

Symposium sur la structure mosaïque des métaux

par Ch. CRUSSARD et A. GUINIER

ente note est le fruit d'un travail collectif. Les pour ou contre la structure mosaïque font in- es branches tellement diverses de la physique x, qu'on ne saurait atteindre des conclusions sans confronter les idées de chercheurs utili- echniques variées. Les idées qui vont suivre ont es, après discussion en commun, par un groupe ens comprenant :

Brasseur (Liège), W.-G. Burgers (Delft), Liège), Crussard (Paris) rapporteur, Druyves- t), Guinier (Paris), Homès (Mons), Jacquet

(Paris), Lacombe (Paris), Laurent (Paris), Rathenau (Eindhoven).

Nous examinerons les arguments qui tendent à prou- ver l'existence dans les métaux de défauts de structure ou d'une sous-structure, que nous appellerons « structure mosaïque », sans préjuger d'ailleurs de sa nature réelle. Nous employons ce terme à défaut d'autre mieux appro- prié, et parce qu'il est admis par l'usage. Nous ferons appel à des techniques très diverses, telles que les rayons X, la micrographie, l'étude des propriétés méca- niques et électriques, et de la diffusion.

I. — RAYONS X

son de structure mosaïque a été introduite par Ewald (à qui l'on doit le nom même de struc- tique) à l'occasion d'une étude sur l'intensité réflexion des rayons X (4). En supposant qu'un t formé d'un réseau parfaitement périodique, par le calcul une intensité beaucoup plus faible que l'on observe en fait. Pour expliquer cet rwin a admis qu'un cristal était formé de petits à structure parfaite, mais décalés les uns par ux autres de telle façon que les réflexions dues ents domaines soient incohérentes. On appelle l ces domaines « blocs mosaïques ».

es expériences sont venues fixer les idées sur ce t étudiant la largeur du domaine angulaire de au voisinage des positions définies par la loi de n s'est aperçu d'un autre écart entre la théorie

et la réalité; dans presque tous les cristaux étudiés (2) (3), la largeur réelle était de beaucoup supérieure à la largeur théorique (de 1' à 30' au lieu de 5''). On en a déduit qu'il existait, au sein d'un cristal apparemment parfait, des fluctuations d'orientations d'un point à l'autre.

En rapprochant l'un de l'autre ces deux faits expé- rimentaux, on a été conduit à imaginer le cristal comme étant formé d'un ensemble de petits blocs cristallins par- faits très légèrement désorientés entre eux et à peu près jointifs. Cette image, suggérée par Darwin et Ewald, et reproduite dans de nombreux ouvrages, a été en somme admise plus ou moins consciemment par cristallographes et métallographes. Mais en réalité, dans l'esprit des au- teurs qui l'ont donnée, ce n'était qu'un schéma qu'il ne faudrait pas admettre d'une façon trop absolue.

Nous allons faire une étude critique de toutes les ex- périences ayant trait à la perfection des cristaux; cer-

rences bibliographiques à la fin.

taines sont anciennes et déjà classiques, d'autres plus récentes. Nous n'étudierons pas en détail l'état écroui, et ne considérons que des métaux recuits ou coulés. Comme les expériences fondamentales sur les cristaux métalliques sont peu nombreuses, nous ferons souvent des incursions dans le domaine des cristaux ioniques, qui nous permettront de raisonner par analogie.

Une remarque préliminaire est nécessaire : définir expérimentalement les irrégularités du cristal est une chose difficile. Par exemple, dans l'image de la mosaïque citée plus haut, il faudrait déterminer la taille des blocs élémentaires, leur forme, les désorientations entre blocs voisins, etc. D'autre part, ces paramètres d'imperfections peuvent varier d'un échantillon à l'autre : certains défauts sont accidentels, d'autres peuvent être inhérents à la nature du cristal. Or, les différentes méthodes qui ont été employées n'atteignaient chacune que certains des paramètres, et, soit que cela fût impossible, soit que cela n'ait pas encore été fait, elles n'ont pas été utilisées simultanément sur les mêmes échantillons ; il est difficile de faire une synthèse de résultats expérimentaux aussi fragmentaires. En outre, les mesures sont délicates, à la limite de la sensibilité de nos moyens, aussi faut-il bien avouer que le matériel expérimental fourni par les rayons X est plutôt maigre, et qu'il y a bien des points où l'on sent la nécessité d'une nouvelle étude complète.

A. — EVALUATION DE LA DIMENSION DES DOMAINES DE DIFFRACTION COHÉRENTE.

La dimension des domaines de diffraction cohérente est reliée théoriquement à la donnée expérimentale suivante : largeur angulaire du faisceau réfléchi donné par un faisceau incident de rayons X parallèles et monochromatiques, le cristal réfléchissant ayant toutes les orientations possibles. En particulier, pour des échantillons formés de fins cristaux, on mesure la largeur de la raie Debye-Scherrer.

Le fait que l'on obtienne des raies Debye-Scherrer fines avec les métaux bien cristallisés prouve que le réseau est cohérent dans des domaines élémentaires de l'ordre de 1 000 Å (0,1 μ). Cela veut dire qu'autour d'un point quelconque du cristal, on pourra trouver sur une droite de direction quelconque passant par ce point un segment d'environ 1 000 Å dont les extrémités soient de part et d'autre du point considéré et qui ne traverse aucune zone à structure perturbée. Mais cela ne signifie pas que les défauts bordant les domaines forment des surfaces de discontinuité brusques et continues comme dans l'hypothèse des blocs mosaïques. Les zones de discontinuité brutale peuvent être séparées, et se raccorder entre elles par des zones de transition légèrement distordues.

La méthode a été poussée à son extrême limite par Zehender et Kochendörfer (39) dans des expériences très soignées portant sur du cuivre et du zinc, coulés ou recristallisés. La précision des chiffres cités par les auteurs est malheureusement un peu illusoire, car dans le cas du cuivre (rayons en retour), l'effet possible de la désorientation a été négligé, et pour le zinc (faible angle de

Bragg) les corrections sont nombreuses et du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales. Après étude critique, on peut tirer de ces expériences les conclusions suivantes (*) : dans le cuivre, les domaines de réflexion cohérente ont une dimension minima de 0,23 μ et plus probablement une taille de l'ordre du μ ; il n'y a pas de différence entre cuivre coulé ou recristallisé. Dans le zinc, ces domaines ont une dimension minima de 0,5 μ sauf dans le sens parallèle à l'axe (0001), où la dimension est très probablement plus petite, tout en restant supérieure à 0,2 μ (blocs aplatis, surtout dans le zinc recristallisé).

Des expériences de ce type sur monocristaux, quoique possibles, n'ont été faites à notre connaissance.

En résumé, il résulte de ces expériences qu'il est indubitable que les dimensions des domaines de cohérence dans les métaux cristallisés sont au moins de l'ordre de 1 000 Å, mais des déterminations précises sont incertaines et, en tout cas, l'expérience ne donne aucun renseignement sur la nature des limites des domaines.

B. — EVALUATION DES DÉSORIENTATIONS ENTRE NORMALES A UNE FAMILLE DE PLANS RÉTICULAIRES

La méthode expérimentale est basée sur le fait suivant : si un faisceau de rayons X polychromatiques parallèles tombe sur un cristal parfait, le faisceau réfléchi sera également parallèle (ou plutôt n'aura une divergence que de quelques secondes). Mais si la plage illuminée dans le cristal contient des blocs légèrement désorientés entre eux, le faisceau réfléchi aura une divergence égale au double de la divergence maximum des normales aux plans réfléchissants. Cette divergence peut donc être mesurée par différentes méthodes ayant une sensibilité plus ou moins grande. Citons dans l'ordre de précision croissante : a) la méthode ordinaire de Laue qui n'est guère sensible qu'à des désorientations plus grandes que 10' à 20' ; b) une variante de cette méthode utilisée par Guinier et Tennevin (58) grâce à un système de focalisation géométrique, décele des écarts de 15'' ; c) enfin le double spectromètre (2) (3) qui atteint la seconde. Quels sont les résultats obtenus par ces différentes méthodes ?

1° Il existe des cristaux métalliques tels que la divergence des plans réticulaires soit inférieure à 20'' dans un volume d'une dizaine de mm³ : cela a été constaté sur des monocristaux d'aluminium recristallisé obtenus par la méthode de Carpenter et Elam. Certains cristaux minéraux ont une perfection encore plus grande (quartz, diamant) ;

2° Certains cristaux sont formés d'un assemblage de blocs cristallins parfaits (ou presque) légèrement désorientés. Nous appellerons « sous-grains » ces fragments d'un grain facile à individualiser par rayons X ou par

(*) Encore ces résultats négligent-ils l'interaction possible des rayons X diffractés par les différents blocs mosaïques, qui peut changer la largeur des raies, quoique cet effet soit probablement faible.

des méthodes micrographiques (11). Ce cas a été constaté par Renninger dans l'étude des cristaux de sel gemme synthétique (2), où il a observé des sous-grains parfaits d'une taille de l'ordre de 0,1 mm. Pour les métaux, le cas se présente, quand le cristal est à l'état polygonisé (65) obtenu par recuit après écrouissage à une température inférieure à celle où se produit la recristallisation (67). Chaque sous-grain, dans ce cas, a une perfection de l'ordre de celle indiquée au paragraphe précédent. Dans certains cas, les sous-grains sont plus gros, moins nombreux et plus désorientés (cas du métal recristallisé *in situ* (66)). Un grain divisé en sous-grains se différencie d'un assemblage de grains à orientations très proches l'une de l'autre, parce que les limites entre sous-grains ou intra-cristallines ont des propriétés différentes des limites intergranulaires ordinaires;

3° D'autres cristaux ne présentent pas d'orientations discrètes pour les normales, mais cette orientation varie d'une façon continue entre deux limites plus ou moins resserrées. C'est le cas des cristaux de métal coulé (et aussi de métal après déformation même très légère).

On pourrait imaginer que ce troisième cas est analogue au deuxième, les blocs élémentaires étant si petits et si nombreux qu'il n'est plus possible expérimentalement de les séparer les uns des autres. Mais ceci n'est qu'une hypothèse; en tout cas l'expérience ne peut plus donner aucun renseignement sur les détails de structure à cette échelle.

En résumé, dans ces expériences, une véritable « mosaïque » a été mise en évidence dans le sens où on l'entend généralement. Mais celle-ci est à une échelle bien plus grande que le modèle classique, les blocs élémentaires sont dix à cent fois plus grands (en dimension linéaire) que les domaines élémentaires introduits dans le paragraphe A. De plus, elle est visible non dans tout cristal, mais dans certains cristaux naturels et les cristaux métalliques soumis au traitement bien particulier de la polygonisation. Dans le cas général, le cristal métallique peut prendre des états très divers au point de vue orientation des plans réticulaires, depuis la quasi perfection jusqu'à des états de grande désorientation qu'il n'est pas possible expérimentalement de résoudre en un certain nombre de directions discrètes.

C. — UTILISATION DES MESURES D'INTENSITÉ DE RÉFLEXION

Il est possible de calculer théoriquement le facteur de réflexion des rayons X sur un cristal dans deux cas : 1° si celui-ci est supposé parfait géométriquement; 2° s'il est décomposé en petit blocs désorientés de telle façon qu'ils soient absolument incohérents, l'intensité obtenue étant indépendante de la répartition des blocs dans le cristal pourvu qu'ils soient suffisamment petits et suffisamment désorientés.

Expérimentalement, on a très rarement observé des intensités voisines de celle du cristal parfait. Cependant cela a été constaté pour le diamant et pour certains sous-grains d'un cristal de sel gemme artificiel (2) (3) (40) ou

de corindon (R.-W. James, communication privée). Par contre, les mesures sur cristaux d'aluminium (5) se rapprochent fort des valeurs correspondant au cristal « idéalement imparfait ». Ce résultat, très important, n'a malheureusement pas été accompagné des mesures de la perfection du cristal au point de vue orientation; or, on a vu combien celle-ci pouvait varier d'un échantillon à l'autre. Il est donc difficile à interpréter. Remarquons d'ailleurs qu'un tel résultat ne peut donner qu'un ordre de grandeur limite du domaine de cohésion, et ne renseigne pas du tout sur sa forme, ni sur la cause de l'incohérence: ainsi, au lieu d'être désorientés, les domaines pourraient être tous parallèles, mais déplacés les uns par rapport aux autres par des translations irrégulières. Signalons même que Friedel (6) avait émis l'hypothèse que l'incohérence se trouvait non dans le cristal, mais dans le rayonnement, du fait de la faible longueur des trains d'ondes de rayons X (de l'ordre de 1μ). En réalité, la théorie de Gouy sur les interférences lumineuses explique la possibilité d'interférences pour des rayons dont la différence de trajet optique est supérieure à la longueur du train d'onde (41); d'ailleurs, avec un même appareil de rayons X, on peut observer ou ne pas observer de structure mosaïque, selon les cristaux, ce que l'hypothèse de Friedel ne peut expliquer.

Supposons maintenant que la mesure expérimentale donne un chiffre compris entre celui du cristal parfait et celui du cristal idéalement imparfait. Il est naturel de penser que cela signifie que le cristal est dans un état intermédiaire, c'est-à-dire que les domaines élémentaires sont trop volumineux pour que le cristal soit idéalement imparfait. De fait, Renninger semble avoir observé le passage continu du cristal de sel gemme très imparfait à celui formé de gros sous-grains parfaits. Malheureusement, il est difficile d'en tirer des conclusions quantitatives. En effet les deux phénomènes, diminution de l'intensité par accroissement du volume du domaine cohérent et interférence des ondes provenant des différents blocs entre eux sont liés, et la question de l'interprétation correcte des expériences n'est pas encore résolue.

D'une manière semi-quantitative, on peut utiliser ces mesures de pouvoir réflecteur pour classer différents cristaux dans l'ordre de perfection croissante. C'est ce qu'ont fait sur l'aluminium Dehlinger et Gisen (7) en comparant des monocristaux d'aluminium coulé ou recristallisé. Ils ont trouvé que, le second ayant un pouvoir réflecteur plus élevé, le métal recristallisé était moins parfait que l'aluminium coulé, résultat en contradiction avec des mesures rappelées au paragraphe B sur la désorientation des plans dans les deux cas. Avant d'interpréter ces deux faits, il faudrait que les deux expériences soient faites sur le même couple de cristaux. Mais si cette contradiction se confirmait, cela montrerait l'indépendance des deux sortes de défauts: désorientation des plans à une échelle assez grande, et incohérence des domaines ayant une orientation bien définie par des défauts à petite échelle agissant par translations irrégulières.

Citons encore les résultats de Dehlinger et Gisen (7), sur l'effet des impuretés dans l'aluminium et signalons

cette anomalie : l'Al 99,998 % recristallisé et l'Al 99,5 % coulé ont même intensité de réflexion alors que leurs limites élastiques sont très différentes. Ceci prouve que l'intensité n'est pas une simple fonction d'un facteur tel que la taille des blocs mosaïque, mais fait intervenir des facteurs plus complexes tels que la nature et le degré de l'incohérence.

On ne peut donc conclure qu'en regrettant que cette méthode de mesure du pouvoir réflecteur, probablement assez puissante, n'ait pas encore été exploitée comme elle pourrait l'être, et de nombreux travaux tant théoriques qu'expérimentaux sont encore nécessaires.

D. — AUTRES POSSIBILITÉS DES RAYONS X

Parmi les autres expériences qui pourraient être tentées avec les rayons X, il semble que l'emploi d'un faisceau extrêmement fin éviterait certaines difficultés et permettrait d'isoler un petit nombre de domaines élémentaires. Mais il est inutile de signaler l'importance des difficultés que soulèveraient ces réalisations.

On pourrait aussi se demander s'il ne serait pas possible d'étudier les défauts cristallins par la méthode de diffusion des rayons X (64). Mais l'objection qui se présente est que peut-être ces perturbations sont faibles par rapport à celles dues à l'agitation thermique, qui subsistent même au zéro absolu (zero point energy). En effet, le nombre des atomes intéressés dans les défauts de structure est toujours faible vis-à-vis du nombre total d'atomes qui sont tous agités : ainsi leur effet sera négligeable. Mais cette question de rapprochement entre agitation thermique et défaut de structure est fort intéressante car il existerait peut-être une liaison profonde entre les deux phénomènes : cette idée (voir plus loin) a été développée par Born (62).

Enfin certaines mesures récentes de maille sur des

grains individuels a montré que la maille est anormalement grande (de quelques dix-millièmes d'Angströms) et varie d'un grain à l'autre (25). Ces anomalies ne sauraient s'expliquer sans admettre des défauts à l'intérieur même des sous-grains formés par recristallisation. Mais il s'agit sans doute ici de défauts très locaux (lacunes réticulaires ou dislocations) et non imperfections créant des incohérences entre les divers points d'un même sous-grain, à moins que la concentration ne varie d'un point à l'autre. On peut en effet montrer qu'une variation dans la concentration de ces défauts locaux sur des distances de l'ordre de 1 000 Å, intéressant un atome sur 1 000 ou 10 000, peut produire l'incohérence révélée par les mesures d'intensité.

CONCLUSION

Retenons de toutes ces expériences les points sûrement acquis grâce à des expériences de rayons X.

1° Un cristal métallique microscopique n'est pas formé d'un réseau cohérent dans son ensemble, mais les domaines de cohérence dans le cristal non déformé ont des dimensions d'au moins 1 000 Å. On ne peut pas déterminer de façon précise ni la taille ni la forme des domaines.

2° Il existe des cristaux métalliques dans lesquels les désorientations des plans restent très faibles (30'') dans des volumes importants. D'autres sont divisés en petits blocs distincts où la perfection d'orientation est de cet ordre. D'autres enfin présentent des courbures à peu près continues;

3° Un point qui reste encore à résoudre est la relation entre ces deux aspects de l'imperfection cristalline : grandeur des domaines cohérents et désorientation des plans réticulaires.

II. — MICROGRAPHIE

La micrographie permet de déceler des hétérogénéités structurales à périodicité plus ou moins régulière, souvent de l'ordre du micron.

A. — ATTAQUE MICROGRAPHIQUE

L'attaque micrographique fait apparaître dans beaucoup de métaux des contours *intragranulaires* qui révèlent une sous-structure à assez grande échelle (quelques dizaines de μ au moins) : Sn (9), Cu (10), Al (11), Fe (19) Zn (*) (61), etc. Elle est due à deux causes.

(*) Par simple polissage électrolytique de zinc coulé, on voit apparaître (42) un réticulage assez régulier, continu, dont les lignes délimitent des rectangles d'environ $10 \times 15 \mu$. Au cours d'un recuit qui fait grossir le grain, ces limites ne semblent pas se dé-

1° Veining.

Dans les métaux coulés, il s'agit très certainement d'une répartition périodique des impuretés (9), (10) : des couches de transition assez épaisses séparent des sous-grains assez gros dont la désorientation atteint plusieurs degrés (mesures aux rayons X (42)). Cette sous-structure a été appelée « lineage structure », par M. J. Buerger qui l'attribue aux conditions de croissance (46).

2° Polygonisation.

Dans les métaux recristallisés, ces contours sont en relation avec la déformation à chaud (19). La combi-

placer dans les zones balayées par les joints. Le réticulage est absent sur le métal écroui et recristallisé; il traduit donc une propriété intrinsèque du métal.

raison d'études micrographiques (11) et de la nouvelle méthode de Guinier (58) permet d'éclaircir la question : il n'y a pas de contours dans les cristaux parfaits au point de vue orientation. Les contours n'apparaissent en grand nombre que sur les cristaux recuits après déformation inférieure à l'érouissage critique, ou peut-être après fort érouissage; ils sont de nature différente des joints intergranulaires, car ils s'attaquent différemment. Ces contours correspondent aux limites entre sous-grains formés par polygonisation; ils sont constitués probablement par des alignements de dislocations, peut-être entourés de « nuages » d'atomes étrangers, comme le suppose Cottrell (63).

B. — FIGURES DE CORROSION

L'attaque macrographique révèle parfois une sous-structure beaucoup plus fine que la précédente, à l'échelle du micron; par exemple dans les aciers (43), le bismuth (44), etc.

Dans le cas du bismuth, il existe une relation entre les figures de corrosion (pyramides dont les faces sont parallèles aux faces du rhomboèdre, et présentent des gradins d'épaisseur moyenne $1,4 \mu$) et les stries de clivage (de même orientation, et de distance multiple de $1,4 \mu$). Cette relation semble bien indiquer une distribution périodique à trois dimensions des défauts de structure. Mais il est possible qu'il s'agisse de défauts secondaires, produits par des glissements plastiques au refroidissement (le Bi est très anisotrope au point de vue dilatation. En tout cas Goetz a montré que cette sous-structure dépendait beaucoup de la pureté du métal.

Le microscope électronique permet d'observer les figures d'attaque à très fort grossissement. Sur l'aluminium pur, par exemple, on constate l'existence d'une sous-structure en blocs de dimensions irrégulières, réparties autour de 1μ ; en plus, chaque bloc présente une sous-structure lamellaire d'espacement $0,1 \mu$. Mais il s'agit là du résultat du cheminement des agents corrosifs, qui n'a besoin pour s'amorcer que de quelques défauts très locaux; ces défauts sont en relation avec les impuretés, car lorsque l'Al est impur, les figures observées sont arrondies, les points d'attaque étant si nombreux que les facettes n'ont pas le temps de se développer. Le cuivre attaqué présente des blocs plus arrondis, de $0,2$ à $0,8 \mu$ (37).

C. — ATTAQUE THERMIQUE PAR DES ATMOSPHÈRES VARIÉES

On connaît divers exemples de stries apparaissant à la surface d'un métal porté à haute température, dans l'air ou sous vide.

Ainsi du cuivre oxydé chauffé sous vide à 950° , présente des stries parallèles à des distances de l'ordre du micron (12). De l'argent chauffé en présence d'oxygène présente des stries analogues, visibles dès 500° , mais

très marquées à 900° (59) (*); certains grains présentent deux systèmes de stries se recoupant. Enfin, si l'on chauffe sous vide, à 950° , du cuivre OFHC contenant un peu de soufre, à l'état coulé, on voit apparaître des stries parallèles distantes de $0,5$ à 1μ ; une inclusion en voie de dissolution perturbe ces stries, qui sont donc bien en rapport avec les impuretés (60).

Tout bien examiné, les stries après chauffe en présence d'oxygène (12) (59) sont dues à une migration superficielle des atomes s'arrangeant de façon à diminuer l'énergie superficielle, sans rapport spécial avec la structure du métal sous-jacent. Dans le cas de l'évaporation sous vide d'un cuivre contenant du soufre (60) la conclusion est moins nette; il se peut aussi qu'il y ait un rapport avec la structure du métal sous-jacent.

D. — FIGURES DE CROISSANCE

1° Croissance à partir de la phase vapeur.

Des cristaux de Cd et Zn, formés par condensation à partir de la vapeur, présentent à l'examen au microscope une sous-structure en lamelles, d'épaisseur $0,5$ à 1μ (pour Cd par exemple $0,8 \pm 0,1$), ou en pavage de pavés plats ayant une épaisseur de même ordre (13) (14). Il est intéressant de remarquer que, si l'on déforme ces cristaux, l'équidistance des lignes de glissement est encore du même ordre de grandeur ($0,8 \mu$ pour Cd) (45).

2° Croissance à partir du liquide.

Du cuivre, de l'or fondus et solidifiés lentement sous vide, ou sous argon, présentent à leur surface libre des lignes bien parallèles, d'espacement à peu près constant (15), $0,6$ à $0,7 \mu$ pour Cu, $0,7$ pour Au, $0,3$ à $0,5$ pour des alliages. Ce sont sans doute des traces de lamelles de croissance d'orientation (100). On remarque que $0,7$ micron est l'espacement minimum des lignes de glissement, mais qui ont ici une orientation différente (111). Quand la solidification se fait plus rapidement, avec moins de précaution, les lamelles s'infléchissent et prennent des formes contournées ou même disparaissent par places.

3° Croissance électrolytique.

On observe des figures analogues aux figures de corrosion de quelques microns de côté.

On remarquera dans toutes ces figures de croissance que la structure est lamellaire lorsque la croissance est lente. Il y a donc une tendance naturelle à la formation de lamelles, soulignée par bien des auteurs (20). Cette régularité est perturbée si l'on bouscule la croissance, et

(*) On peut effacer ces stries par une chauffe dans une atmosphère exempte d'oxygène (azote p. ex.), puis les faire réapparaître par un nouveau traitement analogue au premier. En regardant attentivement les clichés publiés par l'auteur, on constate que les stries réapparaissent dans les mêmes régions qu'au premier traitement, parfois exactement à la même place, parfois aussi nettement à côté.

l'on passe ainsi de façon continue aux structures de coulées étudiées au § A (lineage structure de Buerger (46)) ; la vitesse de refroidissement a une grande influence sur la régularité de cette structure (47), dont les éléments constituent souvent des sortes de sous-grains. La structure à l'intérieur de chaque sous-grain est plus ou moins régulière et cohérente et révèle une « mosaïque » plus ou moins poussée, due sans doute à des défauts locaux ou à des flexions de plans réticulaires (tensions internes).

E. — STRUCTURE DES MÉTAUX CHARGÉS EN GAZ

Le fer fortement chargé en hydrogène, par électrolyse, présente souvent des stries distantes de 0,5 μ environ, parfois deux systèmes à peu près perpendiculaires (17). Ces stries sont certainement la trace des soufflures ou décollements dus à la pression d'hydrogène. Mais pour que l'hydrogène atomique du réseau puisse créer de telles soufflures, il faut qu'il ait la place de se recombinaison, donc qu'il existe des défauts lacunaires. Il est probable que les défauts sont aplatis, d'où la forme plane des soufflures ou stries. Mais on peut donner de cette forme une autre explication : le défaut lacunaire aurait une forme quelconque, mais la pression de l'hydrogène qui s'y recombine produit la décohésion du métal le long des plans de clivage.

F. — CONCLUSION SUR LA MICROGRAPHIE

Les sous-structures micrographiques que nous venons de citer, prises individuellement, peuvent s'expliquer non

par une sous-structure intérieure du métal, mais par une périodicité des conditions superficielles : conditions d'attaque micrographique, tension superficielle contrebalançant l'élévation des cristaux au-dessus de la surface liquide (expériences de Graf (15)), etc. Seules les expériences d'évaporation sous vide semblent révéler une sous-structure du métal.

Si chaque technique, prise individuellement, n'est pas probante, le rapprochement de toutes les observations est par contre assez convaincant. Il en ressort que dans les métaux solidifiés (ou condensés) lentement, il existe une répartition périodique, lamellaire, des défauts, d'équidistance, environ 1 micron. Ces défauts sont essentiellement en relation avec les impuretés, et d'orientation cristallographique simples : faces du cube ou base de l'hexagone (*).

Si la solidification des cristaux est plus rapide, la structure lamellaire perd sa régularité et peut disparaître (ou tout au moins se réduire à une distribution au hasard d'amas lenticulaires, par exemple), alors qu'apparaît une irrégularité de structure à beaucoup plus grande échelle.

Sur les métaux recristallisés, la structure est tellement brouillée qu'on est réduit à quelques vraisemblances : existence de défauts localisés, mais également en relation avec les impuretés, sans doute aplatis dans quelques directions cristallographiques simples (faces des cubes pour Al observé au microscope électronique, sans doute aussi pour Fe chargé en gaz). A ces défauts, dont l'équidistance est inférieure au micron, peut se superposer une structure en sous-grains.

III. — PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

A. — RUPTURE PAR DÉCOHÉSION

Des calculs aujourd'hui classiques montrent que la résistance réelle d'un métal pur à la décohésion (ou clivage) est 100 à 1 000 fois plus faible que ne le laisse prévoir la théorie (20), (21), p. 279 (22). Pour expliquer cet écart, on a depuis longtemps invoqué l'existence de microfissures faisant effet d'entaille. De nombreux faits prouvent que ces fissures doivent être superficielles :

— influence de l'état de surface qui agit beaucoup sur la cohésion (22) ;

— aspect des surfaces de rupture, prouvant que la décohésion part de la surface (20) (22) ;

— analogie avec les fissures de Griffith bien connues dans le cas des verres,

— influence du milieu ambiant, tel que l'air (expérience d'Orowan sur la traction des lamelles de mica) (21), p. 288), ou un liquide. Le cas le plus frappant de l'action d'un liquide est l'effet Joffé, c'est-à-dire l'augmentation considérable de la résistance à la rupture des cristaux de sel gemme lorsqu'on les étire dans un milieu capable de les dissoudre ((21), p. 271). Cet effet très complexe

n'est pas expliqué dans tous ses détails, mais il en ressort très nettement que la résistance à la traction du sel est augmentée parce que la dissolution supprime des entailles existant en surface. Ces entailles se reforment lentement quand on a séché la surface. Cet effet du solvant sur la cohésion est distinct de celui sur la plasticité, qui disparaît dès que l'on sèche le cristal.

Ces fissures ou entailles superficielles sont assez grandes et profondes. Un calcul classique (21) leur attribue une profondeur de 0,1 à 1 mm, mais il néglige l'action de l'air. Il faut néanmoins supposer une pénétration assez grande (au moins plusieurs microns) pour expliquer que la cohésion d'un métal augmente quand on l'écroute, ou quand on affine le grain.

Le caractère accidentel de ces entailles est bien marqué par la dispersion de la résistance à la décohésion des cristaux, métalliques ou autres, dispersion qui peut at-

(*) Nous ne parlerons pas ici des alliages à deux phases, où l'eutectique présente une structure lamellaire parfois très fine, comme dans la perlite.

teindre 30 % ((21), p. 182). De nombreux auteurs ont édifié des théories statistiques de la rupture (Weibull, Hollomon, etc.).

La rupture suit les plans de clivage, qui ne sont pas forcément les plans de plus grande densité réticulaire. Dans les métaux cubiques centrés, par exemple, ce sera un plan (100).

Nous ne parlerons pas ici de la rupture après déformation plastique, qui est en général, pour les métaux, un cisaillement exagéré sur certains plans de glissement. Pour le sel gemme, on observe parfois un clivage le long de plans de glissements déconsolidés par un glissement préalable (voir (21), p. 276), et Burgsmüller, cité par (20). Dans ce cas, la rupture part d'un défaut interne préexistant (inclusion) ou créé par la déformation (lacune).

B. — GLISSEMENTS PLASTIQUES

1° Cisaillement critique et naissance des glissements.

Comme dans le cas de la décohésion, il existe un grand écart entre la limite élastique réelle des cristaux et celle que l'on peut calculer par divers procédés. Mais la théorie rencontre une première difficulté, car en réalité, on ne connaît pas bien la variation du potentiel d'un cristal métallique lorsqu'on le déforme par cisaillement parallèlement à un plan de glissement. De ce fait, le calcul classique de Frenkel (cf. (21), p. 283) donne une valeur trop forte pour le cisaillement critique théorique. Néanmoins, certaines considérations indirectes prouvent que le cisaillement critique est très élevé. Ainsi l'analyse exacte des tensions internes dans la transformation martensitique des aciers au carbone, extrapolée vers le fer pur, montre que lorsqu'on veut déformer par cisaillement du fer α parallèlement à un plan (110), le maximum de potentiel à franchir correspond à des tensions de cisaillement d'au moins 300 kg/mm² (49), soit environ vingt fois plus que la limite élastique.

Il y a donc un écart, peut-être moins grand qu'on ne le pensait autrefois, mais certain. Pour l'expliquer, Becker a fait appel à l'agitation thermique. Mais Orowan a montré que ce n'était pas suffisant, et que si l'on voulait appliquer la formule de Becker, il fallait invoquer des défauts internes, où la tension appliquée serait multipliée par un certain facteur d'entaille (48). L'origine des glissements serait dans les dislocations qui naîtraient sur ces défauts.

Malheureusement, la formule de Becker dérive de la formule de Boltzmann, inadéquate dans le cas des dislocations (50). Il semble qu'en faisant intervenir une mécanique statistique correcte, la probabilité de formation d'une dislocation soit plus grande qu'on ne le pensait; néanmoins, elle demeure plus forte près d'un défaut de structure qu'ailleurs. On peut alors adopter deux attitudes : ou bien, puisque le début de notre étude a prouvé

l'existence de défauts de structure, admettre que des dislocations se forment dans leur voisinage, et déclenchent les glissements; ou bien admettre, avec beaucoup de physiciens des métaux (30), (31), que les dislocations préexistent à toute déformation, et que l'application d'une tension ne fait que les mettre en mouvement; ces dislocations se trouveraient à la limite entre deux blocs mosaïque ou deux sous-grains légèrement désorientés l'un par rapport à l'autre.

Quoiqu'il en soit, la naissance des glissements, même si l'on admet qu'elle prouve l'existence de défauts de structure, ne nous renseigne en rien sur leur nature (*).

2° Ecrouissage et consolidation.

L'étude de l'écrouissage par contre, est plus riche d'enseignement.

a) *Lacunes de Smekal*. Commençons par le cas spécial des halogénures alcalins. Dans ces sels, surtout NaCl, Smekal (20) a prouvé l'existence de défauts lacunaires internes, que nous appellerons *lacunes de Smekal*, véritables vides capables de loger des atomes métalliques neutres. Ces défauts ont deux propriétés marquantes :

- ils sont en relations étroites avec les impuretés,
- ils interfèrent avec les glissements, qui perturbent les lacunes existantes et en créent de nouvelles plus importantes.

L'étude du noircissement du ClAg prouve même qu'il existe de véritables trappes à électrons, lacunes assez importantes, que l'on rencontre de place en place le long des lignes de glissement après déformation (28).

Il existe donc dans ces chlorures des lacunes préexistantes à toute déformation (**), et qui se modifient et s'accroissent quand un glissement les recoupe.

b) *Cas des monocristaux métalliques*. Le fait essentiel à expliquer est le suivant : lorsqu'on étire un métal, dès qu'on a dépassé la limite élastique, on voit apparaître des lignes de glissement isolées, dont beaucoup cessent de se développer même lorsque la tension croît (52). Quelle est la cause de cet arrêt? Un calcul facile montre qu'il ne peut s'agir de la tension superficielle sur le pourtour de la ligne de glissement, trop faible pour expliquer l'écrouissage. Il faut admettre que le glissement rencontre des obstacles internes. De fait, toutes les théories actuelles

(*) On a beaucoup discuté pour savoir si l'origine des glissements ne se trouverait pas à la surface des éprouvettes. Les arguments pour et contre sont nombreux (23) (55) (51) (24) (22) (27), mais peu concluants. Dans les monocristaux, les glissements peuvent fort bien naître en surface; mais dans les polycristaux, il semble que leur origine soit intracristalline.

(**) Ces lacunes sont fixes, et se distinguent donc des lacunes réticulaires (manque d'atomes isolés) invoquées pour la diffusion, qui apparaissent, se déplacent et disparaissent continuellement par agitation thermique.

de la plasticité admettent qu'un certain nombre de dislocations restent bloquées à l'intérieur du cristal (29) (30) (31). Mais pour qu'elles soient ainsi bloquées, il faut qu'elles aient rencontré un obstacle.

Avant de discuter sur la nature de cet obstacle, remarquons un fait frappant (33) :

- Pour des monocristaux de zinc déformés par traction
- les lignes de glissement sont continues et régulières,
 - la courbe de traction monte très lentement (écrouissage faible) ;
 - l'astérisme est très faible.

Pour l'aluminium :

- les lignes de glissement sont interrompues et bifurquées ;
- la courbe de traction monte rapidement au début ;
- l'astérisme est notable, même quand on a retranché les astérismes parasites (33).

Tout en gardant ces remarques présentes à l'esprit, revenons à l'examen des obstacles qui gênent la propagation des dislocations. Ce peuvent être :

1° Soit, si le cristal est parfait, d'autres dislocations en train de se déplacer. On peut distinguer deux cas.

α) Dislocations se mouvant en sens inverse dans des plans parallèles (théories de G.-I. Taylor). Mais, outre que ce phénomène est peu vraisemblable au début de la formation des lignes de glissement, il n'explique pas la différence de comportement entre métaux cubiques et hexagonaux.

β) Dislocations se mouvant dans des plans de glissement anormaux, autres que ceux du système actif : elles constituent des glissements submicroscopiques qui recourent les plans du glissement principal et font obstacle à celui-ci. On expliquerait bien ainsi la différence entre Zn et Al. De fait, il est certain que de petits glissements anormaux se produisent dans les métaux cubiques et arrivent même à devenir visibles au microscope (53). Mais sont-ils cause, ou conséquence du blocage des glissements principaux ? S'ils en étaient la cause, il faudrait qu'ils apparaissent avant eux, tout en étant plus difficiles à former, à cause de leur orientation ; il y a là une contradiction évidente. Il est donc certain que des glissements anormaux submicroscopiques ne peuvent expliquer l'écrouissage au début de la déformation ; ils peuvent intervenir par la suite ou alors dans le cas de déformations brutales où de nombreux glissements jouent à la fois (52) ;

2° Soit, si le cristal possède une structure mosaïque, des défauts de structure. Il suffit pour bloquer les dislocations, de quelques défauts locaux dans un plan de glissement,

comme l'a montré Frank (31) ; quelques atomes étrangers même, ou des lacunes réticulaires ou quelques dislocations préexistantes ralentissent ou accélèrent les dislocations localement et peuvent déclencher le mécanisme d'écrouissage. Pour que l'effet soit très marqué dans les métaux cubiques, et peu dans les hexagonaux, il suffit d'admettre que les défauts ont une répartition hétérogène, en zones aplaties, alignées parallèlement au plan (0001) dans ceux-ci, mais recoupant les plans (111) dans ceux-là (probablement parallèles à des plans (100) par analogie avec les plans de clivage du sel gemme et du fer, et celui des lamelles de coulée (15)).

L'étude de l'écrouissage semble donc bien démontrer l'existence de défauts aplaties. Ces défauts ne sont pas forcément continus, mais peuvent être des zones de concentration d'impuretés (ou de lacunes comme pour les halogénures alcalins), qui seraient reliées par des régions légèrement distordues.

3° Conclusions sur les propriétés mécaniques.

Les propriétés mécaniques des métaux mettent en évidence au plus trois genres de défauts de structure :

— des entailles superficielles nécessaires pour amorcer la décohesion ;

— des défauts intracristallins nécessaires à expliquer l'écrouissage, et dont la nature est assez indéterminée (lacunes de Smekal, impuretés, etc.), mais la forme probablement aplatie ;

— des dislocations aux limites de blocs ou sous-grains, que l'on invoque souvent pour expliquer les glissements dans les polycristaux et le microfluage que l'on observe dans certains monocristaux. (Chalmers, sur Sn ; mais le microfluage n'est peut-être pas une propriété générale des cristaux métalliques). Ces dislocations ne préexistent pas forcément à la déformation. Si elles le font, c'est souvent un reliquat d'une déformation antérieure, comme dans les métaux polygonisés. Dans ce cas, les dislocations attirent souvent les impuretés (63), en sorte que les deux derniers types de défauts se confondent.

Il est intéressant d'esquisser un rapprochement entre les deux premiers types de défauts : les défauts intracristallins, là où ils débouchent en surface, créent des points faibles, où se forment ensuite les entailles de décohesion (nous avons vu dans l'effet Joffé que la création de ces entailles demande quelque temps et fait sans doute intervenir l'action du milieu ambiant). On expliquerait ainsi la faible cohésion des cristaux hexagonaux, où les défauts intracristallins sont très prononcés et réguliers à cause de leur structure lamellaire. On ramènerait ainsi les trois types de défauts invoqués ci-dessus à un seul, ou au moins à une origine unique.

IV. — PROPRIÉTÉS DIVERSES

1° PRÉCIPITATIONS STRUCTURALES

Certaines précipitations structurales apparaissent en plaquettes parallèles à des plans privilégiés : par exemple plans (100) pour Al-Cu, distants de $0,4 \mu$ dans la phase θ (36).

Au début de la précipitation, dans les alliages à base d'aluminium, on remarque que les amas sont plans quand le mécanisme de précipitation fait jouer un rôle particulier à des plans (100) (Al-Cu), sphériques quand le plan particulier est autre, par exemple (111), dans Al-Ag. Il y aurait peut-être là une indication que les faces du cube jouent un rôle privilégié dans la répartition ou la diffusion des atomes étrangers.

2° TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

Une étude approfondie du début de la transformation martensitique (49) prouve que la concentration en éléments étrangers (carbone notamment) varie d'un point à l'autre, et cela d'autant plus que la température de chauffe avant trempe est plus élevée; il ne s'agit donc pas d'une homogénéisation insuffisante, mais d'une fluctuation d'origine thermique, en quelque sorte « gelée » par la trempe.

3° DIFFUSION

On aurait pu espérer que la diffusion nous renseigne sur la continuité des défauts. Malheureusement la théorie du phénomène n'est pas assez poussée pour distinguer avec certitude la diffusion à travers le réseau de celle qui se produit dans les défauts de structure (joints entre grains, entre blocs, lacunes, etc.).

4° PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

La résistivité des cristaux coulés est plus faible que celle des cristaux recristallisés du même métal (34). Cela prouve au moins que la répartition des impuretés est différente. Nous savons du reste que les propriétés mécaniques et l'intensité de réflexion des rayons X varient aussi d'un cas à l'autre (7).

L'action des impuretés sur le pouvoir thermoélectrique des métaux est beaucoup plus forte pour les premières traces que des quantités plus fortes, comme si la localisation des impuretés changeait à partir d'une concentration critique (44) de l'ordre de $0,1 \%$.

L'étude de la variation de la résistivité de cristaux de zinc avec la direction cristallographique fournit de précieux renseignements : la résistivité est plus grande dans le sens de l'axe sénnaire que perpendiculairement; l'écart est de 5% à l'ambiante (56). Pour expliquer cet écart on peut faire appel soit à une propriété du réseau, soit à des défauts aplatis dans le sens de l'axe sénnaire. L'action de ce dernier facteur semble confirmée par deux faits : à -200° , l'écart en valeur absolue n'a presque pas diminué (54), en tout cas pas dans la proportion où l'on pourrait s'y attendre par suite de la diminution de l'agitation thermique; d'autre part, dans des cristaux imparfaits (lineage structure), la résistivité présente une forte dispersion dans le sens parallèle à l'axe sénnaire et pas dans le sens perpendiculaire (56), ce qui s'explique très bien en admettant l'influence de défauts parallèles au plan de base de l'hexagone distribués plus ou moins régulièrement.

V. — CONCLUSIONS ET CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Les arguments que nous avons passés en revue sont loin d'épuiser la question; mais ils sont suffisamment probants pour permettre de se faire une idée plus claire de la structure mosaïque.

Les imperfections que l'on rencontre dans un cristal métallique sont très variées et dépendent essentiellement du mode d'élaboration du métal.

Il y a d'abord à grande échelle (c'est-à-dire plus de 5 à 10μ) des sous-grains, légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. L'origine de cette structure est variée; elle peut être soit « primaire » (pour représen-

dre une distinction de Smekal), c'est-à-dire due à la première élaboration du métal, comme c'est le cas pour le veining de coulée; soit « secondaire », c'est-à-dire due au remaniement de la structure par traitement mécanique et thermique, comme dans les métaux polygonisés ou recristallisés après fort écrouissage.

Chacun de ces sous-grains peut être plus ou moins parfait. Au point de vue orientation, leur perfection croît en allant du métal coulé au métal polygonisé, en passant par le métal recristallisé après fort écrouissage (après écrouissage critique, faible, on obtient des cristaux par-

faits dans leur ensemble). Au point de vue cohérence, il semble que la perfection varie en sens inverse; c'est pour les métaux recristallisés que l'incohérence semble la plus grande. Dans les métaux coulés, ou condensés à partir de vapeur, cette imperfection revêt souvent l'aspect d'une structure lamellaire fine, dont l'espacement dépasse rarement le micron; les lamelles sont en relation avec les impuretés et ne se développent régulièrement que si la solidification est lente et tranquille. Dans les cristaux recristallisés, il existe très probablement, dans les sous-grains parfaits au point de vue de l'orientation, des défauts ou zones d'imperfection localisées (peut-être des dislocations), aplaties selon certaines directions cristallographiques (0001) pour les métaux hexagonaux, (100) pour les métaux cubiques. Ces zones d'imperfection, discontinues, seraient reliées par des zones où le réseau est légèrement distordu. L'ensemble de ces zones découpe le métal en blocs incohérents (au point de vue périodicité réticulaire), probablement de 0,5 à 1 μ de dimension. On peut aussi envisager que l'imperfection de ces sous-grains consisterait en une variation continue dans la concentration de défauts localisés (lacunes, impuretés).

Quelle est l'origine de toutes ces sous-structures? Pour les sous-grains et les lamelles, la réponse est simple: tout est commandé par les conditions de croissance (lois de dépôt des impuretés, de formation des lacunes, de migration des dislocations, etc.). Le hasard seul commande, ou une certaine périodicité dans les phénomènes. La théorie de ces conditions de croissance a été traitée par de nombreux auteurs (20) (15) (38).

Mais pour les zones de défauts dont nous avons parlé en dernier, il se pourrait qu'il s'agisse d'un défaut *intrinsèque*, c'est-à-dire qui soit une configuration d'équilibre nécessaire des cristaux métalliques. Tournons-nous donc maintenant vers les théoriciens pour savoir s'il existe une raison intrinsèque pour que la structure soit imparfaite.

Zwicky avait prétendu montrer qu'un cristal « mosaïque » possédait une *énergie interne* inférieure à un réseau parfait, d'où il concluait à la stabilité d'une structure imparfaite. A la suite de diverses critiques,

d'Orowan notamment, Zwicky a reconnu qu'on ne pouvait soutenir cette thèse (57).

Par contre, il est fort possible qu'à haute température, l'*énergie libre* d'un cristal mosaïque soit inférieure à celle d'un cristal régulier. Plus exactement, il faut dire: à température donnée, il y a une certaine concentration de défauts en équilibre (lacunes réticulaires, dislocations, etc.), déterminée par la formule de Boltzmann. En ajoutant à ceux-ci les atomes étrangers, on peut donc dire qu'il y a un nombre donné de défauts. Quelle est la répartition correspondant au minimum d'énergie libre? Il semble que la théorie ne soit pas encore très avancée sur ce point; mais on peut énoncer quelques résultats partiels.

— il est facile de montrer que, si les *lacunes* se groupent, l'énergie interne diminue. Mais comme l'entropie de position diminue également, on ne peut rien dire sans calcul complet. Il y a là cependant une cause possible de groupement des défauts en amas;

— pour les atomes d'impuretés, cela dépend de leur nature et de leur solubilité. Mais en les associant à des défauts lacunaires, on peut obtenir une diminution d'énergie interne, et une tendance au groupement; c'est le cas des atmosphères d'impuretés autour des dislocations invoquées par Cottrell (63).

La théorie ne sera complète que lorsqu'on aura fait une mécanique statistique des trains d'onde d'agitation thermique. Il semble en effet que ceux-ci exercent sur les défauts une pression de radiation qui tend à accentuer l'hétérogénéité de leur répartition (50).

Une structure mosaïque, où les défauts se rassemblent en zones aplaties est donc parfaitement explicable, sinon expliquée quantitativement.

Les considérations théoriques que nous venons de développer s'appliquent aux cristaux contenant *a priori* des défauts. Mais récemment Born (62) a montré que, même pour un corps pur exempt de défauts, la mécanique quantique ne permettrait de définir un cristal doué d'agitation thermique que si ses dimensions étaient petites, de l'ordre de 1 000 Å.

Il est encore trop tôt pour dire quel est le facteur prédominant parmi tous ceux que nous venons de mentionner.

BIBLIOGRAPHIE

On trouvera une revue de bibliographie partielle du sujet dans un article de THIELSCH: « Structure lamellaire et mosaïque (rayons X et thermodynamique). *Met. Tech. T. P.* n° 1931.

- (1) GUINIER. — *Métaux et Corrosion*, 1944, p. 66.
- (2) RENNINGER. — *Z. Kristallogr.*, 1934 (89), 295.
- (3) RENNINGER. — *Z. Kristallogr.*, 1934 (89), 344.
- (4) DARWIN. — *Phil. Mag.*, 1914 (27) 35, 675 et MOSELEY et DARWIN, *ibid.*, 1913 (26), 210.
- (5) EWALD. — *Ann. d. Phys.*, 1917 (54), 519, 577.
- (6) MAUGUIN. — *C. R. Aca. Sci.*, 1936 (202), 1.375.
- (5) BRINDLEY et WOOD. — *Proc. Roy. Soc.*, 1929 (125), 401.

- (6) G. FRIEDEL. — *Leçons de Cristallographie*. Berger-Levrault, 1926.
- (7) DERLINGER et GISEN. — *Physical Z.*, 1933 (34), 836 et 1934 (35), 862; *Z. f. Metkde*, 1935 (26), 256.
- (8) JAMES. — *Z. f. Kristallogr.*, 1934 (89), 295.
- (9) JACQUET. — *Intern. Tin Res. Dev. Council Publ.*, n° 90.
- (10) JACQUET. — *Métaux et Corrosion*, 1945 (20), 137.
- (11) LACOMBE et BEAUJARD. — *C.R. Acad. Sc.*, 1945 (221), 414.
- (12) ELAM. — *Trans. Faraday Soc.*, 1936, p. 1.604.
- (13) STRAUMANIS. — *Z. Phys. Chem.*, 1931, Abt B (13) 316 et 1932, Abt B (19), 63.
- (14) MAHL et STRANSKI. — *Z. f. Metkde*, 1943 (35), 147.

- (15) GRAF. — *Z. f. Elektrochem.*, 1942 (48), 181; *Z. f. Physik*, 1943 (121), 73.
- (16) JACQUET. — *Rev. Métall.*, 1938 (35), 41, 116, 176.
- (17) CHAUDRON et MOREAU. — *Métaux et Corrosion*, 1944 (19), 51.
- (18) SMITH et DERGE. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1934 (66), 253.
- (19) HULTGREN et HERRLANDER. — *Met. Tech. Doc.*, 1944.
- (20) *Handb. d. Phys.* Tome XXIV/2 Art. de SMEKAL, p. 826.
- (21) SCHMID et BOAS. — *Kristallplastizität*. J. Springer, 1935.
- (22) CRUSSARD. — *Métaux et Corrosion*, 1944, p. 55.
- (23) ANDRADE. — *Nature*, 1945 (156), 113.
- (24) REHBINDER. — *C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1941 (32), 125 et 130.
- (25) CRUSSARD et AUBERTIN. — Communication à la Société Française de Métallurgie, octobre 1948 (*Rev. Métall.*, 1949).
- (26) JACQUET. — *Rev. Métall.*, 1945 (42), 133.
- (27) CRUSSARD. — *Rev. Métall.*, 1946, p. 307.
- (28) SHOCKLEY. — Communication au Congrès de Bristol, le 8 juillet 1947 (*Publ. Phys. Soc.*, 1948).
- (29) KOCHENDORFER. — *Plastische Eigenschaften*. J. Springer, 1941.
- (30) MOTT et NABARRO. — Communication au Congrès de Bristol, 8 juillet 1947 (*Publ. Phys. Soc.*, 1948).
- (31) FRANK. — Sur le déplacement des dislocations (*Publ. Phys. Soc.*, 1948). Congrès Bristol.
- (32) KOEHLER. — *Am. J. of Physics*, 1942 (10), 275.
- (33) CRUSSARD. — Communication au Congrès de Liège, septembre 1947, (*Rev. Univ. Mines*, 1949).
- (34) JUSTI et SCHEFFERS. — *Z. f. Physik*, 1938 (39), 105.
- (35) CRUSSARD. — *Bull. Soc. Fr. Minéralog.*, 1945 (11), 174.
- (36) Cf. photos GAYLER. *J. Inst. Met.*, 1940 (66), 67.
- (37) BARRETT. — *J. Appl. Phys.*, 1944 (15), 691.
- (38) HERBINGER. — *Z. f. Kristallogr.*, 1935 (92), 372.
- (39) ZEHENDER et KOCHENDORFER. — *Phys. Zeitschrift.*, 1944 (45), 93.
- (40) BRAGG, JAMES et BOSANQUET. — *Phil. Mag.*, 1921 (41), 309, (42) 1 et 1922 (44), 433.
- (41) Voir CAU et ESCLANGON. — *Rev. d'Op.*, 1937 (16), 39, 93.
- (42) CRUSSARD. — Non publié.
- (43) GOSS. — *Trans. ASM.*, 1936 (24), 94.
- (44) GOETZ. — C. R. Congr. Internat. de Phys., Londres 1934.
- (45) STRAUMANIS. — *Z. f. Kristall.*, 1932 (83), 29.
- (46) M. J. BUERGER. — *Z. f. Kristallogr.*, 1934 (89), 195.
- (47) HOYEM et TYNDALL. — *Phys. Rev.*, 1929 (33), 81 et GEORGE : *Nature*, 1935 (136), 392.
- (48) OROWAN. — *Z. f. Phys.*, 1934 (89), 605.
- (49) CRUSSARD. — Contribution à la théorie de la transformation martensitique. Conf. à la semaine d'Etude de Physique des Métaux, Conservatoire des Arts et Métiers, Paris, 1948.
- (50) CRUSSARD. — Communication au Congrès de Physique des Métaux, Amsterdam, juillet 1948 (*Physica*).
- (51) ROSCOE. — *Phil. Mag.*, 1936 (21), 399.
- (52) CRUSSARD. — *Rev. Métall.*, 1945, (42), 286, 321.
- (53) MADDIN, MATHEWSON et HIBBARD. — *Met. Tech.*, 1948, T.P. n° 2331.
- (54) GRUNEISEN et GOENS. — *Z. f. Phys.*, 1924 (26), 250.
- (55) HEIDENREICH et SCHOCKLEY. — *Publ. Phys. Soc.*, 1948. (Congrès de Bristol).
- (56) POPPY. — *Phys. Rev.*, 1934 (46), 815.
- (57) ZWICKY. — *Helv. Phys. Acta*, 1933 (6), 210.
- (58) GUINIER et TENNEVIN. — *C. R. Acad. Sci.*, 1948 (226), 1.530.
- (59) SHUTTLEWORTH. — *Metallurgia*, 1948 (38), 125.
- (60) JACQUET. — Non publié.
- (61) SMIALOWSKI. — *Wiadmosci. Inst. Met.*, 1938 (V, 1), 30.
- (62) M. BORN. — *Proc. Math. Phys. Soc.*, Egypte 1946 (3), 35
- (63) COTTRELL. — Communication Congrès Bristol 1947. *Publ. Phys. Soc.*, 1948.
- (64) GUINIER. — *Proc. Phys. Soc.*, 1945 (57), 310.
- (65) GUINIER et LACOMBE. — *Métaux et Corrosion*, septembre 1948, p. 212.
- (66) CRUSSARD. — *Rev. Métall.*, 1944 (41), 111.
- (67) CAHN. — *Publ. Phys. Soc.*, 1948. Congrès Bristol, p. 136

