.07.009.
- Cegla, F. B., Cawley, P., Allin, J. & Davies, J. (2011). High-temperature (>500°C) wall thickness monitoring using dry-coupled ultrasonic waveguide transducers. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 58(1), 156–167. doi : 10.1109/TUFFC.2011.1782.

- Chen, F., Kong, L., Song, W., Jiang, C., Tian, S., Yu, F., Qin, L., Wang, C. & Zhao, X. (2019). The electromechanical features of LiNbO<sub>3</sub> crystal for potential high temperature piezoelectric applications. *Journal of Materiomics*, 5(1), 73-80. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.10.001>.
- Cobbold, R. (2007). *Foundations of biomedical ultrasound*. New York : Oxford University Press, Inc.
- CSB. (2019, octobre, 16). Chemical Safety Board Releases Factual Update and New Animation Detailing the Events of the Massive Explosion and Fire at the PES Refinery in Philadelphia, PA [en ligne]. Repéré à <http://https://www.csb.gov/chemical-safety-board-releases-factual-update-and-new-animation-detailing-the-events-of-the-massive-explosion-and-fire-at-the-pes-refinery-in-philadelphia-pa/>.
- Das, D., Jacobs, T. & Barbour, L. J. (2010). Exceptionally large positive and negative anisotropic thermal expansion of an organic crystalline material. *Nature Materials*, 9(1), 36–39. doi : 10.1038/nmat2583.
- De Castilla, H. (2017). *Le niobate de lithium à haute température pour les applications ultrasons*. (Mémoire de maîtrise, École de technologie supérieure, 1100, rue Notre-Dame Ouest, Montréal (Qc) H3C 1K3).
- De Castilla, H., Bélanger, P. & Zednik, R. J. (2017). High temperature characterization of piezoelectric lithium niobate using electrochemical impedance spectroscopy resonance method. *Journal of Applied Physics*, 122(24), 244103. doi : 10.1063/1.4996202.
- De Castilla, H., Bélanger, P. & Zednik, R. J. (2019). Generalized Dynamic Analytical Model of Piezoelectric Materials for Characterization Using Electrical Impedance Spectroscopy. *Materials*, 12(16), 1-12. doi : 10.3390/ma12162502.
- Dewhurst, R., Edwards, C., McKie, A. & Palmer, S. (1988). A remote laser system for ultrasonic velocity measurement at high temperatures. *Journal of applied physics*, 63(4), 1225–1227.
- Dhutti, A., Tumin, S. A., Balachandran, W., Kanfoud, J. & Gan, T.-H. (2019). Development of Ultrasonic Guided Wave Transducer for Monitoring of High Temperature Pipelines. *Sensors*, 19(24), 5443.
- Drinkwater, B. W., Dwyer-Joyce, R. S. & Cawley, P. (1996). A study of the interaction between ultrasound and a partially contacting solid—solid interface. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 452(1955), 2613-2628. doi : 10.1098/rspa.1996.0139.

- ECHO. (2023). High temperature ultrasonic couplant - EchoTherm Extreme™. Available online : <https://www.echoultrasonics.com/product/echotherm-extreme-high-temperature-couplant/> (accessed on 04 January 2023).
- Echo Ultrasonics®, L. [Nickname]. (2023, January, 25). EchoTherm Extreme™[Format]. Repéré à <https://www.echoultrasonics.com/product/echotherm-extreme-high-temperature-couplant/>.
- ECHOultrasonics. (2019). EchoTherm Extreme [en ligne]. Repéré à <https://www.echoultrasonics.com/products/high-temperature-couplants/echotherm-extreme/>.
- EEC. (2018). Ultra-High Temperature Samarium Cobalt Magnets [en ligne]. Repéré à <https://www.electronenergy.com/ultra-high-temperature-samarium-cobalt-magnets/>.
- Ensminger, D. & Bond, L. J. (2011). *Ultrasonics : fundamentals, technologies, and applications* (éd. 3). CRC press. doi : <https://doi.org/10.1201/b11173>.
- Fox, G. W. & Underwood, M. (1933). On the Piezoelectric Properties of Tourmaline. *Physics*, 4(1), 10–13. doi : 10.1063/1.1745137. Publisher : American Institute of Physics.
- Gautier, Y. (2019, janvier, 5). PIPER ALPHA explosion de [en ligne]. Repéré à <http://www.universalis.fr/encyclopedie/explosion-de-piper-alpha/>.
- Genovés, V., Fariñas, M. D., Pérez-Aparicio, R., Saiz-Rodríguez, L., Valentín, J. L. & Álvarez Arenas, T. G. (2022). Micronized Recycle Rubber Particles Modified Multifunctional Polymer Composites : Application to Ultrasonic Materials Engineering. *Polymers*, 14(17). doi : 10.3390/polym14173614.
- Ginzel, E. & Turnbull, B. (2016). Determining approximate acoustic properties of materials. *NDT. net Dec*, 2016, 1–10.
- Giurgiutiu, V., Xu, B. & Liu, W. (2010). Development and testing of high-temperature piezoelectric wafer active sensors for extreme environments. *Structural Health Monitoring*, 9(6), 513–525.
- Hamidon, M., Skarda, V., White, N., Krispel, F., Krempl, P., Binhack, M. & Buff, W. (2005). Fabrication of high temperature surface acoustic wave devices for sensor applications. *Sensors and Actuators A : Physical*, 123-124, 403-407. doi : <https://doi.org/10.1016/j.sna.2005.01.038>. Eurosensors XVIII 2004.
- Hernandez-Valle, F. & Dixon, S. (2011). Pulsed electromagnet EMAT for ultrasonic measurements at elevated temperatures. *Insight - Non-Destructive Testing and Condition Monitoring*, 53, 96-99. doi : 10.1784/insi.2011.53.2.96.

- Huang, S., Zhao, W., Zhang, Y. & Wang, S. (2009). Study on the lift-off effect of EMAT. *Sensors and Actuators A : Physical*, 153(2), 218–221.
- Huang, S., Wang, S., Li, W. & Wang, Q. (2016). Electromagnetic Acoustic Transducer. Dans *Electromagnetic Ultrasonic Guided Waves* (pp. 1–42). Springer.
- Idris, A., Edwards, C. & Palmer, S. B. (1994). Acoustic wave measurements at elevated temperature using a pulsed laser generator and an electromagnetic acoustic transducer detector. *Nondestructive Testing and Evaluation*, 11(4), 195-213. doi : 10.1080/10589759408952831.
- IEEE. (1988). IEEE Standard on Piezoelectricity. *ANSI/IEEE Std 176-1987*, 01. doi : 10.1109/IEEESTD.1988.79638.
- Jiang, X., Kim, K., Zhang, S., Johnson, J. & Salazar, G. (2013). High-Temperature Piezoelectric Sensing. *Sensors*, 14(1), 144–169. doi : 10.3390/s140100144.
- Jiang, X., Kim, K., Zhang, S., Johnson, J. & Salazar, G. (2014). High-Temperature Piezoelectric Sensing. *Sensors*, 14(1), 144–169. doi : 10.3390/s140100144.
- Jorgensen, P. J. & Bartlett, R. W. (1969). High temperature transport processes in lithium niobate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30(12), 2639 - 2648. doi : [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(69\)90037-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90037-7).
- Kazys, R., Voleisis, A., Sliteris, R., Mazeika, L., Van Nieuwenhove, R., Kupschus, P. & Abderrahim, H. A. (2005). High temperature ultrasonic transducers for imaging and measurements in a liquid Pb/Bi eutectic alloy. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 52(4), 525-537. doi : 10.1109/TUFFC.2005.1428033.
- Kazys, R. & Vaskeliene, V. (2021). High Temperature Ultrasonic Transducers : A Review. *Sensors*, 21(9), 3200. doi : 10.3390/s21093200. Number : 9 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Kažys, R., Voleišis, A. & Voleišienė, B. (2008). High temperature ultrasonic transducers : review. *Ultragarsas "Ultrasound"*, 63(2), 7–17. Repéré à <https://www.ultragarsas.ktu.lt/index.php/USnd/article/view/17063>. Number : 2.
- Kim, G., Choi, N., Kim, Y.-I. & Kim, K.-B. (2019). Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)-PbTiO<sub>3</sub>-Based Ultrasonic Transducer for Detecting Infiltrated Water in Pressurized Water Reactor Fuel Rods. *Sensors*, 19(12), 2662. doi : 10.3390/s19122662.

- Kim, K., Zhang, S., Huang, W., Yu, F. & Jiang, X. (2011). YCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (YCOB) high temperature vibration sensor. *Journal of Applied Physics*, 109(12), 126103. doi : 10.1063/1.3598115.
- Kim, T., Kim, J., Dalmau, R., Schlessler, R., Preble, E. & Jiang, X. (2015). High-temperature electromechanical characterization of AlN single crystals. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 62(10), 1880-1887. doi : 10.1109/TUFFC.2015.007252.
- Kogia, M. (2017). *High temperature electromagnetic acoustic transducer for guided wave testing*. (Thèse de doctorat, Brunel University London).
- Kostan, M. (2018). *Design and fabrication of GaPO<sub>4</sub> ultrasonic transducer for NDT at high temperatures*. (Thèse de doctorat, Brunel University London).
- Kovacs, G., Anhorn, M., Engan, H., Visintini, G. & Ruppel, C. (1990). Improved material constants for LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>. *IEEE Symposium on Ultrasonics*, pp. 435-438 vol.1. doi : 10.1109/ULTSYM.1990.171403.
- Kushibiki, J., Takanaga, I., Arakawa, M. & Sannomiya, T. (1999). Accurate measurements of the acoustical physical constants of LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> single crystals. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 46(5), 1315-1323. doi : 10.1109/58.796136.
- Laux, D., Augereau, F., Le Clezio, E., Despaux, G., Ferrandis, J.-Y. & Rosenkrantz, E. (2018). Caractérisation de solides ou liquides par méthode de pulse-écho. *Techniques de l'ingénieur Contrôle non destructif*, base documentaire : TIP675WEB.(ref. article : r4043). doi : 10.51257/a-v1-r4043. fre.
- Le Jeune, L., Raillon, R., Toullelan, G., Baqué, F. & Taupin, L. (2019). 2D Ultrasonic Antenna System for Imaging in Liquid Sodium. *Sensors*, 19(19), 4334. doi : 10.3390/s19194334.
- Ledbetter, H., Ogi, H. & Nakamura, N. (2004). Elastic, anelastic, piezoelectric coefficients of monocystal lithium niobate. *Mechanics of Materials*, 36(10), 941-947. doi : <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2003.08.013>. Active Materials.
- Lu, Q., Li, B. & Bai, F. (2016). Electrical effect and influence factors of tourmaline. Dans *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2016* (pp. 83–90). Springer.
- Lucas, K., Bouchy, S., Bélanger, P. & Zednik, R. J. (2022). High-temperature electrical conductivity in piezoelectric lithium niobate. *Journal of Applied Physics*, 131(19), 194102. doi : 10.1063/5.0089099. Publisher : American Institute of Physics.



- Lunn, N., Dixon, S. & Potter, M. D. G. (2017). High temperature EMAT design for scanning or fixed point operation on magnetite coated steel. *NDT & E International*, 89, 74–80. doi : 10.1016/j.ndteint.2017.04.001.
- M, W., AL, V. A. & L, V. W. (2013). *Corrosion-Related Accidents in Petroleum Refineries : Lessons learned from accidents in EU and OECD countries* (Rapport n°LB-NA-26331-EN-C (print), LB-NA-26331-EN-N (online)). Luxembourg (Luxembourg).
- Macdonald, J. R. & Johnson, W. B. (2018). Fundamentals of Impedance Spectroscopy. Dans *Impedance Spectroscopy* (pp. 1–20). John Wiley & Sons, Ltd. Repéré à <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781119381860.ch1>.
- Marechal, E. (2020). Biocarburants : l'avenir est-il aux microalgues?, Encyclopédie de l'Environnement [en ligne]. Repéré à <https://www.encyclopedie-environnement.org/vivant/biocarburants-avenir-microalgues/>.
- Marvasti, M. H. (2014). *Development of Ultrasound Phased Array System for Weld Inspections at Elevated Temperatures*. (Thèse de doctorat).
- Mears, A., Routley, N. R., Kendall, P. A., Elert, M., Furnish, M. D., Anderson, W. W., Proud, W. G. & Butler, W. T. (2009). IMPACT STRESS MEASUREMENT USING PIEZOELECTRIC PROBES WITH PZT AND LITHIUM NIOBATE ELEMENTS. pp. 639–642. doi : 10.1063/1.3295220.
- Mohimi, A., Gan, T.-H. & Balachandran, W. (2014). Development of high temperature ultrasonic guided wave transducer for continuous in service monitoring of steam lines using non-stoichiometric lithium niobate piezoelectric ceramic. *Sensors and Actuators A : Physical*, 216, 432–442. doi : 10.1016/j.sna.2013.10.008.
- Mrasek, H., Gohlke, D., Matthies, K. & Neumann, E. (1996). High temperature ultrasonic transducers. *NDT net*, 1(9), 1–10.
- MTI. (2019). LiNbO3 SAW grade, Y-cut, 36 degree off 10x10x0.5mm, 1sp [en ligne]. Repéré à <https://www.mtixtl.com/linbo3sawgrade-y-cut10x10x05mm1sp-1.aspx>.
- NACE. (2002). Cost of corrosion study. Repéré à <https://www.nace.org/resources/general-resources/cost-of-corrosion-study>.
- Nassau, K., Levinstein, H. & Loiacono, G. (1966). Ferroelectric lithium niobate. 2. Preparation of single domain crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27(6), 989-996. doi : [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90071-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90071-0).

- NDT, R. C. (1999, octobre, 2). Electromagnetic Acoustic Transducers (EMATs) [en ligne]. Repéré à <https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Ultrasonics/EquipmentTrans/emats.htm>.
- NiDI. (2023). High-temperature characteristics of stainless steels. Repéré le 2023-03-11 à [https://nickelinstitute.org/media/1699/high\\_temperaturecharacteristicsofstainlesssteel\\_9004\\_.pdf](https://nickelinstitute.org/media/1699/high_temperaturecharacteristicsofstainlesssteel_9004_.pdf).
- Nowacki, K. & Kasprzyk, W. (2010). The sound velocity in an alloy steel at high-temperature conditions. *International Journal of Thermophysics*, 31(1), 103–112.
- NPTEL. (2009). Lecture 14 : Thermal stresses, Bars subjected to tension and Compression [en ligne]. Repéré à <https://nptel.ac.in/courses/112107146/14>.
- Nye, J. F. (1985). *Physical properties of crystals : their representation by tensors and matrices*. Oxford University Press.
- Olympus. (2018). High Temperature Ultrasonic Testing [en ligne]. Repéré à <https://www.olympus-ims.com/en/applications/high-temperature-ultrasonic-testing/>.
- Olympus, N. (2007). Advances in phased array ultrasonic technology applications. *Olympus NDT*, 48, 1-491.
- Omega. (2023). Mineral Insulated RTD Cable. Available online : <https://www.omega.ca/en/temperature-measurement/temperature-wire-and-cable/mineral-insulated-cables/316-rtd-clad/p/INC-RTD-2-MO-062> (accessed on 11 March 2023).
- Papadakis, E. P., Lynnworth, L. C., Fowler, K. A. & Carnevale, E. H. (1972). Ultrasonic attenuation and velocity in hot specimens by the momentary contact method with pressure coupling, and some results on steel to 1200 C. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 52(3B), 850–857.
- Parks, D. A., Tittmann, B. R. & Kropf, M. M. (2010). Aluminum nitride as a high temperature transducer. *AIP Conference Proceedings*, 1211(1), 1029-1034. doi : 10.1063/1.3362142.
- Parks, D. A., Zhang, S. & Tittmann, B. R. (2013). High-temperature (> 500 deg C) ultrasonic transducers : an experimental comparison among three candidate piezoelectric materials. *IEEE transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency control*, 60(5), 1010–1015.
- Peshkovsky, A. S. & Peshkovsky, S. L. (2015). *Patent type n°US9142751B2*. INDUSTRIAL SONOMECHANICS LLC.



- Piezo. (2023a). Materials Technical Data [Format]. Repéré à <https://info.piezo.com/hubfs/Data-Sheets/piezo-material-properties-data-sheet-20201112.pdf>.
- Piezo. (2023b). Materials Technical Data (Typical Values). Available on-line : <https://info.piezo.com/hubfs/Data-Sheets/piezo-material-properties-data-sheet-20201112.pdf> (accessed on 16 January 2023).
- Polgár, K., Péter, á. Á., Kovács, L., Corradi, G. & Szaller, Z. (1997). Growth of stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> single crystals by top seeded solution growth method. *Journal of Crystal Growth*, 177(3-4), 211–216.
- Pucci, L., Raillon, R., Taupin, L. & Baqué, F. (2019). Design of a phased array EMAT for inspection applications in liquid sodium. *Sensors*, 19(20), 4460.
- Resource Center, N. (2019, Avril, 2). Electromagnetic Acoustic Transducers (EMATs) [en ligne]. Repéré à <https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Ultrasonics/EquipmentTrans/emats.html>.
- Ribichini, R., Cegla, F., Nagy, P. B. & Cawley, P. (2011). Study and comparison of different EMAT configurations for SH wave inspection. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 58(12), 2571-2581. doi : 10.1109/TUFFC.2011.2120.
- Saillant, Marlier, Navacchia & Baqué. (2019). Ultrasonic Transducer for Non-Destructive Testing of Structures Immersed in Liquid Sodium at 200 °C. *Sensors*, 19(19), 4156. doi : 10.3390/s19194156.
- Schirmer, O., Imlau, M., Merschjann, C. & Schoke, B. (2009). Electron small polarons and bipolarons in LiNbO<sub>3</sub>. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(12), 123201.
- Scruby, C. (1989). Some applications of laser ultrasound. *Ultrasonics*, 27(4), 195–209.
- Scruby, C. & Moss, B. (1993). Non-contact ultrasonic measurements on steel at elevated temperatures. *NDT & E International*, 26(4), 177-188. doi : [https://doi.org/10.1016/0963-8695\(93\)90472-7](https://doi.org/10.1016/0963-8695(93)90472-7).
- Shimamura, K., Takeda, H., Kohno, T. & Fukuda, T. (1996). Growth and characterization of lanthanum gallium silicate La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> single crystals for piezoelectric applications. *Journal of crystal growth*, 163(4), 388–392.
- Silk, M. G. (1984). *Ultrasonic transducers for nondestructive testing*. Adam Hilger Ltd., Accord, MA. Repéré à <https://www.osti.gov/biblio/5757486>.

- Sinclair, A. N. & Malkin, R. (2020). Sensors for Ultrasonic Nondestructive Testing (NDT) in Harsh Environments. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Singh, K., Saodekar, P. V. & Bhoga, S. S. (1998). Effect of stoichiometry on the thermal expansion coefficients of lithium niobate single crystals. *Bulletin of Materials Science*, 21(6), 469–474. doi : 10.1007/BF02790348.
- Smith, R. T. & Welsh, F. S. (1971). Temperature Dependence of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Lithium Tantalate and Lithium Niobate. *Journal of Applied Physics*, 42(6), 2219–2230. doi : 10.1063/1.1660528. Publisher : American Institute of Physics.
- SMM. (2019). Magnetic Materials and Tables [en ligne]. Repéré à <https://smmagnetics.com/pages/magnetic-materials-tables>.
- SolidState. (2008, avril, 15). File :LiNbO3 [en ligne]. Repéré à <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:LiNbO3.png#filelinks>.
- SonemaT. (2018). Standard Transducers list [en ligne]. Repéré à [http://www.sonemat.com/wp-content/transducer\\_list\\_2017.pdf](http://www.sonemat.com/wp-content/transducer_list_2017.pdf).
- SPI. (2023). Silver Paste Plus 30 g Tube. Available online : <https://www.2spi.com/item/05063-ab/silver-paints-pastes> (accessed on 11 March 2023).
- Sugii, K., Koizumi, H., Miyazawa, S. & Kondo, S. (1976). Temperature variations of lattice parameters of LiNbO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub> and Li (Nb 1-y Tay) O<sub>3</sub> solid-solutions. *Journal of Crystal Growth*, 33(1), 199-202. doi : [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90105-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90105-6).
- Terentiev, A., Prokoshin, P., Yumashev, K., Mikhailov, V., Ryba-Romanowski, W., Golab, S. & Pisarski, W. (1995). Passive mode locking of a Nd<sup>3+</sup> : SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> laser. *Applied physics letters*, 67(17), 2442–2444.
- Tittmann, B. R., Batista, C. F. G., Trivedi, Y. P., Lissenden, C. J. & Reinhardt, B. T. (2019). State-of-the-Art and Practical Guide to Ultrasonic Transducers for Harsh Environments Including Temperatures above 2120 °F (1000 °C) and Neutron Flux above 1013 n/cm<sup>2</sup>. *Sensors*, 19(21), 4755. doi : 10.3390/s19214755. Number : 21 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Tomeno, I. & Matsumura, S. (1987). Elastic and Dielectric Properties of LiNbO<sub>3</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan*, 56(1), 163-177. doi : 10.1143/JPSJ.56.163.

- Umarov, B., Vetelino, J., Abdullaev, N. & Anikiev, A. (1980). Temperature dependence of the dielectric constant and I.R. reflection spectrum of LiNBO<sub>3</sub> by Raman scattering. *Solid State Communications*, 36(5), 465-468. doi : [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(80\)90935-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(80)90935-7).
- Wadley, H., Norton, S., Mauer, F. & Droney, B. (1986). Ultrasonic measurement of internal temperature distribution. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 320(1554), 341–361.
- Walmer, M. S., Chen, C. H. & Walmer, M. H. (2000). A new class of Sm-TM magnets for operating temperatures up to 550/spl deg/C. *IEEE Transactions on Magnetics*, 36(5), 3376-3381.
- Wang, H., Ritter, T., Cao, W. & Shung, K. (2001). High frequency properties of passive materials for ultrasonic transducers. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 48(1), 78–84. doi : 10.1109/58.895911. Conference Name : IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control.
- Wang, Z., Yuan, D., Cheng, Z., Duan, X., Sun, H., Shi, X., Wei, X., Lü, Y., Xu, D., Lü, M. et al. (2003). Growth of a new ordered langasite structure compound Ca<sub>3</sub>TaGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> single crystal. *Journal of crystal growth*, 253(1-4), 398–403.
- Warner, A. W., Onoe, M. & Coquin, G. A. (1967a). Determination of Elastic and Piezoelectric Constants for Crystals in Class (3m). *The Journal of the Acoustical Society of America*, 42(6), 1223-1231. doi : 10.1121/1.1910709.
- Warner, A. W., Onoe, M. & Coquin, G. A. (1967b). Determination of Elastic and Piezoelectric Constants for Crystals in Class (3m). *The Journal of the Acoustical Society of America*, 42(6), 1223–1231. doi : 10.1121/1.1910709.
- Weidenfelder, A., Shi, J., Fielitz, P., Borchardt, G., Becker, K. D. & Fritze, H. (2012). Electrical and electromechanical properties of stoichiometric lithium niobate at high-temperatures. *Solid State Ionics*, 225, 26–29. doi : 10.1016/j.ssi.2012.02.026.
- Weis, R. & Gaylord, T. (1985). Lithium niobate : Summary of physical properties and crystal structure. *Applied Physics A*, 37, 191–203.
- Wernberg, A. A., Gysling, H. J., Filo, A. J. & Blanton, T. N. (1993). Epitaxial growth of lithium niobate thin films from a single-source organometallic precursor using metalorganic chemical vapor deposition. *Applied physics letters*, 62(9), 946–948.
- Wong, K.-K. (2002). *Properties of lithium niobate*. IET.

- Xu, H., Wang, H., Liu, J., Zhang, T., Zhou, C. & Jiang, C. (2020). Silicide coating stabilized high temperature performance and oxidation resistance mechanism of 2 : 17-type SmCo permanent magnets. *Corrosion Science*, 108752.
- Yamada, T., Niizeki, N. & Toyoda, H. (1967). Piezoelectric and Elastic Properties of Lithium Niobate Single Crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 6(2), 151. doi : 10.1143/J-JAP.6.151.
- Yu, F., Duan, X., Zhang, S., Lu, Q. & Zhao, X. (2014). Rare-earth calcium Oxyborate piezoelectric crystals  $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  : Growth and piezoelectric characterizations. *Crystals*, 4(3), 241–261.
- Yu, Z., Zhang, F., Ma, X., Yang, F., Hu, D. & Zhou, H. (2021). Experimental Study on Thermal Expansion Behavior of Concrete under Three-Dimensional Stress. *Advances in Civil Engineering*, 2021, 5597918. doi : 10.1155/2021/5597918. Publisher : Hindawi.
- Zhang, S. & Yu, F. (2011). Piezoelectric Materials for High Temperature Sensors. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(10), 3153-3170. doi : <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04792.x>.
- Zhang, S., Xia, R., Lebrun, L., Anderson, D. & Shroud, T. R. (2005). Piezoelectric materials for high power, high temperature applications. *Materials Letters*, 59(27), 3471-3475. doi : <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.016>.
- Zhou, J., Skomski, R., Chen, C., Hadjipanayis, G. C. & Sellmyer, D. J. (2000). Sm–Co–Cu–Ti high-temperature permanent magnets. *Applied Physics Letters*, 77(10), 1514-1516. doi : 10.1063/1.1290719.