

Conditions d'utilisation des contenus du Conservatoire numérique

1- [Le Conservatoire numérique](#) communément appelé [le Cnum](#) constitue une base de données, produite par le Conservatoire national des arts et métiers et protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle. La conception graphique du présent site a été réalisée par Eclydre (www.eclydre.fr).

2- Les contenus accessibles sur le site du Cnum sont majoritairement des reproductions numériques d'œuvres tombées dans le domaine public, provenant des collections patrimoniales imprimées du Cnam.

Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n° 78-753 du 17 juillet 1978 :

- la réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur ; la mention de source doit être maintenue ([Cnum - Conservatoire numérique des Arts et Métiers - https://cnum.cnam.fr](#))
- la réutilisation commerciale de ces contenus doit faire l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

3- Certains documents sont soumis à un régime de réutilisation particulier :

- les reproductions de documents protégés par le droit d'auteur, uniquement consultables dans l'enceinte de la bibliothèque centrale du Cnam. Ces reproductions ne peuvent être réutilisées, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

4- Pour obtenir la reproduction numérique d'un document du Cnum en haute définition, contacter [cnum\(at\)cnam.fr](mailto:cnum(at)cnam.fr)

5- L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

6- Les présentes conditions d'utilisation des contenus du Cnum sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

NOTICE DE LA REVUE	
Auteur(s) ou collectivité(s)	Laboratoire d'essais mécaniques physiques chimiques et de machines du Conservatoire national des Arts et Métiers
Auteur(s)	Laboratoire d'essais mécaniques physiques chimiques et de machines du Conservatoire national des Arts et Métiers
Titre	Publication : Laboratoire d'essais
Adresse	Paris : Conservatoire national des arts et métiers, 193.-195.
Nombre de volumes	125
Cote	CNAM-BIB P 1329-B et P 1329-C
Sujet(s)	Conservatoire national des arts et métiers (France) Génie industriel -- 20e siècle
Note	La collection comporte des lacunes : n°24; n°58; n°63; n°67; n°76-n°77
Notice complète	https://www.sudoc.abes.fr/cbs//DB=2.1/SET=17/TTL=3/REL?PPN=261820893&RELTYPE=NT
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-B_P1329-C
LISTE DES VOLUMES	
	N°25 (1936)
	N°26 (1937)
	N°27 (1937)
	N°28 (1937)
	N°29 (1938)
	N°30 (1939)
	N°31 (1936)
	N°32 (1938)
	N°33 (1938)
	N°34 (1938)
	N°35 (1938)
	N°36 (1938)
	N°37 (1938)
	N°38 (1938)
	N°39 (1938)
	N°40 (1939)
	N°41 (1939)
	N°42 (1939)
	N°43 (1939)
	N°44 (1939)
	N°45 (1938)
	N°46 (1940)
	N°47 (1940)
	N°48 (1940)
	N°49 (1940)
	N°50 (1940)
	N°51 (1941)
	N°52 (1941)
	N°53 (1941)
	N°54 (1941)
	N°55 (1942)
	N°56 (1942)
	N°57 (1942)
	N°59 (1942)

	N°60 (1941)
	N°61 (1942)
	N°62 (1943)
	N°64 (1943)
	N°65 (1943)
	N°66 (1943)
	N°68 (1943)
	N°69 (1943)
	N°70 (1943)
	N°71 (1943)
	N°72 (1944)
	N°73 (1943)
	N°74 (1944)
	N°75 (1944)
	N°78 (1944)
	N°79 (1944)
	N°80 (1944)
	N°81 (1944)
	N°82 (1944)
	N°83 (1944)
	N°84 (1944)
	N°85 (1944)
	N°86 (1945)
	N°87 (1945)
	N°88 (1945)
	N°89 (1945)
	N°90 (1945)
	N°91 (1945)
	N°92 (1945)
	N°93 (1945)
	N°94 (1945)
	N°95 (1946)
	N°96 (1946)
	N°97 (1946)
	N°98 (1944)
	N°99 (1945)
	N°100 (1945)
	N°101 (1946)
	N°102 (1946)
	N°103 (1946)
	N°104 (1946)
	N°105 (1946)
	N°106 (1946)
	N°107 (1947)
	N°108 (1947)
	N°109 (1947)
	N°110 et 111 (1947)
	N° 112 (1947)
	N° 113 (1947)
	N° 114 (1947)
	N° 115 (1947)
	N° 116 (1947)
	N° 117 (1947)
	N° 118 (1948)
	N° 119 (1948)
	N° 120 (1948)
	N° 121 (1948)
	N° 122 (1947)

	N° 123 (1948)
	N° 124 (1948)
	N° 125 (1948)
	N° 126 (1948)
	N° 127 (1948)
	N° 128 (1948)
VOLUME TÉLÉCHARGÉ	N° 129 (1948)
	N° 130 (1949)
	N° 131 (1949)
	N° 132 (1949)
	N° 133 (1948)
	N° 134 (1949)
	N° 135 (1948)
	N° 136 (1949)
	N° 137 (1950)
	N° 138 (1950)
	N° 139 (1950)
	N° 140 (1950)
	N° 141 (1950)
	N° 142 (1948)
	N° 143 (1950)
	N° 144 (1950)
	N° 145 (1951)
	N° 146 (1951)
	N° 147 (1951)
	N° 148 (1951)
	N° 149 (1951)
	N° 150 (1951)
	N° 151 (1951)
	N° 152 (1951)
	N° 153 (1952)
	N° 154 (1952)
	N° 155 (1952)

NOTICE DU VOLUME TÉLÉCHARGÉ	
Auteur(s) volume	Laboratoire d'essais mécaniques physiques chimiques et de machines du Conservatoire national des Arts et Métiers
Titre	Publication : Laboratoire d'essais
Volume	N° 129 (1948)
Adresse	Paris : Conservatoire national des arts et métiers, 1948
Collation	1 vol. (p. [387-396]) : ill. ; 28 cm
Nombre de vues	16
Cote	CNAM-BIB P 1329-B (70)
Sujet(s)	Conservatoire national des arts et métiers (France) Génie industriel -- 20e siècle
Thématique(s)	Histoire du Cnam
Typologie	Revue
Langue	Anglais Français
Date de mise en ligne	10/04/2025
Date de génération du PDF	07/02/2026
Recherche plein texte	Disponible
Notice complète	https://www.sudoc.fr/039014541
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-B.70

...

P1322-B

8. Ku. 107 (93)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
LABORATOIRE D'ESSAIS



ETUDE DE LA FORMATION
DE L'ORDRE DANS LES SOLUTIONS SOLIDES
OR-CUIVRE AU-CU₃
par A. Guinier et R. Griffoul

PUBLICATION N° 129
(Extrait de la Revue Métallurgie, XLV, n° 10, 1948)





Étude de la formation de l'ordre
dans les solutions solides Or-Cuivre Au-Cu_3

par A. GUINIER et R. GRIFFOUL

Étude de la formation de l'oxyde
dans les solutions solides Or-Cuivre Au-Cu



Étude de la formation de l'ordre dans les solutions solides Or-Cuivre Au-Cu_3

par A. GUINIER et R. GRIFFOUL (*)

INTRODUCTION

Des travaux très nombreux ont été consacrés à la transformation ordre-désordre dans les alliages et il semble, à lire une revue d'ensemble du sujet comme celle de Nix et Shockley (1), que la question soit maintenant assez claire. Si nous avons repris encore une fois cette étude, et sur l'exemple le plus étudié peut-être, Au-Cu_3 , c'est parce que nous disposions de moyens expérimentaux nouveaux, grâce auxquels on pouvait espérer atteindre une connaissance plus directe de la structure de l'alliage.

Cette méthode, c'est l'utilisation de la diffusion des rayons X : le principe général en est exposé dans plusieurs articles (2) (3) (4). Rappelons que, lorsqu'un faisceau de rayons X rencontre un cristal parfait dont, par conséquent, le réseau est rigoureusement périodique, des rayons diffractés prennent naissance dans des directions discrètes, prévues par les lois de Laue-Bragg, et que, dans les autres directions, l'intensité diffusée est extrêmement faible. Au contraire, si le cristal présente des défauts de périodicité, ceux-ci produisent une *diffusion plus ou moins continue hors des directions de diffraction* : ces

diffusions sont caractéristiques du désordre du réseau et permettent d'en préciser la nature. Si dans un alliage binaire, les deux sortes d'atomes ne sont pas répartis régulièrement aux nœuds d'un réseau, même géométriquement parfait, le cristal n'est plus périodique : on doit donc s'attendre à observer une diffusion dont la répartition spatiale dépend de l'ordre de la disposition des atomes, et permet donc de déterminer celle-ci.

Dans un récent mémoire (5), nous avons calculé cet effet dans un cas schématique simple. Nous avons, d'autre part, réalisé l'expérience sur l'alliage Au-Cu_3 . Signalons que simultanément la même question a été étudiée par la même méthode — indépendamment d'ailleurs, du fait de la guerre — par Wilchinsky (6), d'une part, et Mac Gillavry et Strijk (7) de l'autre. Mais ayant étudié l'alliage dans d'autres conditions et avec une méthode probablement plus sensible, nous avons observé des faits expérimentaux nouveaux que nous décrivons et interprétons dans le présent mémoire.

FAITS ÉTABLIS SUR LES TRANSFORMATIONS ORDRE-DÉSORDRE DE L'ALLIAGE Au-Cu_3

On sait qu'au-dessus de 388° , l'alliage Au-Cu_3 cristallise dans un réseau cubique à faces centrées de maille $3,70 \text{ \AA}$, les 4 atomes de la maille n'étant pas différenciés : c'est l'état désordonné (fig. 1 a) (8). Au-dessous de cette température critique, l'atome d'or occupe une

place déterminée dans la maille : le réseau devient alors cubique simple, mais la maille garde très sensiblement le même paramètre. De nouvelles raies, dites raies de surstructure (100, 110, 210, 211, etc...) apparaissent, ce sont les raies qui disparaissaient pour le réseau normal cubique à faces centrées. La figure 1 b schématise le diagramme de poudre de l'alliage dans ces deux formes.

Quand on trempe l'alliage à partir d'une température supérieure à 388° , l'état désordonné subsiste à l'ambiante mais par revenu, on peut faire évoluer le métal vers l'état

(*) Communication présentée à la séance du 19 novembre 1947 de la Société française de Métallurgie.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire d'Essais du Conservatoire National des Arts et Métiers.

ordonné; en réglant les durées et les températures du revenu, on peut arrêter la transformation à des stades intermédiaires, ce qui permet son étude par les rayons X.

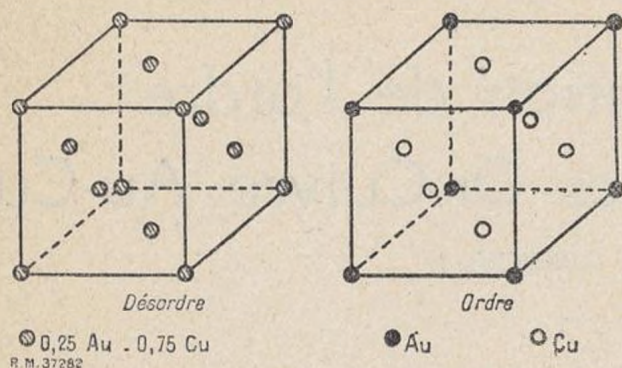


Fig. 1a

Jones et Sykes (9) ont reconnu que, dans cette transition, les raies de surstructure apparaissent sur les diagrammes, mais qu'elles sont floues, tandis que les raies normales restent inchangées : les raies de surstructure deviennent de plus en plus nettes à mesure que le revenu se poursuit, c'est-à-dire à mesure que l'on tend vers l'état ordonné. Jones et Sykes ont donné l'explication suivante de ces résultats : le réseau cubique à faces centrées est la superposition de quatre réseaux cubiques simples. Dans l'état ordonné parfait, un des réseaux est formé d'atomes d'or, les trois autres de cuivre (fig. 1a). Jones et Sykes ont admis que, dans l'état partiellement ordonné, il y a juxtaposition de petits domaines ordonnés, mais tels que les atomes d'or soient situés sur des réseaux différents dans les domaines contigus : ceux-ci sont dits « décalés » (out of step). Pour les raies de surstructure, les ondes diffusées par ces différents domaines sont incohérentes : les raies auront donc la largeur due à la faible dimension

des domaines ordonnés. Pour les raies normales, atomes d'or et de cuivre, jouent le même rôle du point de vue des ondes diffusées et l'ensemble du domaine joue le rôle d'un cristal unique : les raies sont donc fines. A mesure que le revenu se poursuit, les domaines s'accroissent, et les raies s'affinent.

Si l'on essaie, pour préciser cette hypothèse, de calculer les dimensions des domaines à partir de la largeur des raies, une difficulté se présente : les résultats du calcul varient beaucoup suivant l'indice de la raie choisie. Wilson (10) a cherché la forme qu'il faudrait attribuer aux domaines, pour rendre compte de ces variations. D'autre part, Mac Gillavry et Strijk (loc. cit.) ont aussi essayé d'interpréter les résultats de leurs mesures effectuées sur monocristaux à l'aide de cette théorie des domaines incohérents, mais n'ont pu obtenir d'accord satisfaisant avec l'expérience.

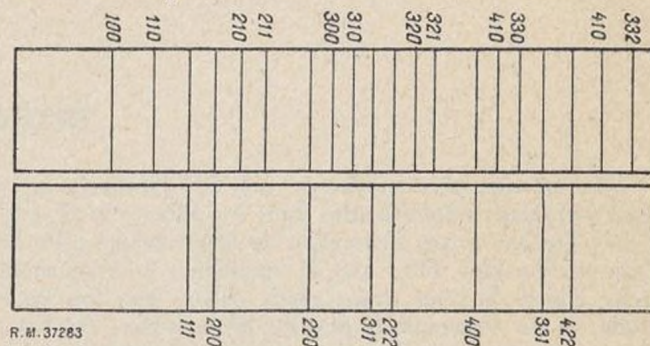


Fig. 1b

C'est cette structure des alliages partiellement ordonnés que nous avons cherché à établir. Nous avons cherché à suivre le mécanisme du début de la formation de l'ordre, alors que les auteurs cités plus haut avaient étudié seulement l'alliage à un état d'ordre déjà poussé.

DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Nous n'insisterons pas sur le montage expérimental qui a déjà été décrit plusieurs fois (voir notamment [3] et [4]).

Le faisceau tombant sur l'échantillon est monochromatisé par réflexion sur un cristal de quartz courbé ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Les rayons diffusés sont recueillis sur un film photographique placé dans le vide ou en atmosphère d'hydrogène pour réduire les diffusions parasites. Grâce à la grande intensité du faisceau donné par le monochromateur, les temps de pose n'ont jamais dépassé dix heures (le tube fonctionnant sous 35 KV et 8 mA).

Pour comparer entre eux l'intensité de deux clichés différents, le faisceau direct est enregistré sur chacun d'eux après absorption dans une lamelle de cuivre de 0,31 mm. On ramène l'intensité diffusée à une intensité incidente constante.

Les échantillons ont été préparés par fusion sous vide

d'or et de cuivre purs dans la proportion correspondant à la formule Au Cu_3 . Ils étaient ensuite recuits une vingtaine d'heures à 900° et trempés sous vide. Nous avons constaté que toute oxydation devait être évitée, car c'est le cuivre qui s'oxyde et après décapage et recuit d'homogénéisation, la composition de l'alliage est modifiée.

Les échantillons finement cristallisés, utilisés dans les diagrammes de poudre, étaient pris dans des tôles laminées, amincies mécaniquement jusqu'à 1/100 de mm d'épaisseur. Les monocristaux ont été préparés par fusion et solidification lente dans des creusets de faible section, de façon à obtenir de fines aiguilles. D'ailleurs, les cristallites avaient une structure mosaïque très prononcée et le gros cristal était accompagné d'une petite quantité de microcristaux désorientés, mais cela n'a pas été très gênant dans nos expériences.

Pour l'étude de l'alliage à l'état désordonné, nous

avons trouvé que la trempe pouvait modifier la structure de l'échantillon. Aussi les diagrammes ont-ils été faits aux températures mêmes où nous voulions étudier l'équilibre (jusqu'à 625°). La petite plaquette d'alliage était pincée dans une pince en cuivre rouge chauffée par un enroulement électrique. Le tout était dans un tube de quartz

percé des trous juste nécessaires pour l'entrée et la sortie des rayons X. le tube était parcouru par un courant d'hydrogène chauffé. Il fallait prendre soin de refroidir la pellicule photographique. La température de l'échantillon a été vérifiée en cherchant la température de disparition de l'ordre d'un alliage ordonné.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR LA DIFFUSION PRODUITE PAR UN ALLIAGE A L'ÉTAT D'ORDRE PARTIEL

a) Alliages « désordonnés ».

Nous appelons ainsi, suivant la terminologie classique, les alliages en équilibre à une température supérieure à la température critique. Nous avons fait une série de diagrammes d'échantillons microcristallisés à des températures échelonnées entre 390° et 625° . Les diagrammes comportent seulement comme raies de diffraction celles du réseau désordonné. Mais, ce qui nous intéresse, c'est la répartition de l'intensité diffusée, c'est-à-dire du fond continu entre les raies de diffraction. Nous avons étudié principalement la région angulaire comprise entre l'origine du diagramme et la première raie (raie (111), aux températures élevées ($> 500^{\circ}$)).

Il apparaît un large anneau très flou rappelant ceux des diagrammes de liquide. Il semble être approximativement à la place de la première raie de surstructure (100). Pour préciser ce point, nous avons fait l'enregistrement microphotométrique du cliché. La courbe de l'intensité diffusée en est déduite après les corrections dues à

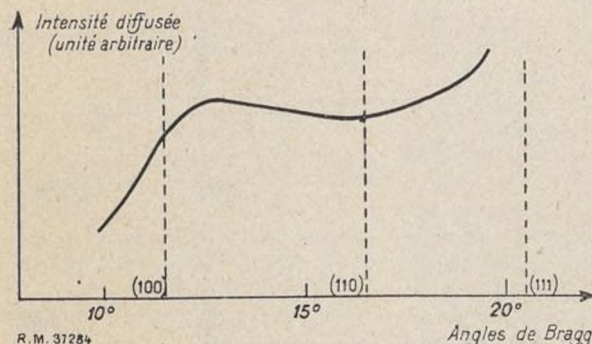


Fig. 2. — Intensité diffusée par l'alliage en équilibre à 550° C.

la géométrie de l'appareil et à l'absorption dans l'échantillon (11).

On voit alors nettement (fig. 2) que l'anneau n'est pas symétrique et que le maximum n'est pas à la place théorique de la raie (100), mais que ce maximum est déplacé

vers les grands angles. Il est difficile d'en mesurer exactement la position à cause du large plateau de la courbe. Néanmoins, on peut évaluer le demi-angle de diffusion correspondant au maximum, à $12^{\circ},8$, alors que la raie (100) correspond à un angle de Bragg de $11^{\circ},8$. A la place des raies de surstructure d'indices plus élevées, notamment la raie 110, on ne remarque aucun accident sur la courbe.

A des températures proches de la température critique (400°), le diagramme prend un autre aspect (fig. 3). L'anneau large est devenu plus intense et plus étroit : il

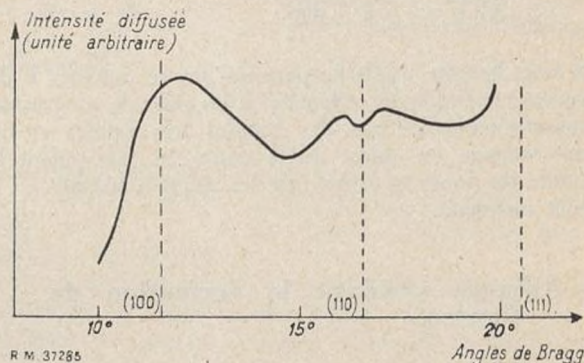


Fig. 3. — Intensité diffusée par l'alliage en équilibre à 392° C.

s'est rapproché de la position de la raie (100), mais reste encore un peu décalé vers les grands angles ($12^{\circ},2$ au lieu de $11^{\circ},8$). En plus, il apparaît un second anneau à la position de la raie (110). Cet anneau est large et semble avoir deux maximums qui sont symétriques par rapport à la position théorique de la raie 110. L'angle de Bragg correspondant à celle-ci est de $16^{\circ},8$ et les demi-angles de diffusion correspondant aux deux maximums sont $16^{\circ},4$ et $17^{\circ},2$. Il n'y a pas d'accident de la courbe de diffusion correspondant aux raies d'indices plus élevées (210), (211).

Ainsi les diagrammes de diffusion des alliages « désordonnés » présentent des accidents caractérisés et on

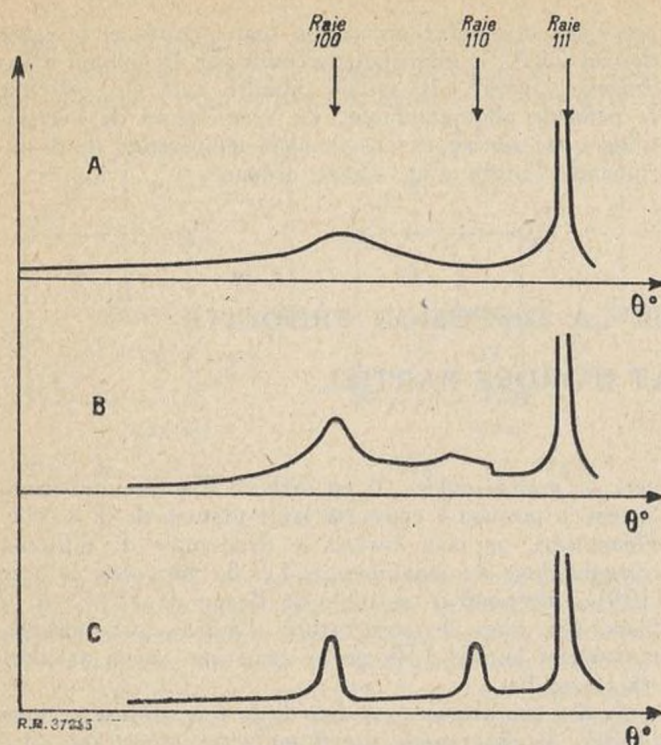


Fig. 4. — Diagramme de l'alliage AuCu_3 après recuits :

- A) Immédiatement après trempe.
- B) Recuit 2 h à 250° .
- C) Recuit 2 h à 300° .

voit tout de suite qu'ils ne peuvent pas se ramener à des diagrammes d'alliages ordonnés où les raies de surstructure seraient remplacées par des bandes très faibles et très floues, comme on aurait pu le croire en extrapolant les résultats de Jones et Sykes sur les alliages partiellement ordonnés.

b) Alliages pendant la formation de l'ordre.

Après un long recuit à haute température (800°), les échantillons sont trempés puis recuits à des températures progressivement croissantes, mais inférieures à la température critique : 200° , 250° , 300° , 385° .

L'alliage, immédiatement après la trempe donne un diagramme très voisin de ceux obtenus à haute température, que nous appellerons du premier type c'est-à-dire avec un seul large anneau (fig. 4).

Les recuits à 200° et 250° font apparaître la deuxième forme des diagrammes de diffusion : un anneau (100) et un anneau dédoublé à (110).

Il est remarquable de constater que l'aspect du diagramme et particulièrement la largeur du double anneau (110) sont constants pour des traitements thermiques assez variés et coïncident avec ce qui avait été trouvé dans l'alliage en équilibre à

390° et 400° . Ce diagramme correspond donc à une structure intermédiaire ayant une certaine stabilité au cours du passage de l'alliage du désordre à l'ordre.

Pour des températures de revenu plus élevées ($> 300^\circ$) les anneaux de diffusion deviennent plus intenses et plus étroits : ce sont maintenant de véritables raies d'une largeur comparable à celle des raies de diffraction de corps très finement cristallisés. La raie (100) a son centre à la position théorique, la raie (110) n'est plus dédoublée, enfin on aperçoit les raies d'indices supérieures (210) (211), etc... C'est ce stade de l'alliage qu'avaient étudié Jones et Sykes et aussi Mac Gillavry et Strijk.

Parmi les trois formes de diagrammes de diffusion que nous avons trouvées, la dernière était donc bien connue, la première aussi, car nos résultats coïncident avec ceux que Wilchinsky (6) avait publiés; par contre, la forme intermédiaire n'avait pas été signalée. C'est donc principalement sur ce stade de l'alliage que nous avons concentré notre attention. Dans ce but, nous avons étudié un cristal unique, en suivant la méthode que l'on trouvera décrite dans une publication antérieure (4), afin de déterminer la répartition des « zones de diffusion » dans l'espace réciproque du réseau cristallin.

Un grand avantage des clichés de diffusion de monocristaux est leur plus grande intensité : ainsi les zones de diffusion apparaissent autour des nœuds de tous indices alors que sur les diagrammes de poudre du même échantillon, on ne distingue que les anneaux correspondant aux plus bas indices.

c) Résultats obtenus sur monocristaux.

Voici, en résumé, les conclusions du dépouillement des clichés.



R.M. 37287

Fig. 5. — Diagramme de diffusion d'un monocristal AuCu_3 revenu 2 h à 175° (Rayonnement $\text{CuK}\alpha$ — Chambre cylindrique de diamètre 76 mm). Axe [100] vertical. Cristal oscillant autour de [100] de façon que la face (010) fasse, avec les rayons incidents, un angle variant de 18° à 34° . Les courbes continues sont dues à la diffraction de particules microcristallisées accompagnant le monocristal étudié.

1) L'axe [100] du cristal étant vertical, les zones de diffusion autour des nœuds de surstructure apparaissent sur les clichés allongées tantôt horizontalement, tantôt verticalement (fig. 5) : les zones de diffusion dans l'espace réciproque s'étendent dans un des trois plans (100). Soient \vec{A}_1 , \vec{A}_2 , \vec{A}_3 , les trois axes du cube du réseau réciproque. Nous avons trouvé que pour le nœud 110, le plan de la zone était parallèle à (\vec{A}_1, \vec{A}_2) , ainsi que pour les nœuds 401, $40\bar{1}$ et 310. Pour les nœuds 211 et $21\bar{1}$, 411 et $41\bar{1}$, le plan était (\vec{A}_2, \vec{A}_3) . Enfin, pour le nœud 410, le plan était (\vec{A}_1, \vec{A}_3) .

D'après ces exemples, on peut déduire la règle générale suivante : Etant donné que tous les nœuds de surstructure ont des indices de parité mixte, sur ces trois indices il y en a toujours deux qui ont même parité. Le plan de la zone de diffusion est parallèle à celui qui contient les axes pour lesquels les indices ont même parité.

2) La zone de diffusion dans l'espace réciproque a la forme d'un disque plat entourant le nœud, mais l'intensité n'est pas la même dans toutes les directions du plan médian. Nous constatons, en effet, que dans la plupart des clichés, la tache diffuse présente deux points de renforcement correspondant à l'intersection de la sphère de réflexion avec les rangées parallèles aux deux axes [100] passant par le nœud considéré et se trouvant dans le plan du disque de diffusion. Donc l'in-



Fig. 6. — Reproduction schématique d'un diagramme du cristal AuCu_3 revenu 2 h à 175° orienté de façon à faire apparaître le nœud de surstructure 411.

sphère de réflexion, le cliché donne alors la répartition de l'intensité dans la zone : elle forme une croix parallèle aux axes [010] et [001] avec une tache au centre et deux taches symétriques sur chaque branche, ces taches très floues se rejoignant presque d'ailleurs. Si u est la maille du réseau réciproque, e la distance d'une de ces taches au nœud, $\frac{e}{u}$ est de l'ordre de 0,06. Une

autre expérience démontre aussi les formes des zones de diffusion. Si on fait osciller le cristal de façon que le nœud 110 traverse la sphère de réflexion, on voit sur le cliché deux taches qui correspondront aux groupes de taches a et b (fig. 8), et s'il n'y a pas d'hétérogénéités locales. D'après la mesure

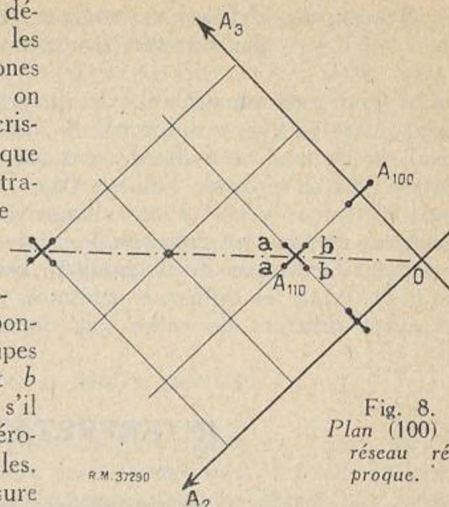


Fig. 8. Plan (100) du réseau réciproque.

de la distance des taches a et b , on peut aussi mesurer $\frac{e}{u}$; on trouve une valeur du même ordre que précédemment. Il semble donc que l'étendue des zones de diffusion soit indépendante des indices du nœud.

L'espace réciproque du réseau de l'alliage

La figure 7 donne une représentation de l'espace réciproque du cristal qui synthétise nos résultats : elle rend compte de tous les faits observés sur les diagrammes monocristallins, et permet aussi d'expliquer les dia-

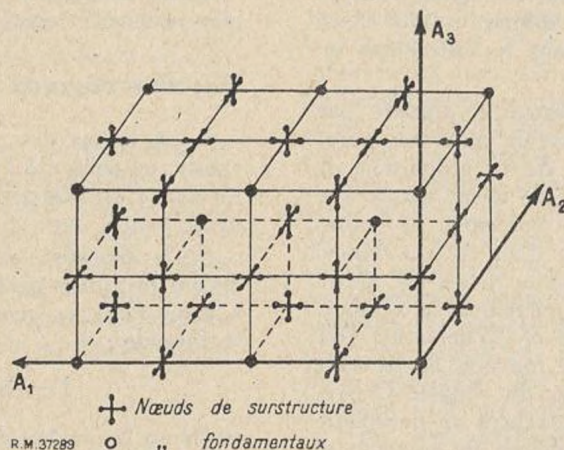


Fig. 7. — Répartition des zones de diffusion dans le réseau réciproque déduite des diagrammes monocristallins.

tensité de la diffusion est concentrée le long de ces axes.

3) Enfin, l'intensité de la diffusion ne décroît pas régulièrement à partir du nœud; dans un cliché (fig. 6) nous avons pu amener le plan d'une zone de diffusion (411) à peu près tangent à la

grammes de poudre.

Si δ est la distance au centre d'un point de l'espace réciproque, la raie correspondante apparaît sur le diagramme de poudre à l'angle θ , tel que $2 \sin \theta / \lambda = \delta$.

Pour le nœud 100, la zone de diffusion est, en grande partie, à une distance supérieure à la distance OA_{100} (fig. 8) : d'où l'aspect dissymétrique de l'anneau 100 et le déplacement du maximum vers les grands angles. Considérons maintenant le nœud 110: Comme nous l'avons déjà vu, deux des maxima de diffusion sont plus près du centre que A_{110} et les deux autres plus loin, l'écart pour chacun des deux groupes avec OA_{110} étant $e\sqrt{2}/2$. Il y aura donc dédoublement de la bande de diffusion, l'écart entre les composantes étant en valeur relative,

$$\frac{d\theta}{\theta} = \frac{e\sqrt{2}}{u\sqrt{2}} = \frac{e}{u}$$

Pour $e/u = 0,06$, on trouve $d\theta = 1^\circ$, ce qui est en bon agrément avec la valeur mesurée sur les diagrammes de poudre dans l'état intermédiaire de l'alliage.

Zones de diffusion autour des nœuds du réseau normal

Un autre fait remarquable des diagrammes de monocristal, c'est qu'il y a des zones de diffusion autour des nœuds normaux, c'est-à-dire de ceux qui ne sont pas affectés par l'état d'ordre de l'alliage (fig. 5). Ce fait, d'ailleurs, n'est pas spécial à cet alliage, puisque dans tout cristal les nœuds sont entourés de zones de diffusion qui traduisent l'existence de l'agitation thermique des atomes (12). Mais les diffusions constatées avec Au Cu_3 ont un aspect différent de celles que donne habituellement

un cristal de même réseau. Nous avons trouvé que l'intensité était surtout concentrée autour des axes [111]. Mais nous n'avons pas approfondi cette étude, car il est facile de voir (par exemple, par le calcul de Mac Gillavry et Strijk (7) ou par celui que nous avons fait sur les réseaux linéaires (5)), que ces diffusions ne peuvent pas être produites par quelque arrangement des atomes que ce soit, si ceux-ci restent aux nœuds du réseau. Il faut faire intervenir des *distorsions géométriques du réseau* ou encore un régime de vibrations thermiques dans le réseau différent de celui des métaux purs.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Une fois établie expérimentalement la répartition spatiale de l'intensité du rayonnement diffusé, il faut chercher une disposition des atomes dans le cristal qui en rende compte.

Plusieurs auteurs ont calculé l'intensité diffusée par un réseau d'alliage en faisant intervenir différents *paramètres d'ordre*. Ceux-ci dépendent de la proportion de paires d'atomes *correctes*, c'est-à-dire de même nature que dans le réseau ordonné. Pour un ensemble de paires d'atomes dont les positions diffèrent d'un vecteur donné, le paramètre varie de 0 à 1, quand on passe du réseau parfaitement désordonné au réseau parfaitement ordonné. La solution la plus simple est celle de Wilchinsky [6] qui définit le paramètre d'ordre en fonction de la seule distance qui sépare les deux atomes du couple. Debye, puis Mac Gillavry et Strijk [7] attachent un paramètre d'ordre à chaque série de couples définis en *grandeur et direction* dans le réseau. D'autre part, nous avons rappelé (5) comment, dans un réseau linéaire, les différents paramètres d'ordre peuvent se déduire du paramètre d'ordre relatif à des proches voisins. Mais ce calcul ne peut se généraliser dans le cas d'un réseau tridimensionnel, sauf en des cas particuliers. L'intérêt de l'étude du réseau linéaire est que les calculs peuvent alors être explicités et donnent des ordres de grandeur dont nous nous servirons dans le cas général du réseau cristallin. Enfin, on peut aborder le problème par une autre voie. Admettons que le réseau partiellement ordonné soit constitué par de petits domaines parfaitement ordonnés mais décalés entre eux : on peut calculer l'effet sur les diagrammes de la taille et de la forme des domaines élémentaires. C'est ce qu'ont fait A.J.C. Wilson [10] et aussi Mac Gillavry et Strijk [7].

Tous ces calculs sont basés sur l'hypothèse que, pour tous les atomes du réseau, les paramètres d'ordre sont les mêmes; il revient au même de dire que l'on suppose que les domaines ordonnés ne soit pas tous d'une dimension moyenne, mais qu'au contraire tout point du réseau a autant de chance d'être sur une limite de domaines, quelle que soit la position des limites voisines.

Comment les expériences s'accordent-elles avec les théories basées sur ces hypothèses?

Nous distinguons deux cas, celui où le réseau est très peu ordonné et celui où l'ordre est plus poussé.

Cas des réseaux désordonnés.

C'est le cas des alliages en équilibre à haute température, ou encore à l'ambiante après la trempe, avant tout revenu. Ces alliages donnent un diagramme de la première forme, avec un large anneau.

Si le désordre est parfait, c'est-à-dire si les atomes étaient distribués parfaitement au hasard, le calcul — dû à Laue (13) — montre que la diffusion est donnée par la formule :

$$I = N C_A C_B (f_B - f_A)^2$$

où N est le nombre d'atomes, C_A et C_B les concentrations atomiques de facteurs de diffusion f_A et f_B . L'intensité diffusée est indépendante de la position de cristal, elle est maintenant à l'angle 0 et décroît avec l'angle de diffusion, comme f_B et f_A . C'est l'analogue de la diffusion par un gaz composé d'atomes sans aucune organisation.

Or, ce n'est pas ce que donne l'expérience. Donc la *répartition des atomes dans l'alliage, même dans l'état désordonné, n'est pas quelconque*. Il y a ordre à petite distance, c'est-à-dire que, comme dans l'état ordonné, les atomes d'or tendent à s'entourer d'atomes de cuivre. Mais il y a aussi quelques paires d'atomes d'or proches voisins : il en résulte que, dès qu'on s'écarte à quelques distances atomiques, la probabilité de rencontrer des nœuds occupés de façon « incorrecte » croît très vite : les atomes distants de plusieurs mailles sont pratiquement indépendants. Dans ces conditions, le calcul de Mac Gillavry, ou celui plus simple de Wilchinsky, est très valable. Wilchinsky a montré comment on déduisait des courbes expérimentales les paramètres d'ordre pour les premières couches d'atomes. Nous n'avons pas repris ce calcul avec nos clichés. En effet, pour obtenir un résultat précis, on doit soustraire de l'intensité diffusée observée la diffusion due à l'agitation thermique du réseau, et aussi celle due aux déformations géométriques du réseau

et nous avons vu sur les diagrammes de monocristaux qu'elle n'était pas négligeable. Il semble bien difficile d'en tenir compte : on ne peut donc pas espérer obtenir des valeurs très précises. Wilchinsky a trouvé un paramètre d'ordre à petite distance de 0,25 pour l'alliage en équilibre à 750° et de 0,50 à 540°. Ces valeurs relativement élevées confirment un résultat que nous avons obtenu sur le réseau linéaire (5) ; nous avons montré que le paramètre d'ordre à petite distance devait avoir une valeur très notable pour que la diffusion commence à être perceptible.

Sans recourir au calcul, on peut expliquer de façon qualitative l'apparition de l'anneau sur les diagrammes. Imaginons d'abord que les atomes d'or soient remplacés par la somme d'un atome de cuivre et d'un atome de facteur de diffusion $\varphi = f_{Au} - f_{Cu}$. Le réseau complet d'atomes de cuivre ne donne aucune diffusion, puisqu'il est parfait. Restent les atomes φ . Puisque les atomes d'or proches voisins sont rares, la plupart des distances entre plus proches atomes φ ne sont pas égales à $a/\sqrt{2}$, distance minimum dans le réseau à faces centrées de maille a , mais à a (voir figure 1 a).

Quand on considère un échantillon polycristallin, la direction du vecteur joignant ces couples d'atomes peut être quelconque et l'on voit que l'ensemble des atomes φ ressemble aux atomes d'un liquide dont la structure est seulement soumise à la condition que les proches voisins soient à une distance donnée qui, ici, est a . Et l'on sait que le diagramme d'un tel liquide comporte un anneau dont le maximum correspond à l'angle θ_m donné par la formule :

$$1,2 \lambda = 2 a \sin \theta_m$$

Rappelons que la position de la raie 100 de cristal est définie par la relation $\lambda = 2 a \sin \theta_1$, donc,

$$\sin \theta_m = 1,2 \sin \theta_1$$

On prévoit ainsi un large anneau déplacé vers les grands angles par rapport à la raie 100. C'est ce que donne l'expérience ; seulement la valeur expérimentale de $\frac{\sin \theta_m}{\sin \theta_1}$ n'est que de 1,1 au lieu de 1,2. Cela signifie que notre calcul est trop schématique et qu'il faut tenir compte des seconds voisins, ce qui a pour effet de rapprocher le modèle adopté du réseau cristallin. On comprend alors qu'on trouve un coefficient intermédiaire entre 1,2 et 1.

Cette existence de l'ordre à petite distance, dont Bethé (14) avait prévu l'existence est donc expérimentalement démontrée. Nous avons voulu comparer ce cas de l'alliage présentant une surstructure avec un alliage n'en présentant pas. Nous avons pris comme exemple Au-Ag, car, dans ce cas, d'une part, les atomes ont des facteurs de diffusion très différents (les rayons X peuvent donc les distinguer) et des rayons atomiques très voisins (donc les déformations du réseau restent très faibles). Le résultat

est que nous avons aussi trouvé un anneau, à un angle un peu plus grand que la position de la raie 100, mais bien moins accusé que pour Au Cu₃. Il y a donc, même dans ce cas, un certain ordre entre proches voisins, les atomes d'or tendant à s'entourer d'atomes d'argent, mais l'ordre est plus précaire que dans Au Cu₃.

Il semble donc que toutes les solutions solides métalliques dites « désordonnées » ne le soient que si l'on considère l'ordre à grande distance, mais que, *localement*, il y ait toujours une tendance des deux sortes d'atomes à s'ordonner.

Cas des alliages à ordre partiel.

D'après les résultats obtenus dans notre calcul du réseau linéaire (5), on peut prévoir que, dès que les phénomènes de diffusion atteignent sur les clichés une intensité notable, le paramètre d'ordre à petite distance est très voisin de 1, c'est-à-dire que les défauts d'ordre sont relativement rares. On est donc ainsi conduit à considérer l'alliage comme formé par la juxtaposition de domaines supposés en ordre parfait, mais décalés, c'est-à-dire séparés par des surfaces de défauts.

Mais la théorie développée sur ces bases par Mac Gillavry et Strijk (7) ou Wilson (10) ne rend pas compte de façon satisfaisante de l'expérience. Par exemple, la largeur mesurée de la raie 110 est trop grande : et encore les expériences ont-elles été faites avec des alliages donnant des diagrammes de la troisième forme, où cette raie n'est pas dédoublée ; à plus forte raison serait-il impossible d'expliquer par cette théorie le dédoublement de l'anneau 110 que nous avons observé.

Pour lever cette difficulté, tout en conservant l'hypothèse des domaines décalés, nous avons abandonné l'idée jusqu'ici admise de l'indépendance de leurs limites. Pour partir d'un modèle simple, nous avons au contraire admis qu'ils avaient des formes définies et des dimensions constantes. Et nous avons calculé l'intensité diffusée en tenant

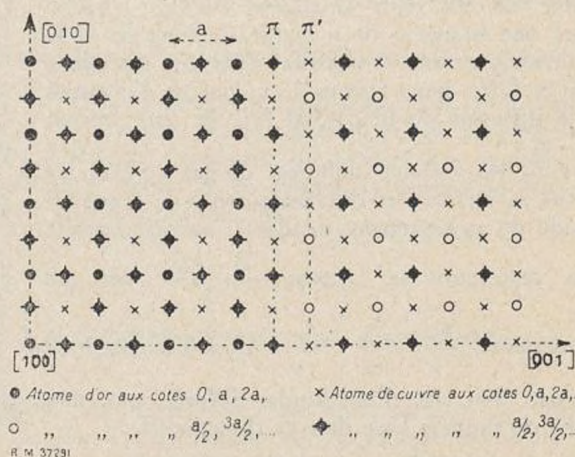


Fig. 9. — Schéma de deux blocs décalés.

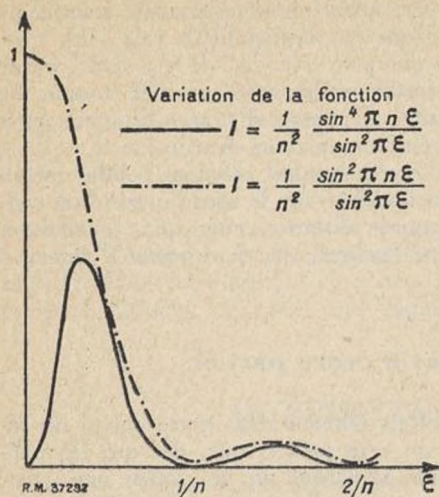


Fig. 10

La périodicité sont parallèles aux plans (100) du cristal. Ceci est un résultat bien connu des calculs de la diffusion des rayons X ne faisant intervenir aucune hypothèse.

Nous supposons donc que la séparation entre deux domaines continus est un plan (001). Dans le premier bloc, nous avons une succession de plans (001) de composition Au Cu, Cu Cu, Au Cu..., (fig. 9). Après le plan π (Cu, Cu), nous faisons glisser le plan (Au Cu)

suivant du vecteur $\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0\right)$ et le second bloc est

régulièrement construit sur le nouveau plan π' . Cette translation n'altère pas d'ailleurs la disposition des plans d'atomes de cuivre et n'amène pas d'atomes d'or au contact. (Cette sorte de décalage a été envisagée par Wilson (10)).

Mais ce que nous considérons ici, c'est l'ensemble de ces deux domaines décalés, chacun ayant une épaisseur de n mailles le long de OZ et s'étendant sur N mailles dans les directions OX et OY; nous faisons le calcul de l'intensité de la diffusion du bloc total ($N, N, 2n$). Soient

\vec{S} et \vec{S}_0 les vecteurs unitaires dirigés suivant les rayons X incident et diffracté; soit λ la longueur d'onde du rayonnement incident: suivant l'usage nous repèrerons le vecteur $\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$ par ses

coordonnées $\frac{l_1}{a}, \frac{l_2}{a}, \frac{l_3}{a}$ dans l'espace réciproque. Soit A_0 l'amplitude diffusée par une maille du premier bloc dans la direction S.

L'amplitude diffusée par ce premier domaine est:

compte des interférences entre les ondes émises par des blocs voisins, alors que les auteurs précédents, Jones et Sykes (8), les considéraient comme incohérentes.

Le fait expérimental que nous prenons comme base, est que la diffusion est concentrée le long des rangées [100] du réseau réciproque: cela signifie que les défauts de

$$A_1 = A_0 \sum_0^{N-1} \sum_0^{N-2} \sum_0^{n-1} e^{-2\pi i(n_1 l_1 + n_2 l_2 + n_3 l_3)} \quad (1)$$

Ce qui s'écrit, d'après un calcul classique:

$$|A_1| = |A_0| \frac{\sin \pi N l_1}{\sin \pi l_1} \cdot \frac{\sin \pi N l_2}{\sin \pi l_2} \cdot \frac{\sin \pi n l_3}{\sin \pi l_3} \quad (2)$$

Le second domaine se déduit du premier par une translation dont les coordonnées sur OX, OY, OZ sont

$$\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, n a. \text{ L'amplitude de l'onde diffractée est:}$$

$$|A_2| = |A_1| e^{-2\pi i\left(\frac{l_1}{2} + \frac{l_2}{2} + n l_3\right)}$$

Donc l'amplitude totale:

$$|A| = |A_1 + A_2| = 2|A_1| \cos \pi \left(\frac{l_1 + l_2}{2} + n l_3 \right) \quad (3)$$

On voit, d'après (2), que A_1 n'est pratiquement différent de zéro, si N est grand, que quand l_1 et l_2 sont très proches de valeurs entières. Nous poserons donc: $l_1 = h + \epsilon_1$, $l_2 = k + \epsilon_2$ et aussi $l_3 = l + \epsilon_3$, h, k et l étant des entiers.

Deux cas se présentent dans les discussions de la formule (3)

a) $h + k$ est pair. L'intensité diffusée I , est égale à

$$I = A^2 = |A_0|^2 \frac{\sin^2 \pi N \epsilon_1}{\sin^2 \pi \epsilon_1} \cdot \frac{\sin^2 \pi N \epsilon_2}{\sin^2 \pi \epsilon_2} \cdot \frac{\sin^2 2 \pi n \epsilon_3}{\sin^2 \pi \epsilon_3}$$

C'est l'expression obtenue avec un domaine unique de dimensions $N, N, 2n$ suivant les trois axes.

Donc, si $h + k$ est pair, les réflexions $(h k l)$ sont celles que donnerait le domaine double, sans que le décalage y apporte aucune perturbation.

b) $h + k$ est impair. D'après (2) et (3).

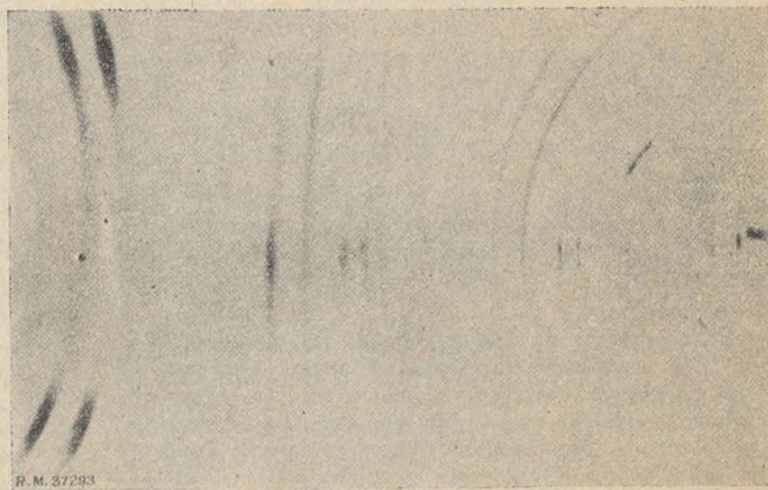


Fig. 11. — Diagramme de monocristal AuCuII montrant les taches de surstructure autour des nœuds 110 (à droite) et 221 (à gauche).

$$I = A_0^2 \frac{\sin^2 \pi N \varepsilon_1}{\sin^2 \pi \varepsilon_1} \cdot \frac{\sin^2 \pi N \varepsilon_2}{\sin^2 \pi \varepsilon_2} \cdot \frac{4 \sin^4 \pi n \varepsilon_3}{\sin^2 \pi \varepsilon_3}$$

Le long de la rangée [001] passant par le nœud ($h k l$), la variation de l'intensité est donnée par la courbe de la figure 10. Il y a un minimum nul au nœud et deux maximums symétriques de chaque côté du nœud.

Supposons que dans le cristal se trouvent trois séries de tels ensembles de deux domaines, respectivement parallèles aux trois axes quaternaires du réseau. Soit un nœud de surstructure d'indice ($h k l$); h, k, l sont de parités mixtes, sinon ce serait un nœud du réseau normal. Supposons, pour fixer les idées h et k pairs et l impair. D'après le résultat précédent, la tache de diffusion le long de l'axe [001] sera confondue avec le nœud $h k l$, car $h + k$ est pair. Le long de l'axe [010] il y aura deux taches symétriques par rapport au nœud et il en sera de même sur l'axe [100], car $h + l$ et $k + l$ sont impairs. On prévoit donc une zone de diffusion en croix, parallèle aux plans des axes correspondant aux deux axes de même parité. C'est exactement la figure à laquelle nous avons conduit l'expérience.

Quantitativement, la figure 10 montre que la distance du maximum du nœud vaut environ $\frac{e}{u} = \frac{0.3}{n}$. De la valeur expérimentale de $\frac{e}{u} = 0.06$, nous tirons $n = 5$. D'autre part, la largeur des zones de diffusion le long de l'axe est proportionnelle à $\frac{l}{N}$. Il est difficile de la déterminer d'après les clichés, mais il semble que N soit du même ordre de grandeur que n ou peut-être un peu plus grand.

Si au lieu de deux domaines, nous considérons une pile de domaines alternativement de l'un et l'autre type de réseau et dont l'épaisseur varie peu autour d'une valeur moyenne, nous obtenons une répartition de l'intensité diffusée analogue à celle qui a été trouvée pour deux domaines, mais avec des maximums plus ou moins nets, suivant la dispersion des épaisseurs des domaines élémentaires.

CONCLUSIONS SUR LE MÉCANISME DE LA FORMATION DE L'ORDRE

Nous arrivons donc à l'image suivante de la formation de l'ordre. Dans l'état désordonné après trempe, il y a déjà un ordre marqué à petite distance (une à deux mailles), puis les domaines ordonnés grandissent et s'or-

Nous avons calculé aussi l'effet d'un domaine entouré simultanément par des domaines décalés dans deux ou trois directions : les conclusions générales subsistent. On voit donc que la structure du réseau peut être assez variée sans que l'on soit en contradiction avec l'expérience.

Il ne serait pas vraisemblable d'imaginer dans un état peu ordonné un « pavage » régulier des domaines. Mais ce que l'expérience montre, c'est que les transitions entre

domaines sont en majorité parallèles aux faces du cube et qu'il existe une dimension fréquemment réalisée des domaines élémentaires contigus.

Il est très curieux de constater que cette épaisseur de cinq mailles ait une certaine stabilité puisque, sur tous les clichés où la raie 110 est dédoublée, l'écartement du doublet est la même, et donne donc pour l'épaisseur du domaine une valeur de cet ordre. Il faut rapprocher ce fait de la structure de la phase Au-Cu II, dont Johansson et Linde (8) ont montré l'existence à des

températures intermédiaires entre les domaines d'équilibre de la phase ordonnée normale, Au-Cu I, et de la phase désordonnée. La figure 11 montre un groupe de 4 taches observées autour de la position du nœud 110 qui est tout à fait semblable à l'aspect du réseau réciproque de l'alliage Au Cu₃. Mais dans ce cas les taches sont très nettes (notons toutefois qu'il y a des états intermédiaires où elles sont moins nettes), il s'agit donc d'un cristal à structure périodique et Johansson et Linde ont pu rendre compte des diagrammes en admettant que la maille élémentaire est formée de cinq mailles de Au-Cu ordonné comme dans la phase ordonnée normale suivies de cinq mailles du même réseau après un décalage parallèle au

vecteur $\left(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$ (fig. 12). Dans un monocristal existent les trois systèmes correspondant aux trois axes du cube. On retrouve là, le même type de décalage et la même valeur de l'épaisseur du feuillet cinq mailles, mais la structure arrive à un degré de perfection qui n'est jamais atteint dans Au Cu₃.

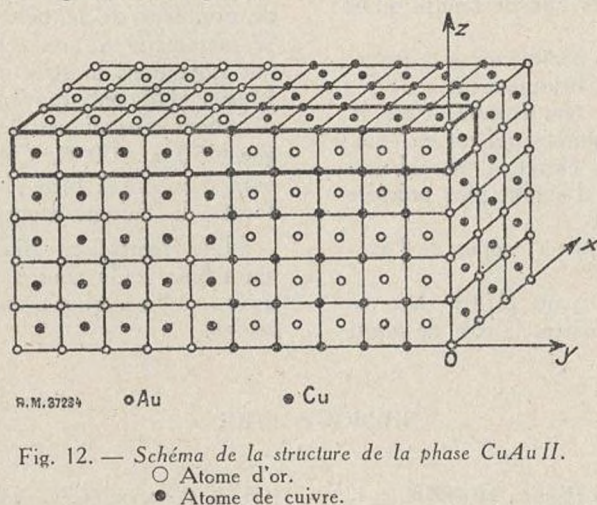


Fig. 12. — Schéma de la structure de la phase CuAu II.
○ Atome d'or.
● Atome de cuivre.

poussés, les domaines grandissent et la régularité dans leurs frontières doit diminuer. Néanmoins, les difficultés rencontrées par Mac Gillavry dans l'interprétation de ses expériences prouvent qu'il doit subsister une certaine régularité analogue à celle qui est clairement observée dans la phase intermédiaire. On comprend ainsi pourquoi la raie 110 est toujours plus large que la théorie générale ne le laissait prévoir. Elle est formée encore de deux maximums, mais larges et si proches l'un de l'autre qu'ils sont fusionnés.

Partons maintenant d'un alliage parfaitement ordonné, l'ordre à longue distance se détruit brusquement à 388°; immédiatement au-dessus de cette température, c'est la phase intermédiaire à domaines organisés qui est en équilibre, puis à une température plus élevée, il ne subsiste plus qu'un ordre à petite distance d'autant plus précaire que la température est plus élevée.

Deux remarques peuvent être faites à propos de l'évolution de ces alliages :

1) Nous avons trouvé que les plans (100) dans ce cristal, cubique à faces centrées, jouaient le rôle de plans

de défauts. Or, on retrouve ce fait, dans beaucoup de structures imparfaites de cristaux de système cubique. Par exemple, les précipitations dans les alliages durcissants (3) ou encore les défaut de structure du diamant (15). Il y a là une propriété curieuse qu'il est intéressant de souligner.

2) Les défauts de structure se répètent avec une certaine périodicité; elle est certes bien imparfaite, l'ordre de grandeur de la période est 40 Å. Cette tendance à la périodicité à une échelle aussi grande n'est pas un fait isolé dans la structure des alliages. Ainsi Daniel et Lipson (16) ont trouvé dans les alliages Cu Fe Ni des variations périodiques de composition, les périodes atteignent 50 à 100 Å. Ceci montre l'existence dans le réseau d'actions à bien plus grande distance que celle des forces de liaisons atomiques.

Nous remercions très vivement sir Lawrence Bragg qui a bien voulu nous donner de très précieux avis sur ce travail, à l'occasion d'une visite de l'un de nous à Cambridge.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) NIX et SHOCKLEY, *Revue of Modern Physics*, **10** (1938), p. 1.
- (2) P. P. EWALD, *Proc. Phys. Soc.*, **52** (1940), p. 167.
- (3) A. GUINIER, *Journal de Physique*, **8** (1942), p. 124.
- (4) A. GUINIER, *Proc. Phys. Soc.*, **57** (1945), p. 310.
- (5) A. GUINIER, *Acta Crystallographica*, **1** (1948), p. 188.
- (6) Z. W. WILCHINSKY, *Journal of applied Physics*, **15** (1942), p. 806.
- (7) C. H. MAC GILLAVRY et B. STRIJK, *Physica*, **XI** (1946) p. 369. — *Physica*, **XII** (1946), p. 129.
- (8) JOHANNSON et LINDE, *Annalen der Physik*, **5** (1936), p. 1.
- (9) JONES et SYKES, *Proc. Roy. Soc.*, **A 166** (1938), p. 376.
- (10) A. J. C. WILSON, *Proc. Roy. Soc.*, **A 161** (1943), p. 360.
- (11) A. GUINIER, *Radiocristallographie* (Dunod), 1943, p. 216.
- (12) J. LAVAL, *Bull. Soc. franç. Minéralogie*, **62** (1939), p. 137.
- (13) VON LAUE, *Röntgenstrahlen Interferenzen*, Leipzig (1940) p. 175.
- (14) A. A. BETHE, *Proc. Roy. Soc.*, **A 150** (1935), p. 552.
- (15) A. GUINIER, *Bull. Soc. franç. Minéralogie*, (1944), p. 382.
- (16) V. DANIEL et R. LIPSON, *Proc. Roy. Soc.*, **A 181** (1943), p. 368.

Dans un article publié dans *Nature*, **160** (1947), p. 304, Lamunds, Hunch et Lipson signalent des observations en agrément avec les notes.

