

50376
1997
209

N° d'ordre: 2021

THESE

Présentée à L'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université

spécialité: Science des Matériaux

par

Alexandre DESROUSSEaux

Etude par microscopie électronique en transmission analytique des phases métalliques des météorites différenciées

Obtenu le 15 juillet 1997

Membres du jury:

P. Perrot

C. Perron

J.P. Poirier

J.C. VanDuysen

J.C. Doukhan

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examinateur

Directeur de thèse

SCD LILLE 1



D 030 299772 8

900 3000 6308

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Structures et Propriétés de l'Etat Solide (URA CNRS 234) à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

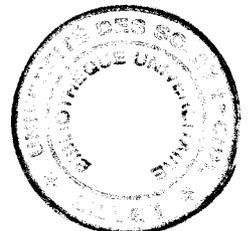
Je voudrais tout d'abord remercier Monsieur J.C. Doukhan qui m'a accueilli dans son groupe de recherche et a dirigé cette thèse; ses nombreux et profitables conseils m'ont beaucoup appris et m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur P. Perrot qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Messieurs J.P. Poirier (Laboratoire de Géomatériaux, Institut de Physique du Globe de Paris) et C. Perron (Département Météorites, Muséum National d'Histoire Naturelle) ont accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je leur suis très reconnaissant de l'attention qu'il portent ainsi à ce travail.

Je remercie Monsieur J.C. Van Duysen (Département des matériaux, centre de recherche d'E.D.F. de Moret/loing) pour avoir accepté d'examiner ce travail ainsi que pour son aide précieuse et répétée.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Messieurs H. Leroux et P. Raterron pour les nombreuses et enrichissantes discussions que nous avons eues et pour l'amitié dont il m'ont fait part. Enfin je remercie tous ceux qui par leur soutien efficace m'ont permis de mener à bien ce travail.



SOMMAIRE

<u>Introduction:</u>	LES PHASES METALLIQUES DANS LES METEORITES DIFFERENCIEES	5
<u>Chapitre I:</u>	LE FER DANS LES METEORITES; MICROSTRUCTURES ET DIAGRAMME DE PHASE Fe-Ni-P	9
A - Origine et caractéristiques des météorites étudiées		11
1 - Les Météorites métalliques		11
2 - Les pallasites		13
3 - Les mésosidérites		14
B - Sous-structures des phases métalliques		15
1 - Diagramme d'équilibre Fe-Ni		16
a) Diagramme Fe-Ni (-S)		16
b) Effets du phosphore		19
2 - Cinétique de refroidissement		21
a) Chemins de refroidissement		21
b) Modélisation de la croissance de la kamacite		24
c) Vitesse de refroidissement: détermination empirique		26
<u>Chapitre II:</u>	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	29
A - Déformation expérimentale		31
B - Echantillons pour la métallographie		33
C - Echantillons pour la META		34
1 - Préparation des échantillons		34
2 - Micro-analyse		36
a) Résolution		37
b) Correction d'épaisseur		38

<u>Chapitre III:</u>	OBSERVATIONS	43
A - Pallasites		45
1 - Olivine		45
a) Composition		45
b) Microstructure		47
2 - Métal		49
a) Kamacite		50
b) Taenite résiduelle		52
Plessite duplexe		55
Plessite noire		56
Zone nuageuse		57
Ruban de tétrataenite		58
c) Phosphures		58
B - Météorites Métalliques		63
1 - Gibeon et Montdieu		64
a) Compositions, vitesses de refroidissement		64
b) Kamacite		67
c) Taenite résiduelle		70
Plessite duplexe		70
Plessite noire		71
Zone nuageuse		72
Ruban de tétrataenite		73
2 - Mundrabilla		73
a) Composition et morphologie		73
b) Kamacite		75
C - Mésosiderite (Vaca Muerta)		78
1 - Composition et morphologie		79
2 - Kamacite		80
3 - Taenite résiduelle		81
a) Tétrataenite		81
b) Zone nuageuse		84

D - Alliages de synthèse	88
1 - Alliage de départ	88
2 - Microstructure après laminage	90
3 - Microstructure après recuits	91
a) Echantillons recuits 100 heures à 650 et 550 °C	91
b) Echantillons recuits 100 heures à 450 °C	93
c) Echantillons recuits 1000 heures à 400 °C	95
<u>Chapitre IV:</u> DISCUSSION	99
A- Défauts de réseau et traces de choc	101
1 - Déformation par choc	102
2 - Traces de choc	103
a) Les pallasites	103
b) Les météorites métalliques	105
c) La mésosiderite Vaca Muerta	106
B- Recristallisation-Restauration	108
1 - Revue des principes de base	108
2 - Effets de la restauration-recristallisation	110
C- Variations de composition	112
1 - Cohérence des compositions mesurées	112
2 - Vitesses de refroidissement	116
<u>Conclusion</u>	117
<u>Références</u>	119
<u>Annexes</u>	125

INTRODUCTION:

LES PHASES METALLIQUES DANS LES METEORITES DIFFERENCIEES

Les météorites sont des morceaux d'astéroïdes. Ceux-ci résultent de l'accrétion il y a 4,6 milliards d'années de poussières et gaz de la nébuleuse protosolaire (Cassen, 1988; Hewins, 1988; Grossman, 1988; Weidenschilling, 1988). En particulier les chondres sont l'un des constituants de base des astéroïdes. Ces chondres sont des gouttelettes de 0,1 à quelques mm de diamètre qui ont été brutalement portées à très haute température pendant un temps très bref, puis ont refroidi rapidement. D'un point de vue chimique ces gouttelettes sont constituées d'un mélange de silicates et d'un peu de métal.

La température au sein des astéroïdes a pu être assez élevée. La désintégration de l'isotope Al^{26} est la source de chaleur la plus fréquemment invoquée pour expliquer cet échauffement. Cependant les chocs avec d'autres objets, le rayonnement solaire et l'induction électromagnétique sont également des causes d'échauffement possibles. Dans les astéroïdes de plusieurs centaines de km de diamètre la température a dû atteindre et même dépasser 1200 °C pendant un temps assez long, permettant aux phases métalliques de subir un épisode de fusion et de s'exprimer (l'assemblage Fe-Ni-S présente un eutectique à $T \approx 1000$ °C). La séparation métal-silicates est le résultat d'une série de processus gouvernés essentiellement par la pression partielle d'oxygène (réduction) et la température (fusion). Pour des températures encore plus élevées (> 1200 °C) une partie des silicates a également fondu (l'olivine qui est le silicate le plus réfractaire fondrait en dernier). Dans nombre d'astéroïdes on estime que plus de 50 % du volume a fondu (tout le métal et une partie des silicates; Taylor et al, 1992). Métal et silicate liquides étant immiscibles la densité nettement plus élevée du métal liquide a entraîné sa percolation vers le centre de l'astéroïde. C'est le processus de différenciation qui conduit à la formation d'un noyau métallique et d'un manteau de silicates (Taylor et al, 1993).

Le refroidissement des astéroïdes a commencé lorsque les sources de chaleur se sont taries (la demi durée de vie de l' Al^{26} est courte, de l'ordre de 0,7 Ma). Dans les plus gros astéroïdes, le métal du noyau, isolé par un épais manteau de silicates a refroidi lentement. On a proposé des valeurs de ces vitesses de refroidissement pouvant être aussi faibles que 0,1 °C/Ma (Haack et al, 1996). On estime en outre que le refroidissement est sensiblement uniforme au sein du noyau en raison de la grande conductivité thermique du métal. Dans le cas des astéroïdes majoritairement fondus, les silicates proches du vide se sont solidifiés en premier, puis le noyau métallique a démarré sa cristallisation à partir de l'interface avec les silicates. La cristallisation centripète des astéroïdes s'est propagée dans le noyau par croissance dendritique, la couche de métal liquide enrichie en soufre (peu soluble dans la phase solide) ayant empêché une cristallisation concentrique (Haack and Scott, 1992).

Dans le système solaire en formation, les chocs entre objets de diverses tailles ont été nombreux. C'est d'ailleurs le processus de choc qui a permis l'agrégation de ces objets pour former les astéroïdes. Cependant la taille des objets augmentant, leur nombre diminue et les chocs deviennent plus rares mais plus intenses. L'intensité de certains chocs a conduit à la fragmentation des objets en collision (Stöffler et al, 1988). Ces fragments ont voyagé dans l'espace sur des trajectoires qui ont évolué lentement sous l'influence conjuguée du Soleil et de Jupiter (phénomène de résonance). Certains de ces fragments ont fini par croiser l'orbite terrestre. Le long voyage de ces fragments s'est alors terminé par leur chute sur Terre. La durée de l'errance dans l'espace de ces météorites est évaluée par les traces laissées à leur surface par leur exposition au rayonnement cosmique. Cette durée d'exposition est très variable, entre un million et 2 milliards d'années.

Les météorites de fer ou météorites métalliques proviennent des noyaux d'astéroïdes différenciés ou de larges poches métalliques dans ceux dont la différenciation n'a pas été à son terme. Ces météorites métalliques représentent 22 % des objets extra-terrestres trouvés (Sears, 1988). L'autre partie des astéroïdes différenciés (les silicates de leur manteau) fournit les "achondrites". Les astéroïdes trop petits au moment du choc fatal pour avoir subi le phénomène de différenciation ont fourni les chondrites, mélange de grains de silicates et d'un peu de métal qui sont notre meilleure représentation de l'abondance cosmique des éléments dans la nébuleuse solaire primitive. Les chondrites sont les météorites les plus abondantes (72 % des objets extra-terrestres trouvés sur Terre). Il convient d'ajouter à cette classification deux groupes de météorites. 1) Les pallasites qui représentent à peine plus de 1 % des météorites sont un mélange en proportions sensiblement égales de métal et d'olivine. On suppose souvent qu'elles représentent l'interface noyau-

manteau des astéroïdes différenciés (équivalent de la couche D" de la Terre). 2) Les mésosidérites qui sont encore moins abondantes (< 1 %) sont, elles aussi, constituées d'un mélange en proportions sensiblement égales de métal et de silicates mais contrairement aux pallasites, la partie silicatée contient peu d'olivine. Ces mésosidérites pourraient correspondre aux fragments d'un grand astéroïde différencié qui aurait été fragmenté lors d'un choc mais se serait réaccrété juste après.

L'analyse des concentrations de divers éléments en traces (Ge, Ga, Ir...) suggère que l'ensemble des météorites collectées sur Terre serait les fragments de 85 astéroïdes différents appelés corps parents (Scott, 1977; Kiel, 1994).

Le travail présenté dans ce mémoire est essentiellement basé sur des études métallographiques et de microscopie électronique en transmission analytique (META) des diverses phases métalliques présentes dans les météorites riches en fer. La META est une technique particulièrement bien adaptée à l'investigation des microstructures de défauts de réseau et à la détermination de compositions chimiques locales grâce à son fort grandissement et sa petite taille de sonde. En étudiant par META les phases métalliques de météorites de diverses familles nous avons pu (1) comparer leurs microstructures et compositions chimiques, ce qui nous a permis de dégager quelques traits caractéristiques de ces familles; (2) estimer les vitesses de refroidissement en faisant appel au modèle de Goldstein (Saikumar et Goldstein, 1988) et (3) retrouver une partie de leur histoire thermo-mécanique jusqu'à basse température (200 °C).

Le premier chapitre de ce travail rappelle les caractéristiques essentielles des météorites que nous avons étudiées (métalliques, pallasites et mésosidérites). On y fait également le point sur le diagramme de phase à l'équilibre du système Fe-Ni-P et sur la cinétique de refroidissement lent de l'alliage constituant les météorites métalliques.

Le second chapitre est consacré aux techniques expérimentales, préparation des échantillons pour la métallographie et pour l'observation en META. On y détaille en particulier les techniques utilisées pour déterminer le plus précisément possible les compositions chimiques et les profils de concentration.

Nos observations sur diverses météorites; métalliques, pallasites et mésosidérite sont décrites dans le troisième chapitre, ainsi que celles sur des alliages synthétiques analogues recuits. Ces observations sont discutées dans le chapitre suivant.

CHAPITRE I:

LE FER DANS LES METEORITES; STRUCTURES ET DIAGRAMME DE PHASES

CHAPITRE I:

LE FER DANS LES METEORITES; STRUCTURES ET DIAGRAMME DE PHASES

Dans la première partie de ce chapitre nous rappelons brièvement les principales caractéristiques des trois groupes de météorites riches en métal étudiées dans ce travail, météorites métalliques provenant de noyaux d'astéroïdes différenciés, pallasites (frontière noyau-manteau?) et mésosidérites (fragmentation puis réaccrétion d'un gros astéroïde?). L'interprétation des microstructures du métal de ces météorites exige une bonne connaissance du diagramme de phases Fe-Ni-P. Nous avons donc consacré la seconde partie du chapitre à ce diagramme. Nous rappelons aussi les caractéristiques principales des cinétiques de transformations de phases se produisant lors du refroidissement d'alliages Fe-Ni typiques du métal cosmique.

A - Origine et caractéristiques des météorites étudiées.

1 - Les Météorites métalliques

Les météorites issues de noyaux d'astéroïdes différenciés ou de grandes poches métalliques sont constituées d'un alliage essentiellement constitué de fer et de nickel avec une composition moyenne de 8% en masse de Ni¹. Un tel alliage est bien connu des métallurgistes, c'est un acier biphasé austéno-ferritique. On observe cependant dans les météorites une texture très particulière constituée de gros grains (plusieurs cm) de kamacite (structure cubique centrée ou CC) à faible taux de Ni (≤ 7 %, c'est la ferrite des métallurgistes) séparés par des grains de taenite (structure

¹ Dans la suite la concentration en Ni est toujours exprimée en masse %.

cubique à faces centrées ou CFC) à taux de Ni nettement plus élevé (jusqu'à 65 %, c'est l'austénite des métallurgistes). A haute température (> 900 °C) la seule phase stable est l'austénite. Lors du refroidissement la kamacite pauvre en Ni germe et grossit dans cette taénite initiale. La lenteur du refroidissement permet aux grains de kamacite d'atteindre des taille que l'on ne rencontre pas dans les alliages industriels ou les expériences de laboratoire. Le mécanisme de croissance que nous expliciterons plus loin produit des grains allongés formant un jeu de bandes entrecroisées appelées figures de Widmanstätten (figure I-1). Elles sont révélées par attaque au nital (solution à 3 % de HNO₃ dans l'alcool éthylique) et sont typiques du métal d'origine cosmique ayant refroidi lentement.

Une autre différence importante entre météorites métalliques et alliages austéno-ferritiques industriels est la forte teneur en S et P des météorites. La solubilité de ces éléments est importante dans le liquide mais lors de la solidification du noyau le soufre cristallise sous forme de sulfure FeS (troilite). Le phosphore est soluble à haute température mais sa solubilité baisse fortement avec T et P précipite sous forme de phosphure (Fe,Ni)₃P (schreibersite) au sein des phases métalliques solides. D'autres phases mineures peuvent également être présentes dans les météorites de fer comme des carbures (cohenite Fe₃C, la cémentite des métallurgistes), chromites (FeCr₂O₄), et des silicates (essentiellement olivine (Fe,Mg)₂SiO₄ et enstatite (Fe,Mg)₂Si₂O₆, voir Buchwald, 1977).

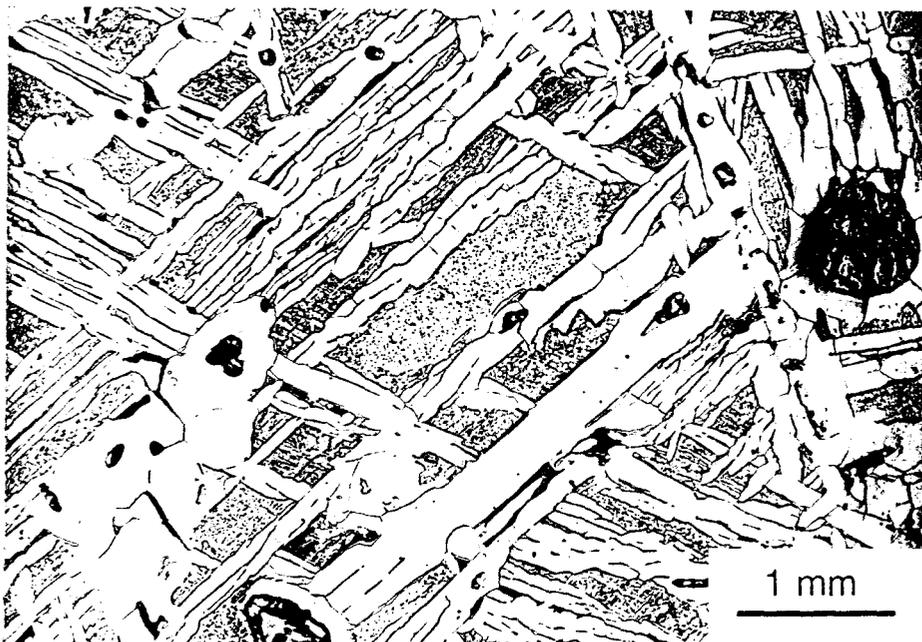


Figure I-1: Figures de Widmanstätten dans un fer attaqué au nital (météorite métallique Montdieu)

La composition moyenne en Ni, P, S et les concentrations en éléments mineurs

(Ge, Ga, Ir...) peuvent varier de façon assez considérable d'une météorite à une autre. On distingue cependant des similitudes entre les météorites qui ont conduit à une première classification en quatre groupes (notés I à IV) dont les géochimistes pensaient qu'ils représentaient les noyaux de quatre corps parents. Des différences chimiques plus subtiles ayant été détectées au sein de ces groupes initiaux, on distingue actuellement une quinzaine de groupes, donc corps parents, dont la numérotation a conservé les chiffres romains initiaux (I à IV) suivis d'une lettre majuscule (A à E), par exemple IIC. Les légères variations de composition subsistant au sein de ces groupes sont attribuées au processus de cristallisation fractionnée du noyau au cours de la croissance des dendrites. Ces dendrites en se développant finissent par isoler des poches de métal liquide résiduel dans des chambres non connectées, qui produiraient finalement les hétérogénéités de composition observées.

2 - Les Pallasites

Les pallasites sont constituées d'un mélange en parts sensiblement égales de gros grains d'olivine (≈ 1 cm) isolés et de métal dont la kamacite est, comme dans la plupart des météorites de fer, la phase majoritaire. On distingue deux groupes de pallasites d'après leurs compositions chimiques (figure 1-2). L'écrasante majorité (>90 %) des pallasites appartient au groupe principal et présente des caractéristiques chimiques très similaires (concentration en Ni de 8 à 12 %, composition des grains d'olivine $Fe/(Fe+Mg) = 12$ à 13 % at.). Toutes ces pallasites du groupe principal proviendraient d'un seul corps parent dont le noyau aurait donné les météorites de fer du groupe IIIAB (voir analyses chimiques dans Scott, 1977a et c). Les autres pallasites (en fait seulement 3 constituant le trio d'Eagle Station) sont également très similaires entre elles avec une concentration moyenne en Ni d'environ 15 % et un rapport $Fe/(Fe+Mg)$ dans les olivines de 19 % at. (Wasson et Sedwick, 1969; Buseck et Goldstein, 1969). Divers auteurs (Brezina et Cohen, 1906; Wahl, 1965) ont également noté que dans l'un ou l'autre groupe de pallasites les grains d'olivine présentent des morphologies particulières qui pourraient être reliées à l'histoire thermo-mécanique dans le corps parent (fractures antérieures au refroidissement complet).

La source des pallasites (position dans le corps parent) est encore un sujet de discussion. En gros trois modèles génétiques ont été proposés. Le modèle le plus largement accepté suppose que les pallasites proviennent de la limite noyau-manteau (analogue de la couche D" de la Terre). Buseck et Goldstein (1969) ont cependant fait remarquer que ce modèle ne rend pas compte de la non séparation

gravitationnelle de l'olivine ($\rho = 3,2 \text{ g/cm}^3$) et du fer ($\rho = 7,8 \text{ g/cm}^3$). Ces auteurs proposent comme source la seule région où la gravité ne se fait pas sentir, le centre de l'astéroïde. Urey (1966) note par ailleurs que la limite noyau-manteau d'un astéroïde avec une épaisseur $< 100 \text{ m}$ doit représenter une proportion infime du volume de l'astéroïde. Or le nombre de pallasites collectées sur Terre est étonnamment grand pour une source si petite. Pour lui les pallasites proviendraient d'astéroïdes incomplètement différenciés dont le manteau aurait contenu de nombreuses poches de métal qui n'auraient pas percolé jusqu'au noyau (modèle de gâteau au raisins ou "raisin bread").

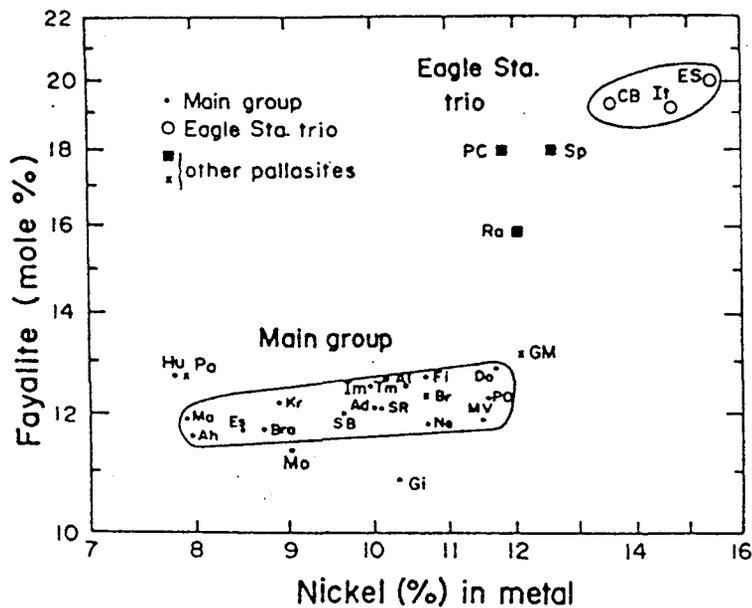


Figure I-2: Classification des pallasites (d'après Scott, 1977a)

3 - Les Mésosidérites

Comme les pallasites les mésosidérites forment un groupe de météorites peu nombreuses (0,9 %; Sears et Dodd, 1988). Elles sont constituées en parts sensiblement égales de métal et de silicates, mais ici les silicates sont majoritairement d'origine basaltique (pyroxènes et plagioclases). La proportion d'olivine est faible (Powell, 1969; Hewins, 1983; Wilson, 1991; Mittlefeldt et al., 1992). Le métal d'une grande homogénéité chimique contient environ 8 % de Ni et est constitué de gros grains de kamacite de composition $[\text{Ni}] \approx 5 \%$ séparés par de la taenite résiduelle de composition assez homogène ($[\text{Ni}] \approx 50 \%$).

Le modèle de formation proposé pour les mésosidérites (Wasson et Rubin, 1985; Haack et al, 1992; Rubin et Mittlefeldt, 1993; Haack et al, 1996) est basé sur un scénario assez complexe dans lequel un épisode de choc de grande intensité joue

un rôle important. Un astéroïde de grande taille (200-400 km de rayon?) aurait subi un impact majeur alors qu'il était déjà différencié, mais avant que son noyau ne se soit solidifié. Sous l'influence du choc l'astéroïde se serait totalement fragmenté (et aurait subi un important dégazage), puis sous l'effet de leur propre gravité les fragments se seraient réaccrétés, le métal liquide se mélangeant à des fragments de silicates plus froids provenant de zones superficielles. La faible taille de tels fragments isolés dans l'espace aurait permis un refroidissement rapide depuis une température $T \approx 1200^{\circ}\text{C}$ jusque $T \approx 800^{\circ}\text{C}$. La vitesse de refroidissement aurait ensuite brutalement chuté après la réaccrétion (voir Figure I-3). Ce modèle rend bien compte des diverses observations, en particulier de la grande vitesse de refroidissement des silicates dans l'intervalle de température (1200-800 °C) et de la vitesse de refroidissement considérablement plus lente (10^6 fois plus lente) du métal à des températures plus basses (600-300 °C).

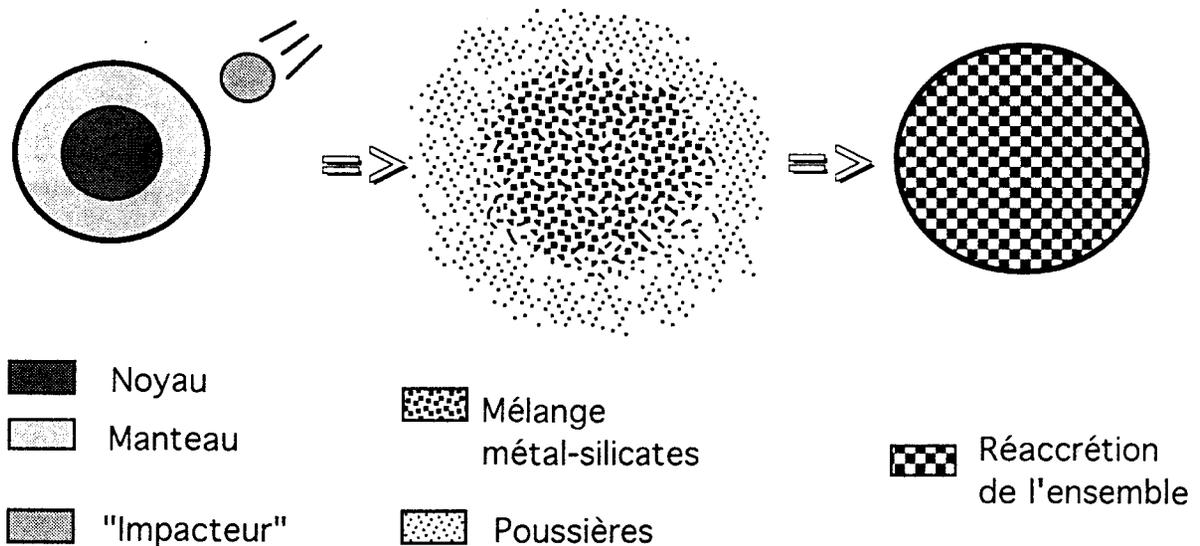


Figure I-3: Représentation schématique de la formation du corps parent des mésosidérites; impact, mélange, réaccrétion.

B - Sous structures des phases métalliques

Les sous structures des diverses phases métalliques ont été rigoureusement observées, interprétées, puis modélisées par Wood (1964) dans un premier temps, puis Goldstein et son équipe (Goldstein et Short, 1967; Saikumar et Goldstein, 1988; Reuter et al, 1989; Herpfer et al, 1994; Yang et al, 1996) ont établi un modèle d'évolution de ces microstructures lors du refroidissement des météorites. Parmi les

résultats saillants de ce travail qui a exigé une vingtaine d'années de lente mise au point, ces auteurs ont modélisé les profils de composition des bandes de taenite résiduelle des fameuses figures de Widmanstätten.

Ils ont également montré que la forme de ce profil dépend essentiellement de deux facteurs, la concentration initiale en Ni dans la phase homogène de haute température et la vitesse de refroidissement de l'alliage (c'est-à-dire la taille de l'astéroïde). Pour mener à bien leur étude Goldstein et ses collaborateurs ont dû préciser le diagramme d'équilibre du système Fe-Ni-P, principalement dans les régions de basse température.

Le modèle développé par l'équipe de Goldstein permet d'estimer la vitesse de refroidissement d'un corps parent à partir de caractérisations métallurgiques. Les vitesses de refroidissement ainsi déterminées sont donc celles du refroidissement lors de la formation des sous structures métalliques; de 700 °C à 300 °C environ. Les valeurs de ces vitesses de refroidissement s'étalent sur plusieurs ordres de grandeur (de 5000 à 0,1 °C/Ma), ce qui correspondrait à des corps parents de tailles s'étalant de 10 à plusieurs centaines de km (Haack et al, 1990).

Dans notre travail nous avons utilisé la charte de vitesses de refroidissement de Goldstein. Nous rappellerons donc brièvement les bases du modèle de Goldstein après des rappels sur le diagramme de phases Fe-Ni-P auquel nous ferons fréquemment référence dans la suite de cette étude.

1 - Diagramme de phases Fe-Ni-P

Le métal des météorites est essentiellement constitué d'un alliage Fe-Ni saturé en phosphore et en soufre. En raison de la concentration moyenne en Ni ($\approx 10\%$) de ce métal nous ne nous intéressons qu'à la partie riche en fer ($\text{Ni} \leq 75\%$) du diagramme de phase. Les effets du phosphore sur ce diagramme Fe-Ni sont l'objet d'une autre section. Enfin toutes les météorites étudiées ont subi un épisode de différenciation, nous partons donc toujours de hautes températures avec du métal liquide.

a) Diagramme Fe-Ni (-S)

La première phase qui cristallise à haute température ($\leq 1500\text{ °C}$) est la taenite notée γ de structure CFC (austénite). C'est une solution solide où le Ni est soluble en toutes proportions. La solubilité du soufre dans la taenite est très faible à toutes les températures. Le soufre cristallise sous la forme d'un sulfure de fer FeS (troilite)

formant parfois des poches entre les dendrites de métal.

La température de cristallisation du métal est fortement affectée par la présence du soufre dans le liquide, il déprime fortement les courbes liquidus et solidus. On considère que la composition du métal des météorites (10 % de Ni) cristallise vers 1100 °C (1500 °C en absence de soufre).

La phase γ est paramagnétique mais il existe une forme ferro-magnétique à $T < 600$ °C et pour de fortes concentrations de Ni (>45 %). Les deux phases CFC sont notées γ_1 (paramagnétique) et γ_2 (ferromagnétique) respectivement.

Vers 730 °C une nouvelle phase précipite dans la taenite. C'est la kamacite notée α de structure CC (ferrite). Cette phase dont la composition varie peu avec la température ne contient jamais plus de 7,5 % de Ni, sa précipitation s'accompagne d'un enrichissement progressif de la taenite résiduelle. Cette taenite atteint ≈ 40 % de Ni vers 400 °C. Pour une concentration initiale de 10 % de Ni la kamacite doit envahir près de 90 % du volume du métal.

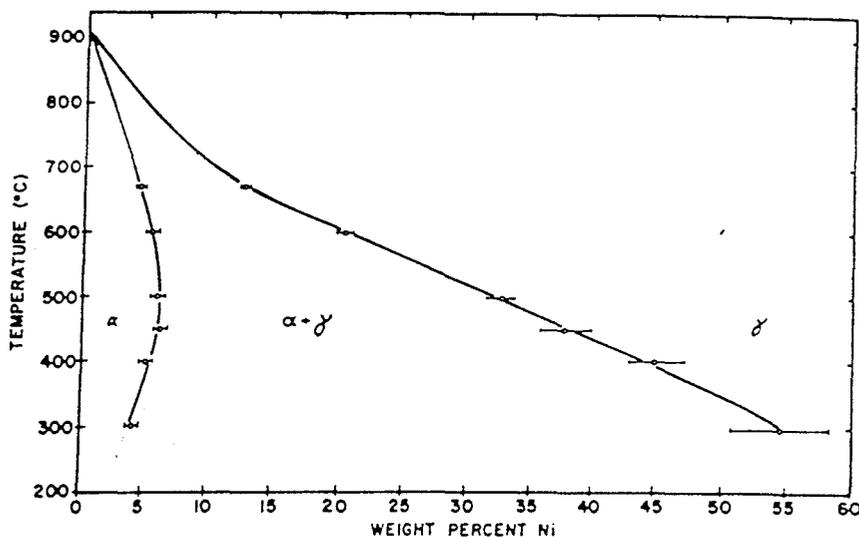


Figure I-4: Diagramme Fe-Ni d'après Romig (1980).

La partie haute température (≥ 500 °C) du diagramme présentée figure I-4 est bien connue (Owen et Liu, 1949; Goldstein et Ogilvie, 1965; Romig et Goldstein, 1980). En dessous de 500 °C la faible diffusivité du Ni rend plus compliquée la détermination expérimentale des compositions à l'équilibre.

Pour établir l'actuel diagramme de phases Reuter et al. (1989), puis Yang et al. (1996; figure I-5) ont eu recours à 3 sources de données: (1) des mesures effectuées sur des alliages recuits en laboratoire pendant des durées qui ont atteint ou même dépassé une année, (2) les calculs thermodynamiques de Chuang et al. (1986) qui

proposent les grandes lignes du diagramme à basse température et (3) des mesures de concentrations dans des météorites dont le refroidissement extrêmement lent permet de supposer que l'équilibre s'est maintenu, au moins aux joints de phases.

Il est généralement admis qu'à partir de 200 °C la diffusion du Ni devient quasi nulle (moins d'un saut atomique en 10^4 ans) et même les compositions aux interphases dans les météorites cessent d'être représentatives de l'équilibre.

Cette température de 200 °C représente la température de fermeture du système, au moins pour les phases majeures faisant intervenir la diffusion du Ni.

A partir de ces données et principalement à partir des calculs de Chuang et al. il a été établi qu'à 389 °C un premier eutectoïde transforme le γ résiduel (γ_1 ; enrichi à 41 % de Ni) en $\alpha + \gamma_2$. La phase α est la même kamacite que précédemment, sa composition est $\approx 6,6$ % de Ni et la phase γ_2 est plus riche que γ_1 ([Ni] = 47,5 %). Les phases stables deviennent donc la kamacite dont la solubilité en Ni diminue avec la température et la taenite γ_2 qui continue de s'enrichir en Ni.

A 345 °C un nouvel eutectoïde transforme la taenite γ_2 qui a atteint 53,2 % de Ni en $\alpha + \gamma'$. La phase α est encore la kamacite dont la composition est maintenant tombée à 6,2 % et γ' est la phase de composition définie Ni_3Fe à 63,7 % Ni. Les phases stables sont donc α et γ' . La phase γ' s'ordonne à plus basse température, vers 300 °C.

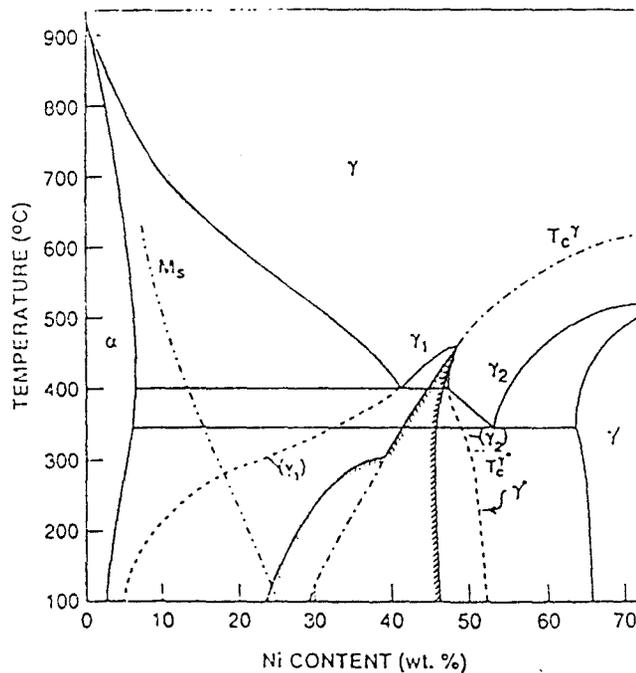


Figure I-5: Diagramme d'équilibre Fe-Ni d'après Yang et al. (1996).

Enfin les mesures effectuées sur les météorites précisent les limites des champs de stabilité des diverses phases aux basses températures (jusqu'à 200 °C considérée comme la température de fermeture du système). On y voit que γ' s'enrichit jusqu'à 65,5 % de Ni tandis que la solubilité du Ni dans la kamacite diminue jusqu'à 3,6 %.

Nous devons ici remarquer que le précédent diagramme de phase établi par l'équipe de Goldstein (Reuter et al., 1989) et utilisé jusqu'en 1996 considérait que la phase stable à basse température (< 400 °C) était la phase γ'' . Cette phase γ'' nommée tétrataenite a une composition voisine de celle du composé FeNi et elle s'ordonne vers 320 °C (structure L10; Paulevé et al., 1962; Reuter et al., 1989). En effet toutes les observations réalisées dans les météorites confirment la présence de cette phase au voisinage de la kamacite. La concentration en Ni de γ'' tend vers 53,5 % au voisinage immédiat de l'interface taenite-kamacite (Reuter et al., 1989; Yang et al., 1994). Seule la récente étude de Yang et al. (1996) fait mention d'une fine bande (200 nm) de taenite γ' très riche en Ni (jusqu'à 65 %) entre la tétrataenite et la kamacite. Cependant la faible épaisseur de cette bande indique que γ' ne devient stable qu'à basse température et la valeur (345 °C) actuellement proposée semble être une valeur maximum.

Il faut ajouter à ce diagramme une décomposition spinodale liée à la température critique de transition para-ferromagnétique de la taenite. La zone sous le spinode a la forme inusuelle d'un cône dont le sommet a été placé par calcul à 462 °C et 48,8 % de Ni. Ce cône s'étend de part et d'autre de la température critique magnétique et ses bornes à basse température ont été évaluées dans les météorites. La zone spinodale interdite s'étend de 28 à 46,4 % Ni. Les produits de cette décomposition spinodale sont de la taenite soit paramagnétique et pauvre en Ni, soit ferromagnétique et riche en Ni. La taenite riche (51,5 %) s'ordonne vers 320 °C et forme des grains de phase ordonnée γ'' (tétrataenite).

Le diagramme Fe-Ni, particulièrement riche en transformations de phases, représente une bonne illustration des divers mécanismes de changements de phase à l'état solide. L'ensemble de ces phases à l'équilibre est reporté sur le diagramme proposé par Yang et al. (1996).

b) Effet du phosphore.

Contrairement au soufre le phosphore présente une solubilité non négligeable dans l'alliage Fe-Ni à haute température. Sa solubilité diminue fortement lorsque T

diminue (moins de 0,5 % à 500 °C dans la kamacite). P précipite donc au cours du refroidissement. Malgré sa faible concentration résiduelle la présence de P modifie les propriétés des phases en équilibre α et γ . Clarke et Goldstein (1978) et Romig et Goldstein (1980) ont montré que le domaine biphasé $\alpha+\gamma$ est nettement plus étroit dans le diagramme Fe-Ni saturé en P que dans Fe-Ni pur. La présence de P semble aussi favoriser la nucléation de la kamacite à une température plus élevée qu'en l'absence de phosphore.

La température à laquelle la saturation en phosphore est atteinte dépend de sa concentration initiale dans la météorite. On doit donc, pour interpréter les observations, se référer successivement au diagramme Fe-Ni pur (domaine haute température sous saturé), puis au diagramme P saturé. En dessous de $T \approx 400$ °C la présence de phosphore ne semble plus affecter les compositions des phases en équilibre et le diagramme Fe-Ni redevient suffisant comme outil interprétatif.

Lorsque, au cours du refroidissement la saturation en P est atteinte la précipitation démarre sous forme de phosphure $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ (schreibersite) qui s'équilibre avec la taenite ou la kamacite dans laquelle se forment les précipités. La proportion de Ni dans $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ augmente lorsque T diminue (la proportion massique de Fe est < 10 % à 300 °C). Si la saturation est atteinte à température assez élevée ($T \geq 600$ °C) les phosphures précipitent d'abord dans la taenite où la solubilité de P est faible. Ils précipitent préférentiellement aux joints de phase taenite-kamacite ou taenite-sulfure pour former des grains parfois millimétriques.

A plus basse température la diffusivité des divers éléments décroît fortement et inhibe la croissance des plus gros phosphures. De nouveaux grains de phosphure nucléent (mais leur croissance est très faible). La composition riche en Ni de ces petits précipités contribue à la diminution de la teneur en Ni de la kamacite (Ni est généralement en sursaturation dans la kamacite). L'anisotropie de l'énergie d'interface phosphure-métal à basse température favorise la formation des faces rhomboédriques des phosphures (c'est la forme euhédrale de la schreibersite parfois appelée rhabdite, Jago;1974).

La présence de P augmente de façon très marquée le coefficient de diffusion du nickel, principalement dans la taenite, ce qui accélère la cinétique de transformation de phase (Dean et Goldstein, 1986). La diffusivité du Ni dans la taenite devient cependant faible lorsque la température baisse et les compositions d'équilibre ne sont plus atteintes sauf au voisinage immédiat des joints de phase taenite-kamacite. Des transformations non prédites par le diagramme d'équilibre peuvent alors se produire dans les solutions solides métalliques sur ou sous-saturées.

Ainsi loin d'un joint de phase la taenite sous-saturée en Ni finit par subir une transformation martensitique (sans diffusion). Nous avons superposé au diagramme de phases à l'équilibre la courbe martensite start (M_S correspond par convention à la formation de 10 % en volume de martensite). La martensite notée α_2 a une structure quadratique. On peut la considérer comme une structure cubique centrée très légèrement distordue. Elle ne se distingue pas en diffraction électronique de la kamacite α . Cette martensite n'est pas une phase stable, elle est donc susceptible de se retransformer et de se décomposer en des phases stables. L'écart à l'équilibre dû à la faible diffusivité du Ni se produit aussi du côté de la taenite riche en Ni dont la composition peut faire des incursions dans la zone de décomposition spinodale. Nous remarquons que le produit pauvre de la décomposition spinodale qui est une taenite sous-saturée en Ni (< 25 %) se transforme martensitiquement au cours du refroidissement vers 250 °C.

Ces remarques montrent bien que malgré sa très lente vitesse de refroidissement le métal météoritique cesse d'être en équilibre à basse température et sa microstructure ne peut être interprétée qu'en prenant en compte une approche cinétique incluant des phases hors d'équilibre.

2 - Cinétique de refroidissement

a) Chemins de refroidissement

À l'état solide et pour une concentration initiale de Ni \approx 10% la taenite est la seule phase stable jusque 730 °C environ. En dessous de cette température la kamacite commence à précipiter avec un faible taux de nucléation et une croissance aisée des grains de kamacite. Ces derniers présentent avec la matrice les relations épitaxiales bien connues $\{111\}_{CFC} // \{110\}_{CC}$ ou $\{110\}_{CFC} // \{111\}_{CC}$. Aux interfaces taenite-kamacite l'équilibre chimique se maintient lorsque la température s'abaisse et que la diffusion du Ni ralentit car cet équilibre n'implique de diffusion du Ni que sur de faibles distances. Par contre comme nous l'avons déjà dit, plus loin de l'interface la taenite ne s'enrichit pas autant que le prédit le diagramme d'équilibre et les bandes de taenite résiduelle finissent par présenter des profils de composition en forme de M (figure I-6)

Pour décrire l'évolution de la composition dans la bande de taenite résiduelle il est commode de la découper par la pensée en une série de tranches et de considérer l'évolution de chacune d'entre elles en fonction de leur distance à l'interface. Les plus éloignées sont les plus sous-saturées (métastables) et cet écart à l'équilibre

gouverne leur évolution lors du refroidissement. Chacune suit donc un chemin de refroidissement particulier. C'est cette notion de chemin de refroidissement propre à une zone donnée qui permet l'interprétation des compositions et topologies observées au cours de notre étude. Nous illustrons ci-dessous cette notion de chemin de refroidissement en décrivant en détail l'évolution d'une zone (X) pauvre en Ni proche du centre de la bande (figure I-7).

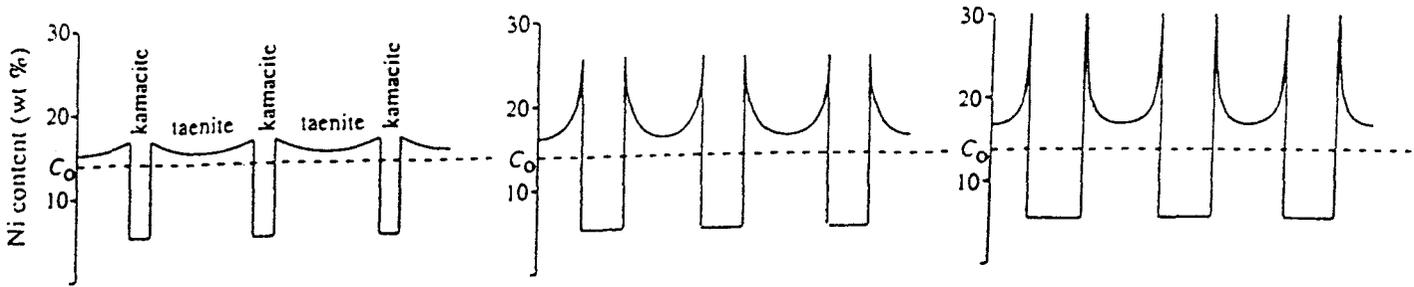


Figure I-6: Représentation schématique de la formation d'un profil en M

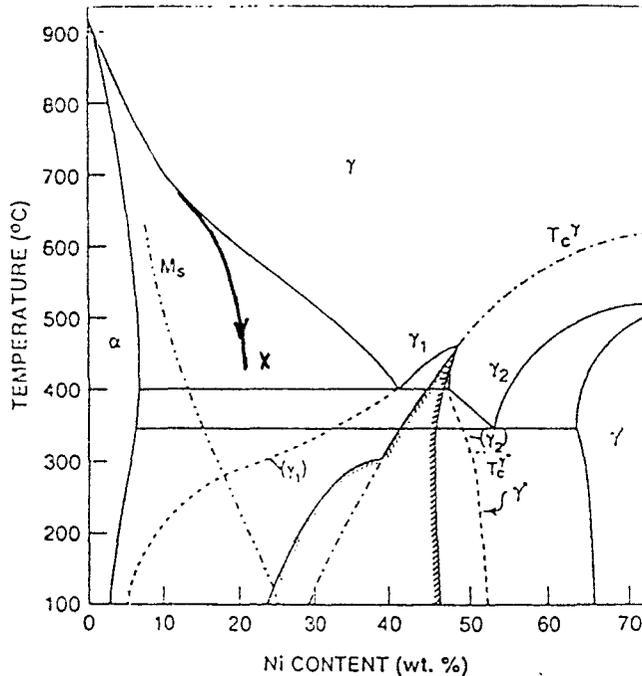


Figure I-7: Chemin de refroidissement d'une zone au centre de la bande de taenite

La concentration en Ni au centre d'une bande de taenite à T voisine de 500 °C dépend de la composition moyenne, de la largeur de la bande et de la vitesse de refroidissement. [Ni] = 12 % est une valeur réaliste qui nous sert de point de départ. La température diminuant, la diffusion du Ni ralentit considérablement et la composition de notre taenite devient quasiment figée et donc métastable. Cette composition n'évoluant presque plus, coupe la courbe M_S vers 450 °C. La taenite se transforme en martensite de même composition. Cette martensite se présente sous forme de lattes fines et allongées. Le refroidissement se poursuivant la martensite envahit progressivement toute cette zone centrale de la bande de taenite. Cette

martensite est métastable et se décompose rapidement en martensite moins riche en Ni et taenite riche en Ni (γ). La martensite résiduelle appauvrie se rapproche donc de la composition de la kamacite d'équilibre.

Une telle décomposition avec précipitation de taenite riche en Ni est gouvernée par la diffusion du Ni. On a dit plus haut que la diffusion du Ni était figée. Ceci est vrai pour la diffusion en volume, mais dans la martensite en lattes de nombreux court-circuits de diffusion sont apparus (joints de grains, défauts de réseau, dislocations, lacunes...). Ils ont été générés par la transformation martensitique elle-même. Certains de ces grains ont nucléé sur ces sites préférentiels. La décomposition de la martensite est assez rapide en comparaison des vitesses de refroidissement; elle dure quelques mois ou quelques années seulement même aux basses températures (350 °C) d'après Nielsen et Buchwald (1979). En dessous de 400 °C les compositions des deux phases formées (taenite en petits grains et martensite appauvrie) ne sont plus exactement celles des phases stables. Elles semblent correspondre aux prolongations des limites de stabilité des phases α et γ à haute température.

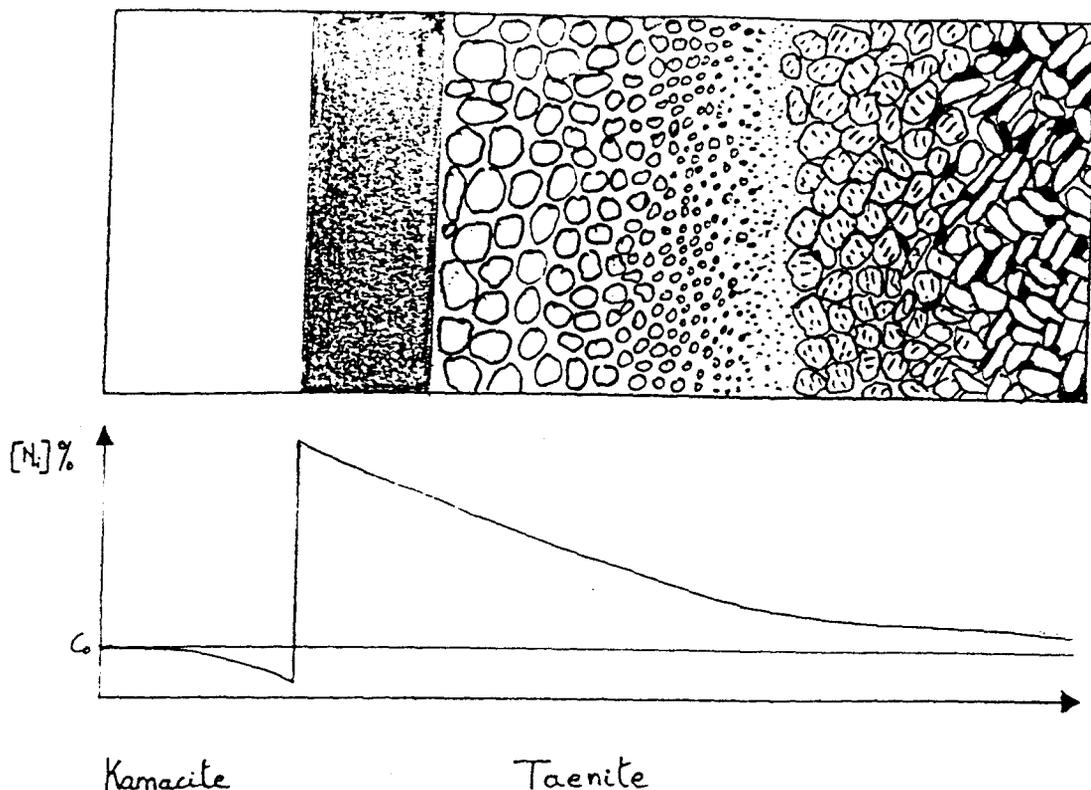


Figure I-8 Structure schématique d'une bande de taenite après refroidissement lent (de gauche à droite; kamacite, tétrataenite, zone spinodale, martensite décomposée)

A partir de 450 °C la solubilité du Ni dans la kamacite commence à diminuer. Bien que la diffusion du Ni se fige plus bas dans la kamacite que dans la taenite cette diffusion devient trop lente pour permettre à la composition des grains de kamacite de

suivre cette évolution. Loin de l'interface kamacite-taenite la kamacite est sursaturée, hors d'équilibre. Ceci se détecte sur les profils de composition par un léger appauvrissement du côté kamacite au voisinage de l'interface. C'est l'effet Agrell visible sur la figure I-8. On y a montré aussi les diverses textures possibles dans la bande de taenite en fonction de la distance à l'interface taenite-kamacite.

Le modèle de refroidissement ci-dessus conduit donc au paradoxe signalé plus haut: bien qu'ayant des vitesses de refroidissement remarquablement lentes les structures des météorites métalliques dans les zones riches en Ni sont essentiellement représentatives d'états hors d'équilibre. Ces structures ne peuvent donc pas être interprétées à partir d'un diagramme d'équilibre (Fe-Ni ou Fe-Ni saturé en phosphore).

On doit aussi prendre en compte les diverses transformations de phases conduisant à des états métastables. Il est clair que la reproduction en laboratoire de refroidissements aussi lents (plusieurs millions d'années) est complètement impossible. On ne peut donc espérer complètement comprendre les divers phénomènes se produisant durant le refroidissement des météorites métalliques et les textures ou microstructures qui en résultent qu'en modélisant ce refroidissement à partir des équations de la diffusion (équations de Fick).

b) Modélisation de Goldstein de la croissance de la kamacite

Goldstein et son équipe (Narayan et al, 1985; Saikumar et Goldstein, 1988) ont modélisé l'évolution d'une bande de taenite et la croissance de la kamacite voisine lors du refroidissement d'une météorite (formation des bandes de Widmanstätten). Ils ont pu ainsi remonter à des estimations des vitesses de refroidissement de divers corps parents en comparant les profils de [Ni] simulés à ceux déterminés expérimentalement dans une météorite. Goldstein et son équipe ont progressivement amélioré leurs calculs en y introduisant des corrections telles que l'influence de faibles teneurs en phosphore sur la diffusivité du Ni dans la phase CFC ou l'allure exacte des limites de phase du diagramme Fe-Ni. Nous résumons brièvement ci-dessous les grandes lignes et les résultats les plus saillants de ce calcul revisité récemment par d'autres chercheurs (Rasmussen et al, 1989 et 1995).

Le modèle étudie la croissance d'une aiguille circulaire de kamacite dans une matrice infinie de taenite. Cette croissance est supposée gouvernée par la diffusion en volume du Ni, le changement de structure CFC \rightarrow CC est donc supposé ne pas être le processus limitant la transformation de phase.

Il s'agit de résoudre l'équation de diffusion dans les deux phases, kamacite et taenite. C'est un problème présentant une symétrie de révolution autour de l'axe de

l'aiguille et une symétrie de translation le long su même axes. La frontière kamacite-taenite est mobile, il s'agit donc de résoudre l'équation de Fick en axes mobiles

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot D_{Ni} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1)$$

Dans cette équation $C(r,t)$ est la concentration en Ni au point r et au temps t et $D(T)$ est le coefficient de diffusion du Ni à la température T dans la phase considérée (kamacite ou taenite). Les auteurs de ce calcul supposent qu'à l'interface (et seulement à l'interface) les compositions des deux phases en contact sont celles prédites par le diagramme d'équilibre. Des équations sous formes polynomiales représentent donc au mieux les limites des champs de stabilité du diagramme. La résolution numérique des équations de Fick est obtenue à partir d'un maillage régulier de points le long du rayon de l'aiguille de kamacite. Ceci conduit à un système d'équations différentielles qui est résolu numériquement pour diverses conditions aux limites, en particulier pour diverses concentrations initiales en Ni et diverses vitesses de refroidissement supposées constantes. Les résultats se présentent sous la forme de deux jeux de courbes. Le premier représente les profils de concentration au travers d'une bande de taenite (un profil pour chaque valeur des paramètres ajustables). Le second se présente sous la forme de courbes donnant la concentration en Ni au centre d'une bande de taenite en fonction de son épaisseur finale (une courbe pour chacune des valeurs des paramètres ajustables). La figure I-9 montre quelques profils simulés de Goldstein et son équipe que nous avons utilisés pour estimer les vitesses de refroidissement des météorites examinées dans cette étude.

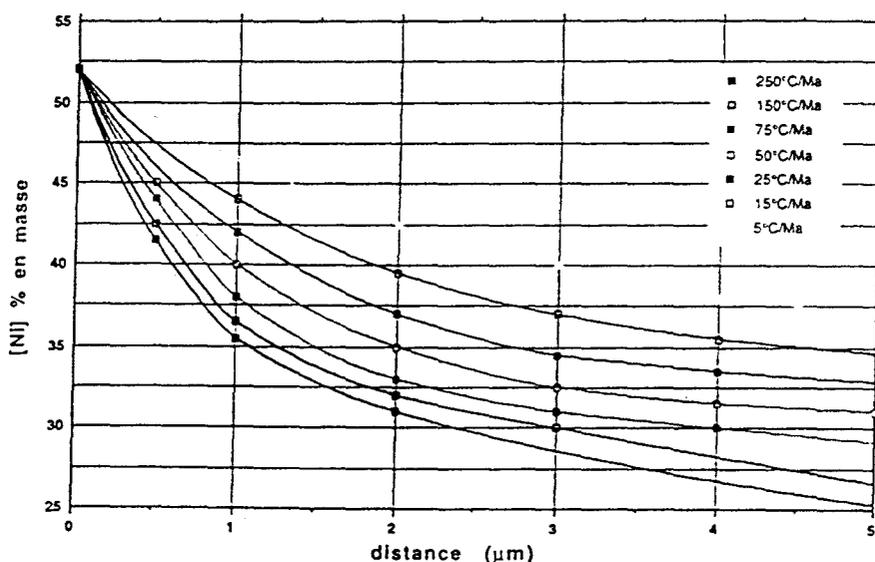


Figure I-9: Quelques profils simulés pour $[Ni]_{moy} = 8\%$ et pour diverses vitesses de refroidissement

Les coefficients de diffusion injectés dans le calcul sont parfois ceux déterminés expérimentalement dans des alliages Fe,Ni saturés en P. Il faut être conscient du fait que ces coefficients de diffusion sont 10 à 100 fois plus grands que ce qui est mesuré dans les alliages sans phosphore (Dean et al., 1986). Les valeurs d'un coefficient de diffusion D à basse température (avec ou sans P) ne sont pas mesurables expérimentalement.

Goldstein et ses collaborateurs ont donc utilisé des extrapolations des valeurs de haute température en supposant que D suit une loi d'Arrhenius simple. C'est sans doute le point faible de ces simulations. Cet "expédient" est susceptible de modifier de manière importante les vitesses de refroidissement déduites du modèle. De même d'autres paramètres apparemment sans grande incidence se sont révélés critiques après résolution des équations numériques. On se rappelle les corrections majeurs publiées il y a quelques années (valeurs divisées par 100 entre l'article de Narayan et al. en 1985 et celui de Saikumar et al. en 1988, tous deux ayant Goldstein comme co-auteur).

c) Vitesse de refroidissement: détermination empirique.

Une méthode (plus empirique) de détermination de la vitesse de refroidissement a été proposée par Yang et al. en 1994. Ces auteurs partent du constat que la vitesse de refroidissement, comme la concentration locale en Ni, doivent avoir une influence sur la taille des grains de taenite riche et pauvre formés par décomposition spinodale. Plus le refroidissement est lent plus les grains sont grands car ils ont plus de temps pour croître. Cette remarque de bon sens est bien confirmée par l'observation, mais le gradient de concentration en Ni influe lui aussi sur la taille des grains.

Par convention, mais aussi pour simplifier les observations, on mesure donc la taille des plus gros grains de la phase riche (appelés îlots). Ce choix permet en outre d'éviter les problèmes de différences de concentration locales en Ni. Celle-ci est systématiquement voisine de 44 % dans les parties contenant ces plus gros grains.

La relation présentée figure I-10 entre taille des grains les plus gros et vitesse de refroidissement a été obtenue à partir de vitesses de refroidissement mesurées par les autres méthodes (plus analytiques) précédemment présentées. Quelque soit la famille de météorites (chondrites, pallasites, métalliques ou mésosiderites) la figure I-10 semble indiquer une relation linéaire. Quand cela était possible nous avons utilisé cette "charte empirique" au cours de notre travail.

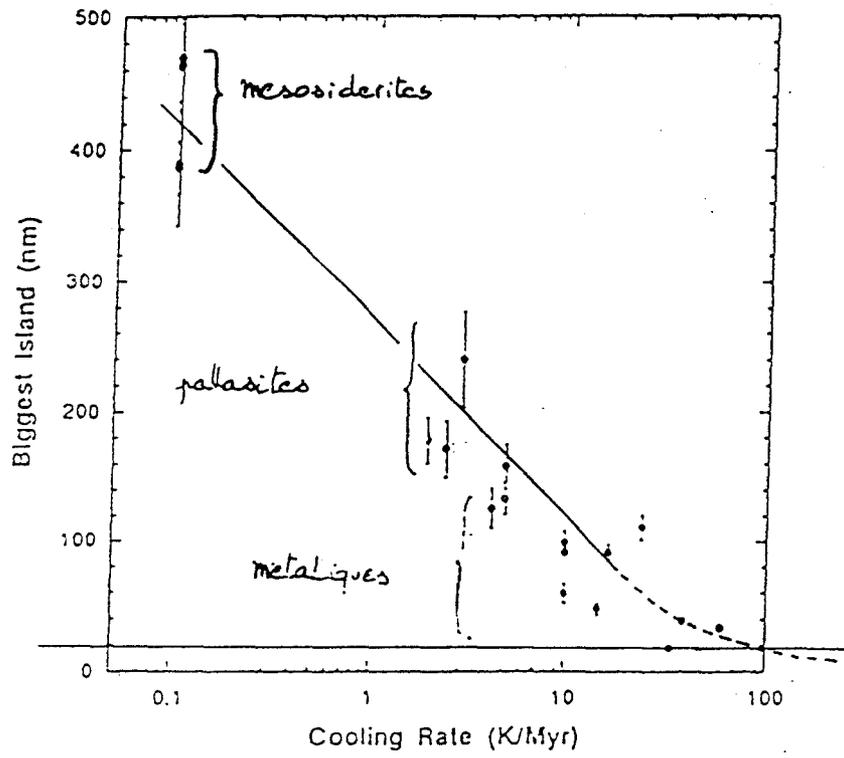


Figure II-10: Relation empirique de Yang et al. (1994) entre diamètre des plus gros grains résultant de la décomposition spinodale et vitesse de refroidissement

CHAPITRE II:

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE II:

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le travail présenté dans ce mémoire est essentiellement basé sur des observations au microscope (optique, électronique analytique en balayage et en transmission). Quelques essais de déformation expérimentale ont également été réalisés en vue d'essayer de reproduire les microstructures de défauts observées dans les météorites de fer. Nous présentons ci-dessous les techniques utilisées pour préparer les échantillons de déformation et les surfaces ou lames minces observées par microscopie (optique et électronique). En ce qui concerne les principes de base de la META nous renvoyons le lecteur à l'abondante littérature traitant ce sujet (par exemple McLaren, 1991 ou Williams et Carter, 1996), nous ne développons ici que ce qui est spécifique à cette étude, les techniques de microanalyse X en META et plus particulièrement les calibrations et corrections d'épaisseur que nous avons utilisées.

A - Déformation expérimentale

Dans la plupart des météorites de fer, et en tous cas dans celles que nous avons étudiées, la kamacite représente plus de 90 % du volume. Les propriétés mécaniques de ces météorites doivent donc dépendre essentiellement du comportement de cette phase. Pour tester ces propriétés mécaniques et les mécanismes de déformation susceptibles de s'y développer nous avons fait réaliser un alliage de composition quasi identique à cette phase (5,5 % de Ni, saturation en P et S). Nous avons supposé que les éléments mineurs (Co, Ge,) ne jouent pas de rôle significatif sur les propriétés mécaniques. Cet alliage a été gracieusement réalisé par le centre de recherche EDF de Moret sur Loing. Sa composition est donnée ci-dessous.

Ni	P	S	Fe
5,5 %	0,1 %	0,06 %	complément

La texture du matériau brut de coulée s'étant avérée hétérogène, nous avons recuit le lingot à 800 °C pendant 1 heure sous atmosphère d'azote pour éviter son oxydation (refroidissement à la vitesse de descente en température du four). Ce recuit a porté l'alliage dans sa phase austénitique (taenite). La texture après ce traitement est plus homogène avec une taille de grains moyenne de 30 µm (figure II-1).

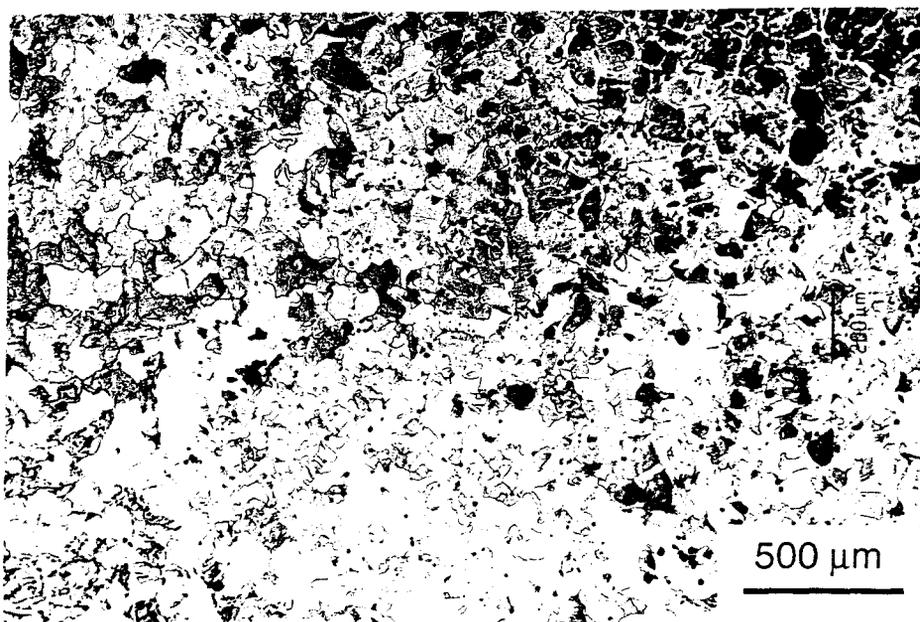


Figure II-1: micrographie optique de l'alliage avant laminage (attaque nital).

Des éprouvettes de forme trapézoïdale ont été découpées dans les lingots recuits (figure II-2-a) et ces éprouvettes ont été laminées à froid à faible vitesse par des passes successives de 0,4 mm, la dernière passe amenant l'épaisseur à 5 mm sur toute la longueur de l'éprouvette. Ce type de déformation a l'avantage de produire une quantité de déformation plastique croissante le long de l'éprouvette, donc de réaliser en une seule expérience l'équivalent d'un grand nombre d'essais de traction avec divers taux limite de déformation. Le taux de laminage le long de l'éprouvette (qui mesure aussi la déformation locale) est évalué par la variation relative d'épaisseur $\Delta h/h_i = (h_i - h_f)/h_i$ où h_f et h_i sont les épaisseurs finales et initiales de la section considérée. Ce taux de laminage varie de 0 % dans le talon (celui-ci ne subissant pas de déformation sert de témoin) à environ 66 % à l'autre extrémité (figure II-2-b). Nous avons ensuite découpé les éprouvettes en longues tranches fines dans le sens du laminage et recuit ces tranches à diverses températures (100 heures à 650, 550 et 450 °C et 1000 heures à 400 °C) afin d'initier leur recristallisation. Enfin les tranches ont été trempées à l'air pour figer leurs microstructures.

Le but de cette étude était de déterminer les conditions pour lesquelles la recristallisation s'initie et se développe dans l'alliage analogue de la kamacite. Cette recristallisation peut se produire durant le réchauffement après un choc (étape de

déformation induisant une grande densité de défauts de réseau) ou après un choc dans un métal encore chaud. L'étape de déformation rapide (choc) ne pouvant pas être reproduite aisément au laboratoire, nous l'avons simulée par une déformation plus lente à plus basse température (laminage à température ambiante).

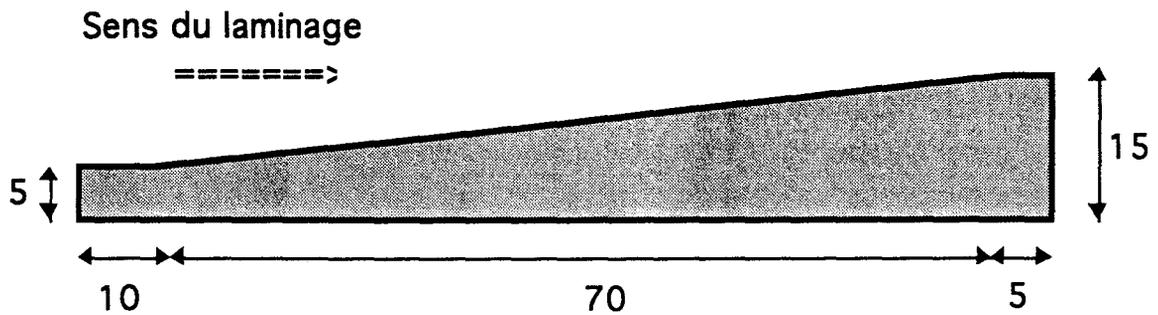


Figure II-2-a: Epreuve trapezoïdale avant laminage.

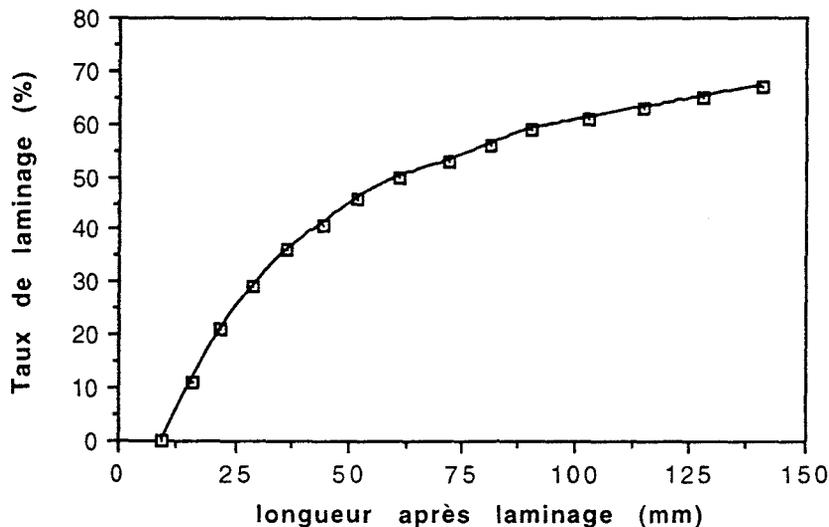


Figure II-2-b: variation du taux de laminage le long de l'éprouvette.

B - Echantillons pour la métallographie

L'observation de surfaces polies à grandissement moyen par microscopie optique ou électronique à balayage (MEB) fournit de nombreuses informations sur la texture du métal. Pour ces caractérisations nous avons poli mécaniquement les surfaces à observer avec des abrasifs de granulométrie décroissante, le polissage final étant réalisé à l'alumine de granulométrie 1 μm . Une attaque au nital (3 % d'acide nitrique dans de l'éthanol) révèle bien les joints de phase taenite-kamacite. Les joints de grains dans la kamacite sont mieux révélés par une attaque au mélange

nital-picral (3 % d'acide nitrique, 20 g/l d'acide picrique et 2 cl d'acide chlorhydrique dans de l'éthanol). Les micrographies de MEB ont été réalisées en électrons secondaires (contraste de topographie) sur un Philips 525M couplé à un dispositif d'analyse par dispersion d'énergie EDAX PV 9900 à diode Si/Li. Pour les observations et la microanalyse le MEB travaillait à une tension de 20 kV.



Figure II-3: Microscopie optique; joints de phase kamacite-taenite (flèches) et joints de grains dans la kamacite révélés par une attaque au nital-picral (alliage synthétique).

C - Echantillons pour la META

La META a représenté l'essentiel de notre travail. Les zones à observer étaient généralement sélectionnées par microscopie optique ou à balayage. La META est une technique très performante mais elle a l'inconvénient de nécessiter une préparation longue et délicate car seuls les échantillons très minces ($\leq 0,5 \mu\text{m}$) sont transparents au faisceau électronique et permettent des analyses précises.

1 - Préparation des échantillons

Des lames d'épaisseur de l'ordre de 500 μm sont découpés à la scie diamantée (faible vitesse de rotation pour réduire l'érouissage). Ces lames sont ensuite amincies mécaniquement jusqu'à 60 μm environ et polies mécaniquement (polissage final à l'alumine de granulométrie 1 μm). L'amincissement final est réalisé soit par polissage électrolytique dans le cas de phases métalliques, soit par bombardement ionique dans le cas de silicates. Pour les grains d'olivine les

conditions d'amincissement ionique qui semblent les mieux adaptées sont les suivantes: tension accélératrice 5 kV, angle d'incidence 15° (puis 13° en fin d'amincissement). Cette technique amincit pratiquement tous les matériaux, métaux compris, mais elle produit de nombreux dégâts d'irradiation dans les alliages à base de fer, même pour des angles d'incidence faibles et des tensions d'accélération réduites (Barber, 1993).

Le polissage électrolytique (figure II-4) est donc préférable surtout si l'on dispose de large zones métalliques. Pour préparer les échantillons minces de métal nous partons de nos plaquettes de $\approx 60 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Nous y découpons des disques de 3 mm de diamètre à l'emporte pièce. Après divers essais, les conditions de polissage qui nous sont apparues les mieux adaptées à l'alliage biphasé kamacite-taenite sont celles déjà proposées par Romig (1980). L'électrolyte est une solution d'acide perchlorique à 2 % dans de l'éthanol refroidi à une température de $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ (durant le polissage la température du bain remonte jusque $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ environ).

La tension continue correspondant au palier de passivation dépend de la géométrie de l'appareil employé. Nous avons déterminé cette tension en mesurant la densité de courant de dissolution anodique en fonction de la tension appliquée. Avec notre appareil (Tenupol 3 de Struers) nous trouvons un palier de passivation vers 30 V (point d'inflexion "∧" de la courbe figure II-5). C'est la valeur que nous avons ensuite systématiquement utilisée. Un détecteur optique permet d'arrêter automatiquement l'appareil dès la formation d'un petit trou. Lorsque la zone intéressante n'était pas située au voisinage immédiat de ce premier trou, nous avons élargi la zone observable par amincissement ionique. Nous avons également utilisé l'amincissement ionique comme agent de décapage (pendant un temps court) pour nettoyer la surface de certains échantillons métalliques légèrement oxydés.

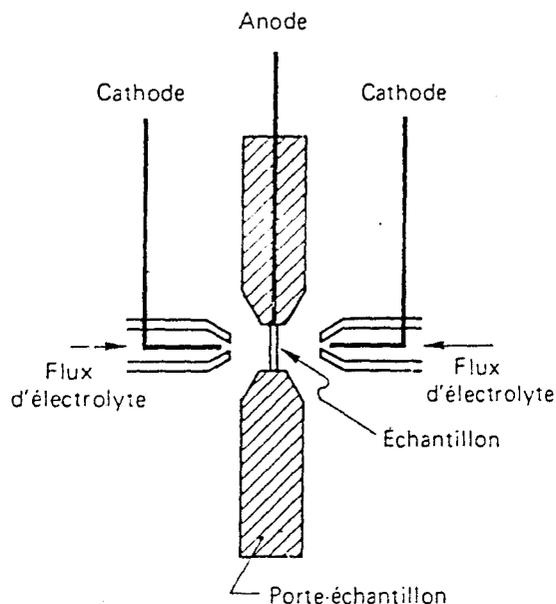


Figure II-4: schéma de principe de l'appareil d'électrolyse employé.

Enfin, pour caractériser les très petits précipités de taille < 200 nm nous avons utilisé la technique des répliques extractives (Hirsch 1965, Goodhew 1972). Cette technique permet de séparer les précipités de la matrice et accéder ainsi à une information quantitative sur leur distribution spatiale, leur composition et leur structure cristalline. Pour réaliser une réplique extractive on part d'un échantillon bien poli et légèrement attaqué au nital afin de déchausser légèrement les précipités. On vaporise sur la surface attaquée un film de carbone. On immerge ensuite l'échantillon et sa couche de carbone dans une solution de 10 % brome dans de l'éthanol. Le métal s'y dissout et la pellicule de carbone avec les précipités fixés dedans flotte sur la solution brome-éthanol. Il suffit de la repêcher, de la rincer dans de l'alcool pur et de la poser sur une grille de cuivre à laquelle elle adhère par tension superficielle.

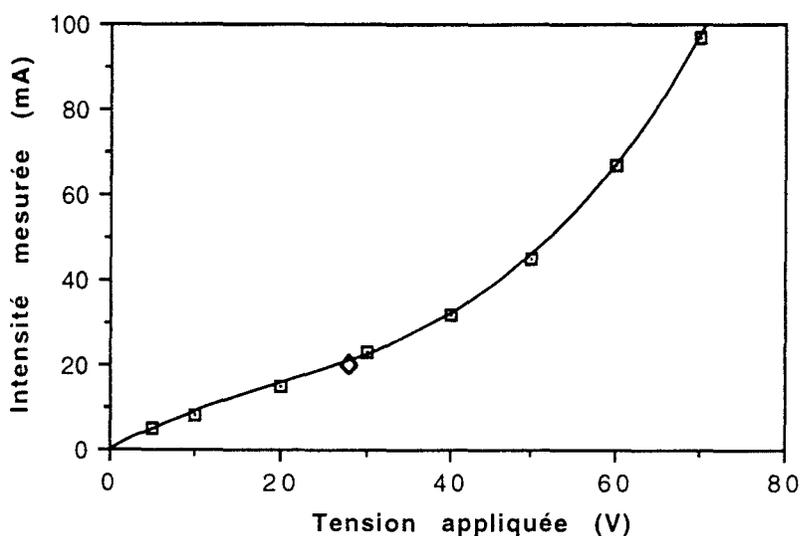


Figure II-5: Courbe intensité/potentiel de notre amincissement électrolytique.

2 - Microanalyse

Le microscope (Philips CM30) et le microanalyseur (Noran, Voyager III avec détecteur Ge et fenêtre ultra fine en parylene-1000 Å de polymère recouvert de 150 Å d'aluminium pour arrêter les rayons lumineux) utilisés dans cette étude permettent d'obtenir une bonne précision sur les analyses quantitatives, en particulier les éléments légers avec des raies K de faible énergie sont bien détectés (par exemple la raie O_K de l'oxygène à 520 eV ou la Fe_L du fer à 705 eV). Pour obtenir une bonne précision il faut cependant calibrer minutieusement l'équipement de microanalyse (réaliser des raies de référence pour tous les éléments chimiques utiles et déterminer la de l'ensemble de la chaîne de mesure pour chacun d'entre eux.

a) résolution

La microanalyse X par dispersion d'énergie donne accès à la composition chimique; c'est le complément naturel de la diffraction pour caractériser complètement une phase. Le fait que l'on travaille sur un échantillon mince conduit à une résolution spatiale très élevée (taille de sonde de quelques nanomètres, volume minimum analysé de l'ordre de $10^{-6} \mu\text{m}^3$). On peut donc obtenir des profils de concentration avec un espacement entre mesures aussi faible que de 5 à 10 nm. On peut ainsi s'approcher très près des interfaces kamacite-taenite si le joint de phase a été orienté parallèlement au faisceau d'électrons. Les relations épitaxiales bien connues entre les deux phases permettent d'ajuster précisément cette orientation en mode diffraction du microscope.

La précision de la microanalyse en META est moins bonne que celle de la microsonde électronique conventionnelle. La principale source d'incertitude provient de la correction d'absorption qui ne peut être effectuée que si on connaît l'épaisseur de la zone analysée (la correction de fluorescence est négligeable dans un échantillon très mince). Même si cette épaisseur est mesurée avec précision, les procédures actuelles de correction d'épaisseur sont assez primitives, l'échantillon est assimilé à une feuille mince à faces parallèles et son absorption est évaluée par une loi de Beer

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot \rho \cdot t) \quad (2)$$

où ρ est la masse spécifique, t l'épaisseur et μ le coefficient d'absorption (fonction de la composition du matériau) en mémoire dans le programme.

L'autre grande source d'incertitude provient de la cohérence imparfaite du faisceau électronique focalisé sur l'échantillon. Une faible partie du faisceau irradie les zones voisines de celle que l'on veut analyser et apporte des contributions parasites à l'analyse. Les autres sources d'incertitude sont les mêmes que celles rencontrées dans la microsonde, calibration imparfaite de la chaîne de mesures, nécessité de déconvoluer les pics d'énergies proches, et enfin incertitude statistique dont l'amplitude décroît avec le taux de comptage (c'est-à-dire la durée de l'analyse). Compte tenu de toutes ces sources d'incertitude, une bonne analyse est entachée d'une imprécision $\geq 1 \%$ pour les éléments majeurs. Pour les éléments mineurs, des concentrations de l'ordre de 0,1 % sont mesurées avec d'énormes incertitudes relatives de l'ordre de 100 %.

Pour obtenir les meilleurs résultats possibles il est impératif d'enregistrer les profils des raies caractéristiques des éléments utiles dans les mêmes conditions que

les celles qui sont utilisées pour les analyses (i.e. sur un échantillon mince, avec le même même temps mort, etc.). Il est aussi impératif de déterminer expérimentalement la sensibilité de la chaîne de mesure pour chaque raie caractéristique à partir de lames minces de matériaux de composition bien connue.

Ce travail préliminaire de calibration a été réalisé à partir de silicates et siliciures synthétiques stoechiométriques. Cette calibration étant faite, la détermination de l'épaisseur restait l'étape critique. Nous précisons ci-dessous la méthode originale utilisée dans ce travail pour circonvenir cette difficulté.

b) Correction d'épaisseur

Notre méthode est basée sur une idée simple. Considérons un matériau contenant à la fois un élément léger (oxygène avec sa raie K à 520 eV) ou un élément plus lourd mais avec une raie L bien détectable (raie L du fer à 720 eV) et des éléments dont les raies K se situent à plus haute énergie comme la raie K du fer à 6400 eV. Les absorptions de ces deux types de raies dépendent fortement de l'épaisseur. Dans un échantillon mince la raie de faible énergie est peu absorbée et le rapport $[O_K]/[Fe_L]$ ou $[Fe_L]/[Fe_K]$ est assez élevé, tandis que dans un échantillon plus épais ce rapport diminue de façon drastique.

On doit donc pouvoir extraire l'information "épaisseur de la zone analysée" de ce rapport d'intensités. Pour un alliage métallique à base de fer nous avons utilisé le rapport d'intensités $[Fe_L]/[Fe_K]$. La figure II-6 montre la détermination expérimentale de ce rapport sur un échantillon de fer pur dans lequel les épaisseurs des zones analysées ont été mesurées par la méthode des faisceaux convergents et aussi par la technique (moins précise mais plus rapide) des taches de contamination.

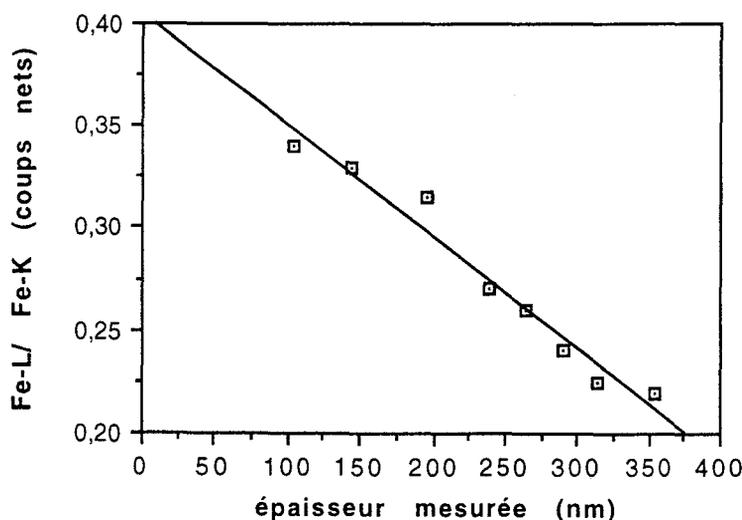


Figure II-6: Relation expérimentale rapport d'intensité Fe_L/Fe_K - épaisseur

Des calculs simples permettent d'évaluer l'évolution du rapport d'intensité $[Fe_L]/[Fe_K]$ en fonction de l'épaisseur pour des alliages Fe-Ni de diverses concentrations en Ni. La figure II-7 montre la configuration géométrique du détecteur par rapport à l'échantillon.

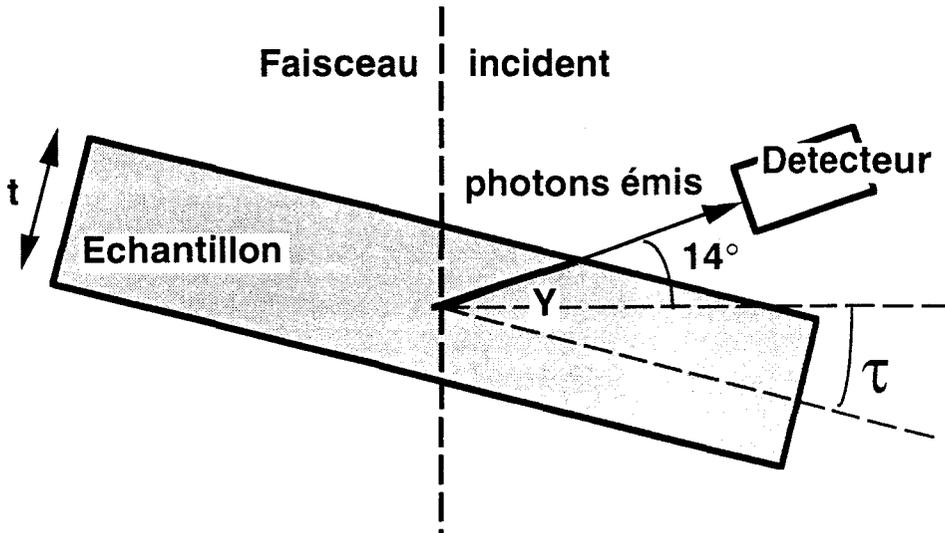


Figure II-7: Géométrie échantillon-détecteur

Le rayonnement X est supposé provenir du milieu de l'échantillon et traverse (avec absorption) l'épaisseur Y de matière. Pour du fer pur l'intensité détectée d'une raie caractéristique Fe_X ($X = K$ ou L) est

$$Fe_X = Fe_X^0 \cdot \exp(-\mu_{Fe}^X \cdot \rho_{Fe} \cdot Y) = Fe_X^0 \cdot \exp\left[\frac{-\mu_{Fe}^X \cdot \rho_{Fe} \cdot t}{2 \cdot \sin(\tau + 14)}\right] \quad (3)$$

On remarque que Fe^0 est l'intensité émise c'est à dire l'intensité qui serait détectée en l'absence d'absorption. μ_{Fe}^X est l'absorbance de la raie X dans le fer et ρ_{Fe} est la densité du fer. t est l'épaisseur de la lame, Y celle traversée par le photon et τ est l'angle de tilt de l'échantillon.

Le rapport des intensités $[Fe_L]/[Fe_K]$ en fonction de l'épaisseur t est

$$\frac{[Fe_L]}{[Fe_K]} = \frac{Fe_L^0}{Fe_K^0} \exp\left[-(\mu_{Fe}^L - \mu_{Fe}^K) \cdot \rho_{Fe} \cdot \frac{t}{2 \sin(\tau + 14)}\right] \quad (4)$$

L'extrapolation à épaisseur nulle donne une valeur du coefficient pré-exponentiel de 0,409. Pour un alliage de z % de Fe et de (1-z) % de Ni l'intensité détectée (après absorption) devient:

$$Fe_X = Fe_X^0 \cdot \exp\left[-[z \cdot \mu_{Fe}^x + (1-z) \cdot \mu_{Ni}^x] \cdot \frac{\rho_{all} \cdot t}{2 \sin(\tau+14)}\right] \quad (5)$$

ρ_{all} est la densité de l'alliage qui dans notre cas est très proche de celle du fer pur. Pour les coefficients d'absorption spécifiques μ nous avons utilisé ceux contenus dans le logiciel de notre microanalyse.

Un calcul simple montre que $[Fe_L]/[Fe_K]$ n'est pas affecté par la présence de nickel dans le cas de la kamacite dont la concentration maximum de Ni est $z = 7\%$. Pour une taenite à 50 % de Ni ($z = 0,5$ et $\rho_{all} \approx 8$) $[Fe_L]/[Fe_K]$ est faiblement affecté et devient.

$$\frac{[Fe_L]}{[Fe_K]} = 0,409 \cdot \exp^{-0,00213 \cdot t} \quad (t \text{ en nm}) \quad (6)$$

Les courbes permettant de déduire l'épaisseur du rapport d'intensités correspondant aux cas fer pur (ou kamacite) et taenite riche en Ni sont représentées figure II-8.

Pour des épaisseurs faibles (< 200 nm) on peut linéariser les expressions ci-dessus. Pour des épaisseurs plus importantes (≥ 500 nm) la correction de fluorescence cesse d'être négligeables (surtout dans le cas où les éléments majeurs sont Fe et Ni) et rendent imprécises les analyses.

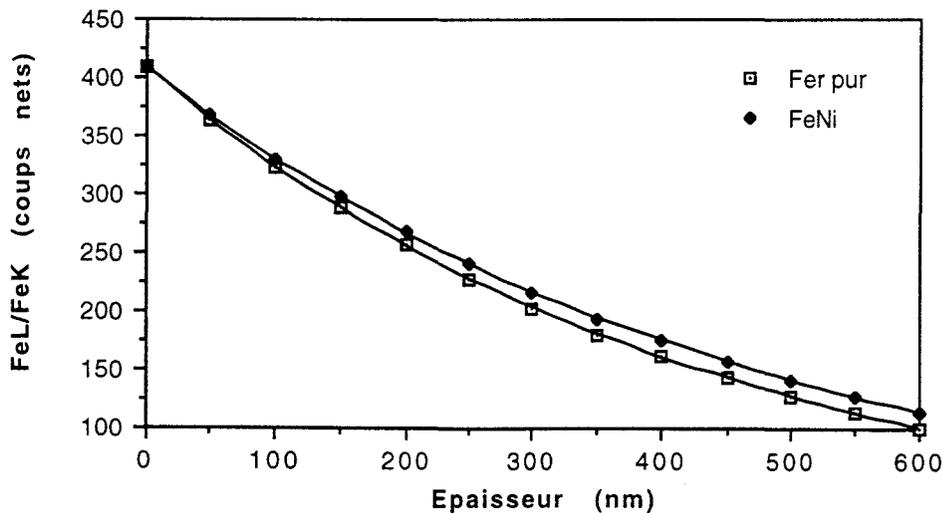


Figure II-8 Courbes rapport d'intensités Fe_L/Fe_K - épaisseur pour des alliages Fe-Ni

Enfin, on peut dire que la correction d'épaisseur est faible pour les échantillons métalliques minces et la technique ci-dessus fournit rapidement des résultats tout à fait satisfaisants avec une incertitude pas plus élevée que si chaque épaisseur était déterminée par la méthode des faisceaux convergents. Ainsi pour une zone riche en Ni (taenite) la composition (ou plus précisément le rapport $[Ni]/[Fe]$) est obtenue avec une incertitude totale $\leq 4\%$ à 3σ . Pour réduire cette incertitude il faudrait augmenter le temps de comptage ou faire plusieurs mesures sur la même zone. La précision serait alors limitée par les incertitudes sur les coefficients de Cliff-Lorimer qui sont une mesure de la sensibilité de toute la chaîne de mesure.

CHAPITRE III:

OBSERVATIONS

CHAPITRE III:

OBSERVATIONS

A - Pallasites

De nombreuses études ont montré que les pallasites présentent une morphologie très particulière essentiellement constituée de deux matériaux en proportions sensiblement égales, olivine et métal. L'olivine se présente souvent sous forme de gros grains arrondis qui peuvent atteindre une taille centimétrique. Ils sont englobés dans la matrice métallique constituée essentiellement de kamacite. Cette kamacite a nucléé sur le pourtour des grains d'olivine de sorte que la taenite résiduelle est toujours éloignée des grains d'olivine.

Nous avons étudié la composition et les microstructures de quatre pallasites du groupe principal (Brahin, Esquel, Brenham, Omolon). Comme on le verra ci-dessous les compositions et les microstructures de l'olivine de ces quatre pallasites présentent de grandes similitudes. Ce travail constitue à notre connaissance la première caractérisation par META des pallasites.

1 - Olivine

a) Composition

Les mesures de microsonde sur de larges zones aussi bien que celles réalisées par microanalyse X sur des régions nettement plus petites indiquent clairement des compositions très homogènes tant à l'intérieur d'un grain que d'un grain à un autre dans une pallasite donnée. Le rapport atomique $Fe/(Fe+Mg)$ (ou pourcentage de fayalite) est aussi très semblable dans les quatre pallasites étudiées. Nous mesurons la valeur la plus faible (11,7 % Fa) dans Esquel et la valeur la plus

élevée (13,1 % Fa) dans Brenham. Nous détectons aussi dans toutes les pallasites des éléments mineurs (Ca, K, Al, Ni...) dont les concentrations sont trop faibles pour être correctement déterminées avec un système EDS. Nous observons enfin des petits (<1µm) îlots ou précipités de silicates riches en Ca ou K. Ces éléments étaient certainement dissous dans l'olivine à haute température et ont précipité lors du refroidissement.

Tableau 1: Compositions moyennes de l'olivine dans les quatre pallasites étudiées

% at.	Mg	Fe	Mn	traces	% Fa
Omolon	25,11	3,42	0,09	Al	11,9
Esquel	25,44	3,38	0,12		11,7
Brahin	24,96	3,46	0,06	Na	12,1
Brenham	24,90	3,71	0,05	Ca, K	13,1

Nous observons également de nombreuses fissures fines et allongées. Les plus grandes (jusqu'à 10 mm de long) sont visibles à l'oeil nu. La plupart de ces fissures sont remplies d'un mélange de FeS et d'un alliage Fe-Ni oxydé. Cette oxydation résulte de l'altération du métal. Dans l'une des pallasites (Omolon) nous observons en MET des alignements de petites inclusions (de taille $\leq 5 \mu\text{m}$) de ce mélange sulfure-métal (figure III-1). Nous les interprétons comme d'anciennes fissures injectées par le mélange liquide métal+sulfure) puis guéries, c'est-à-dire des fissures qui ont dû se former dans l'olivine à haute température. Les fissures les plus fines sont souvent rectilignes et parallèles à des plans cristallographiques d'indices simples de type $\{1n0\}$ (avec $n = 0, 2, 3$). De manière générale le mélange sulfure-métal semble avoir été injecté à l'état liquide (éventuellement après fusion locale due à un choc). Le métal a ensuite réagi chimiquement avec l'olivine voisine. Le métal s'est enrichi en Ni (jusqu'à 25 % en masse) et l'olivine qui borde les fissures montre un net enrichissement en fer sur une distance de quelques microns (figure III-2).

L'ensemble de ces observations indique clairement que ces fissures doivent résulter d'un choc qui a eu lieu alors que le corps parent était à une température assez élevée pour permettre la guérison ultérieure des fissures et l'échange chimique entre métal et olivine voisine. On sait en effet qu'un choc s'accompagne d'une élévation de température, mais ce seul évènement serait sans doute trop court pour permettre la guérison des fissures. Ceci est bien démontré par les études de chondrites fortement choquées comme Tenham par exemple (Langenhorst et al, 1995). Le choc a donc dû se produire dans du matériau encore à température assez élevée.

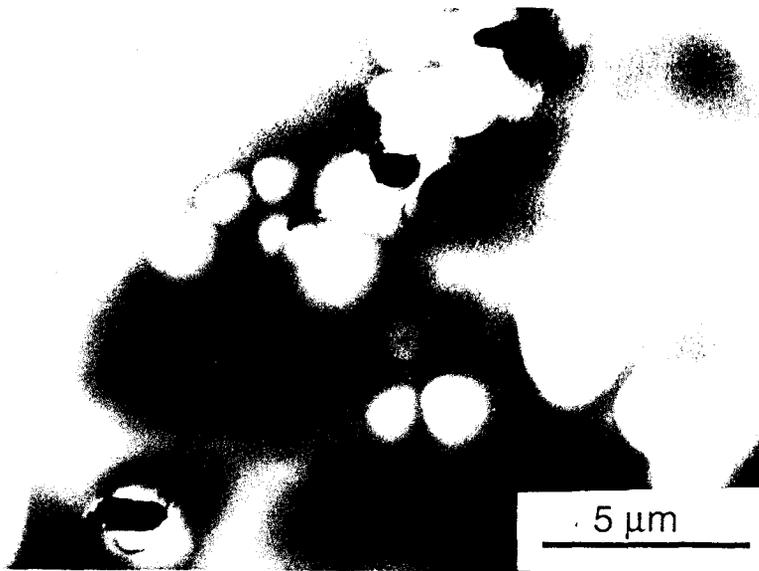


Figure III-1: Alignement de grains de sulfure et métal interprété comme des fissures guéries (Omolon).

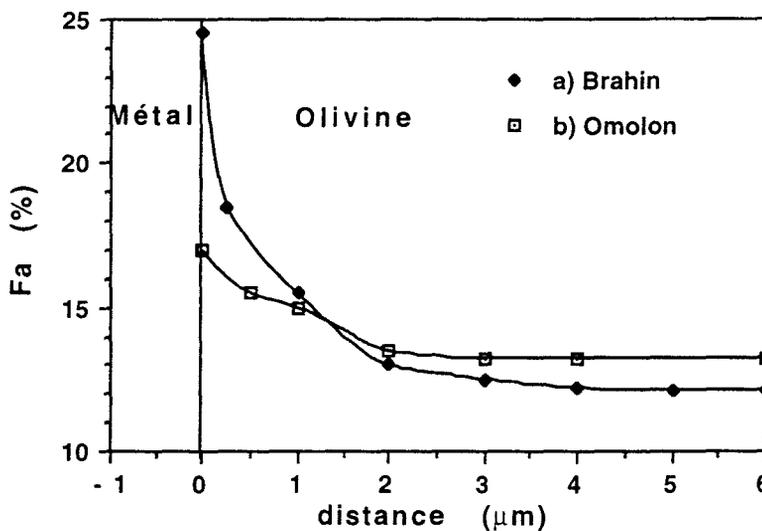


Figure III-2: profils de concentration en fayalite autour de a) veine injectée (Brahin) et b) inclusion métallique (Omolon).

b) Microstructure

Les grains d'olivine des quatre pallasites étudiées contiennent une très faible densité de dislocations libres ($<10^9 \text{ m}^{-2}$). Les rares dislocations que nous observons ont un vecteur de Burgers c . Elles sont rectilignes et réparties de façon très régulière dans des sous-joints parfaitement organisés et largement espacés (espacement moyen $> 50 \mu\text{m}$, la figure III-3 montre un rare cas de deux sous joints espacés de seulement $10 \mu\text{m}$ environ).



Figure III-3: Sous joints dans un grain d'olivine (Brahin).

Les seuls autres défauts observés dans l'olivine sont les fissures, soit injectées comme celles précédemment décrites, soit d'autres fissures plus petites ($0,1 \times 1 \mu\text{m}$) ne contenant pas de matériel injecté. Ces petites fissures sont systématiquement situées au voisinage des plus grandes fissures qui elles sont systématiquement remplies de matériel injecté (figure III-4). Nous pensons que ces fissures fines n'ont pas la même origine que les plus grandes fissures induites par un ou des chocs. Ces fissures très fines ont du se former lors du refroidissement sous l'action des contraintes générées par les différences de coefficients de dilatation de l'olivine et du métal.

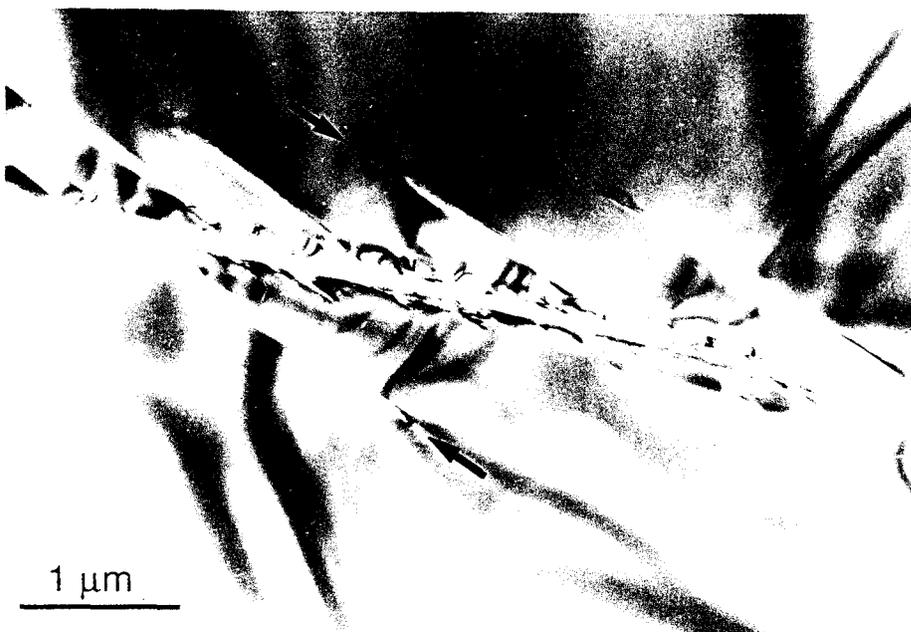


Figure III-4: Fissures injectées et micro fissures vides (flèches) dans Esquel.

2 - Métal

L'observation optique après attaque au nital permet d'estimer à 90% environ la proportion de kamacite dans le métal dans les quatre pallasites. La kamacite entoure systématiquement les grains d'olivine; elle a une texture à gros grains (plusieurs millimètres, figure III-5) et présente des sous joints très espacés. De grands grains de FeS sont aussi visibles entre kamacite et olivine. La forme de ces sulfures qui "mouillent" l'olivine suggère qu'ils ont cristallisé à partir du liquide sur les grains d'olivine qui ont servi de sites de cristallisation préférentiels.

On observe aussi de nombreux grains arrondis de quelques centaines de microns de schreibersite $(Fe,Ni)_3P$. On sait que contrairement au cas du soufre, le phosphore ne cristallise généralement pas à partir du liquide car sa solubilité dans la taenite est assez élevée à haute température. Les grains de schreibersite ont donc très vraisemblablement précipité à l'état solide lors du refroidissement du corps parent. Le fait que nombre de ces grains se situent au contact de l'olivine ou à l'interface taenite-kamacite, suggère qu'ils ont précipité sur les sites préférentiels que constituent ces joints de phase. Au cours du refroidissement ces phosphures se sont successivement équilibrés avec la taenite (seule phase stable à haute température) puis la kamacite. La diminution importante de la solubilité de P dans ces phases doit avoir entraîné d'une part une croissance des premiers phosphures précipités, puis la nucléation de nouveaux grains de schreibersite de taille de plus en plus petite. Nous reviendrons sur ce point dans une section spécialisée.

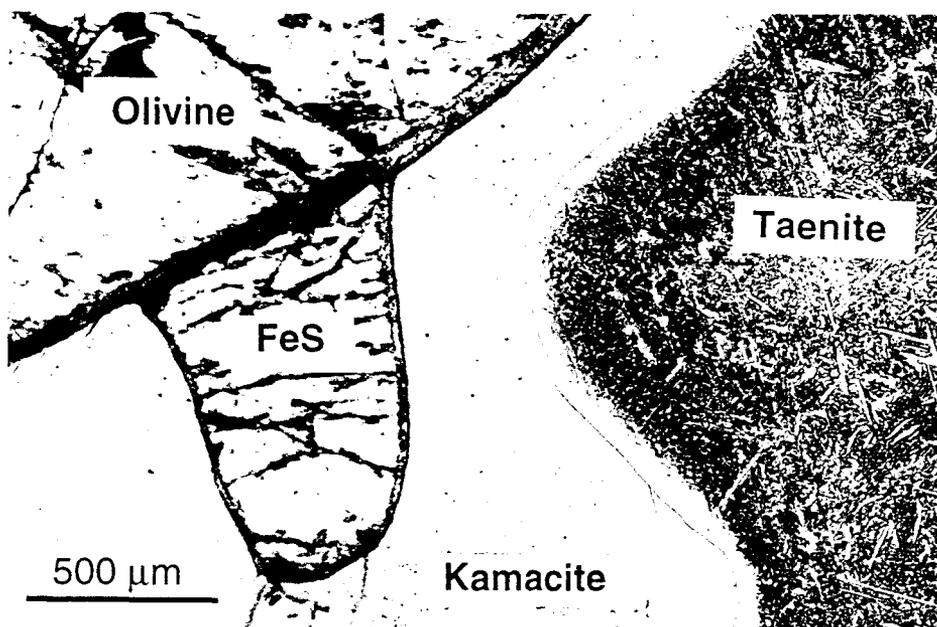


Figure III-5: Micrographie optique d'un grain de FeS qui a cristallisé préférentiellement sur de l'olivine.

La taille inusuellement grande des grains de kamacite (et de taenite) rend problématique la détermination de la composition moyenne du métal (problème de représentativité des mesures). En sélectionnant les zones les plus grandes possibles en MEB ($5 \times 5 \text{ mm}^2$) nous obtenons les concentrations suivantes en Ni: Brahin 9,1 %, Esquel 8,5 % et Brenham 10,5 %. Ces valeurs sont en bon accord avec les précédentes déterminations (Scott, 1977). Une telle détermination n'étant pas possible dans Omolon en raison de la faible quantité de matière disponible nous ferons confiance à la détermination de Merkulov (1992) qui mesure une concentration de 10,6 %. En raison de la présence de nombreux phosphures au voisinage des grains d'olivine il n'est pas possible de déterminer la concentration moyenne en P du métal des pallasites. Cependant en réalisant des analyses sur les zones métalliques les plus larges possibles nous déterminons un minimum de 0,3 %. Nous avons également déterminé en MEB des profils de concentration en Ni au travers des bandes de taenite. Nous obtenons les formes en M habituelles qui nous ont permis d'estimer les vitesses de refroidissement du métal de ces météorites (voir section taenite).

Les deux phases métalliques, kamacite et taenite, présentent en microscopie électronique à balayage et en transmission des structures très contrastées que nous présentons séparément ci-dessous. Nous consacrons une autre section aux précipités de phosphures dont la densité spatiale est assez élevée dans ces pallasites.

a) Kamacite

Nous observons des compositions de kamacite très homogènes, identiques dans les quatre pallasites étudiées. La concentration en Ni est voisine de 7 % au milieu des grains et tombe à des valeurs nettement plus faibles (jusqu'à 3,3 %) au voisinage des bandes de taenite.

Les densités de dislocations sont assez homogènes dans une pallasite donnée mais varient de façon appréciable d'une pallasite à l'autre. Esquel présente la plus faible densité de dislocations. Dans cette météorite elles sont restreintes à quelques bandes de déformation étroites où la densité atteint 10^{12} m^{-2} (figure III-6-a). Entre les bandes la densité de dislocations est pratiquement nulle. Dans Brahin et Brenham la densité de dislocations est plus homogène et atteint 10^{12} et 10^{13} m^{-2} respectivement (figure III-6-b). Dans Omolon cette densité de dislocations est également homogène et atteint 10^{14} m^{-2} (figure III-6-c). Dans tous les cas ces dislocations ont un caractère vis marqué (orientations parallèles aux directions $\langle 111 \rangle$). Il ne semble pas y avoir épinglage des dislocations par les précipités de phosphures dans la kamacite.

Nous détectons aussi une faible quantité de macles dans les grains de kamacite des diverses pallasites (figure III-6-d). Ce sont très vraisemblablement ces défauts qui sont responsables du contraste optique appelé bandes de Neumann (Jago, 1974).

Nous représentons ci-dessous quelques exemples de microstructures de défauts observées dans la kamacite des pallasites.

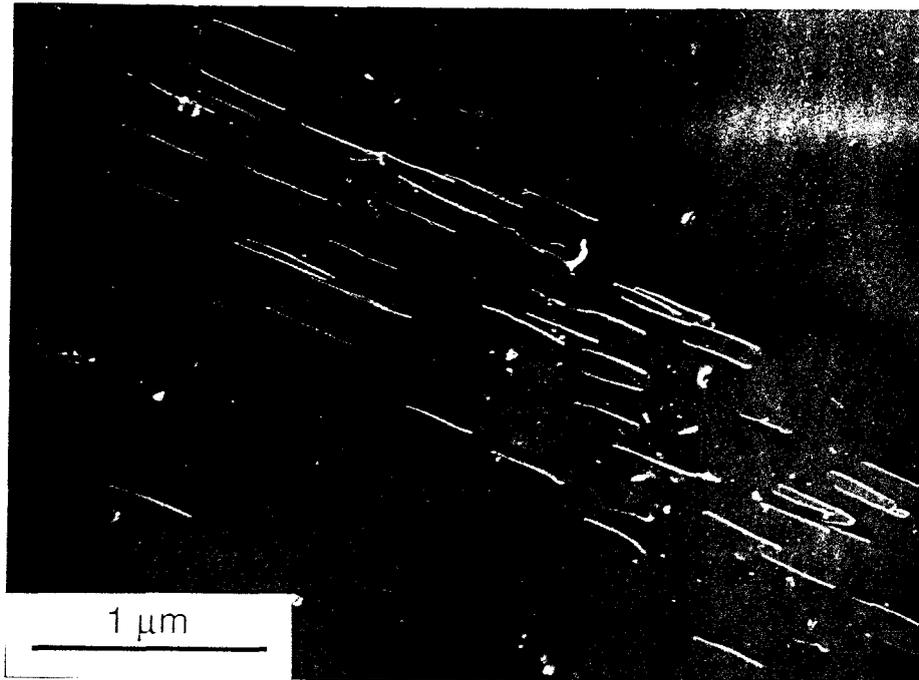


Figure III-6-a: Microstructures de défauts dans la kamacite;
Bandes de dislocations dans Esquel.

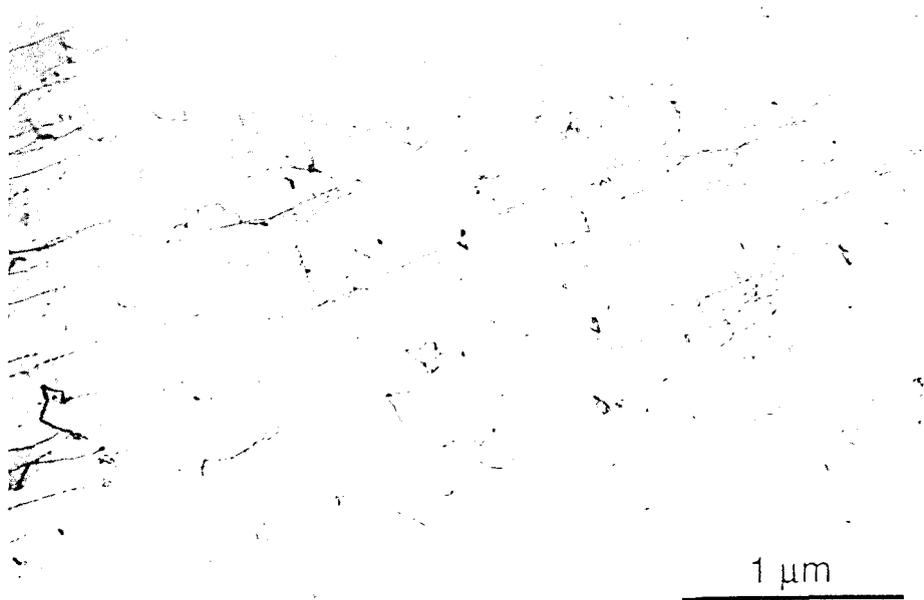


Figure III-6-b: Dislocations libres dans Brahin.

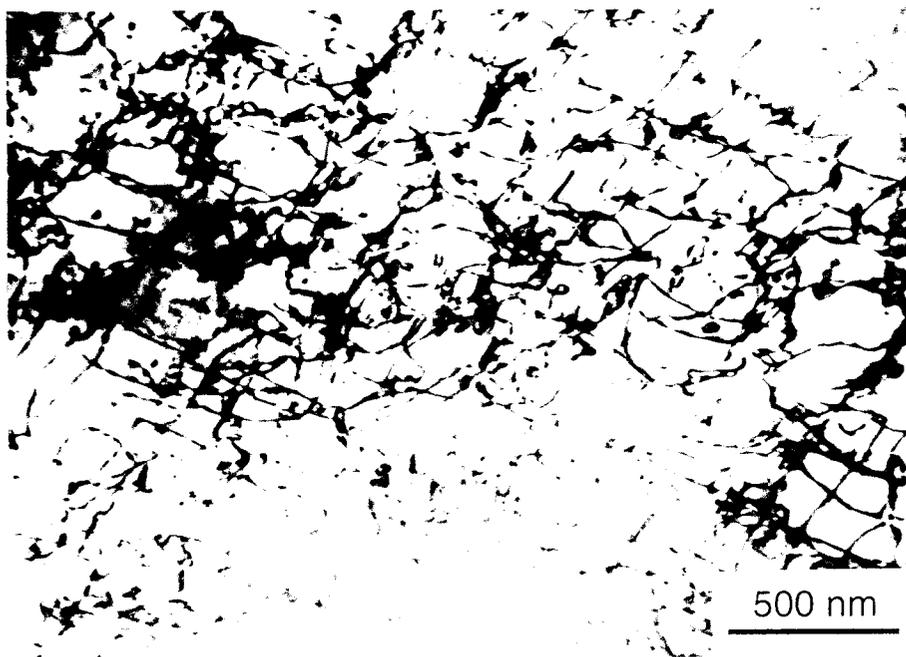


Figure III-6-c: Dislocations libres dans Omolon.

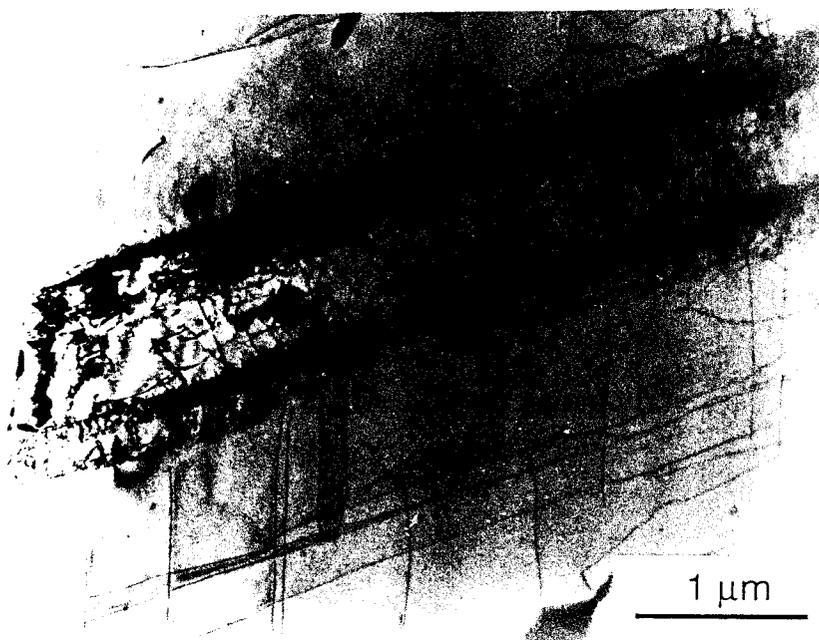


Figure III-6-d: Lamelle de macles dans Brahin.

b) Taenite résiduelle

La taenite résiduelle se présente dans les pallasites sous forme de larges bandes (jusqu'à plusieurs millimètres de large) entre les grains de kamacite. Les profils de concentration de Ni réalisés à travers ces bandes ont une forme en M plus ou moins marquée mais symétrique (figure III-7) avec une faible pente dans leur

partie centrale. Au voisinage immédiat de la kamacite la concentration en Ni atteint 53,5 %. Dans la région centrale, cette concentration dépend de l'épaisseur de la bande mais est toujours supérieure à la concentration moyenne en Ni du métal (le minimum mesuré au centre des bandes de taenite n'est jamais inférieur à 12 %).

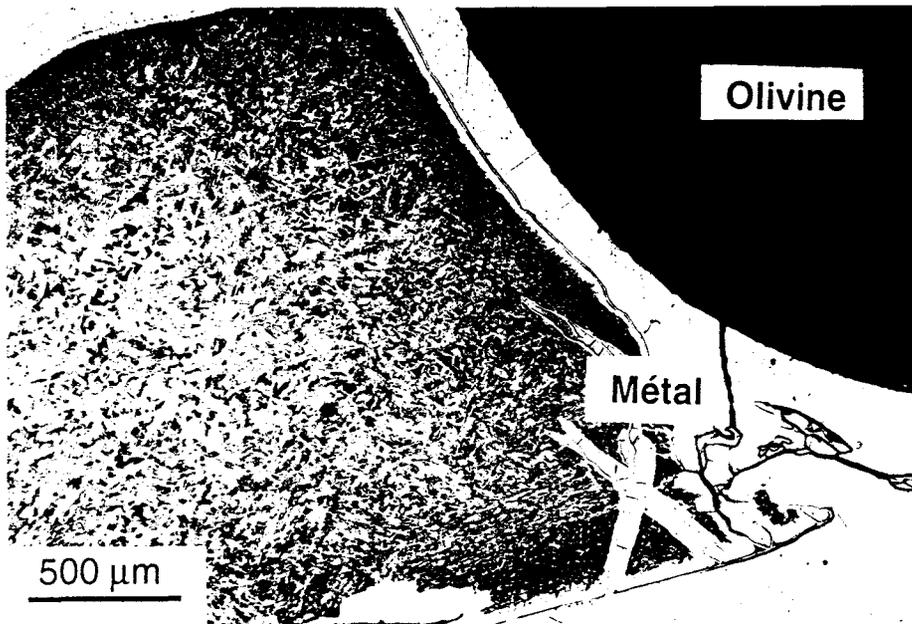


Figure III-7-a: Micrographie optique montrant une large bande de taenite (Brahin).

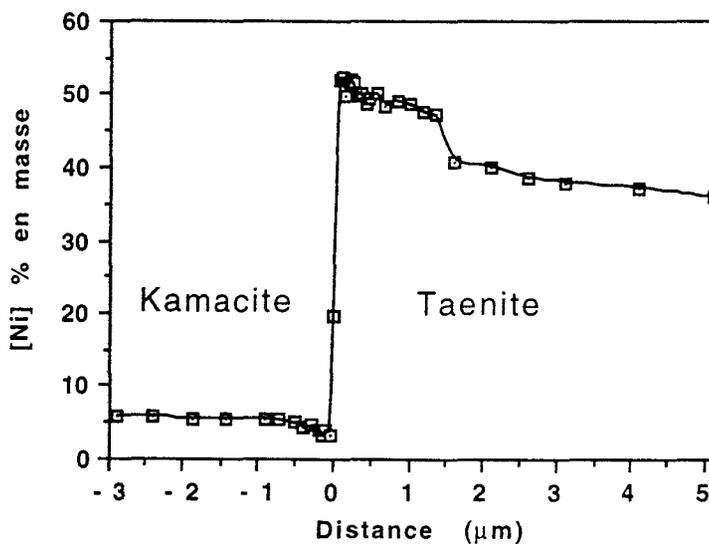


Figure III-7-b: Profil de concentration en Ni à travers l'interface taenite-kamacite

Nous avons déduit de ces profils les vitesses de refroidissement des pallasites en utilisant les chartes établies par divers auteurs, en particulier par l'équipe de Goldstein (Wood, 1964; Goldstein et al., 1965; Rasmussen et al., 1981; Narayan et al., 1984; Saikumar et al., 1988; Herpfer et al., 1994).

Les deux méthodes analytiques de détermination de ces vitesses de refroidissement sont simples à mettre en oeuvre et consistent à comparer les [Ni] mesurées à celles prévues par simulation. Ces simulations étant réalisées pour une composition initiale donnée, il faut bien sur choisir la simulation basée sur une concentration initiale aussi proche que possible de celle de la météorite étudiée.

La première méthode est basée sur le report de la concentration en Ni au centre de la bande en fonction de la demi largeur de cette bande. L'autre méthode utilise la forme du profil (essentiellement sa pente au voisinage de l'interface avec la kamacite).

La figure III-8 montre les profils simulés par l'équipe Goldstein utilisés pour déterminer les vitesses de refroidissement de nos pallasites. Les deux méthodes conduisent à des vitesses de refroidissement très similaires de l'ordre de 5 °C/Ma pour les pallasites étudiées. Ces faibles valeurs sont en très bon accord avec les précédentes estimations (Buseck et Goldstein, 1969).

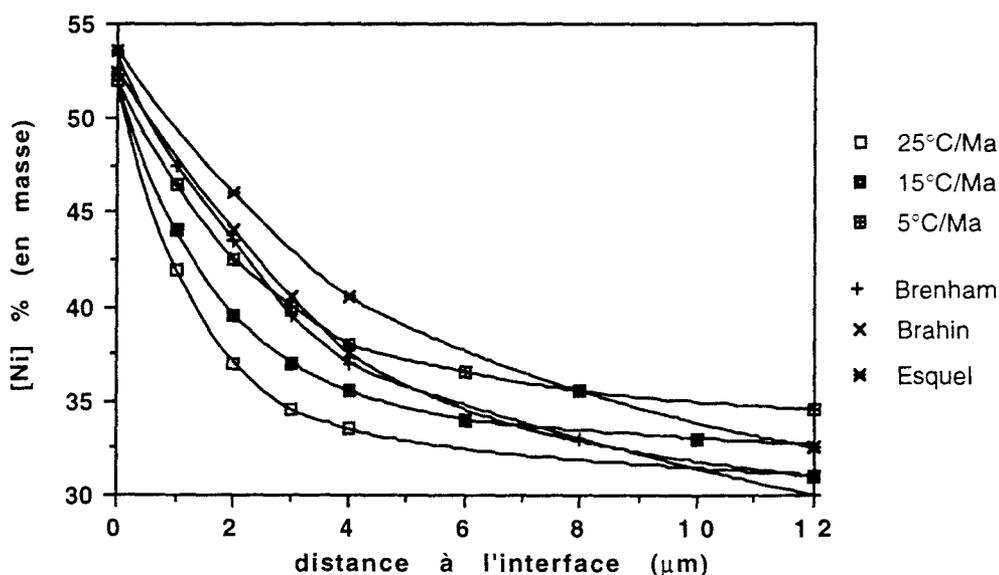


Figure III-8: Profils simulés par Goldstein et profils mesurés dans nos pallasites.

Les bandes de taenite présentent des microstructures variables que l'on caractérise bien par META. En allant du centre de la bande vers son interface avec la kamacite on détecte diverses zones qui sont appelées plessite duplexe, plessite noire, zone nuageuse, etc d'après leur apparence en microscope optique (la plessite étant le nom du mélange bi-phasé kamacite+taenite). Nous décrivons ci-dessous les micro-structures observées dans ces diverses zones.

Plessite duplexe

La plessite duplexe se trouve près du centre des bandes de taenite résiduelle. C'est une zone polycristalline biphasée (figure III-9) où la concentration moyenne en [Ni] est faible (12 à 18 %). Les transformations de phase qui s'y sont produites ont formé cette texture typique constituée de petits grains de kamacite allongés. Leur taille n'excède pas 0,5 μm lorsque la teneur en Ni de la zone biphasée est élevée. Pour les teneurs les plus faibles leur taille peut atteindre 5 μm .

Entre ces grains de kamacite on observe des grains de taenite également allongés et de dimension moyenne 0,2x1 μm^2 . La concentration moyenne de Ni dans ces grains de taenite est voisine de 53 % avec un maximum de 54,5 % au bord des grains de kamacite. Il est clair que les proportions volumiques de kamacite et de taenite dépendent de la concentration moyenne de la zone de plessite duplexe. Plus celle-ci est riche en Ni plus la proportion de taenite est élevée. Taenite et kamacite présentent la relation épitaxiale usuelle ($\{111\}_{\text{CFC}}//\{110\}_{\text{CC}}$) caractéristique des phases métalliques des météorites lentement refroidies et déjà caractérisée dans les figures de Widmanstätten. Cette texture biphasée est généralement interprétée comme résultant de la décomposition d'une martensite qui s'était formée dans cette zone de taenite sous saturée. (Ni compris entre 12 et 18 %). Le chemin de refroidissement de cette plessite a croisé M_S au dessus de 400 °C.

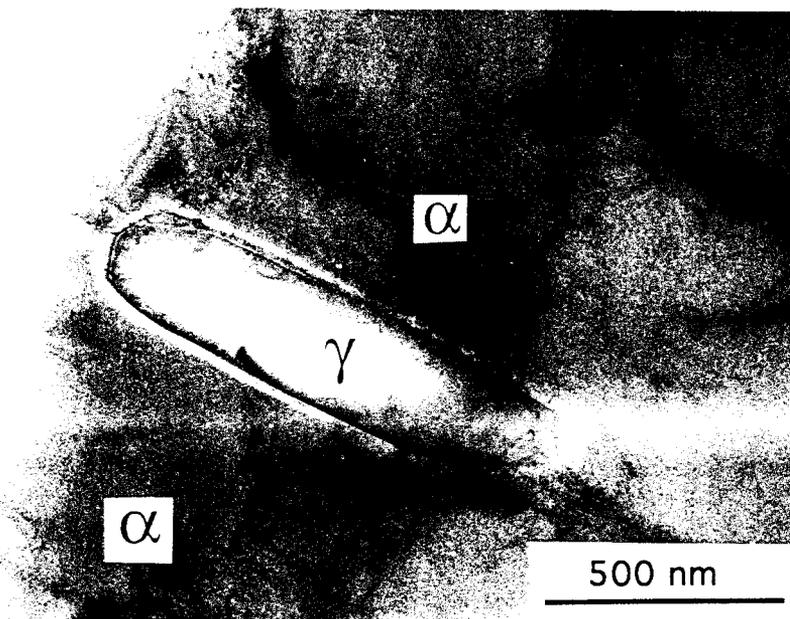


Figure III-9-a: Texture biphasée de la plessite duplexe (Brahin).

Notons enfin que les grains de kamacite contiennent une faible densité de dislocations de l'ordre de 10^{13} m^{-2} , comparable à celle détectée dans les larges zones de kamacite primaire des figures de Widmanstätten précédemment décrites.

Par contre la teneur en Ni de ces petits grains de kamacite est nettement plus faible que dans la kamacite primaire des figures de Widmanstätten. Elle n'exède pas 3,3 % en bord de grains, près des frontières avec la taenite et atteint 4,5 % au centre des grains.

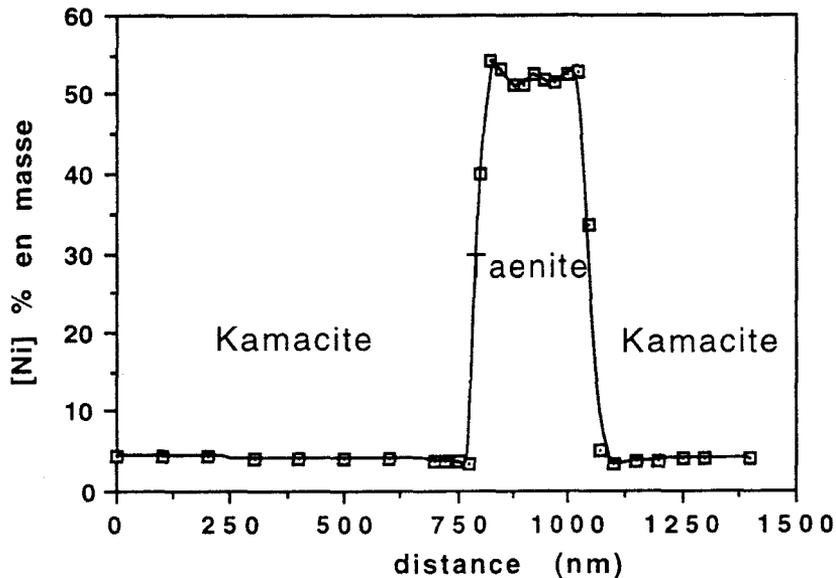


Figure III-9-b: Profil de concentration en Ni à travers un grain de taenite.

Plessite noire

De part et d'autre de la plessite duplexe on trouve des régions avec des teneurs en Ni de 18 à 25 % qui ont subi une histoire de refroidissement semblable. On observe en effet dans ces zones (figure III-10) une texture biphasée constituée de kamacite pauvre en Ni et de taenite riche en Ni. Les grains de kamacite sont ici plus gros ($\approx 3 \mu\text{m}$ avec [Ni] variant du centre au bord du grain de 4,5 à 3,5 %) et ceux de taenite sont plus petits (aiguilles de $0,1 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ en moyenne). Leur densité est ici plus grande et leur teneur en Ni plus élevée (53,5 à 56,8 %).

Dans la plessite noire la taenite en aiguilles est à l'intérieur des grains de kamacite. Cette structure résulte donc de précipitation intragranulaire dans des zones dont le chemin de refroidissement a croisé M_S à plus basse température ($< 400 \text{ }^\circ\text{C}$), interdisant la diffusion du Ni jusqu'aux joints de grains. Il en est résulté des tailles de grains très petites pour la taenite qui donnent cet aspect sombre en microscopie optique après attaque au nital.



Figure III-10: Plessite noire (Brenham).

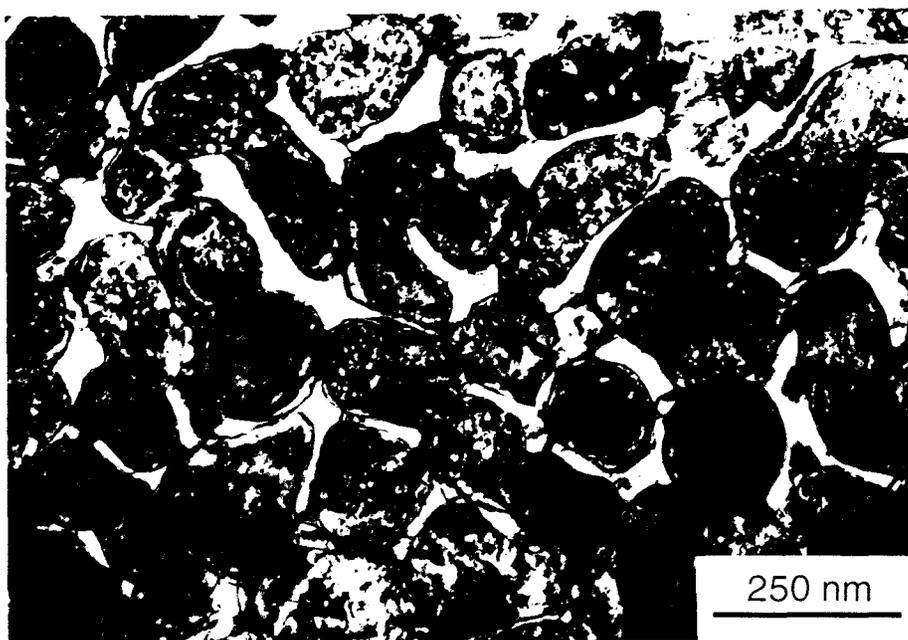


Figure III-11: Zone nuageuse avec forte teneur en Ni (42 %, Esquel).

Zone nuageuse

En s'éloignant encore du centre de la bande de taenite, on rencontre la zone nuageuse dont la concentration moyenne en Ni s'étale de 25 à 45 %. Cette région présente une texture en nid d'abeille constituée de petits îlots arrondis de γ'' (tetrataenite) riches en Ni (48 %) enrobés dans une matrice pauvre plus en Ni (jusqu'à seulement 17 %). Nous observons que la taille des îlots riches en Ni augmente avec la teneur moyenne en Ni. Ces îlots ont à peine 5 nm pour une

composition moyenne de 25 %, mais atteignent 200 nm dans les régions les plus riches en Ni (figure III-11). La comparaison avec les météorites de fer indique que ces textures résultent de la décomposition spinodale d'une taenite assez riche en Ni (voir discussion). Notons que l'application à nos pallasites de la relation empirique que Yang et al. (1993) entre taille des îlots et vitesse de refroidissement, conduit à des estimations des vitesses de refroidissement identiques à celles obtenues par les deux autres méthodes plus analytiques.

Ruban de tetrataenite

La dernière zone de la bande de taenite résiduelle se situe à l'interface avec la kamacite. Il s'agit d'une fine bande ($\approx 2 \mu\text{m}$) monocristalline de γ'' (tetrataenite) dont la concentration en Ni varie de 46 % (coté zone nuageuse) à 53,5 % (coté kamacite). Quelques dislocations parfois dissociées y sont observées et se continuent dans la zone nuageuse contiguë (figure III-12), confirmant l'origine spinodale de la zone nuageuse.

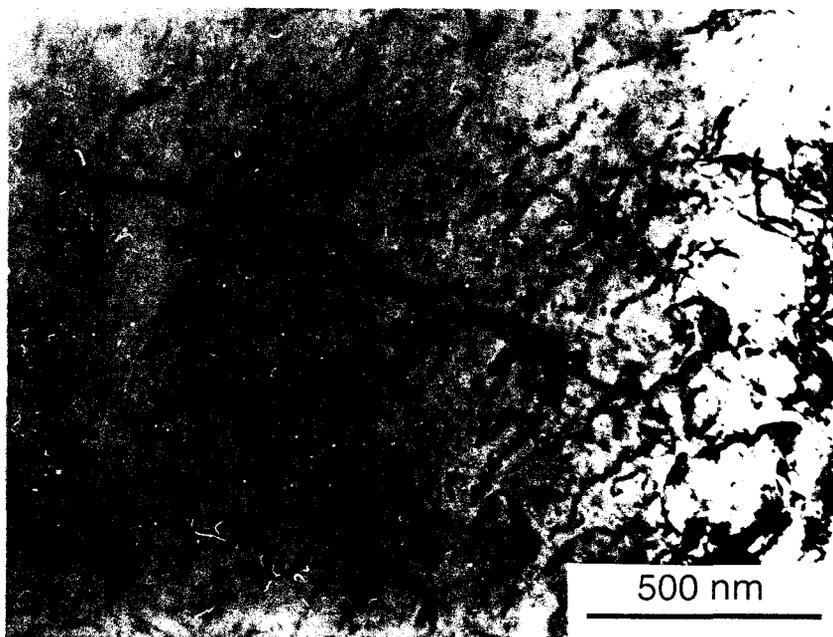


Figure III-12 Dislocations dans le ruban de tetrataenite (Brenham).

c) Phosphures

Hormis les gros grains de sulfure FeS qui peuvent atteindre des tailles millimétriques tous les autres précipités détectés dans le métal sont des phosphures. Les plus grands de ces grains sont arrondis et ont des tailles de 0,1 à 1 mm. Leur concentration en Ni est assez uniforme avec un rapport atomique $[\text{Ni}]/([\text{Ni}]+[\text{Fe}]) =$

56±2 %. Ces phosphures ont certainement précipité à haute température dans la taenite, puis lors du refroidissement se sont rééquilibrés avec la taenite, puis avec la kamacite lorsque la taenite s'est transformée en kamacite. Cette réaction s'est figée vers 400 °C. Ces gros précipités ont généralement nucléé au contact des olivines ou aux interfaces kamacite-taenite pour ceux qui ont nucléé après que la transformation taenite-kamacite ait démarré.

Dans les grands grains de kamacite nous observons une autre population de phosphures. Leur densité est plus élevée et leur taille nettement plus petite. Ils ont en général une forme rhomboédrique ou en aiguille (longueur 0,5 à 5 µm, section de l'ordre de 0,5x0,5 µm²). D'autres phosphures sont encore plus petits et ont la forme de plaquettes dont la plus grande dimension est généralement de 0,3 µm mais quelques une atteignent 2 µm. Ces phosphures sont souvent groupés en chapelets (figure III-13-a) selon deux ou trois directions. Nous notons aussi que la densité spatiale de phosphures est plus grande au centre des grains de kamacite qu'au bord des grains. Ceci est certainement dû au fait que les gros grains de phosphures intergranulaires ont "pompé" le phosphore voisin, peut être par diffusion dans les joints de grains aux plus basses températures.

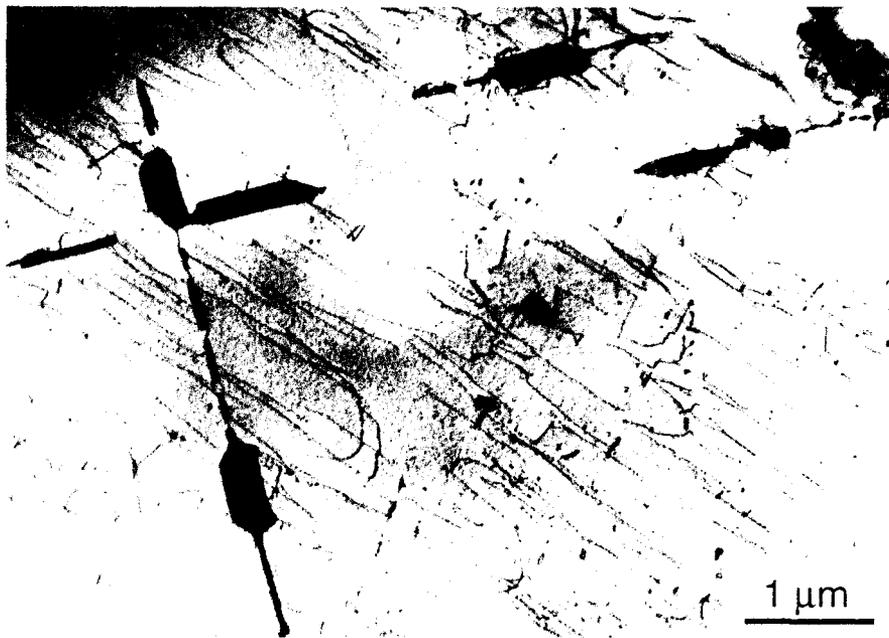


Figure III-13-a: Précipités de phosphures en chapelets

La structure cristalline et la composition des phosphures en aiguilles sont aisément déterminées par diffraction et microanalyse X car ils émergent de part et d'autre de la lame mince. Il s'agit toujours de schreibersite $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ avec des rapports atomiques $[\text{Ni}]/([\text{Ni}]+[\text{Fe}])$ uniformes dans chaque précipité, mais variant d'un précipité à l'autre (de 66 à 72 at.%). Nous n'avons pas trouvé de relation entre la taille et la composition des ces précipités. Les plus grands rapports atomiques

$[\text{Ni}]/([\text{Ni}]+[\text{Fe}])$ correspondent, d'après le diagramme de phase (Raghavan, 1987), à des températures d'équilibre avec le métal voisines de 300 °C. Des profils de composition réalisés à travers un précipité et sa matrice environnante montrent un appauvrissement en Ni dans la matrice sur une distance inférieure au micron (5,7 % de Ni au voisinage immédiat du précipité et ≈ 7 % plus loin). Les grains de kamacite ne sont donc pas complètement en équilibre avec les phosphures et loin des précipités la matrice demeure sursaturée en Ni.

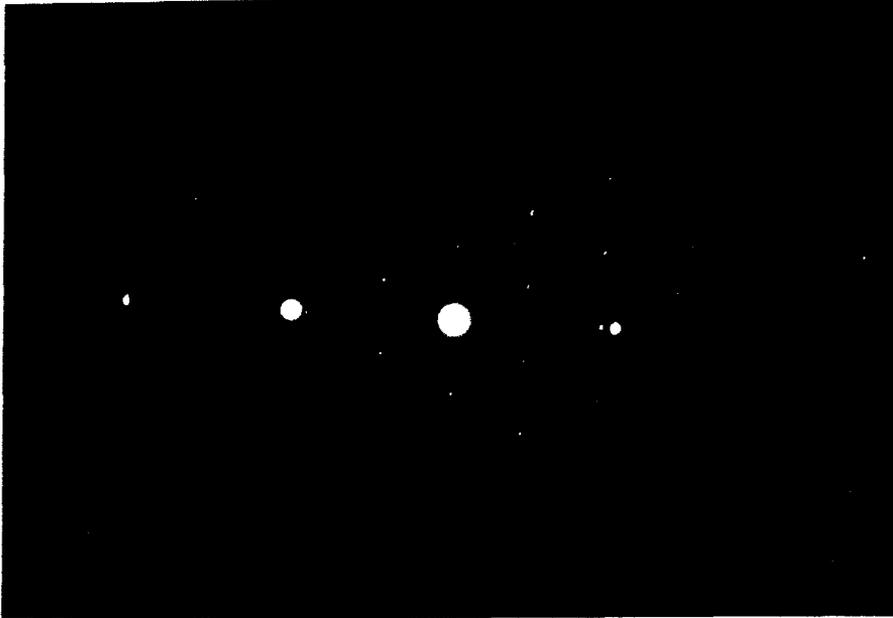


Figure III-13-b: Diffraction à cheval sur la matrice (coupe) et un phosphure $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$.

Il semble y avoir une relation épitaxiale (figure III-13-b) entre ces phosphures en aiguille et la kamacite environnante ($\{110\}_{\text{CC}}//\{002\}_{\text{phos}}$), ce qui explique que ces aiguilles de phosphure ont toutes la même orientation.

Les précipités de phosphures plus petits ($< 0,3 \mu\text{m}$) ne peuvent pas être caractérisés aussi précisément car en général ils n'émergent pas de la lame mince. Nous détectons par microanalyse la présence de P mais il est impossible de décorrélérer la composition du précipité et de celle de la matrice. Nous avons donc utilisé la technique des répliques extractives pour caractériser ces tout petits précipités de phosphures. Cette méthode permet de repérer tous les précipités, ce qui donne une bonne idée de leur répartition spatiale, par contre nous perdons l'information sur les relations précipité-matrice (en particulier on ne peut pas caractériser de possibles relations épitaxiales, ni réaliser des profils de concentration de Ni à travers l'interface matrice-précipité). Sur ces répliques extractives, microdiffraction électronique et microanalyse confirment pour les phosphures en forme d'aiguille la structure et la composition de la schreibersite. Par contre les phosphures en forme de plaquettes figure III-14-a ont une composition proche de $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$ et leur structure cristalline n'est pas celle de la schreibersite.



Figure III-14-a: Alignement de phosphures $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$

Buseck (1969) a observé une phase de composition proche de celle que nous détectons ici dans la pallasite Ollague et il l'a appelée Barringerite. Un peu plus tard Buchwald (1977) a supposé que cette Barringerite était en fait un produit d'altération thermique accidentel qui se srait produit sur terre. Quoi qu'il en soit exactement de la Barringerite, sa structure cristalline n'est pas compatible avec les clichés de diffraction (figure III-14-b) que nous obtenons sur nos petits précipités.

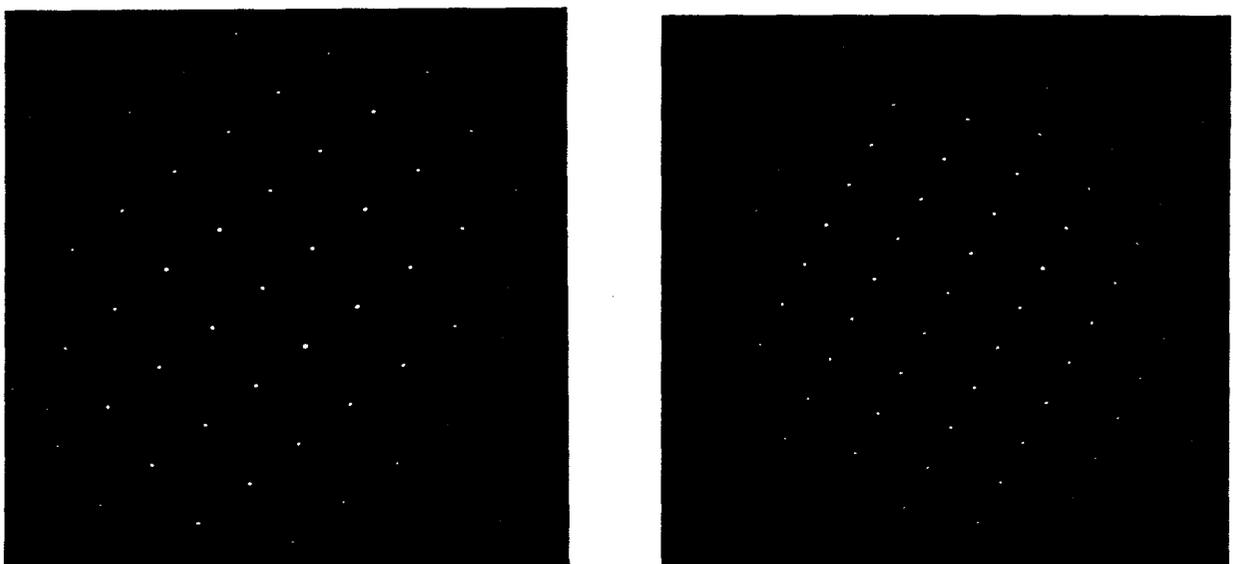


Figure III-14-b: Clichés de diffraction (coupes) sur un précipité $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$.

Ceux-ci ne correspondent à aucun des nombreux autres phosphures métalliques répertoriés dans les fichiers ASTM. Nous sommes donc en présence d'une nouvelle phase. La composition de ces phosphures (rapport $[\text{Ni}]/([\text{Ni}]+[\text{Fe}])$) montre clairement une distribution bimodale en deux groupes avec deux valeurs maximum voisines de 68 et 98 %, la seconde composition étant pratiquement un phosphure de nickel pur Ni_2P . En outre la concentration atomique moyenne en P semble légèrement varier d'un groupe à l'autre ($[\text{P}] = 22$ et 25 % respectivement). Une étude détaillée de l'espace réciproque à l'aide de plusieurs clichés de diffraction nous donne les paramètres de réseau suivants $a = 6,29 \text{ \AA}$, $b = 4,45 \text{ \AA}$, $c = 3,93 \text{ \AA}$, et les angles $\alpha = 108^\circ$, $\beta = 42^\circ$ et $\gamma = 91^\circ$. La maille correspondante serait donc primitive et triclinique.

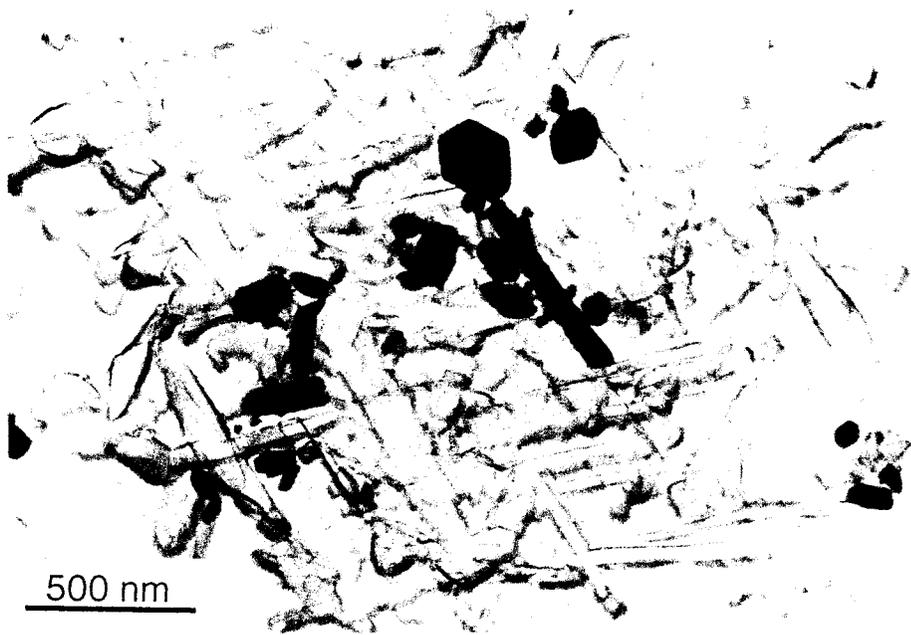


Figure III-15: Phosphures $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$ sur une réplique extractive dans une zone de plessite noire.

Notons enfin que les mêmes précipités de phosphures (schreibersite et nouvelle phase) sont également détectés dans les zones plessitiques, mais en densité nettement plus faible. Les précipités de schreibersite $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ ont des formes assez irrégulières et leur taille atteint $3 \mu\text{m}$. Leur composition avec un rapport atomique $[\text{Ni}]/([\text{Ni}]+[\text{Fe}])$ voisin de 55 % correspond à une température de fermeture de $\approx 400^\circ\text{C}$. Les précipités de formule $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$ ont des formes et des compositions très proches de celles observées dans la kamacite primaire (figure III-15).

B - Les Météorites Métalliques

Les météorites de fer proviennent des noyaux d'astéroïdes différenciés. Leurs compositions chimiques (principalement les éléments mineurs) ont conduit à distinguer une quinzaine de groupes qui représenteraient donc une quinzaine de corps parents. Ces météorites métalliques sont essentiellement composées d'un alliage Fe-Ni et les silicates qu'elles contiennent parfois sont des inclusions. Les textures de ces météorites ont été jusqu'à présent principalement étudiées par microscopie optique ou par MEB, et excepté les travaux de Goldstein et son équipe il y a eu peu d'investigations par META. En particulier on ne sait à peu près rien des microstructures de déformation dans les météorites de fer. Il semblait donc intéressant d'essayer de combler un peu cette absence de données. En outre les vitesses de refroidissement des météorites de fer sont généralement plus élevées que celles des pallasites et mésosidérites étudiées également dans ce travail. L'examen par META de ces météorites de fer complète donc notre palette et devrait nous permettre de mieux cerner le rôle de ce paramètre important qu'est la vitesse de refroidissement sur les microstructures.

Nous avons étudié de façon plus ou moins détaillée trois météorites de fer, Gibeon, Montdieu et Mundrabilla. La première appartient au groupe IVA déjà étudié par diverses techniques, principalement microscopie optique et MEB (Hornbogen et al, 1970). Mundrabilla est une météorite qui n'appartient à aucun groupe (on la classe dans la catégorie dite "anormale") et a également été étudiée par microscopie optique et MEB. Montdieu enfin est une météorite récemment trouvée dans le nord de la France et l'étude présentée ici correspond à une première caractérisation. Cette caractérisation a été réalisée en collaboration avec d'autres chercheurs (C. Perron, Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris, J. T. Wasson de l'Institute of Geophysics and Planetary Physics à UCLA; J. C. Van Duysen et le groupe de métallurgie du centre de recherches de l'EDF à Moret sur Loing). Montdieu semble s'apparenter au groupe IIE (J. T. WASSON, résultats non publiés). Gibeon et Montdieu présentent en META des microstructures remarquablement similaires de sorte que nous avons regroupé les observations effectuées sur ces deux météorites dans une même section. Mundrabilla qui semble avoir eu une histoire thermo-mécanique notablement différente fait l'objet de l'autre section sur les météorites métalliques.

1 - Gibeon et Montdieu

a) Compositions, vitesses de refroidissement

Nous avons déterminé les compositions moyennes en analysant en MEB des zones les plus larges possibles. Nous trouvons les valeurs suivantes Gibeon [Ni] = 7,8 %, [P] = 0,04 % (ces valeurs sont très proches de celles publiées par Willis et Wasson, 1978); Montdieu [Ni] = 8,6 % et [P] = 0,05 %. Il est à noter que les concentrations en P sont très imprécises parce que très faibles et à la limite de résolution de notre système d'analyse par dispersion d'énergie. On considérera donc que P est présent sans nécessairement atteindre la concentration de saturation. Les concentrations en Co sont également faibles et leur mesure peu précise mais l'influence de cet élément sur les microstructures semble négligeable. Widge et God (1977) ont en effet montré que le contenu en Co n'affecte pratiquement ni le diagramme Fe-Ni ni les mécanismes ou les cinétiques de changements de phase.

Dans Gibeon et Montdieu, les grains de kamacite forment de larges bandes de $\approx 0,2$ mm et représentent ≈ 90 % de la surface observée. Elles sont séparées par des bandes de taenite résiduelle dont la largeur s'étale de $1 \mu\text{m}$ à 1mm . Il est remarquable que la taille de grains de taenite ou kamacite soient plus petite que dans les pallasites bien que les concentrations moyennes en Ni soient très similaires dans les deux cas. Il s'agit en fait d'un problème d'échelle. Dans les pallasites le refroidissement plus lent a permis la croissance de gros grains de kamacite, alors que dans les météorites métalliques le refroidissement rapide a favorisé un taux de nucléation de grains de kamacite élevé. Il en résulte donc une taille de grains plus petite dans les météorites métalliques. au détriment de la taenite de sorte que la taenite résiduelle forme des bandes plus espacées et plus étroites que dans Gibeon ou Montdieu. . La figure III-16-a montre les figures de Widmanstätten dans Montdieu.

Les plus larges des bandes de taenite résiduelle montrent une texture un peu différente. Elles sont partiellement ou totalement constituées de plessite (mélange biphasé kamacite + taenite) dont les grains de kamacite sont très gros. Dans certaines régions on observe un seul monocristal de kamacite occupant toute la largeur de la bande. Les grains de taenite y apparaissent alors comme des petits précipités intracristallins (figure III-16-b). Cette texture particulière est probablement le résultat d'une croissance exagérée de quelques grains de kamacite qui s'est produite juste après la décomposition de la martensite. Ceci implique que la décomposition de la martensite a dû se produire à une température assez élevée résultant de la faible teneur en Ni de cette martensite.



Figure III-16-a: Figures de Widmanstätten dans Montdiou (noter les grains de FeS).

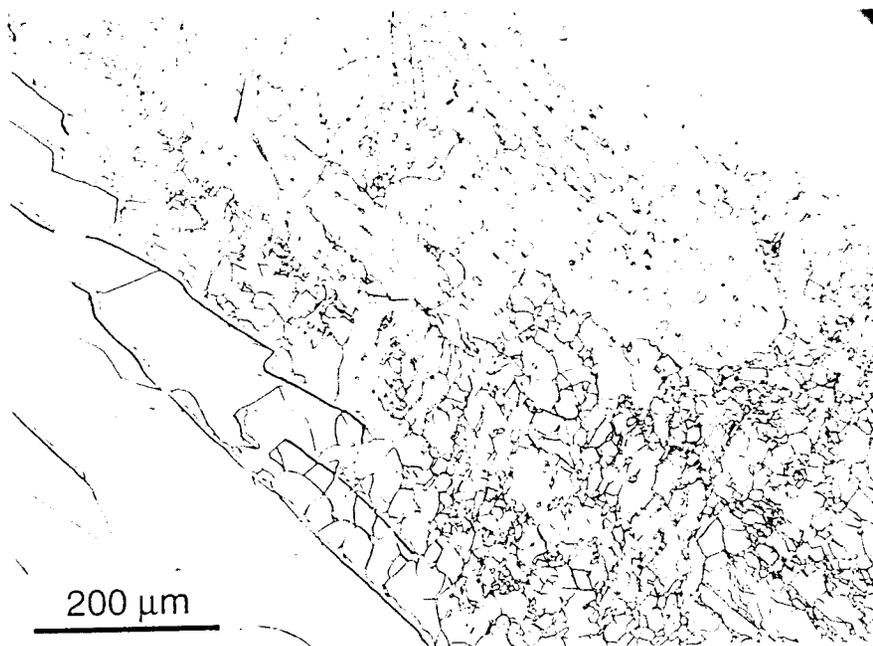


Figure III-16-b: Croissance exagérée dans une bande de taenite résiduelle.

L'échantillon de Montdiou que nous avons étudié est assez riche en soufre et de nombreux grains de troilite (FeS) sont visibles à l'oeil nu. Leur taille peut atteindre 1 mm.

On détecte également au microscope optique ou en MEB des grains de schreibersite $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$. Nombre d'entre eux ont précipité sur des grains de troilite qu'ils entourent d'une couronne de $\approx 50 \mu\text{m}$. On observe d'autres grains de schreibersite à l'intérieur des grands grains de kamacite et aux joints de grains kamacite-kamacite.

Comme dans les autres météorites nous avons déterminé les profils de concentration en Ni dans les bandes de taenite qui ont, comme dans les pallasites, la forme en M caractéristique. Cependant dans les deux météorites métalliques ces profils sont plus creusés que dans les pallasites; la pente du M près de l'interface avec la kamacite est plus forte tandis que le centre du M est presque plat (figure III-17).

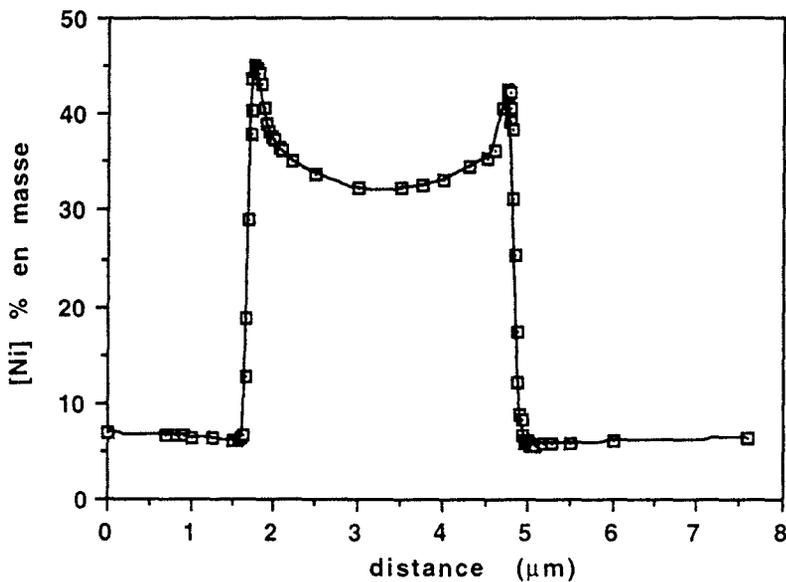


Figure III-17: Profil de concentration en Ni dans Montdieu (MEB).

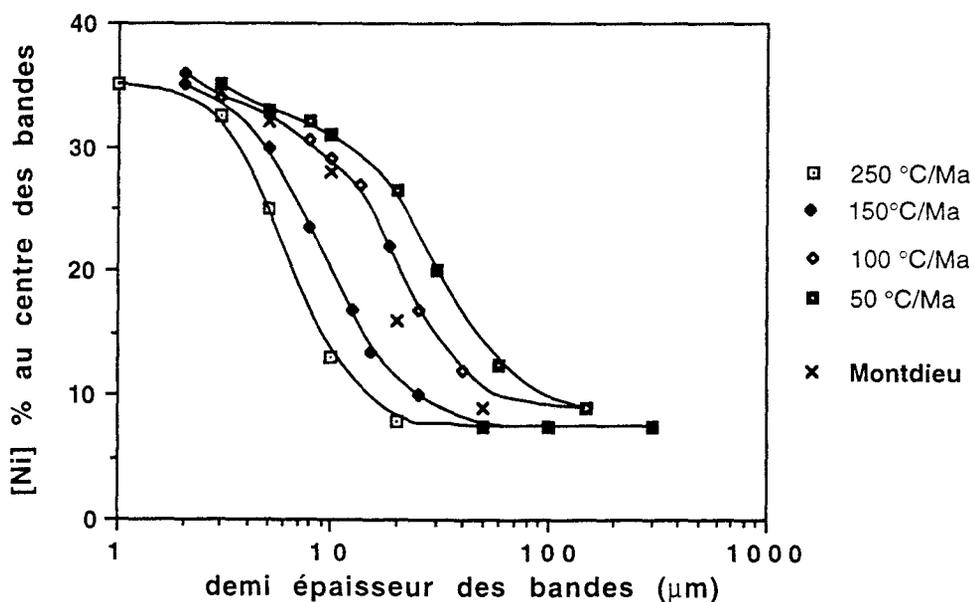


Figure III-18: Détermination de la vitesse de refroidissement de Montdieu.

Nous avons déduit de ces profils les vitesses de refroidissement des météorites par les méthodes déjà décrites dans la section concernant les pallasites. Dans le cas de Montdiou cette vitesse n'avait pas encore été déterminée puisque cette météorite vient d'être découverte. Nous estimons ce refroidissement à 100 à 150 °C/Ma (figure III-18). C'est une valeur environ 30 fois supérieure à celle des pallasites. Gibeon présente une vitesse de refroidissement encore plus grande, environ 50 fois supérieure à celles des pallasites.

On sait que la détermination des vitesses de refroidissement des météorites par ces méthodes est encore débattue. Tous les auteurs s'accordent à penser que l'on obtient des comparaisons (telle météorite a refroidi plus lentement ou plus rapidement que telle autre) mais les valeurs absolues sont controversées, en particulier celles du groupe IVA (Rasmussen et al, 1995). Ceci justifie notre comparaison avec les pallasites.

b) Kamacite

Dans les deux météorites, Gibeon et Montdiou, les grains de kamacite primaire constituant les figures de Widmanstätten présentent une concentration en Ni similaire dans leur région centrale ([Ni] = 6,9% dans Gibeon et 7,1 dans Montdiou). [Ni] ne décroît que tout près des bords de grains et tombe à 5,2 % dans Montdiou et 5,8% dans Gibeon (figure III-19).

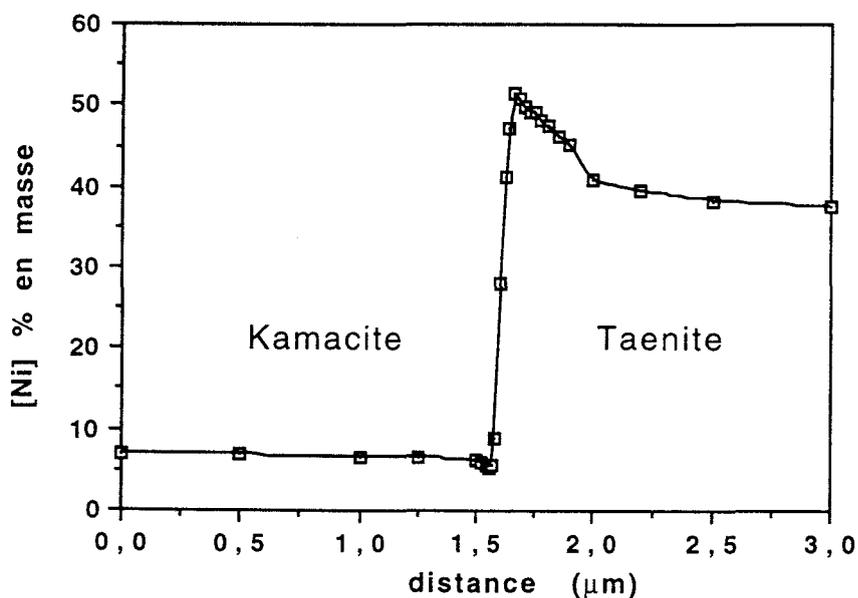


Figure III-19: Profil de [Ni] à travers l'interface kamacite-taenite dans Montdiou.

La densité de dislocations est également similaire dans les deux météorites (10^{14} m^{-2} dans Montdieu et $5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ dans Gibeon). Dans les deux météorites ces dislocations présentent un caractère vis marqué avec des lignes parallèles aux directions $\langle 111 \rangle$ (figure III-20-a).

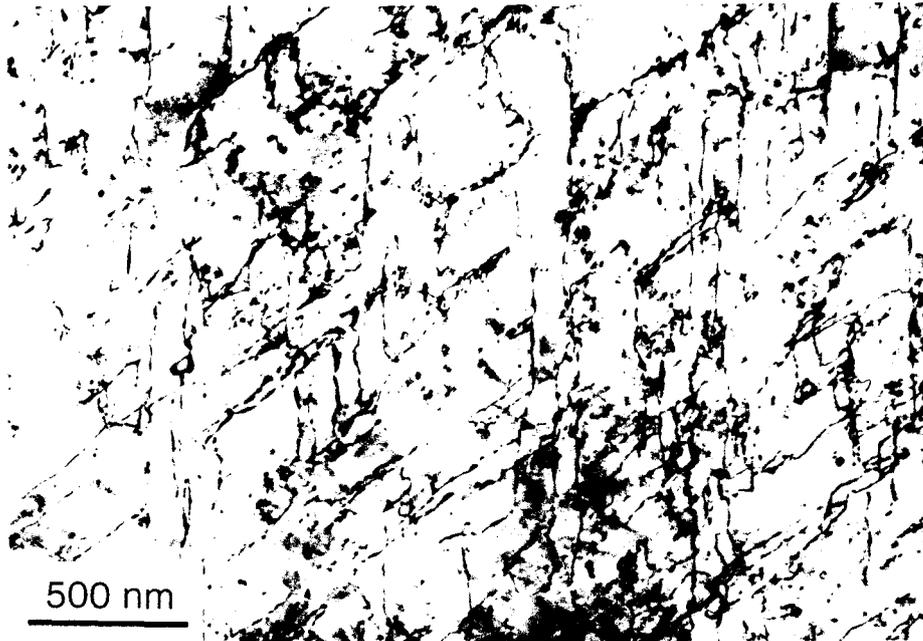


Figure III-20-a: Dislocations dans Gibeon.

La densité de bandes de Neuman (figure III-20-b) est également comparable dans les deux météorites métalliques et nettement plus importante que ce qui était détecté dans les pallasites.

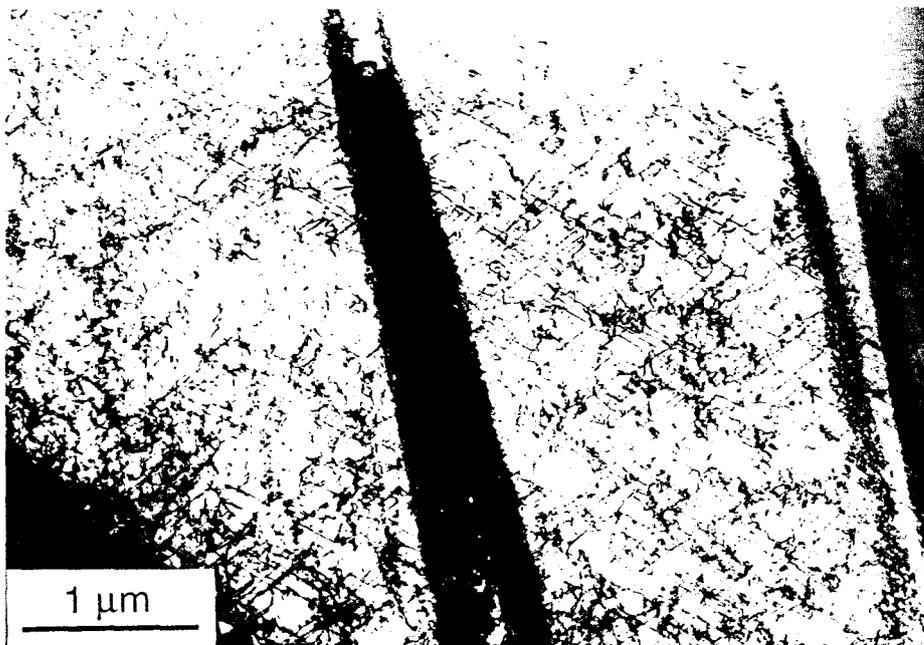


Figure III-20- b: Macle dans Montdieu.

La micrographie de la figure III-21 montre des bandes de Neuman légèrement défléchies en certains endroits. Il s'agit très vraisemblablement d'intersection avec des sous joints mais nous n'avons pas été capables d'observer ces sous joints par MET en raison de leur faible densité.

Enfin, contrairement au cas des pallasites étudiées plus haut, nous n'observons en META aucun précipité dans la kamacite primaire de Gibeon ou de Montdieu. Apparemment la précipitation s'est figée à une température à laquelle le phosphore n'était pas encore en sursaturation.



Figure III-21: Bandes de Neuman faiblement déviées par des sous joints (Gibeon).

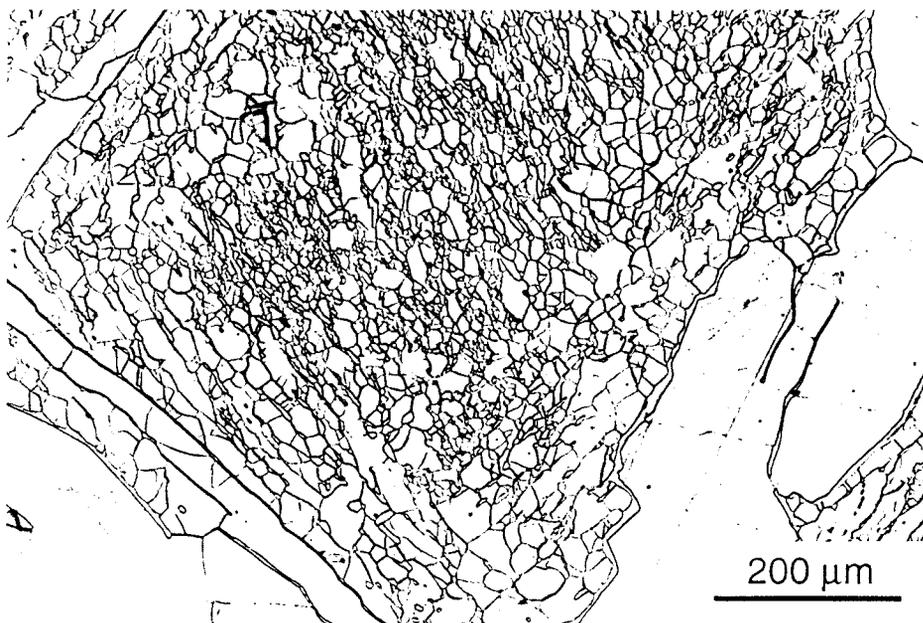


Figure III-22: Zone de plessite duplexe ($[Ni] \approx 7,9 \%$) au centre du M.

c) Taenite résiduelle

On a noté plus haut que les profils de concentration en Ni au travers de bandes de taenite sont plus marqués que dans les pallasites. Les concentrations maximum de Ni aux interfaces taenite-kamacite sont donc difficiles à mesurer. Les joints de phases doivent être rigoureusement parallèles au faisceau d'électrons et les sondes très fines. La valeur la plus élevée que nous mesurons dans ces conditions est $[Ni] = 51,4 \%$. La concentration au centre des bandes dépend bien évidemment de leur épaisseur. Pour les bandes les plus larges ($>300 \mu\text{m}$) nous mesurons des concentrations en Ni à peine supérieures à la concentration moyenne du métal (7,9 contre 7,8 % dans Gibeon, figure III-22). Entre le centre et les interfaces nous observons la même succession de zones biphasées que celle rencontrée dans le métal des pallasites. Nous décrivons et illustrons ci-dessous cette succession de zones à partir du centre d'une bande.

Plessite Duplexe

Nous trouvons d'abord la plessite duplexe avec une concentration moyenne de Ni variant de 8 à 15 %. Elle est constituée de grains de kamacite dont les joints sont décorés de petits grains de taenite (figure III-23). La taille moyenne des grains de kamacite décroît de 10 à $0,3 \mu\text{m}$ en s'éloignant du centre. Leur concentration en Ni est sensiblement homogène et voisine de 7 % avec un léger appauvrissement (6,5 %) au voisinage immédiat des grains de taenite. Ces derniers sont très petits (typiquement $0,2 \times 0,4 \mu\text{m}^2$) et leur concentration en Ni est en moyenne 54,5 %.

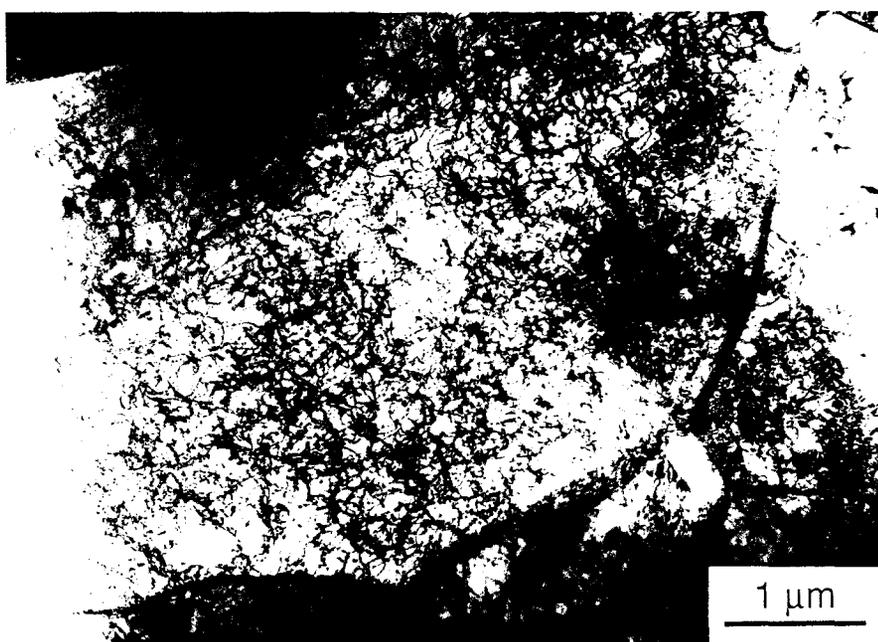


Figure III-23: Plessite duplexe au centre d'une large bande.

Il est clair que la composition de la taenite étant constante, la proportion volumique de taenite intergranulaire augmente avec la concentration moyenne en Ni au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre de la bande. Kamacite et taenite présentent les relations épitaxiales usuelles $\{111\}_{\text{CFC}} // \{110\}_{\text{CC}}$. Les densités de dislocations dans la kamacite de cette plessite sont semblables à celles observées dans les grands grains de kamacite primaire. A cause de leur très petite taille nous n'avons pas été capables d'orienter convenablement les grains de taenite pour y caractériser les défauts de réseau. Il semble cependant que ces petits grains contiennent une faible densité de dislocations.

Plessite Noire

En s'éloignant du centre, après la plessite duplexe, on trouve la plessite noire qui correspond à la partie du profil en M avec des concentrations en Ni de 15 à 25 %. Cette plessite noire présente la même structure biphasée que précédemment, mais les grains de taenite sont maintenant intracristallins et les grains de kamacite sont plus grands (1,5 μm en moyenne). Leur concentration en Ni est toujours voisine de 7 % (sans appauvrissement notable au voisinage des grains de taenite). Les grains de taenite sont plus petits que dans la plessite duplexe (50x500 nm^2) et sont un peu plus riches en Ni (jusqu'à 55,6 %). Les conditions de polissage électrolytique utilisées amincissant un peu plus vite la kamacite, il n'est pas facile d'observer les petits grains de taenite "dénudés" qui restent assez épais (figure III-24) mais leur analyse, sans matrice, devient plus facile.

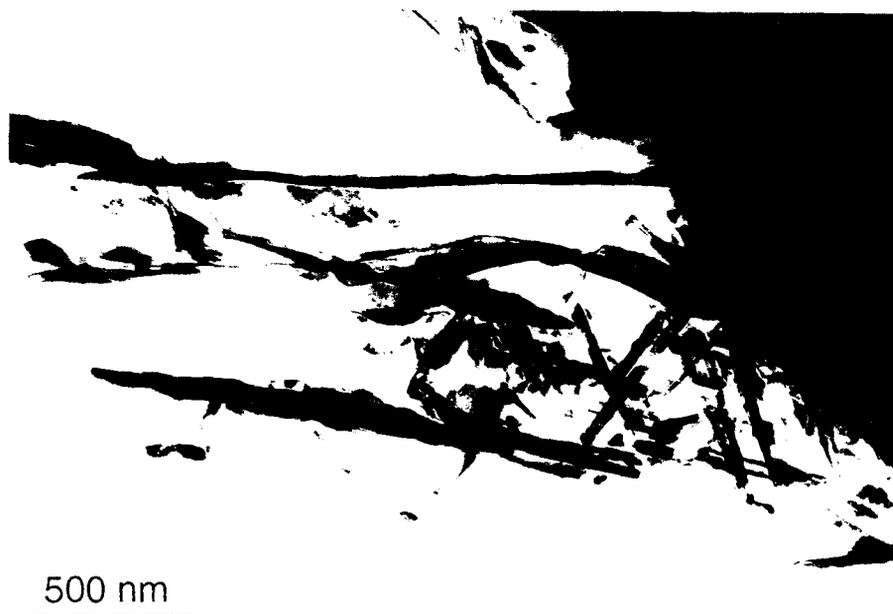


Figure III-24: Grains de taenite dénudés formant un maillage dans le vide.

Ces précipités de taenite sont bien sur plus nombreux que dans la plessite duplexe car la concentration moyenne en Ni est plus élevée. Taenite et kamacite présentent toujours les mêmes relations épitaxiales. L'enchevêtrement des deux phases est si dense qu'il interdit la caractérisation des défauts de réseau de l'une ou l'autre des phases présentes.

Zone nuageuse

Elle correspond à la région du profil en M avec une concentration moyenne en Ni de 25 à 41%. On y observe bien la texture en îlots (ou nuages) qui est à l'origine de l'appellation de cette zone. Comme dans les pallasites la taille des îlots augmente avec la concentration moyenne en Ni et atteint 20 nm dans la région la plus éloignée du centre du M (au voisinage immédiat du ruban de tetrataenite; figure III-25). Cette taille maximum des îlots ne nous permet pas de confirmer la vitesse de refroidissement comme nous l'avions fait pour les pallasites parce que la relation empirique de Yang et al. (1993) est mal établie pour les petites tailles d'îlots correspondant aux grandes vitesses de refroidissement. Ce manque de données est lié à la difficulté d'observation d'îlots très petits.

Dans notre cas le dénudement de ces îlots par polissage électrolytique permet d'en déterminer la composition sans être gêné par la présence de la matrice. Nous mesurons des concentrations en Ni de 47,5 %, voisines de celles mesurées dans les pallasites (48 %). Par contre il n'a pas été possible de déterminer la composition de la matrice pauvre en Ni entre les îlots.

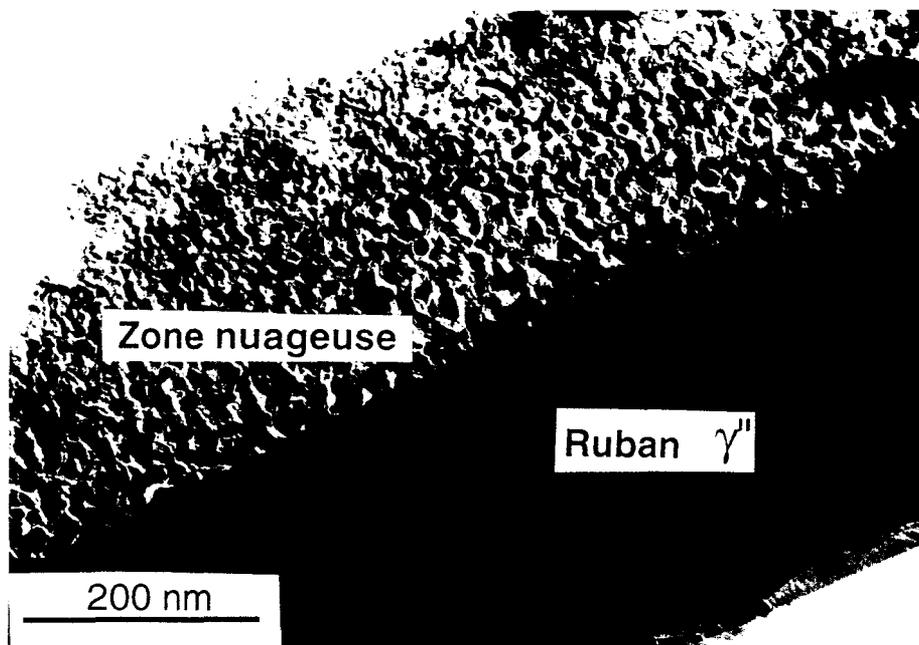


Figure III-25: Ilots de tetrataenite dénudés par le polissage électrolytique.

Ruban de tetrataenite

Enfin au voisinage immédiat de la kamacite primaire, la zone la plus éloignée du centre de la bande de taenite résiduelle est une fine ($\approx 0,2 \mu\text{m}$) bande monocristalline de tetrataenite (figure III-25). La concentration en Ni y varie de 51,5 % au contact de la kamacite primaire à 45,1 % au contact de la zone nuageuse. Il y a continuité cristallographique entre cette bande et les îlots de la zone nuageuse. Nous n'avons pas pu caractériser les défauts de réseau dans cette fine bande de tetrataenite.

2 - Mundrabilla

Cette météorite trouvée en Australie en 1911 a été peu étudiée. Les quelques caractérisations géochimiques déjà faites ne permettent pas de la placer dans l'un des groupes de météorites métalliques usuels. C'est une météorite "anormale" (DeLaeter, 1972; Buchwald, 1975). Nous n'avons étudié en META que la kamacite.

a) Composition et morphologie

Les concentrations moyennes en Ni et P ont été déterminées en analysant au MEB de larges zones. Nous trouvons $[\text{Ni}] = 8 \%$ et $[\text{P}] = 0,25 \%$. Ces valeurs sont très proches de celles précédemment mesurées ($[\text{Ni}] = 7,8 \%$ et $[\text{P}] = 0,25 \%$; DeLaeter, 1972). Si la concentration en Ni est proche de celle mesurée dans les autres météorites métalliques, celle en P est grande et proche des concentration moyennes détectées dans le métal des pallasites.

Les grains de kamacite qui représentent plus de 90% du volume sont de longs rubans de 0,5 mm de large et plusieurs millimètres de long (voir sur la figure III-26 les figures de Widmanstätten correspondantes). Ces grains contiennent une grande densité de bandes de Neuman, comparable à ce qui est observé dans les autres météorites métalliques (Gibeon et Montdieu).

Les bandes de taenite résiduelle n'excèdent pas 200 μm de large. Les profils de concentration en Ni à travers ces bandes présentent la forme usuelle en M. La vitesse de refroidissement que nous en déduisons se situe dans l'intervalle 75-100 $^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$; elle est donc légèrement inférieure à celle des autres météorites métalliques étudiées mais encore 20 fois supérieure à celle des pallasites.

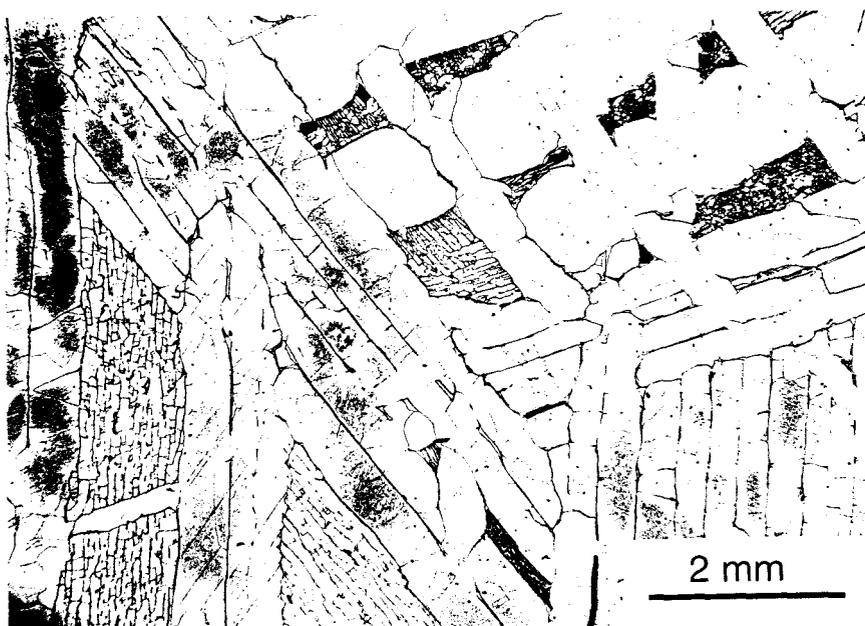


Figure III-26: Micrographie optique de Mundrabilla après attaque chimique (nital).

On détecte dans certains joints kamacite-kamacite de gros grains ($200 \times 500 \mu\text{m}^2$) de phosphore $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ dont le rapport atomique $[\text{Ni}]/([\text{Fe}]+[\text{Ni}])$ est voisin de 50 %, indiquant une température de fermeture voisine de $450 \text{ }^\circ\text{C}$. De très grands grains de FeS ($> 1 \text{ cm}$) sont également visibles à l'oeil nu. Ils sont souvent bordés de petits grains de graphite dont la taille peut atteindre 1 mm . Dans certaines régions de l'échantillon on détecte une grande densité de plus petits grains de phosphures (taille maximum: $1 \times 10 \mu\text{m}^2$) au sein de la kamacite. Leur densité décroît au voisinage des joints de grains kamacite-kamacite ou des grands grains de phosphures, c'est à dire là où le phosphore a pu migrer vers les gros précipités (figure III-27).



Figure III-27: Répartition des phosphures dans les grains de kamacite.

b) Kamacite

Nous mesurons en META une concentration en Ni de 6,9 % au centre des grains de kamacite avec un léger appauvrissement au voisinage des petits précipités de phosphures ($[\text{Ni}] \approx 4 \%$). Ces petits phosphures ont une forme rectangulaire dont la plus grande dimension peut atteindre $1 \mu\text{m}$ (figure III-28). Leur rapport $[\text{Ni}]/([\text{Fe}]+[\text{Ni}]) \approx 70 \%$ correspond à une température de fermeture de $\approx 350 \text{ }^\circ\text{C}$.

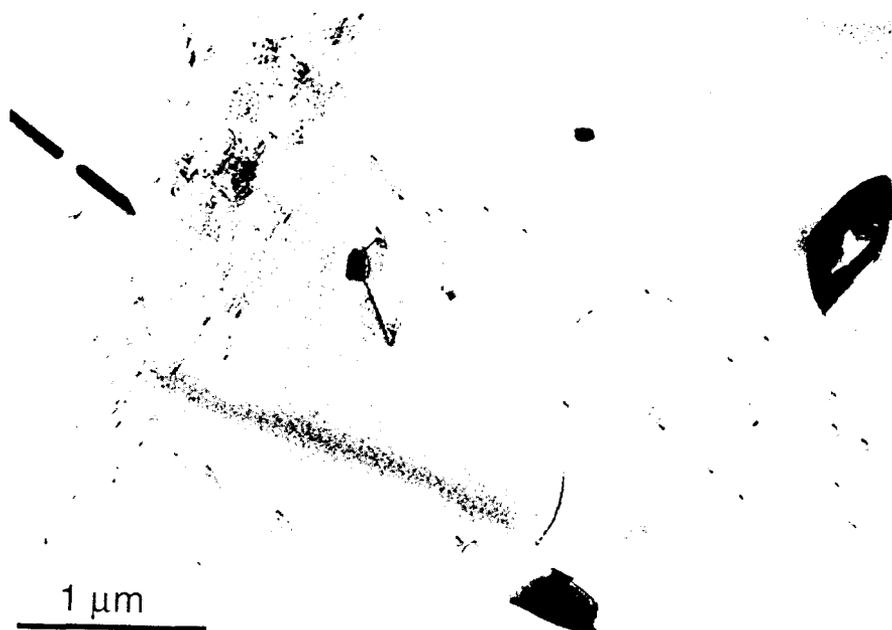


Figure III-28: Phosphures $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ dans la kamacite.

La technique des répliques extractives a permis d'analyser les plus petits précipités (non émergents de la matrice). Il s'agit de phosphures de composition $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$ contenant moins de 10 % de Fe. Ce sont les mêmes précipités que ceux déjà détectés dans le métal des pallasites. Enfin nous avons détecté des précipités riches en C et contenant parfois de petits grains ($\approx 0,5 \mu\text{m}$) de silicates.

La densité de dislocations dans Mundrabila est homogène et nettement plus faible que dans les deux autres météorites de fer étudiées (Gibeon et Montdieu). Ces dislocations présentent un caractère vis très marqué. Leur microstructure consiste en une densité homogène de l'ordre de 10^{13} m^{-2} de longs dipôles vis dans les diverses directions $\langle 111 \rangle$ à laquelle se superposent quelques bandes de déformation étroites ($2 \mu\text{m}$, figure III-29) dans des plans $\{110\}$.

Les bras des dipôles sont manifestement épinglés par des obstacles (arbres ou petits précipités) et présentent de longs festons. Les crans détectés ici ou là au bout des dipôles (figure III-30) suggèrent un épinglage par la forêt de dislocations. Nous pouvons estimer la température maximum de déformation à partir de cette microstructure.

En effet la force d'interaction entre les bras d'un dipôle vis est

$$F = \mu b^2 / 2\pi r$$

Avec b le module du vecteur de Burgers ($b = 1/2[110]$; $a = 2,02 \text{ \AA}$) et r est la distance entre les bras du dipôle. Le dipôle s'annihile lorsque cette force d'interaction excède la friction de réseau qui est fonction de la température.

En supposant que les 6 % de Ni n'affectent pas beaucoup cette friction nous pouvons estimer que la déformation s'est faite à basse température (après refroidissement de l'astéroïde). La température du métal était alors certainement voisine de 100 K, qui est à peu près la température régnant dans la ceinture des astéroïdes.

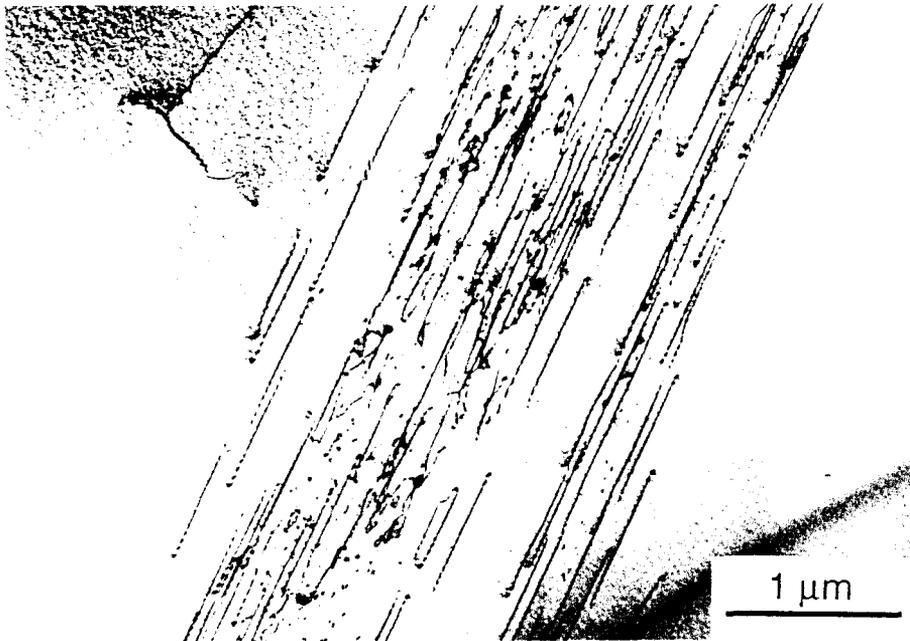


Figure III-29: Microstructure de déformation; bandes de déformation.

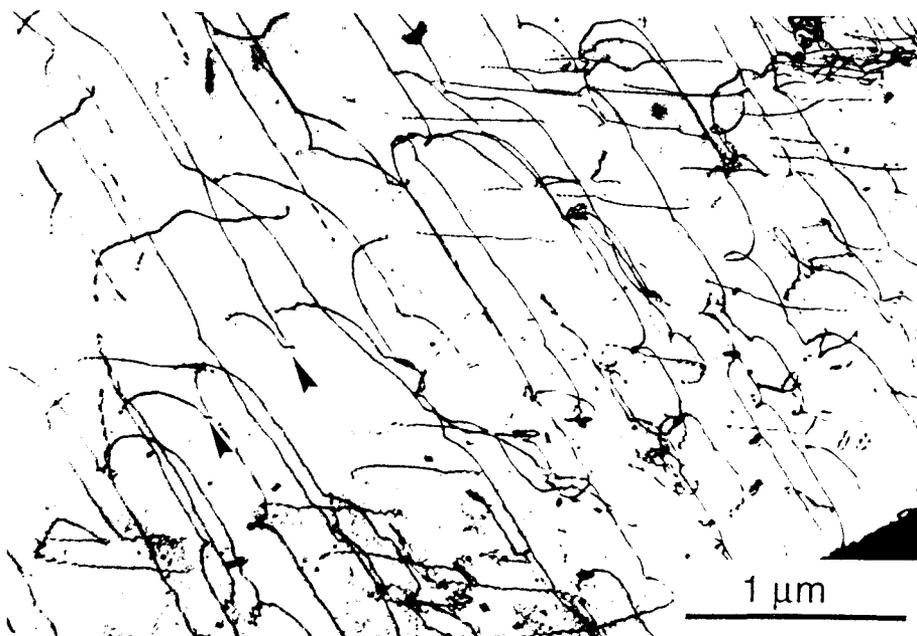


Figure III-30: Crans (flèches) et épinglages des dislocations.

Enfin nous détectons des lamelles de macle dans des plans $\{112\}$ avec des dislocations partielles dans leurs parois (figure III-31) ainsi que des sous joints bien organisés de désorientation assez forte qui correspondent sans doute à une étape de restauration antérieure.

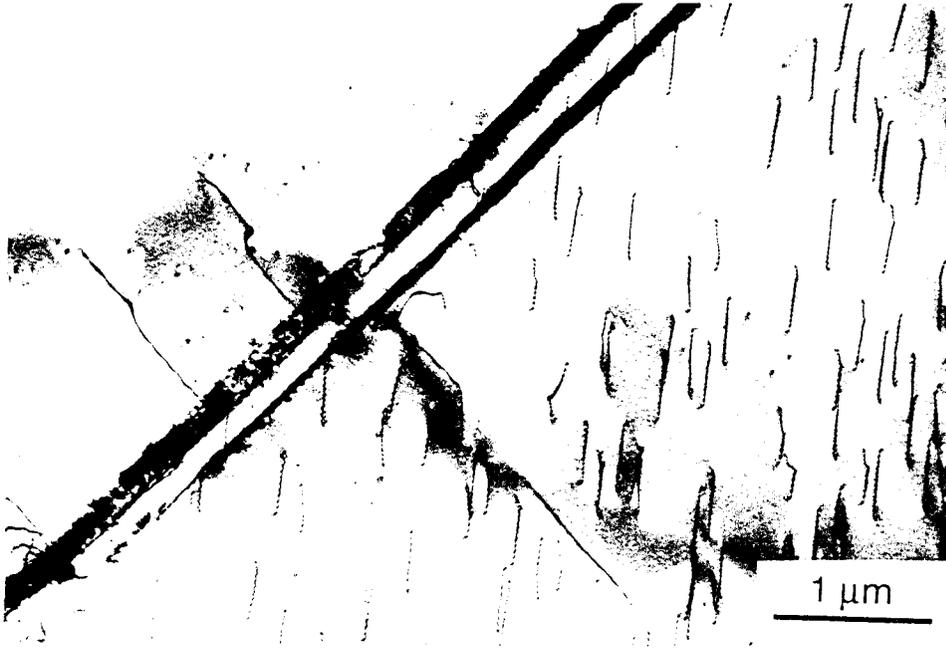


Figure III-31: Fine lamelle de macle.

C - La Mésosiderite Vaca Muerta

Nous avons étudié les phases métalliques dans une seule mésosiderite, Vaca Muerta (Powell, 1969). Le modèle de formation des mésosidérites implique une très faible vitesse de refroidissement. Il était donc intéressant d'examiner les microstructures des phases métalliques résultant d'un refroidissement très lent.

La figure III-32 montre les zones métalliques irrégulières entre des zones silicatées de formes angulaires. Ces poches de métal de taille ≤ 2 mm sont généralement connectées les unes aux autres.

La petite taille des zones métalliques a rendu impossible l'amincissement électrolytique usuel pour les échantillons métalliques. Nous les avons donc amincies ioniquement à basse tension pour minimiser les dégâts d'irradiation. Ces défauts restent cependant visibles ("peau d'orange") sur les micrographies électroniques mais les caractéristiques essentielles du contraste sont lisibles et la technique de préparation ne modifie pas les microstructures à caractériser.

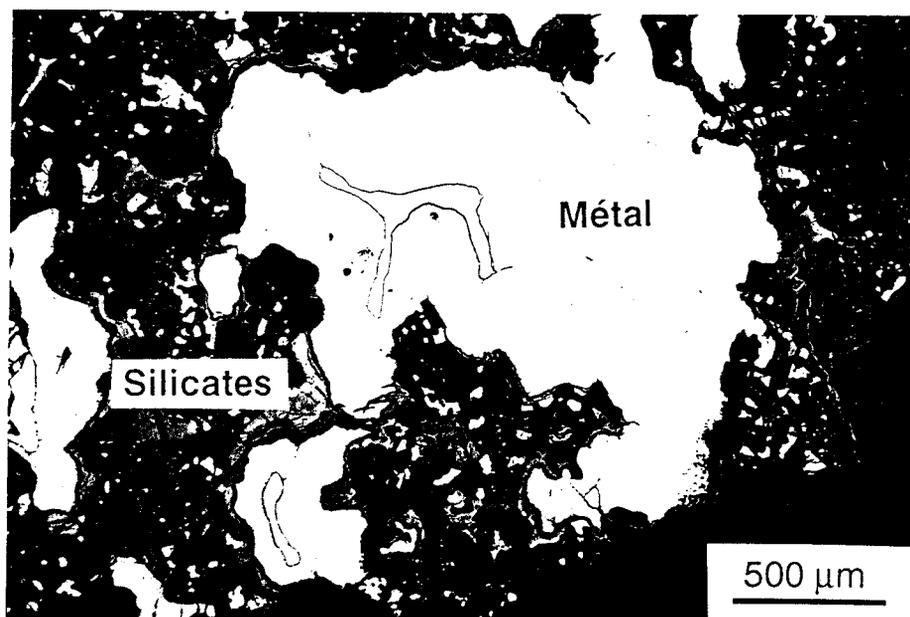


Figure III-32: Micrographie optique de poches métalliques.

1 - Composition et vitesse de refroidissement

Nous mesurons des concentrations en Ni légèrement variables d'une poche à l'autre mais dont la valeur moyenne (8,5 %) est proche de celle estimée par d'autres investigateurs (8,5 % pour Powell, 1969; 8,8 % pour Wasson, 1974). Nous retrouvons dans le métal les deux phases usuelles, kamacite (qui représente 90 % du volume) et taenite résiduelle entre les grains de kamacite. La kamacite a nucléé préférentiellement au contact des silicates qu'elle entoure d'une bande de 100 à 300 μm d'épaisseur. Les zones de taenite résiduelle (largeur moyenne 100 μm) sont détectées aux centres des plus grandes poches métalliques. Des petits grains de troilite FeS (taille $\leq 50 \mu\text{m}$) qui semblent "mouiller" les silicates sont également détectés entre kamacite et silicates.

Les profils de concentration de Ni à travers les zones de taenite ont la forme d'un M (figure III-33) et permettent d'estimer la vitesse de refroidissement de Vaca Muerta. Par comparaison avec ceux publiés pour une autre mésosiderite, Estherville (Reuter et al., 1988) nous aboutissons à une valeur comprise entre 0,1 et 0,01 $^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ en accord avec une estimation précédente (Powell, 1969).

Une telle vitesse de refroidissement est environ 100 fois plus faible que celle des pallasites et 3000 fois plus faible que celles des météorites métalliques que nous avons étudiées (Gibeon et Montdiou). On peut donc s'attendre à détecter dans cette météorite des concentrations, en particulier celles de Ni dans les phases métalliques, qui soient très proches de celles d'équilibre à basse température.

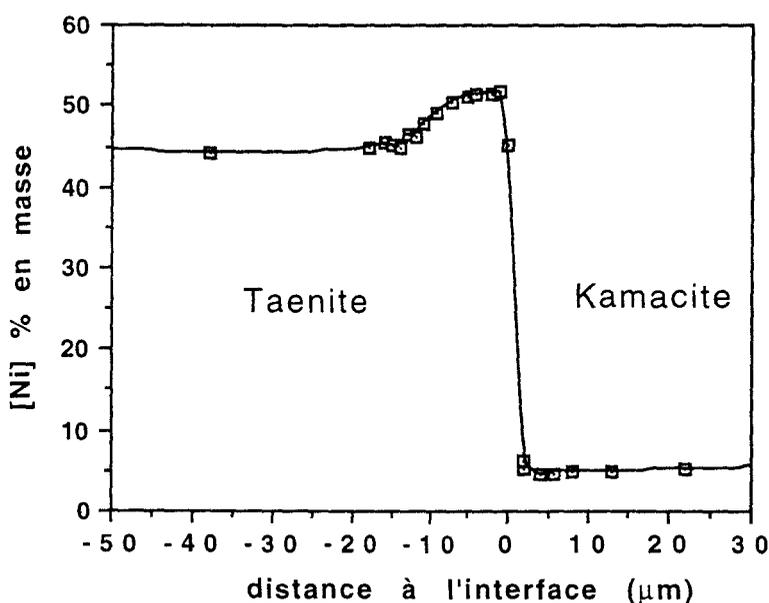


Figure III-33: Profil de concentration de Ni à travers une bande de taenite résiduelle (MEB).

2 - Kamacite

La concentration en Ni dans les grains de kamacite varie de 5,7 % au milieu des grains à 2,5% au voisinage de la taenite (figure III-34). Cette variation de composition s'étend sur des distances nettement plus grandes que dans toutes les autres météorites étudiées, y compris les pallasites où cette décroissance était à peu près quatre fois plus abrupte. La limite inférieure de la teneur en Ni (2,5 %) est la valeur la plus basse détectée à ce jour, et peut être considérée comme la concentration d'équilibre à basse température. La concentration en P de la kamacite est également très faible, inférieure ou égale à la résolution de notre système d'analyse ($[P] \leq 0,05 \%$).

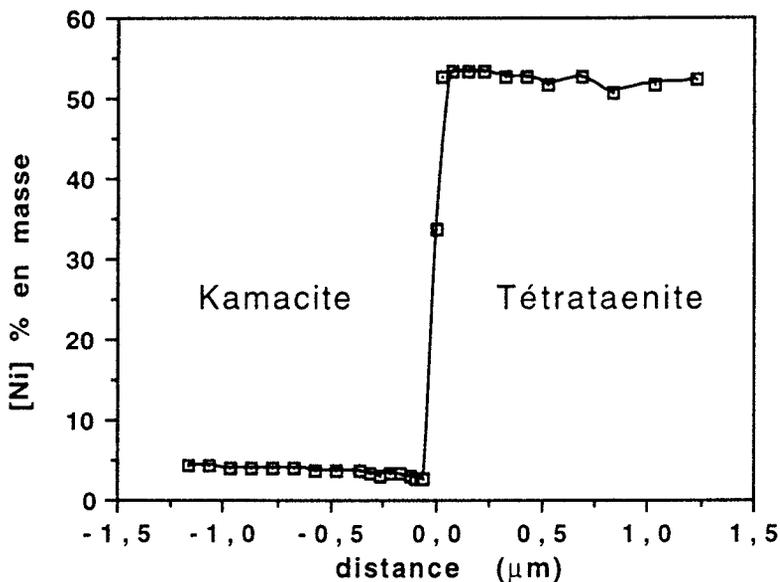


Figure III-34: Profil de concentration en Ni au voisinage immédiat de l'interface kamacite-taenite résiduelle (META).

La densité de dislocations dans la kamacite est homogène de l'ordre de 10^{13} m^{-2} (figure III-35). Elle est donc du même ordre de grandeur que ce que nous observons dans les pallasites Brenham et Brahin, mais l'organisation de ces dislocations (sous structures) n'est pas la même dans les deux cas. Les sous structures des pallasites sont représentatives d'une déformation de basse température, avec des dislocations vis bien rectilignes. Dans Vaca Muerta les dislocations restent sensiblement confinées dans leurs plans de glissement $\{110\}$ mais sans orientations préférentielles. On y détecte aussi des jonctions indiquant que la montée était possible et a permis un début de restauration. Enfin on ne détecte ni macles, ni bandes de déformation, ni précipités dans la kamacite de cette mésosidérite.

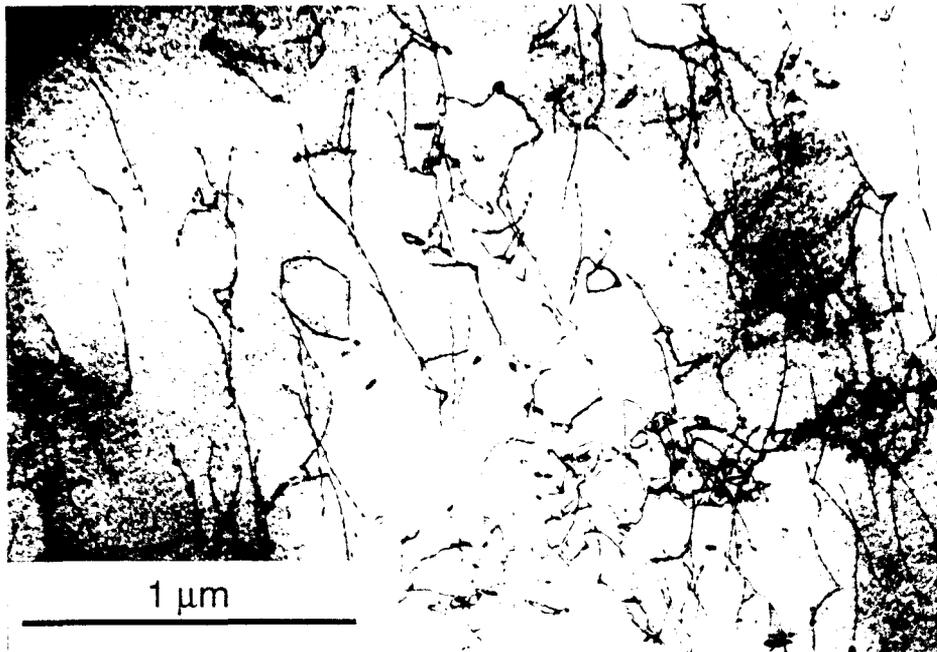


Figure III-35: Sous structure de dislocations dans la kamacite de Vaca Muerta.

3 - Taenite résiduelle

Les zones de taenite résiduelle sont généralement situées au centre des poches de métal, loin des silicates. Les textures biphasées y sont moins abondantes que dans les autres météorites étudiées, en effet il n'y a pas de plessites dans ces zones. Au contact de la kamacite on détecte le ruban monocristallin de tetrataenite usuel qui est ici nettement plus large que dans les autres météorites et qui borde une large zone nuageuse. La valeur élevée de la concentration minimum en Ni au creux des profils en M ($[\text{Ni}] \geq 37\%$) explique cette absence de plessite. En effet, aucune zone de la taenite résiduelle n'a croisé M_S dans son chemin de refroidissement avant de couper la courbe spinodale.

a) Tetrataenite

Le ruban de tetrataenite monocristalline γ'' à l'interface avec la kamacite est plus large que dans les autres météorites (5 à 10 μm) et sa concentration moyenne en Ni varie continûment de 53,5 % au contact de la kamacite à 46 % au contact de la zone nuageuse. On y détecte dans sa partie pauvre une assez grande densité de tout petits grains sombres (taille moyenne $\approx 15\text{ nm}$, espacement moyen $\approx 100\text{ nm}$, figure III-36). Leur petite taille nous a empêché d'en déterminer précisément la composition et la structure cristalline. Le profil de concentration de la figure III-37 effectué dans une partie du ruban de tetrataenite montre clairement un appauvrissement en Ni à

l'emplacement de ces petits grains (minimum [Ni] = 43 % dans une matrice de composition moyenne 47 % de Ni). Ce minimum représente la moyenne pondérée de la composition du grain (inconnue) et de celle de la matrice de tetrataenite au dessus et en dessous du grain analysé. Les tout petits grains sont donc nettement plus pauvres en Ni que la matrice qui les entoure.

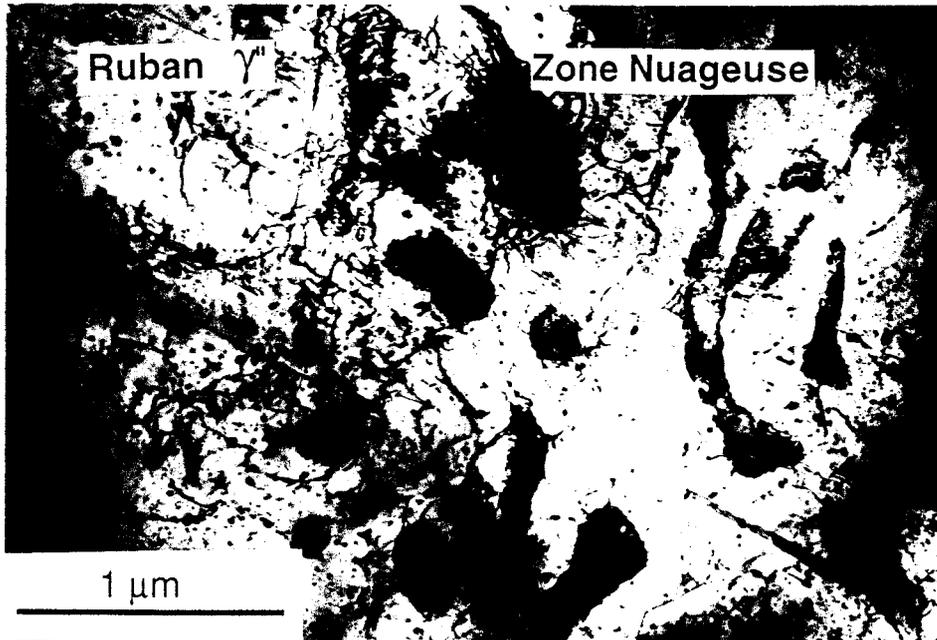


Figure III-36: Petits grains pauvres en Ni finement dispersés dans la tetrataenite.

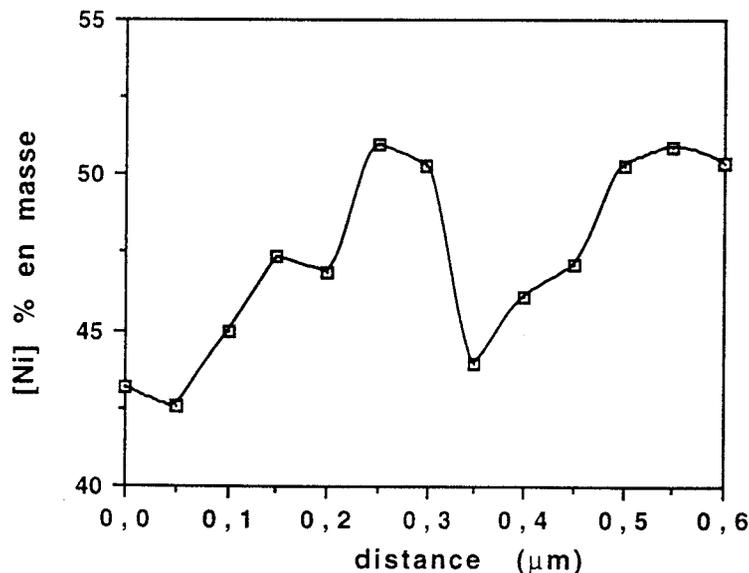


Figure III-37: Profil de concentration au travers deux grains pauvres en Ni.

Le ruban de tetrataenite contient plusieurs familles de fines lamelles de macles dans des plans $\{111\}$ (figure III-38) semblables à celles observées dans les rubans de tetrataenite d'autres météorites métalliques (Lin et al, 1979).

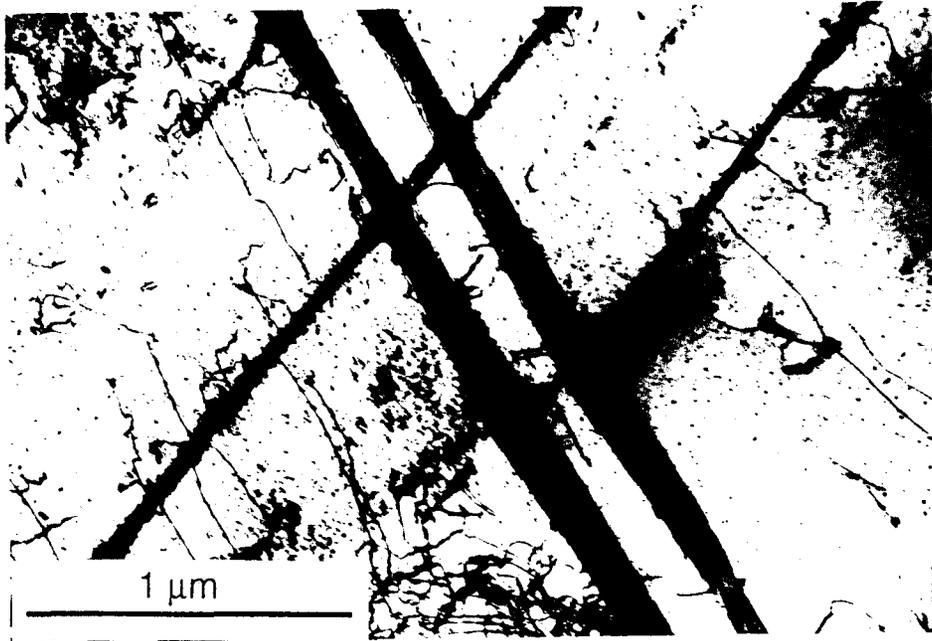


Figure III-38: Fines lamelles de macles dans le ruban de tetraenaite.

Nous observons aussi une densité de dislocations assez hétérogène (10^{12} à $5 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$, figure III-39) formant dans certaines régions des sous joints grossiers, indiquant un début de restauration.

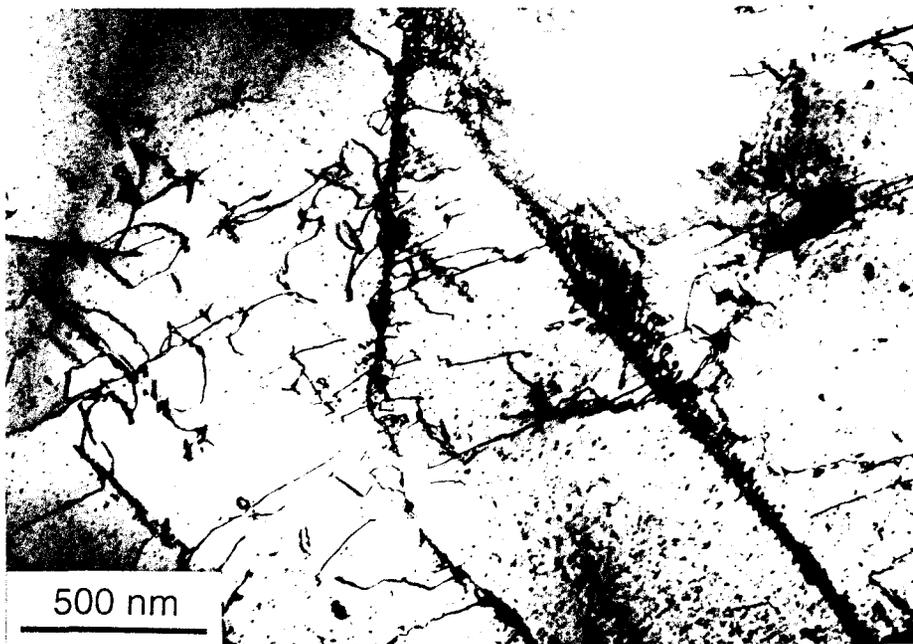


Figure III-39: Dislocations organisées en sous joints grossiers.

Enfin au début de la zone nuageuse on observe quelques petits îlots de martensite entourés d'un champ de déformation qui affecte fortement le contraste en MET (figure III-40).

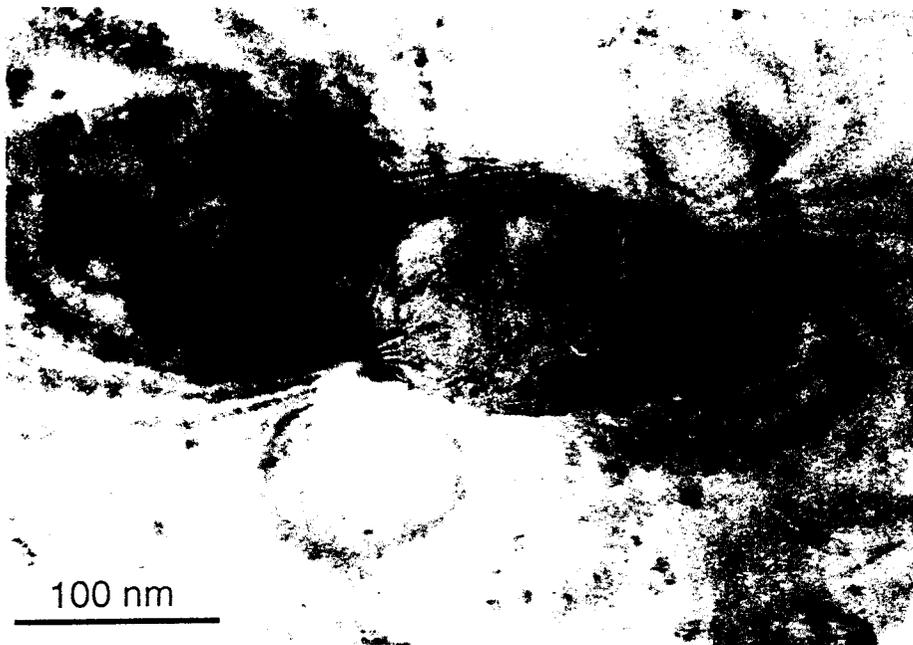


Figure III-40: Champ de déformation autour d'un zone transformée martensitiquement.

b) Zone nuageuse

La zone nuageuse au centre de la bande de taenite a une largeur d'environ 80 μm et est constituée d'un mélange d'îlots de tetrataenite (γ'') riche en Ni ($\approx 48\%$) et de martensite (α_2) pauvre en Ni ($\approx 20\%$). La composition moyenne de ce mélange varie de 46 % de Ni au contact avec le ruban de tetrataenite à 37 % au centre de la bande. Cette variation de concentration moyenne résulte de la variation des proportions des deux phases en présence. Aux voisinage du ruban de tetrataenite les îlots sont jointifs et la proportion de martensite est faible. Plus loin du ruban de tetrataenite la proportion de martensite augmente et on retrouve la texture en nid d'abeille usuelle de la zone nuageuse avec ses îlots de tetrataenite isolés dans une matrice martensitique provenant de la décomposition spinodale d'une taenite assez pauvre en Ni (figure III-41). Ce changement continu de texture rend assez floue la frontière entre zone nuageuse et ruban de tetrataenite (figure III-36) et explique pourquoi cet interface est peu visible sur les profils de concentration.

La relation empirique de Yang et al. (1994) permet d'estimer la vitesse de refroidissement à partir de la taille maximum des îlots de tetrataenite de la zone nuageuse. Les plus gros îlots se trouvent au voisinage immédiat de la bande de tetrataenite et sont jointifs dans cette région. Nous déduisons donc aisément leur taille de la distance moyenne entre grains adjacents de martensite. La valeur mesurée (600 nm) conduit à une vitesse de refroidissement légèrement inférieure à 0,1 $^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$, en bon accord avec les autres estimations.

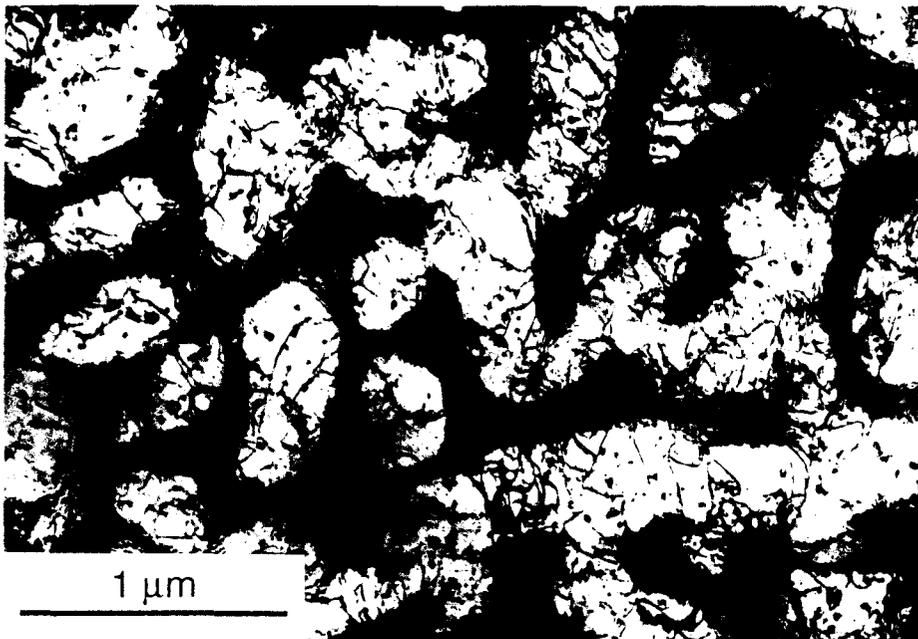


Figure III-41: Îlots de γ'' et matrice en nid d'abeille formant la zone nuageuse (concentration moyenne en Ni; $\approx 42\%$).

La continuité cristallographique entre le ruban de tétrataenite et les îlots de la zone nuageuse est bien mise en évidence par la continuité des contrastes et celle du réseau de dislocations. Cette continuité confirme le mode de formation de la zone nuageuse par décomposition spinodale. Les phases qui en ont résulté étaient deux taenites, l'une riche en Ni et l'autre pauvre. Cette dernière en suivant la courbe de démixtion lors du refroidissement, s'est finalement transformée en martensite à basse température.

À plus fort grandissement nous découvrons d'autres détails de la microstructure de la zone nuageuse. Le champ sombre de la figure III-42-a a été réalisé avec un spot de diffraction de la martensite. On y reconnaît bien sa microstructure constituée de nombreuses lattes. On sait en effet que la transformation martensitique génère à partir d'un monocristal CFC de taenite des lattes pouvant présenter n'importe laquelle des quatre orientations équivalentes décrites par les relations épitaxiales citées un grand nombre de fois dans cette étude. La micrographie de la figure III-42-a met donc sans doute en contraste à peu près le quart de la martensite produite. Les îlots de tétrataenite n'étant pas en contraste sont contenues dans la zone sombre de ce champ noir, avec les autres zones de martensite ayant l'une des trois autres orientations. Les zones claires et sombres ne sont donc pas représentatives des proportions de phases riche et pauvre en Ni ni de leur topologie. Il est cependant remarquable que ces zones sombres contiennent une assez grande densité de petites taches claires qui doivent être des petits grains de martensite de même orientation que les plus gros grains de martensite en contraste.

Ces tout petits grains pourraient être des morceaux de la matrice de martensite voisine mais qui auraient été "coupés" lors de l'amincissement de sorte qu'il ne resterait sur la lame mince que de petites callotes. Il serait cependant surprenant que le processus d'amincissement ne laisse que des tout petits morceaux de martensite de 10 à 20 nm dispersés sur la surface des grands îlots de tétrataenite riche en Ni. Ces tout petits grains de martensite identiques à ceux détectés dans le ruban de tétrataenite, sont vraisemblablement situés dans les îlots de tétrataenite et non à leur surface.

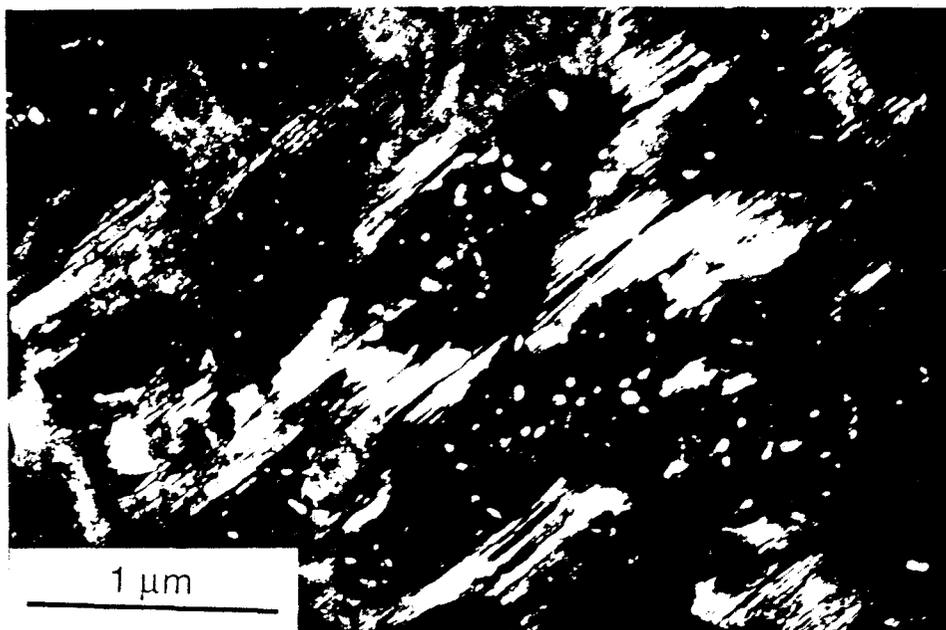


Figure III-42-a: Micrographie électronique en champ sombre de quelques îlots et leur matrice martensitique.

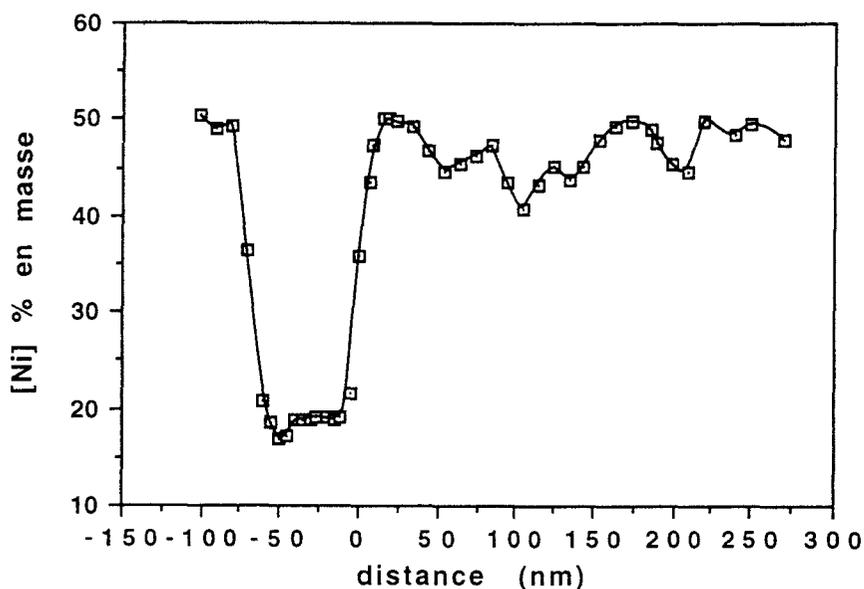


Figure III-42-b: Profil de [Ni] à travers l'interface îlots-matrice martensitique

Le profil de concentration de la figure III-42-b à travers l'un des îlots dont la concentration moyenne en Ni est 48 % montre de nets appauvrissements dans des zones très restreintes spatialement que nous corellons aux tout petits contrastes. Ces contrastes correspondent donc bien à de la martensite.

Enfin le profil de concentration de la figure III-43 à travers une bande de matrice martensitique montre que celle-ci est apauvrie en Ni aux voisinage des îlots riches, ce qui se comprend bien à partir du diagramme de phase. Par contre l'apparition de martensite intra-granulaire dans les îlots riches ne nous semble pas pouvoir se comprendre à partir du modèle de Yang et al. (1996). Nous reviendrons plus longuement sur ce point dans la discussion

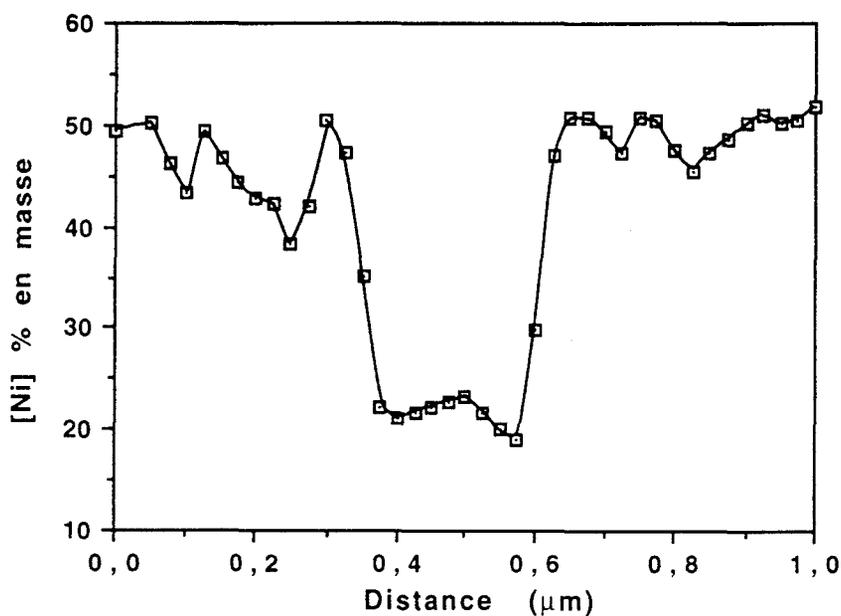


Figure III-43: Profil de concentration en Ni à travers la martensite entre deux îlots

D - Alliages de synthèse

On a précisé à plusieurs reprises dans ce mémoire que le métal des météorites a subi au cours de son histoire des épisodes de déformation par chocs qui ont parfois été suivis de recuits ou de quasi maintiens en température (refroidissements lents) qui ont favorisé de la restauration ou de la recristallisation des microstructures de défauts résultant de la déformation par choc, effaçant plus ou moins complètement les traces de cette déformation particulière. Ceci soulève donc le problème suivant: à quelle condition peut-on encore détecter des indices de choc? A partir de quelle température ou de quelle intensité de choc (ou degré d'écrouissage associé) ces microstructures évoluent-elles vers des textures restaurées ou recristallisées? Pour apporter des réponses les plus quantitatives possibles à ces questions nous avons tenté de reproduire ces étapes de restauration ou de recristallisation sur un alliage synthétique de composition semblable à celle de la kamacite dans un domaine de température réaliste. Nous avons donc choisi un alliage à $[\text{Ni}] = 5,5 \%$ saturé en phosphore, ce qui correspond à une kamacite équilibrée à $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Il n'est pas possible de réaliser expérimentalement un alliage avec une taille de grains semblable à celui de la kamacite des météorites, notre alliage de départ avait donc une taille de grains nettement plus petite de l'ordre de $30 \text{ }\mu\text{m}$. Nous avons simulé la microstructure résultant d'un choc par une déformation bien plus lente obtenue par laminage à froid, puis nous avons recuit l'alliage à diverses conditions (temps/température) et étudié par métallographie conventionnelle et META l'évolution de la microstructure de défauts.

1 - Alliage initial

Nous avons dans un premier temps caractérisé par MEB et META l'alliage de départ qui avait été synthétisé dans un four électrique et homogénéisé par passage dans la phase taenite γ (recuit 1 heure à $800 \text{ }^\circ\text{C}$). Ce recuit a permis de dissoudre le phosphore dans le métal et d'y homogénéiser sa concentration. Durant le refroidissement ce phosphore a précipité (sous forme de phosphures), confirmant ainsi la saturation en P. Les analyses en MEB de larges zones ont permis de vérifier que la concentration en Ni était bien égale à $5,5 \%$.

Les observations de microscopie optique révèlent une structure régulière avec des grains de taille homogène (30 μm) et de forme sensiblement hexagonale (figure III-45).

En MET on observe des petits précipités de phosphures, de nombreux sous joints délimitant des sous grains de 1 à 5 μm et enfin une assez grande densité de dislocations ($\leq 10^{13} \text{ m}^{-2}$, voir figure III-46). Ces dislocations ont très probablement été induites par la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ lors du refroidissement. Cet état d'écrouissage est évalué par microdureté Vickers ($H_V = 150$ pour une charge appliquée de 100 g).

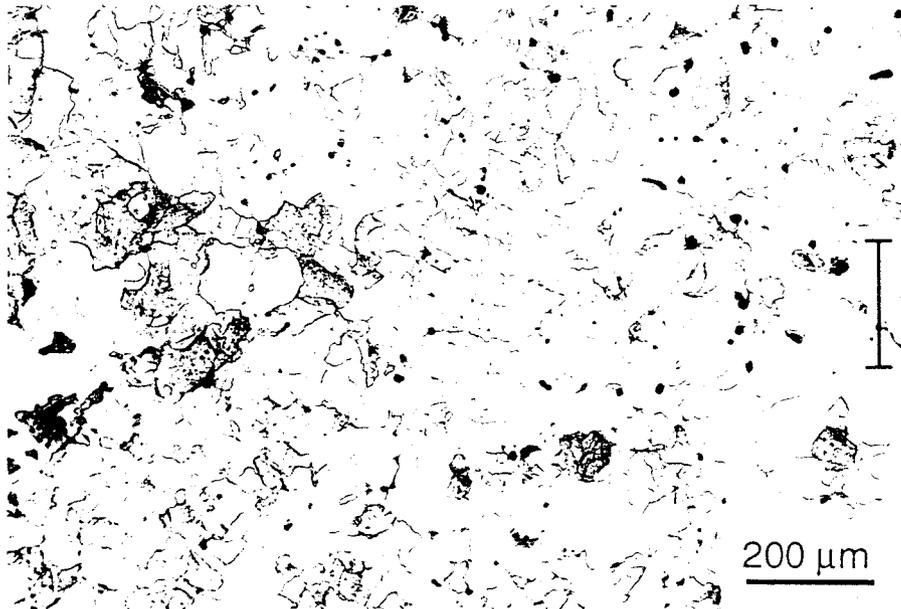


Figure III-45: Taille de grains de l'alliage de départ (micrographie optique).



Figure III-46: Microstructure observée en MET dans l'alliage de départ.

2 - Microstructure après laminage

Les mesures de microdureté confirment que l'opération de laminage augmente le taux d'écrouissage, donc la quantité de défauts de réseau.

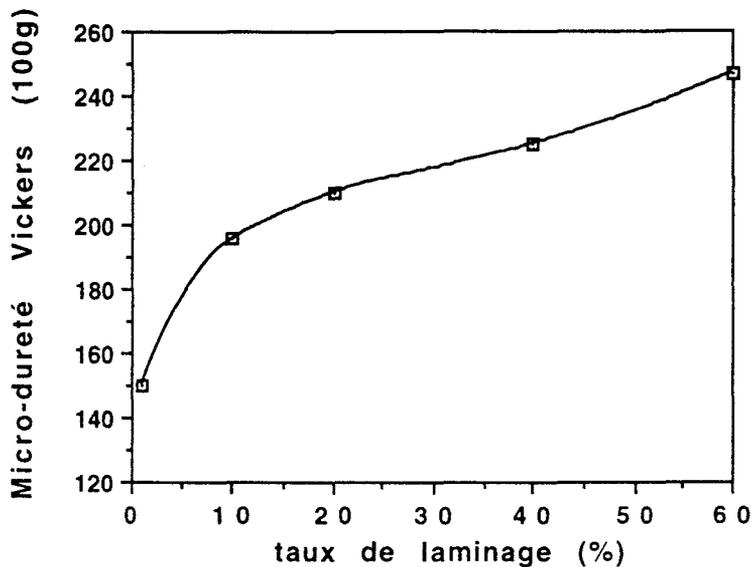


Figure III-47: Variation de la microdureté en fonction du taux de laminage

Dans les zones où le taux de laminage atteint 10 % nous observons par MET une densité de dislocations plutôt homogène qui atteint 10^{14} m^{-2} mais pas de lamelles de macles (figure III-48). Les zones à plus fort taux de laminage montrent une densité de dislocations un peu supérieure mais le phénomène saillant est leur tendance à se concentrer dans des bandes étroites où la densité de dislocations atteint des valeurs extrêmement élevées ($\geq 10^{15} \text{ m}^{-2}$). Ces bandes parallèles à la direction de laminage sont séparées par des zones où la densité de dislocations n'exède pas 10^{13} m^{-2} (figure III-49). Ces bandes sont plus fines que le taux de laminage est important ($\approx 0,25 \mu\text{m}$ pour un taux de laminage de 20 %; $\approx 0,10 \mu\text{m}$ pour 60 %).

Une telle hétérogénéité de microstructure ne permet pas de relier simplement taux de laminage (ou de déformation) et densité de dislocations. Le taux d'écrouissage déterminé par microdureté nous a semblé une mesure plus réaliste, bien qu'indirecte, de la densité de défauts de réseau. Nous avons donc cherché à établir une relation entre taux de recristallisation ou de restauration et microdureté.

Plus précisément nous avons cherché à déterminer pour quelles duretés (i.e. pour quelles quantités de défauts) la restauration ou la recristallisation étaient efficaces.

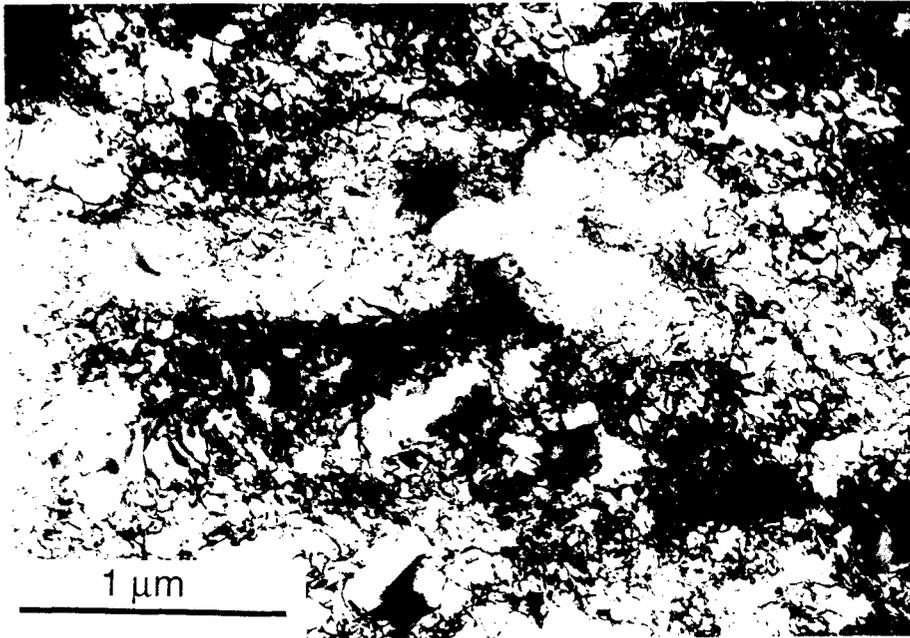


Figure III-48: Microstructure de déformation pour 10 % de laminage.

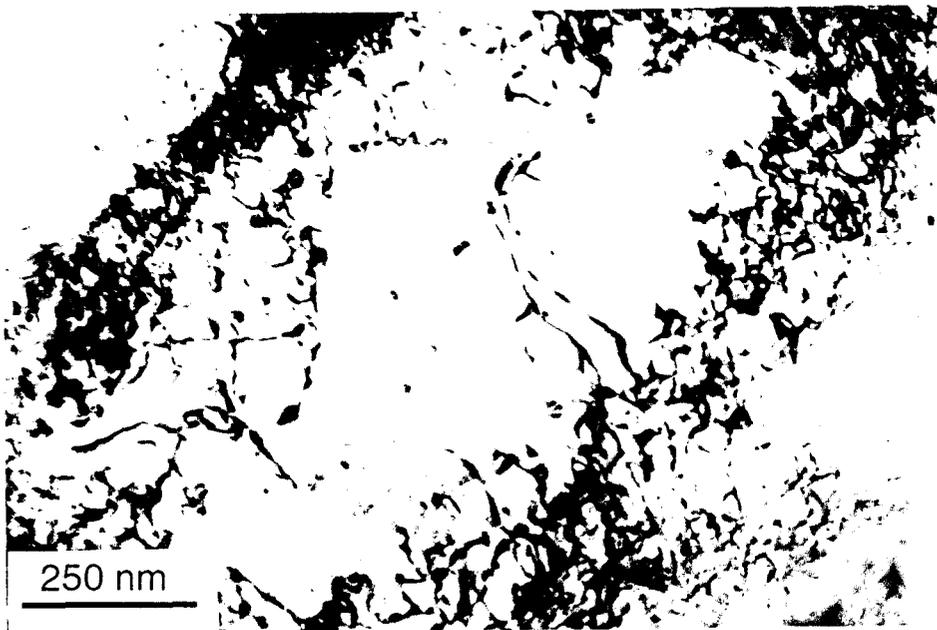


Figure III-49: Microstructure de déformation pour 40 % de laminage.

3 - Microstructures après laminage et recuits

a) Recuits de 100 h à 650 °C et 550 °C

La température supérieure de recuit (650 °C) se situe à la limite du champ de stabilité de α . Ceci est confirmé par la présence de quelques petits grains de martensite formés de très fines lattes (≤ 50 nm) provenant de la précipitation

intergranulaire de taenite à 650 °C. La concentration en Ni de ces grains ($[Ni] \approx 13 \%$) confirme qu'ils proviennent bien de taenite en équilibre avec la kamacite vers 650 °C (ces grains se sont transformés martensitiquement au cours du refroidissement rapide de l'alliage).

Autour de ces grains de martensite la kamacite est déformée comme le montre la densité de dislocations localement plus élevée.

Nous détectons aussi dans la kamacite des petits précipités de phosphure $(Fe,Ni)_3P$ homogènement répartis et de composition uniforme ($[Ni] = 20 \%$). La présence de ces phosphures confirme la saturation en P de l'alliage.

Ces grains de martensite ne représentent qu'une infime partie du volume. Le reste de l'éprouvette est constitué de grains de kamacite équiaxes, exempts de dislocations et limités par des joints de grains rectilignes dont les joints triples forment des jonctions à 120° (figure III-50) et ceci quel que soit le taux de laminage. De telles structures sont caractéristiques d'une recristallisation achevée suivie de croissance homogène de la taille de grains. Le talon des éprouvettes, qui n'a pas subi de déformation, présente quand a lui une légère croissance de taille de grains et la densité de dislocations libres est considérablement plus faible que dans le matériau de départ.

Enfin dans ces grains du talon, on observe des sous joints bien organisés. Cependant les grains du talon ne sont pas équiaxes et ne présentent pas de joints de grains à 120°. Cette zone non déformée a donc manifestement subi une restauration assez efficace accompagnée de croissance des grains, mais il n'y pas eu de recristallisation.

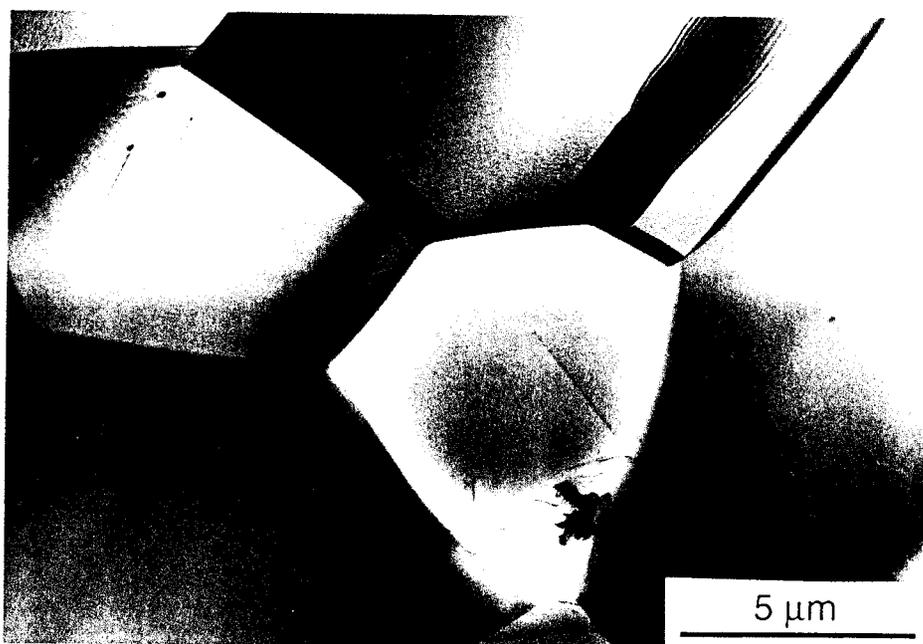


Figure III-50: Structure recristallisée (recuit 100 h à 650 °C, taux de laminage = 60 %).

Nous avons déterminé en microscopie optique la taille moyenne des grains recristallisés dans les diverses zones de l'éprouvette plus ou moins laminées. Cette taille est plus petite dans les zones qui ont subi le plus fort taux de laminage (figure III-51). Une telle relation se comprend bien si l'on se souvient que le taux de nucléation de grains recristallisés est maximum dans les zones les plus déformées (où l'énergie mécanique emmagasinée est plus grande). Au cours de leur croissance les néo-grains ont atteint les dimensions maxima compatibles avec la présence (et la croissance) des autres grains. Enfin notons que la recristallisation est achevée même dans les régions proches du talon où le taux de laminage était très faible ($\leq 2\%$). Le taux d'écrouissage critique auquel démarre la recristallisation aux températures de 550 et 650 °C est donc très faible et correspond à une densité de dislocations $< 10^{14} \text{ m}^{-2}$.

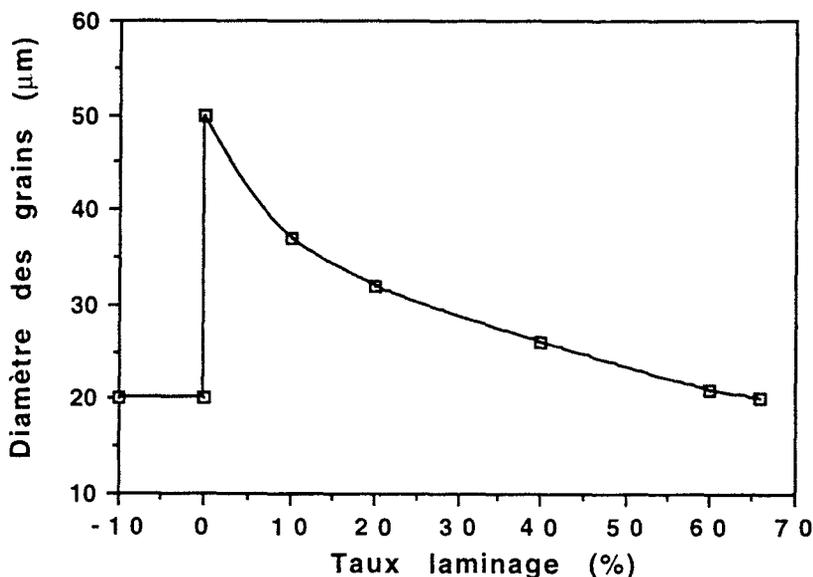


Figure III-51: Variation de la taille des grains recristallisés en fonction du taux de laminage (recuit 100 h à 650°C).

b) Recuit de 100 h à 450 °C

Un recuit à plus basse température (100 h à 450 °C) conduit une structure plus hétérogène constituée de petits (5 à 15 µm) néo-grains équiaxes, répartis de manière régulière dans une matrice encore partiellement écrouie. La fraction de néo-grains évaluée par microscopie optique croît avec le taux de laminage (figure III-52). La recristallisation (apparition de néo-grains sans dislocations liées à la déformation) démarre pour un taux de laminage $\geq 10\%$. Nous considérons que la recristallisation n'a pas démarré si la proportion surfacique de néo-grains est trop faible pour être optiquement détectée ($< 1\%$).

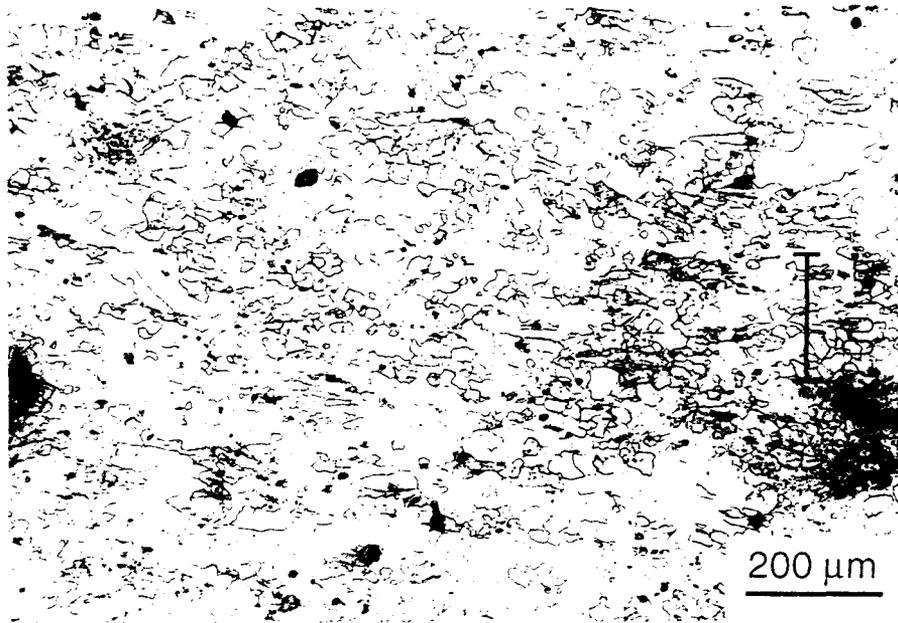


Figure III-52: micrographie optique d'une zone partiellement recristallisée après recuit de 100 h à 450 °C (taux de laminage \approx 30 %).

Les observations de MET confirment que ces petits grains sont exempts de dislocations et proviennent de la recristallisation du métal écroui (figure III-53). L'écrouissage critique se situe après recuit de 100 h à 450 °C aux alentours d'un taux de laminage de 10 %.

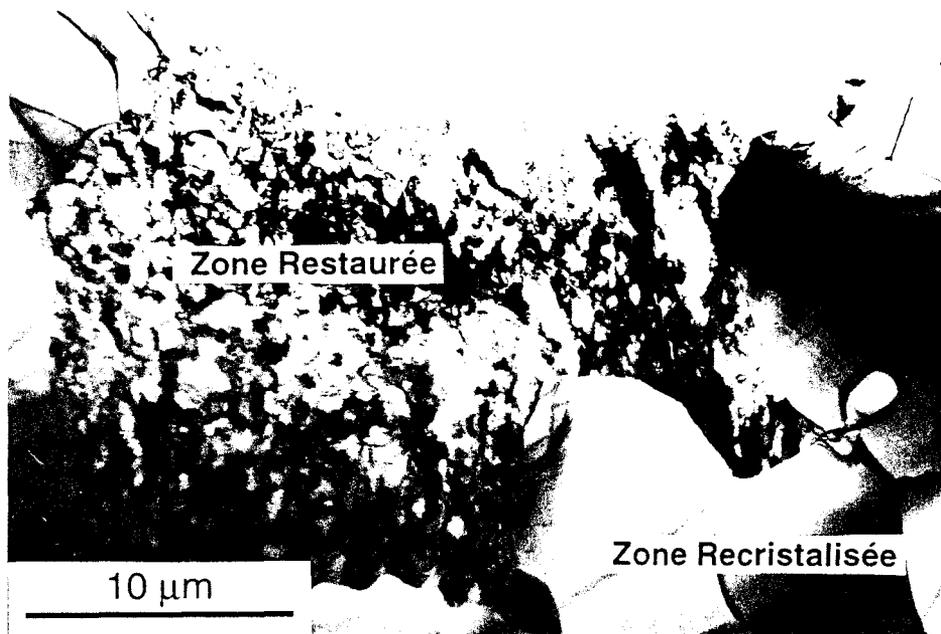


Figure III-53: Micrographie électronique d'une zone à fort taux de laminage (60 %) presque complètement recristallisée.

Les zones non recristallisées ont également évolué durant le recuit. On y observe une texture restaurée avec une faible densité de dislocations libres et de nombreux sous joints (figure III-54). Nous avons vérifié en effectuant des diffractions électroniques sur de larges zones qu'il s'agit de sous grains faiblement désorientés ($\leq 6^\circ$) les uns par rapport aux autres et non de grains recristallisés qui présenteraient entre eux des orientation quelconques.

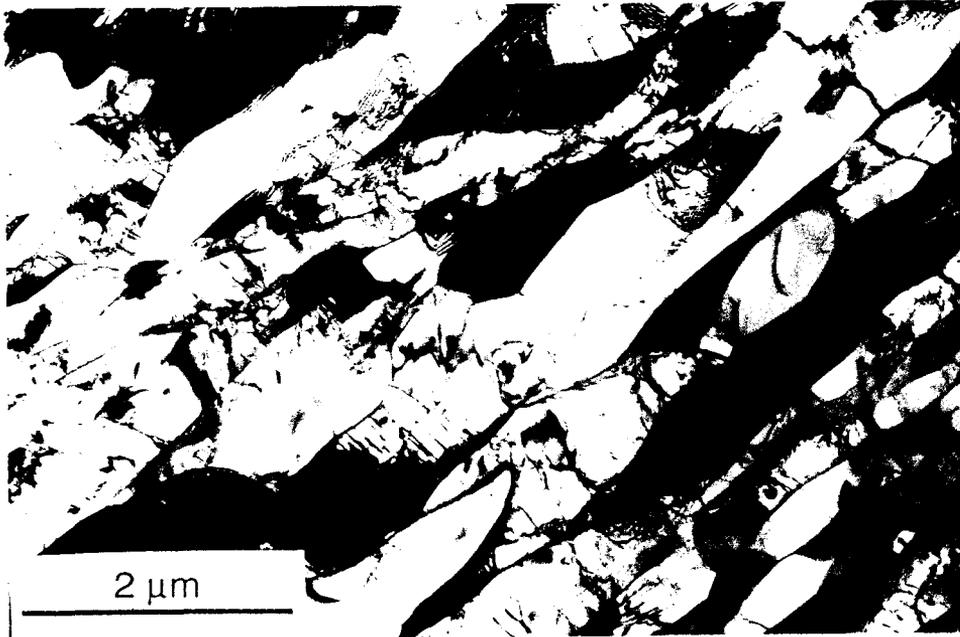


Figure III-54: Structure restaurée (taux de laminage 20 %, recuit 100 h à 450 °C).

c) recuit de 1000 h à 400 °C

Pour préciser les conditions d'écrouissage critique (et les microstructures associées) à plus basse température nous avons aussi effectué un recuit à 400 °C. Nous avons pris en compte le fait que la diffusion est considérablement ralentie à cette température en effectuant un recuit 10 fois plus long (1000 h). L'échantillon présente une texture assez similaire à celle observée à 450 °C.

La recristallisation démarre cependant pour un taux de laminage plus élevé (20 %) et semble se produire préférentiellement dans certaines régions (figure III-55). Les néo-grains sont regroupés en paquets dans la direction de laminage. Les sites de nucléation répartis le long de cette direction sont très vraisemblablement des zones de fortes densités de défauts ou de forte désorientation. Les bandes de déformation détectées avant recuit jouent sans doute le rôle de sites de nucléation préférentiels. Il est également possible que les sous joints de restauration jouent le même rôle (nous observons qu'une étape de restauration partielle précède toujours l'étape de recristallisation).

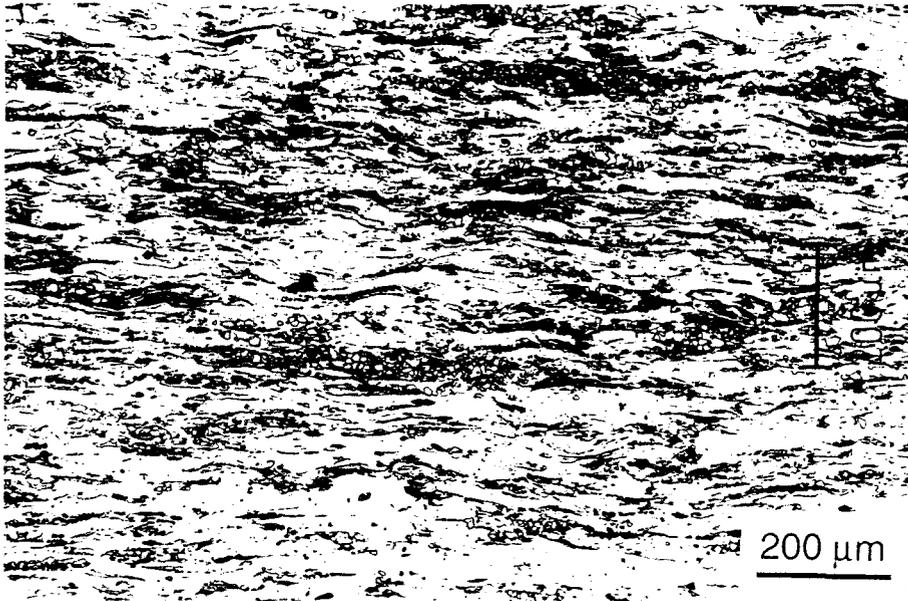


Figure III-55: Recuit 1000 h à 400 °C. Zone la plus recrystallisée avec un taux de recristallisation $\leq 15\%$ (taux de laminage 60 %).

Nous observons également que la proportion surfacique de grains recristallisés augmente avec le taux de laminage et atteint 15 % (avec des grains de $\approx 10\ \mu\text{m}$) pour un taux de laminage de 60 % (figure III-56). Finalement la figure III-57 synthétise nos résultats dans un diagramme écrouissage-température sur lequel nous avons reporté les conditions de déformation qui ont permis d'atteindre l'écrouissage critique à chaque température (nous avons défini l'écrouissage critique comme l'état à partir duquel les néo-grains formés durant le recuit occupent au moins 1 % de la surface observée).

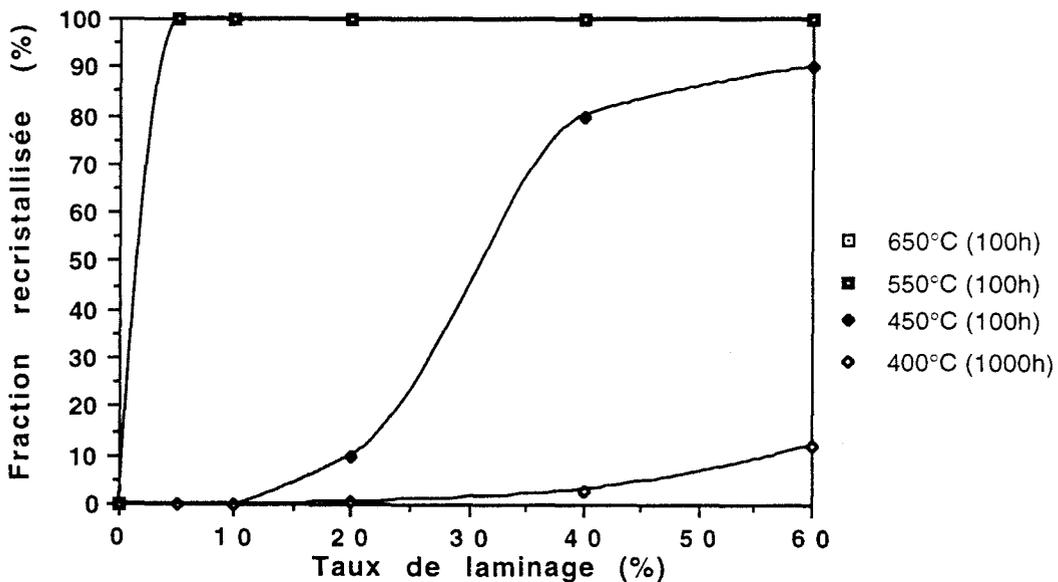


Figure III-56: Evolution de la fraction recristallisée avec le taux d'écrouissage.

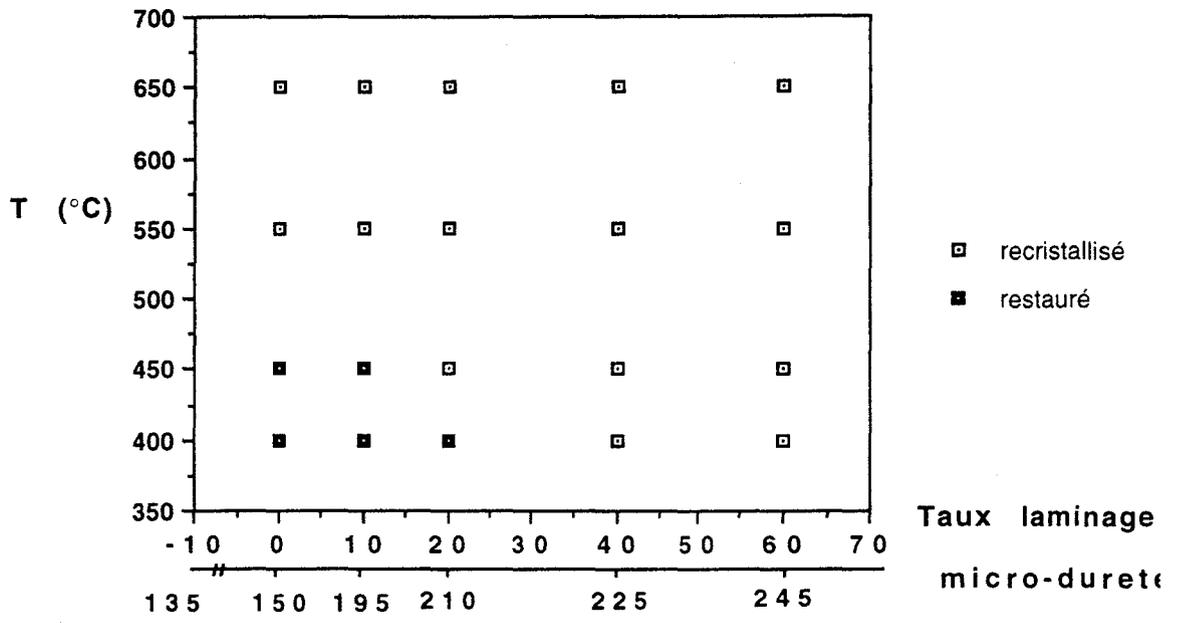


Figure III-57: Conditions de début de recristallisation de l'alliage à 5,5 % Ni.

CHAPITRE IV:

DISCUSSION



CHAPITRE V:

DISCUSSION

Les observations du chapitre précédent nous ont fourni des informations sur la topologie, la composition (ou les profils de composition) et les microstructures de défauts des diverses phases de l'alliage Fe-Ni dans les trois types de météorites étudiés ainsi que dans un alliage synthétique déformé et recuit dans des conditions bien maîtrisées. Nous discutons dans ce dernier chapitre l'origine possible des défauts de réseau (quel type de déformation les a produits?) ainsi que l'histoire thermo-mécanique qui a pu conduire à ces microstructures (choc suivi de restauration ou de recristallisation?). Nous comparons ensuite brièvement nos résultats analytiques (compositions des phases) à celles prédites par le diagramme de phases à l'équilibre et à l'échelle de vitesses de refroidissement développée par Goldstein et ses collaborateurs.

A - Défauts de réseau et traces de choc

En règle générale les microstructures constituées de dislocations ne sont complètement caractérisables que par MET à des grossissements $\geq \times 10.000$. De tels grossissements impliquent que les observations sont limitées à des zones petites. C'est le problème de la représentativité des observations en MET qui est amplifié dans notre cas par le fait que nous ne disposons que de petits échantillons de quelques cm^3 au plus. Nous n'avons donc pas pu contrôler la reproductibilité des observations dans d'autres parties des météorites dont la taille est des millions ou milliards de fois plus grande que celle des petits échantillons à notre disposition. Nous devons donc rester très prudents en proposant des modèles d'histoire thermo-mécanique d'une météorite ou de son noyau à partir des microstructures détectées dans des petites régions de ces petits échantillons. Dans l'hypothèse (optimiste) d'une représentativité satisfaisante, ces microstructures caractérisées par MET nous apportent des informations précises sur les modes de déformation ductile, montée ou

glissement de dislocations (via la caractérisation des vecteurs de Burgers et des plans de glissement activés, maclage mécanique, etc) et sur les conditions thermo-mécaniques de cette déformation (via la densité de défauts encore présente dans les échantillons). Dans tous les cas ces microstructures sont associées à des déformations à température basse ou modérée. Les déformations de haute température ont vraisemblablement formé des sous-joints trop espacés pour être aisément caractérisables par MET. En outre les microstructures observées sont très probablement le résultat de la superposition de plusieurs épisodes de déformation successifs. Par exemple les étapes de déformation tardives à basse température génèrent une grande densité de dislocations rectilignes dans la kamacite (voir section suivante) qui se superposent aux sous structures issues des déformation de plus haute température.

1 - Déformation par choc

Une autre remarque importante concerne l'origine des épisodes de déformation du métal météoritique. En effet il n'y a pas sans doute pas de mouvement de plaques ou de convection solide dans les astéroïdes (noyau et manteau). Seuls les impacts d'autres astéroïdes engendrent une déformation importante. D'un point de vue mécanique un impact génère une onde choc sphérique (compression) qui se propage dans tout l'objet. L'intensité du choc dépend de la vitesse relative de l'impacteur et de sa masse. La pression au point d'impact est généralement extrêmement élevée (10^2 à 10^3 GPa; Melosh, 1989) et décroît comme le carré de la distance au point d'impact. Cette onde de pression est suivie d'une onde de raréfaction ramenant la valeur de la pression à zéro. La durée de la phase de compression dépend de la taille de l'impacteur et reste très courte. Elle dure $\approx 10^{-6}$ s lors d'un choc expérimental, mais atteint quelques secondes dans un choc entre astéroïdes de plusieurs dizaines de km de diamètre. Les effets induits par ce choc sont d'autant plus grands que la pression est élevée (c'est-à-dire que les masses des objets entrant en collision sont grandes et leur vitesse relative élevée). Une pression dynamique $P \geq 13$ GPa transforme le fer α en son polymorphe de haute pression ϵ (Liu et Bassett, 1986). Cette phase n'est pas trempable et l'onde de raréfaction la retransforme en fer α . Cette rétro-transformation très rapide produit des grains de petite taille contenant une très grande densité de dislocations (Leslie et al., 1962). Les chocs de moindre intensité induisent une grande densité de défauts de réseau, en particulier de fines lamelles de macles mécaniques dont la densité est plus ou moins proportionnelle à l'intensité du choc et des dislocations vis rectilignes, même dans du fer choqué à haute température (on sait qu'une augmentation de la vitesse de déformation est sensiblement équivalente pour les microstructures de déformation à

une diminution de la température). Il semble aussi que les chocs induisent une augmentation notable de la densité de lacunes au sein du métal. La très grande vitesse de déformation (jusqu'à 10^8 s^{-1} , Stöffler et al., 1991) explique que les dislocations se déplacent en régime de Peierls, i.e. leur glissement est contrôlé par la friction de réseau, même à haute température. Ce sont sans doute les traces de ces déformations très particulières que nous détectons dans le métal météoritique.

Les défauts générés par les chocs dans un noyau d'astéroïde qui était encore chaud sont certainement effacées par la restauration comme nous le verrons dans la deuxième partie de la discussion. Enfin le phénomène de fragmentation peut également être accompagné d'une déformation qui génère des dislocations dans les phases métalliques de la météorite. A basse température la rupture de l'astéroïde se produit par la propagation de larges fissures qui induisent dans le métal une grande densité de dislocations au voisinage des têtes de fissures et seulement dans ces régions s'il s'agit de rupture fragile. Le problème de représentativité de nos observations devient alors critique à cause de la grande hétérogénéité des microstructures.

2 - Traces de choc

Les microstructures de défauts dans les diverses météorites étudiées sont-elles toutes compatibles avec le scénario "impact" décrit ci-dessus? Si tel est le cas pouvons nous estimer les conditions (pression, température) au moment du choc? Les densités de défauts sont rappelées annexe 5.

a) Les pallasites

Origine de la déformation La kamacite des pallasites présente des densités de dislocations variant de 10^{11} dans Esquel à 10^{14} m^{-2} dans Omolon. Si les densités les plus élevées sont compatibles avec des chocs d'intensité modérée (ou la proximité d'une fissure de fragmentation), la densité faible et hétérogène d'Esquel est plus difficilement explicable par un choc. La microstructure d'Esquel apparaît plus représentative d'une faible déformation similaire à celle induite lors du refroidissement par une différence de coefficients de dilatation thermique entre silicate et métal. Ces coefficients sont en effet assez différents, on a pour la kamacite $\alpha_K \approx 11.10^{-6} \text{ K}^{-1}$, pour la taenite $\alpha_T \approx 16.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et pour l'olivine (moyenne sur les trois directions) $\alpha_O \approx 25.10^{-6} \text{ K}^{-1}$. En dessous de $T \approx 600 \text{ °C}$ l'olivine n'est plus ductile, la contraction thermique différentielle est entièrement accommodée par la kamacite et une baisse de température de 500 °C s'accompagne d'une déformation $\varepsilon = 500 \times (25 - 11) 10^{-6} = 0,70 \%$. Les quelques bandes de déformation détectées dans la kamacite

d'Esquel sont cohérentes avec une telle déformation. On n'observe aucun indice de choc dans la kamacite Esquel étudiée. Donc que, bien que provenant du même astéroïde, les grains de kamacite des quatre pallasites étudiées présentent des microstructures différentes. Nous retrouvons ici le problème de la représentativité des observations qui est vraisemblablement lié à la position des diverses météorites dans leur corps parent.

Origine des pallasites Le corps parent des pallasites a nécessairement été choqué et fragmenté. Les grains d'olivine contiennent des traces manifestes de chocs à haute température (fractures injectées et guéries). Ces chocs de haute température sont peut être à l'origine de la morphologie particulière de certains grains d'olivine présentant des angles marqués entre leurs faces (clivages?). On détecte de tels grains (ainsi que des grains arrondis) dans Brahin et Brenham. La MET indique cependant que quelque soit le type de grains (arrondis ou angulaires, ils contiennent de très faibles densités de dislocations. En plus des informations "haute température" fournies par l'olivine nous avons accès via le métal aux informations "basse température" ($T < 600$ °C). Celles-ci nous permettent en principe de discuter la région source des pallasites du groupe principal et de comparer ce métal à celui des météorites métalliques (IIIAB) sensées provenir du même corps parent (Scott, 1977 a et c).

Nous avons noté que les vitesses de refroidissement mesurées dans le métal des pallasites sont toujours inférieures ou égales à celles des météorites métalliques (en particulier celles des IIIAB). Nous notons aussi que les microstructures de déformation dans le métal des pallasites sont assez nettement distinctes de celles des IIIAB. Les études antérieures concernant les IIIAB indiquent que 80 % d'entre elles ont été violemment choquées et présentent des structures caractéristiques de la transition $\alpha \rightarrow \epsilon$ (Buchwald, 1975). Les 20 % restantes semblent elles aussi avoir été majoritairement choquées mais elles auraient ensuite restauré ou recristallisé.

D'autre part aucune des pallasites que nous avons étudiées ne présente dans ses phases métalliques de structure caractéristique d'un choc d'une telle intensité. Si cette tendance était confirmée par des études complémentaires, c'est-à-dire si d'autres échantillons des mêmes pallasites et d'autres pallasites du groupe principal manifestaient elles aussi une telle faible densité de défauts de choc, il faudrait reconsidérer la localisation des pallasites au sein de leur corps parent et admettre qu'elles doivent être très profondément enfouies (très éloignées du point d'impact). Ceci conforterait le modèle de Buseck et Goldstein (1969) qui suggèrent que les pallasites proviennent du centre de l'astéroïde qui est une région de gravité nulle favorisant la non séparation des deux phases principales malgré leur contraste de densité.

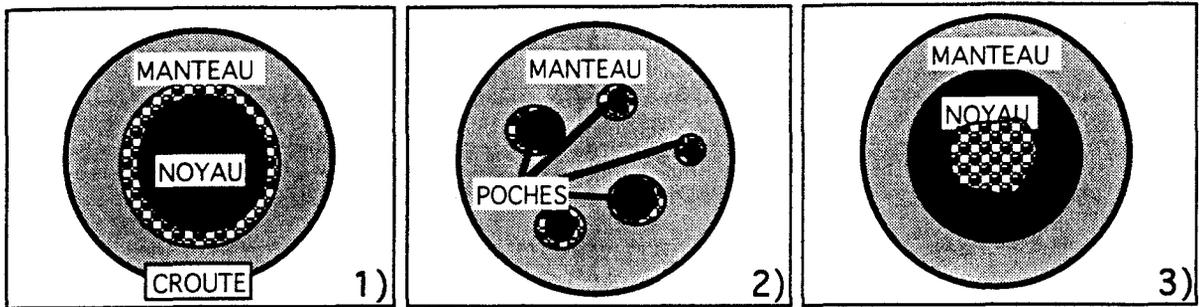


Figure IV-1: Les localisations possibles des pallasites dans leur corps parent

Les autres modèles: couche D" (figure IV-1-1) et "raisin cake" (figure IV-1-2) placent le métal est à une plus grande profondeur que les pallasites au moment du choc fatal. Les pallasites devraient donc être au moins autant choquées que le métal sous-jacent. De même leur vitesse de refroidissement devrait être au moins aussi grande que celle du métal qu'elles entourent. Seul le troisième modèle (figure IV-1-3) qui inverse les positions relatives des pallasites et du noyau métallique rend bien compte de nos observations (vitesses de refroidissement et microstructures liées aux chocs).

b) Les météorites métalliques

Les deux météorites de fer Gibeon et Montdieu présentent une densité de dislocations homogène élevée (10^{15} m^{-2}) et d'assez nombreuses lamelles de macles mécaniques. Les dislocations sont rectilignes avec un caractère vis caractéristique du glissement en régime de Peierls; nous n'observons pas de traces de restauration. Une telle microstructure ne peut pas résulter de la contraction thermique différentielle des deux seules phases en présence, kamacite et taenite, il s'agit donc des traces d'un choc à basse température. La comparaison avec les microstructures de chocs expérimentaux suggère une pression de quelques GPa et en tout cas $\leq 13 \text{ GPa}$ (la microstructure observée ne peut résulter de la transition $\epsilon \rightarrow \alpha$). L'estimation de la déformation (via le volume maclé, qui est de l'ordre de 3 %) reporté sur la courbe de Hugoniot donne une pression minimum de 5 GPa. L'onde de choc avec une pression initiale comprise entre 5 et 13 GPa a imprimé ses effets jusque dans le noyau après avoir traversé le manteau de silicate dont l'épaisseur était sans doute $\geq 30 \text{ km}$ car seuls les gros astéroïdes atteignent des températures assez élevées pour se différencier en manteau et noyau. Outre la déformation, l'impact a du apporter une énergie considérable qui a réchauffé le manteau. La température du noyau ne semble cependant pas avoir augmenté comme en témoigne l'absence de guérison des défauts de choc (pas de trace de restauration ou de recristallisation). C'est probablement le choc le plus intense subi par l'astéroïde, celui qui a causé sa rupture.

Le cas de Mundrabilla est encore moins clair. En effet la kamacite contient une assez grande densité de fines lamelles de macles, suggérant un choc d'intensité au moins égale à celle des météorites Montdiou et Gibeon. Nous n'observons cependant aucune évidence de retro-transformation $\varepsilon \rightarrow \alpha$. Ceci suggère que l'intensité du choc était comprise entre 5 (limite inférieure pour une telle densité de macles) et 13 GPa. Les dislocations avec un caractère vis très marqué indiquent clairement qu'il n'y a pas eu de restauration mais leur densité est au moins un ordre de grandeur plus basse que dans Gibeon ou Montdiou. Nous suggérons donc, en l'absence d'autres informations (provenant d'autres régions du noyau de l'astéroïde) que la microstructure observée résulte d'un choc à plus basse température que dans le cas de Gibeon ou Montdiou. On sait en effet que la limite élastique du fer α augmente fortement lorsque la température diminue. Il en résulte une moindre ductilité et les dislocations se propagent sur des distances plus courtes. Ce que nous observons proviendrait d'une région relativement éloignée d'une lèvres de fissure.

c) La mésosiderite Vaca Muerta

Les grains de kamacite de cette mésosiderite présentent également une densité de dislocations homogène et importante, mais contrairement aux cas de Gibeon et Montdiou, ces dislocations n'ont pas d'orientation préférentielle, et ne sont pas confinées dans leur plan de glissement. Elles correspondent donc à une déformation à température modérée (sans doute voisine de 300 °C). On n'observe pas non plus de macles. Cette microstructure peut résulter d'un choc d'intensité modérée dans une météorite pas encore complètement refroidie (on sait que le refroidissement de cette météorite s'est étalé sur une très longue durée). La kamacite très ductile se serait alors déformée sans macler. Ces observations soulèvent la question suivante: un tel choc d'intensité modérée peut-il être responsable de la fragmentation de l'astéroïde? Pour répondre à cette question il faut se souvenir que l'onde de choc est sphérique. Son intensité peut avoir été bien plus importante dans d'autres régions plus proches du point d'impact. Il faut aussi prendre en compte la faible cohésion entre silicates et métal qui a pu faciliter la fragmentation de l'astéroïde. Cette météorite est donc un cas dans lequel le manque d'informations sur d'autres régions du corps parent ne permet pas de comprendre précisément l'histoire thermo-mécanique. Seules quelques hypothèses "raisonnables" copiées de celles qui s'appliquent bien à d'autres météorites peuvent être proposées.

Il semble donc en conclusion que la kamacite contient encore dans la plupart des cas étudiés des traces de choc qui, selon toute vraisemblance, sont pour l'essentiel celles du dernier choc qui a produit leur fragmentation. Nous notons

également que les échelles de choc actuelles pour les phases métalliques des météorites (Buchwald, 1975; Bennett et McSween, 1996) sont basées sur des observations de surface (microscopie optique ou électronique à balayage) et des mesures de microdureté. De telles observations ne sont pas aussi riches que celles fournies par la MET. Ainsi une microdureté élevée peut résulter de fines macles, d'une grande densité de dislocations ou encore d'une fine précipitation qui n'a plus rien à voir avec un choc et qui conduit donc à une interprétation erronée.

B - Recristallisation-Restauration

Connaître les conditions d'apparition de la restauration ou de la recristallisation est très utile pour l'interprétation des microstructures observées. Ainsi la recristallisation efface les traces d'une déformation plastique antérieure et la remplace par une sous structure caractéristique bien reconnaissable en microscopie optique.

Diverses études ont été réalisées dans le but d'étudier l'effet de recuits de courte durée comme les réchauffements post-chocs, mais il n'y pratiquement pas eu d'étude systématique des phénomènes de restauration ou recristallisation post-choc lors de longs recuits. Leslie (1962) a montré que la densité de défauts induite par un choc expérimental intense ($P \geq 15$ GPa) est tellement grande que la recristallisation et surtout la restauration sont quasi instantanées même dans des métaux choqués à température ambiante. En revanche dans une météorite modérément choquée ($P = 5$ à 10 GPa) Buchwald (1975) ne détecte que 10 % de volume recristallisé après un recuit de 5 heures à 700 °C. Dans le cas de chocs survenant pendant le lent refroidissement de l'astéroïde parent (ceci semble être le cas de quelques unes des météorites étudiées) les durées de recuits sont beaucoup plus longues que les quelques heures de ces expériences et les conditions d'apparition de la recristallisation changent sans doute beaucoup. Il en est de même pour les chocs induisant une élévation notable de température; l'énergie de choc transformée en chaleur ne s'évacue pas instantanément des astéroïdes massifs. Avant de discuter plus complètement ces problèmes il nous a paru utile de rappeler brièvement les grands principes gouvernant les phénomènes de restauration et recristallisation des métaux.

1 - Revue des principes de base

La déformation plastique d'un cristal à température modérée génère une augmentation de la densité de dislocations, c'est le processus d'écrouissage. Il en résulte une augmentation de l'énergie élastique emmagasinée sous la forme d'un réseau dense de dislocations. Si ce cristal est ensuite chauffé l'énergie élastique emmagasinée peut diminuer via les phénomènes de restauration ou de recristallisation qui sont tous les deux associés à une diminution de la densité de dislocations.

La restauration correspond à la fois à une diminution de la densité de dislocations (par annihilation de dislocations ayant des vecteurs de Burgers opposés) et à une réorganisation des dislocations restantes en sous joints (les sous joints ne produisent pas de champ de contrainte à longue distance et ont une faible énergie de surface, ils représentent donc une faible énergie emmagasinée). La taille et la forme des grains initiaux n'est pas affectée par la restauration, seule leur sous structure de défauts évolue. Les dislocations vis s'annihilent et se réorganisent par le processus de glissement dévié (qui dépend fortement de l'énergie de faute d'empilement, si ces dislocations sont dissociées) tandis que les dislocations coin (dissociées ou pas) ne peuvent s'annihiler ou se réorganiser que si leur mouvement de montée est possible, c'est-à-dire si la température est assez élevée pour permettre la diffusion des lacunes. La recristallisation implique aussi la diffusion des lacunes. Les deux processus sont donc thermiquement activés et caractérisés par une énergie d'activation. Celle de la restauration qui implique la montée de dislocations individuelles est souvent égale à l'enthalpie libre d'auto-diffusion des lacunes.

La recristallisation est la nucléation dans le matériau écroui de nouveaux grains sans dislocations. Après leur nucléation ces grains grossissent et envahissent progressivement tout le cristal, effaçant la structure ancienne. S'il y a un fort taux de nucléation la taille finale des nouveaux grains est plus petite que la taille initiale. Il n'existe pas actuellement de modèle général pour la nucléation de ces nouveaux grains qui indique le rôle des divers paramètres susceptibles d'influencer cette étape importante (température, taux d'écouissage, densité de joints de grains, contenu en impuretés, etc). Il serait donc illusoire de chercher un modèle précis s'appliquant au métal d'astéroïdes ayant refroidi très lentement.

Si le recuit est poursuivi assez longtemps la nucléation des petits grains est suivie par une étape de croissance nettement plus lente qui aboutit à des grains équants dont les joints forment des angles à 120° . La recristallisation est plus efficace que la restauration pour réduire la quantité d'énergie élastique emmagasinée (densité de dislocations nulle dans les grains recristallisés). Par contre elle exige pour démarrer un écouissage minimum appelé écouissage critique. Il n'existe pas de tel seuil pour la restauration qui démarre dès que la température est suffisante. On a clairement montré que la nucléation des nouveaux grains se fait préférentiellement sur des sites tels que les précipités ou les joints de grains et exige un temps d'incubation. Enfin restauration et recristallisation peuvent être actifs successivement, conjointement ou exclusivement selon le taux d'écouissage, la température de recuit et le taux d'impuretés ou d'éléments alliés qui affectent la diffusion des lacunes, le glissement dévié des dislocations vis, etc.

2 - Effets de la restauration-recristallisation

Dans la kamacite la concentration en Ni présente des variations spatiales ou avec la température assez faibles. Nous avons donc supposé que la concentration en Ni est invariable et l'avons fixée à 5,5 % dans nos expériences. Les seuls paramètres à considérer pour examiner la restauration ou la recristallisation sont la triade densité de défauts-temps-température.

Notre étude confirme clairement que plus la durée du recuit est grande plus la recristallisation apparaît à des températures et/ou à des taux d'écroissements faibles. Ainsi notre alliage avec un taux de laminage de 60 % présente un écroissement comparable à celui de la météorite recuite 5 heures par Buchwald tandis que notre alliage a complètement recristallise en 100 heures à 650 °C. De même nous obtenons un début de recristallisation lors de recuits de 1000 heures à seulement 400 °C. Dans un astéroïde refroidissant lentement, 1000 heures représentent une durée très courte, la recristallisation serait donc totale si les autres paramètres (densité de défauts et température) sont comparables. On peut même supposer que la recristallisation, et à fortiori la restauration, sont encore actives à 300 °C dans ces astéroïdes même si les densités de défauts sont modérées.

Ainsi les microstructures résultant de déformations à $T \geq 300$ °C devraient considérablement évoluer durant le lent refroidissement (quasi isotherme) de l'astéroïde qui suit la déformation. Ceci devrait se traduire à l'échelle du microscope optique par une texture de recristallisation ou de restauration. Par exemple on devrait détecter des sous joints rendus visibles par de légères déflexions des bandes de Neuman. A l'inverse la présence d'une grande densité de dislocations ne formant pas de sous joints suggère un choc à basse température ($T \leq 300$ °C). La superposition des deux sous structures dans une même météorite indique la succession d'au moins deux chocs, l'un à température relativement élevée, l'autre à basse température.

Dans aucune des météorites étudiées nous n'observons des petits grains de kamacite vierges de dislocations qui indiqueraient que de la recristallisation a eu lieu. Il semble donc que ces météorites n'ont pas subi de choc très intense à $T > 300$ °C.

Dans les pallasites nous observons quelques sous joints dans la kamacite. Ils proviennent certainement d'un choc de faible intensité à température $T > 300$ °C. Un choc plus intense aurait induit de la recristallisation tandis qu'une température inférieure n'aurait pas permis la formation de ces sous joints.

Les météorites métalliques présentent une grande quantité de sous joints qui donnent aux bandes de kamacite vues en microscopie optique une allure de bambou avec une succession de segments. Ces sous joints révèlent l'existence d'un choc, un peu plus intense cette fois, dans un métal dont la température dépassait 300 °C. La

déplétion en phosphore observée au voisinage des sous joints confirme leur formation avant que la température de fermeture du système n'ait été atteinte.

Enfin la kamacite de la mésosiderite Vaca Muerta ne présente pas de sous joints. Le seul choc observable est celui qui a conduit à la fragmentation. Le fait que les dislocations associées ne présentent pas le caractère vis observé ailleurs indique que le choc a eu lieu à température voisine de 300°C.

C - Variations de composition et chemins de refroidissements

Durant les 20 dernières années Goldstein et son équipe ont perfectionné un modèle permettant de prédire ou tout au moins d'interpréter les microstructures apparaissant dans l'alliage Fe-Ni lorsqu'il est refroidi lentement. Ce modèle permet aussi (c'était le but recherché par Goldstein) d'estimer les vitesses de refroidissement des astéroïdes et in fine d'estimer la taille de leurs corps parents. Ce modèle basé sur la diffusion du Ni est très sensible aux valeurs numériques données aux coefficients de diffusion du Ni dans les deux phases en présence (kamacite et taenite) et aux positions exactes des limites de stabilité du diagramme de phase à l'équilibre. C'est surtout dans le domaine des basses températures que les valeurs numériques deviennent un problème critique car elles sont difficiles à mesurer expérimentalement. Nous avons très largement fait appel à ce modèle qui a été rappelé dans le premier chapitre. Arrivés à ce stade de la discussion nous devons donc nous poser la question de la cohérence de nos observations avec ce modèle.

1 - Cohérence des compositions mesurées.

La grande majorité des textures que nous avons observées s'interprète bien à partir des "chemins de refroidissement" et du diagramme d'équilibre de Yang et al. Nous retrouvons les phases et les compositions prédites dans la plupart des cas (annexes 1, 2, 3, 4), en particulier les phases générées à température modérée par des mécanismes de transition hors d'équilibre (transformation martensitique).

Nous observons cependant quelques différences entre les concentrations en Ni prédites par ce diagramme et nos mesures, en particulier dans la mésosiderite. Ces différences sont assez nettes pour ne pas pouvoir relever d'incertitudes analytiques. Vaca Muerta avec son très lent refroidissement ($\approx 0,1 \text{ }^\circ\text{C/Ma}$) devrait cependant être le matériau idéal pour déterminer les compositions d'équilibre à basse température (en mesurant les compositions aux joints de phase). Ainsi nous mesurons dans le ruban de tetrataenite et dans la martensite de la zone nuageuse des concentrations en Ni un peu différentes de celles du diagramme de Yang et al.. Nous pensons que pour l'essentiel ces légères différences peuvent s'expliquer en supposant que la fragmentation d'une partie, dont faisait partie Vaca Muerta, de

l'astéroïde parent s'est produite avant que son refroidissement n'ait été complet. Trois arguments vont dans le sens de cette hypothèse:

- Dans la tétrataenite de Vaca Muerta à l'interface tétrataenite-kamacite nous mesurons la même concentration ($[Ni] = 53,5 \%$) que dans les pallasites. Cette valeur a également été mesurée dans d'autres études sur des mésosiderites (Reuter et al., 1989; Yang et al., 1994). Cependant elle n'est pas compatible avec le diagramme de phase récemment établi par Yang et al. en 1996. qui détectent à cet interface une fine bande de 200 nm de taenite très riche en Ni ($\approx 65,5 \%$ de Ni) qu'ils interprètent comme de la phase γ' ($FeNi_3$). Nous n'observons pas ce ruban dans Vaca Muerta, cela suggère que la transformation de phase formant γ' n'a pas eu lieu. Une fragmentation à une température supérieure à celle de nucléation de γ' , permet d'expliquer son absence dans Vaca Muerta. En effet la température à partir de laquelle γ' devient stable n'est pas encore bien définie. Elle n'a été établie qu'à partir des calculs thermodynamiques de Chuang et al. (1986) et n'a pour l'instant aucun support expérimental. Nous pouvons donc penser que la phase γ' ne devient la phase stable qu'à très basse température et que notre mésosiderite a été séparée de son corps parent avant nucléation de γ' .

- Nos mesures de concentrations de Ni dans la martensite de la zone nuageuse (matrice en ni d'abeille) différent également de celles prédites par le diagramme de phases. Nous mesurons en effet à travers la martensite des profils en M inversés dont le minimum, mesuré au contact des îlots, n'est jamais inférieur à $[Ni] = 17 \%$ (au lieu de 9 % mesuré par Yang et al. en 1996). La forme en M résulte très certainement d'un retard à l'équilibre comme dans le cas des profils en M dans la taenite à haute température. Le produit pauvre en Ni de la décomposition spinodale doit continuer à s'appauvrir pour suivre la courbe de démixtion. Cependant loin des lieux d'échanges de Ni (interface martensite-îlots de tétrataenite) cet équilibre n'est pas respecté et le produit pauvre reste sursaturé en Ni avant de se transformer en martensite. La teneur en Ni élevée à l'interface (17 contre 9 % pour l'équilibre à 200 °C) indique que les compositions ont été gelées avant d'atteindre la température de fermeture généralement estimée à ≈ 200 °C. La valeur 17 % reportée sur la courbe de démixtion correspond à $T \approx 250-300$ °C qui serait la température du corps parent au moment de la fragmentation.

- Enfin la microstructure de dislocations observée dans la kamacite de Vaca Muerta (voir section A) supporte elle aussi cette interprétation. En effet, les dislocations présentent un caractère vis peu marqué, ce qui suggère une restauration dynamique accompagnant la déformation (i.e. choc de fragmentation) qui a donc du se produire aux alentours de 300 °C.

De l'autre coté de l'interface tétrataenite-kamacite la concentration en Ni mesurée n'excède pas 2,5 %. Cette valeur est inférieure à celle proposée par le diagramme de phase de Yang (3,6 %). ce résultat est surprenant car la concentration d'équilibre dans la kamacite décroît légèrement lorsque T diminue. Nous devrions mesurer une concentration $\geq 3,6$ %. Nous pensons que cette différence provient du fait que Yang et al. se sont très peu intéressés à la partie pauvre en Ni du diagramme de phase. Notre mesure ([Ni] = 2,5 %) serait donc plus réaliste que celle proposée par Yang et al.. La concentration d'équilibre à basse température serait encore un peu plus faible.

La présence systématique d'un ruban de tetrataenite (γ'') au voisinage de l'interface kamacite-taenite n'est a lors actuelle pas prise en comptes dans l'établissement du diagramme de phases Fe-Ni. Néanmoins la forme quasi plate du profil de concentration en Ni mesurée dans Vaca Muerta semble indiquer que cette phase est restée longtemps la phase stable. C'est d'ailleurs ce que proposait Reuter et al. en 1989 dans le précédent diagramme de phase. La phase γ' récemment observées sur une épaisseur ne dépassant pas 200 nm semble s'être formée à plus basse température. Nous pensons donc que la tetrataenite a été stable jusqu'à la formation de γ' .

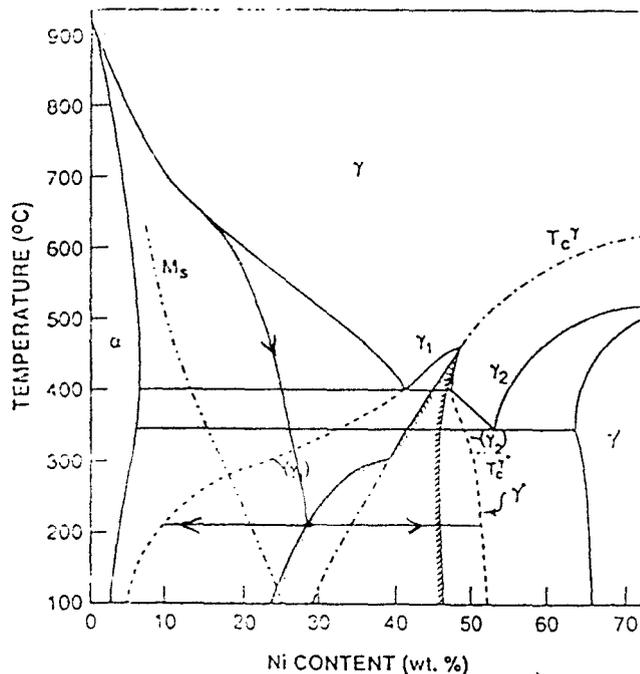


Figure IV-2: chemins suivis par les produits de la décomposition spinodale.

Une autre remarque peut être faite concernant les concentrations en Ni mesurées dans les îlots de tetrataenite de la zone nuageuse et leur interprétation. Nous avons vus qu'en moyenne ces îlots contiennent 48 % de Ni dans la

mésosiderite (nous obtenons cette même valeur dans les pallasites et les métalliques), mais cette concentration n'est pas homogène. En effet la grande taille des îlots nous a permis pour la première fois de réaliser des profils de concentration de Ni au sein de ces îlots. Les variations observées sur ces profils s'étalent de 41 à 52 % de Ni. De plus nous avons vu que les minimums sont mesurés quand nous analysons des zones de la lame mince contenant de petits grains (≈ 15 nm) de martensite pauvre en Ni pris dans une matrice (≈ 50 nm d'épaisseur) de tetrataenite. Or s'il est évident que la valeur maximum des variations de concentration correspond bien à la valeur d'équilibre mesurée par Yang et al. (1996). Il est aussi évident que l'ensemble de la tetrataenite (moyenne de 48 %) n'a pas atteint cette valeur d'équilibre et s'est décomposée en phases plus stables.

Pour Yang et al. les grains pauvres en Ni résultent de la décomposition de la tetrataenite des îlots par nucléation et croissance. En effet les zones de taenite de concentration en Ni entre 45 et 52 % (cas des îlots à 48 % de Ni) se situent sur le diagramme de phase entre la courbe spinodale et la courbe de démixtion. Elles peuvent alors se décomposer en les mêmes produits que ceux issus de la décomposition spinodale. Des grains pauvres en Ni apparaissent au sein de la tetrataenite (qui s'enrichit vers la valeur d'équilibre) mais par un processus de nucléation et croissance. Cependant deux remarques peuvent être opposées à cette hypothèse. La nucléation et croissance d'une phase pauvre en Ni n'a pas été possible à haute température dans la taenite du creux des M. On conçoit mal qu'elle le devienne à température beaucoup plus basse. De plus les zones de taenite s'étant décomposées spinodalement ont du, avant de croiser la courbe spinodale, se situer entre la courbe de démixtion et la courbe spinodale (voir chemin de refroidissement; figure IV-2). Le processus de décomposition par nucléation et croissance aurait du se produire et ce n'est pas le cas.

Un autre processus permet de comprendre la décomposition de la tetrataenite des îlots sans avoir recours à la nucléation et croissance. Il s'agit de la décomposition spinodale de la tetrataenite. En effet les îlots formés à 350 °C (avec une composition de 48 % de Ni) atteignent rapidement une grande taille (500 nm). La concentration en Ni devient homogène au sein des îlots de tetrataenite. Mais quand la température diminue, la diffusion devient moins efficace en même temps que la concentration en Ni à l'équilibre dans la tetrataenite évolue vers 52 % (dictée par la courbe de démixtion). L'îlot ne peut alors s'enrichir dans son ensemble et se décompose localement. Les produits pauvres et riches de cette décomposition sont alors plus stables. Ce processus de décomposition spinodale a l'avantage de rester actif à basse température car il ne nécessite pas la formation d'un germe. Cette décomposition nécessite de modifier un peu la position et surtout la pente de la courbe spinodale

afin que la taenite des îlots à 48 % puissent la croiser avant refroidissement complet ($T = 200\text{ °C}$). Cette courbe spinodale permettrait de décrire un accroissement de la concentration en Ni quand la température décroît.

2 - Vitesse de refroidissement

Les profils simulés que nous avons utilisés pour estimer les vitesses de refroidissement ont été calculés à partir d'un diagramme de phases précédent. La concentration en Ni des phases stables ont été depuis corrigées mais pas encore réutilisées dans les calculs de profils de Ni. Il est évident que cette modification des profils affecte les valeurs des vitesses de refroidissement. Les valeurs actuelles de ces vitesses de refroidissement sont donc encore peu précises.

De plus les valeurs du coefficient de diffusion du Ni doivent être introduites dans les calculs. Or ces coefficients sont trop petits pour être mesurables en laboratoire en dessous de 500 °C , en particulier dans la taenite. Goldstein utilise donc des valeurs extrapolées à partir de celles déterminées à haute température ce qui induit une grande imprécision sur les valeurs absolues des vitesses de refroidissement.

Enfin la concentration en phosphore est un autre paramètre clé de la simulation car [P] influe fortement sur la diffusivité du nickel. Or l'effet à basse température de P sur l'enthalpie libre et sur la diffusivité du nickel sont encore mal connus. De plus les modèles de détermination des vitesses de refroidissement sont basés sur l'utilisation de la concentration moyenne en Ni dans la kamacite. Nous savons que la concentration en P est en fait hétérogène (Rasmussen;1994) en raison de la précipitation de phosphure M_3P et M_2P jusqu'à basse température. Il y a donc là aussi une source d'imprécision.

L'échelle de vitesses de refroidissement élaborée par Goldstein et son équipe et reprise par Rasmussen, reste cependant le seul instrument fournissant des informations sur la taille des corps parents. C'est donc un outil extrêmement utile qui permet de comparer des météorites contenant du métal et il importe de le rendre le plus précis possible. Nous pensons qu'actuellement ce n'est pas encore une véritable échelle absolue. L'échelle de vitesses de refroidissement, comme l'échelle d'intensités de chocs établie par Stöffler et al. (1991) nous permettent d'établir des classements. Ces deux échelles nous fournissent des grandeurs, pression de choc ou vitesse de refroidissement dont la précision est encore assez faible.

CONCLUSION

Nous avons étudié par microscopie électronique en transmission analytique les microstructures de déformation et compositions des phases présentes dans le métal des météorites différenciées. Nous nous sommes intéressés aux trois plus importantes familles de météorites différenciées contenant du métal: les météorites métalliques, les pallasites et les mésosidérites. En comparant nos mesures et observations à des alliages synthétiques ou aux diagrammes de phases nous avons pu retracer une partie des histoires thermo-mécaniques de ces météorites.

Dans toutes les météorites étudiées, le métal présente les caractéristiques d'un refroidissement continu plus ou moins lent. Les météorites métalliques ont les vitesses de refroidissement les plus grandes, elle proviennent certainement d'astéroïdes différenciés de petite taille. Au contraire les pallasites et surtout la mésosidérite doivent provenir de corps parents très grands. Nous pouvons cependant remarquer qu'en nous intéressant aux phases métalliques nous n'avons accès qu'à l'histoire basse température des météorites et de leurs corps parents ($T < 650$ °C)

Le principal effet de ces faibles vitesses de refroidissement est de rendre les sous structures plus grandes car la diffusion peut agir sur des durées plus longues. Les sous structures et les tailles de grains deviennent plus grandes et les profils sont plus doux, leur caractérisation devient plus aisée. Dans le cas extrême de la mésosidérite cette caractérisation des phases en présence permet de suivre l'évolution du métal des météorites à basse température.

Dans le cas des astéroïdes saturés en phosphore (Pallasites et Mundrabilla) nous avons vu, à l'aide de l'utilisation de répliques extractives, qu'une seconde génération de phosphures (M_2P) est présente en plus des M_3P . Ces très petits phosphures formés à basse température modifient donc la concentration en P de la kamacite. Or les profils servant à déterminer les vitesses de refroidissement intègrent la concentration en P, il est donc possible que pour les météorites saturées en P les vitesses de refroidissement soient à réviser.

En réalisant des recuits d'alliages de synthèse nous avons montré que les processus de guérison des microstructures de choc (recristallisation-restauration des dislocations) sont efficaces à plus basse température que ce que l'on considérait antérieurement. Cela implique que les traces des chocs survenus à $T > 300$ °C aient été effacées et donc que les traces encore visibles révèlent des chocs à température plus basse. De plus la relative absence de traces de recristallisation ou restauration dans les météorites étudiées indique qu'elles n'ont pas ou peu subi de choc entre 650 °C (précipitation de la kamacite) et 300 °C.

Nous avons montré que la plupart de ces météorites conservaient la trace du choc final qui a fragmenté l'astéroïde parent. Il a parfois été possible d'estimer la température à laquelle était le métal au moment du choc. Plus souvent nous avons estimé l'intensité de ce choc en fonction de la densité de défauts qu'il a laissé. Le caractère vis généralement marqué des dislocations et l'absence de restauration est un indicateur de la basse température du métal au moment du choc.

Dans le cas des pallasites la quantité de traces de choc est beaucoup plus faible que celle présente dans les météorites métalliques provenant du même corps parent. En effet ces météorites métalliques (les III AB) présentent les traces d'un choc intense (transition vers la phase haute pression). De cette comparaison il ressort que les pallasites semblent provenir de zones plus enfouies dans le corps parent. Dans ce cas un seul des trois modèles génétiques des pallasites actuellement proposés est compatible avec nos observations. Celui-ci suppose que les pallasites proviennent du centre du noyau de l'astéroïde.

Dans la mésosidérite la grande taille des grains et la douceur des profils de composition ont permis l'analyse détaillée des compositions des phases à l'équilibre. De cette lecture plus fine, il apparaît que la mésosidérite Vaca Muerta n'a pas atteint l'équilibre à 200 °C. Une fragmentation d'un morceau de son corps parent, dont le rapport surface sur volume est suffisamment grand pour permettre sa "trempe" dans le vide, s'est produite avant refroidissement complet. Vaca Muerta provient vraisemblablement d'une partie du fragment détaché. Nous estimons que la fragmentation dont est issue Vaca Muerta a eu lieu à $T \approx 250-300$ °C.

REFERENCES

- ADDA Y., DUPOUY J. M., PHILIBERT J. et Y. QUERE (1990) Elements de métallurgie physique. Tome IV. INSTN, Gif sur Yvette.
- ANDERS E. (1964) Origin, age and composition of meteorites. *Space science reviews* 3 (1964) 583-714.
- ALBERTSEN J.F., NIELSEN H.P. and V.F. BUCHWALD (1983) *Physica Scripta* 27, 314-320.
- BARBER D.J. (1993) Radiation damage in ion-milled specimens: characteristics, effects and method of damage limitation. *Ultramicroscopy* 52, 101-125.
- BENARD J., MICHEL A., PHILIBERT J. et J. TALBOT (1984) *Métallurgie générale*. Masson ed. 651 p.
- BENNETT M.E.III and H.Y.McSWEEN,Jr (1996) Shock features in iron-nickel metal and troilite of L-group ordinary chondrites. *Meteoritics and Planetary Science* 31, 255-264.
- BREZINA A. and E.COHEN (1906) Die struktur und Zusammensetzung der meteoriten, erläutert durch photographische Abbildungen geätzter schnittflächen. 1/5 Schweizerbartsche verlagbuchhandlung.
- BUCHWALD V.F. (1975) *Handbook of iron meteorites; their history, distribution, composition and structure*. Berkeley: Univ of California press for the center for meteorites studies, Arizona State University.
- BUCHWALD V.F. (1977) The mineralogy of iron meteorites. *Philosophical Transaction of the Royal Society of London. A.* 286, 453-491.
- BUSECK P.R. and J.I.GOLDSTEIN (1969) Olivine composition and cooling rates of pallasitic meteorites. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 80, 2141-2158.
- BUSECK P.R. and J.I.GOLDSTEIN (1968) Pallasitic meteorites: implications regarding the deep structure of asteroids. *Science*, 159, 300-302.
- BUSECK P.R. (1977) Pallasites; mineralogy, petrology and geochemistry. *Geochim Cosmochim Acta* 41, 711-740.
- CAMERON A.W.G. and W.BENZ (1992) The origin of the Moon and the single impact hypothesis IV. *Icarus*. 92, 204-216.
- CASSEN P. and A.P.BOSS (1988) Protostellar collapse, dust grains and solar system formation. in *Meteorites and the Early Solar System* (ed by J.F.Kerridge and

- M.S.Mathews), 303-329. University of Arizona Press, Tucson.
- CHAMBEROD A., LAUGIER J. et J.M.PENNISON (1979). *J. Magn. Mater* 10, 139-144.
- CHLADNI E.F.F. (1794) *Über den Ursprung der von Pallas gefundenen und anderer ihr ähnlicher Eisenmassen und über einige damit in Verbindung stehende Naturerscheinungen*. Hartnoch, Riga.
- CHUANG Y.Y., CHANG Y.A., SCHMID R. and J.C.LIN (1986) Magnetic contribution to the thermodynamic functions of alloys and the phase equilibria of the Fe-Ni system below 1200°K. *Metall. Trans. Acta.* 17A, 1361-1372.
- CLARKE R. S. and J.I.GOLDSTEIN (1978) Schreibersite growth and its influence on the metallography of coarse-structured iron meteorites. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences* 21. Smithsonian Institution Press.
- DEAN D.C. and J.I.GOLDSTEIN (1986) Determination of the interdiffusion coefficients in the Fe-Ni and Fe-Ni-P systems below 900°C. *Metall. Trans. Acta.* vol 17A, July, 1131- 1138.
- DELANEY J.S. (1983) The formation of mesosiderites, pallasites and other metal-silicates assemblages: two mechanisms. *Meteoritics* 18, 289-290.
- DeLAETER J. R. (1972) The Mundrabilla meteorite shower. *Meteoritics* 7, 285-294.
- DOAN A.S.jr, and J.I.GOLDSTEIN (1970) The ternary phases diagram, Fe-Ni-P. *Metall. Trans. Acta.* vol1, June, 1759- 1767.
- GANGULY J., YANG H., and S.GHOSE (1994) Thermal history of mesosiderites: quantitative constraints from compositional zoning and Fe-Mg ordering in orthopyroxenes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58, 2711-2723.
- GOLDSTEIN J.I. and R.E.OGILVIE (1965). *Trans TMS-AIME* 233, 2083-2087.
- GOLDSTEIN J.I. and J.M.SHORT (1967) The iron meteorites, their thermal history and parent bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1733-1770.
- GOODHEW P.J. (1972) *Practical methods in electron microscopy: specimen preparation in material science*. Editor: A.M.GLAUERT
- GROSSMAN J.N. (1988) Formation of chondrules. In *Meteorites and the early solar system* (ed by J.F.Kerridge and M.S.Mathews). University of Arizona Press, Tucson, 680-696.
- HAACK H., RASMUSSEN K.L. and P.H.WARREN (1990) Effects of regolith/megaregolith insulation on the cooling histories of differentiated asteroids. *J. Geophys. Res.* 95,5111-5124.
- HAACK H. and E.R.D.SCOTT (1992) Asteroids core crystallisation by inward dendritic growth. *J. Geophys. Res.* vol 97, n° E9, September. 14,727-14,734.
- HAACK H., SCOTT E.R.D. and K.L.RASMUSSEN (1992) Mesosiderites; young meteorites from the largest sampled asteroid? *Meteoritics*. 27, 229-230 (abs).
- HAACK H. and E.R.D.SCOTT (1993) Chemical fractionations in group IIIAB iron meteorites: origin by dendritic crystallisation of an asteroidal core. *Geochim Cosmochim Acta.* vol 57, 3457-3472.

HAACK H. and K.L.RASMUSSEN (1994) Clues to no linear thermal histories from metallographic cooling rates determination. *Meteoritics*. 29, 470-471 (abs).

HAACK H., SCOTT E.R.D and K.L.RASMUSSEN (1996) Thermal and shock history of mesosiderites and their large parent asteroid. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 2609-2619.

HAACK H., SCOTT E.R.D., LOVE S.G., BREARLEY A.J. and T.J.McCOY (1996) Thermal histories of IVA stony-iron and iron meteorites: evidence for asteroid fragmentation and reaccretion. *Geochim. Cosmochim. Acta*. vol 60, 3103-3113.

HAESSNER F. (1978) Recrystallization of metallic materials. Dr Riederer Verlag GmbH, Stuttgart

HASSANZADEH J., RUBIN A.E. and J.T.WASSON (1990) Composition of large metallic nodules in mesosiderites; links to iron meteorites group IIIAB and the origin of mesosiderites sub-groups. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 54, 3197-3208.

HERPFER M.A., LARIMER J.W. and J.I.GOLDSTEIN (1994) A comparison of metallographic cooling rates methods used in meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1353-1365.

HEWINS R.H. (1983) Impact versus internal origin for mesosiderites. *Proc. Lunar. Planet. Sci. Conf. 14th, J. Geophys. Res.* 88, b257-b266.

HEWINS R.H. (1988) Experimental studies of chondrules. In *Meteorites and the Early Solar System* (ed by J.F.Kerridge and M.S.Mathews). University of Arizona Press, Tucson, 660-680.

HIRSCH P.B. et al (1965) *Electron microscopy of thin crystals*. Butterworths London.

HORNBOGEN E. and H.KREYE (1970) The microstructure of two iron meteorites (COAHUILA,GIBEON). *Z.Metallkde Bd 61 H12* 914-923.

HUMPHREYS F.J. and M.HATHERLY (1995) *Recrystallization and related annealing phenomena*. Elsevier Science Ltd.

JAGO R.A. (1974) A structural investigation of the Cape York meteorite by transmission electron microscopy. *J. Materials Sc.* 9, 564-568.

JAIN A.V. and M.E.LIPSCHUTZ (1968) Implications of shock effects in iron meteorites. *Nature* 220, october, 139-143.

JAIN A.V. and M.E.LIPSCHUTZ (1971) Shock history of iron meteorites and their parent bodies:a review,1967-1971. *Chem Erde* 30, 199-215.

KEIL K., HAACK H. and E.R.D.SCOTT (1994) Catastrophic fragmentation of asteroids: evidence from meteorites. *Planet. Space. Sci.* 42, n°12, 1109-1122.

KLOSTERMAN M.J., and P.R.BUSECK (1973) Structural analysis of olivine in pallasitic meteorites: deformation in planetary interiors. *J.Geophys.Res.* november, vol 78 n°32

LANGENHORST F., JOREAU P. and J. C. DOUKHAN (1995) Thermal and shock metamorphism of the Tenham chondrite: a TEM examination. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1835-1845.

- LESLIE W.C., HORNBOGEN E. and G.E. DIETER (1962) The structure of shock-hardened iron before and after annealing. *Journal of the Iron and Steel Institute*, august 622-633.
- LOVERING J.F. (1962) In "Researches on meteorites" (Moo.C.B ed.), 179-197.
- McLAREN A. C. (1991) *Transmission electron microscopy of minerals and rocks*. ed Cambridge.
- MASON B. (1963) *Amer. Mus. Novitates*. 2163, 1-19.
- MELOSH H. J. (1989) *Impact cratering, a geologic process*. Oxford Univ. Press. 245 pp.
- MERKULOV G.A. and G.M.KOLESOV (1992) *Meteoritic Bulletin* 72, *Meteoritics* 27, 115.
- MITTFEHLDT D.W., RUBIN A.E. and A.M. DAVIS (1992) Mesosiderites clast with the most extreme positive Europium anomalies among solar system rocks. *Science* 257, 1096-1099.
- NARAYAN C. and J.I.GOLDSTEIN (1985) A major revision of iron meteorites cooling rates- An experimental study of the growth of the Widmanstätten pattern. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 397-410.
- NIELSEN H.P. and V.F.BUCHWALD (1979) Fe-Ni alloys after shock-loading, cold rolling and annealing. *Meteoritics* 14, 495-497.
- OWEN E.A. and Y.H.LIU (1949). *J. Iron Steel Inst* 163, 132-137.
- POLEVE J., DAUTREPPE D., LAUGIER J. et L.NEEL (1962). *J.de Physique* 23, 841-843.
- PORTEVIN A. et P.BASTIEN (1937) *Réactifs d'attaque métallographique*. Dunod éditeur.
- POWELL B.N.(1969) Petrology and chemistry of mesosiderites-I: Textures and composition of nickel-iron. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 33, 789-810.
- RAGHAVAN V. (1987) Phases diagrams of ternary iron alloys, part 3 ternary systems containing iron and phosphorus. ed. The Indian Institute of Metals.
- RASMUSSEN K.L. (1981) The cooling rates of iron meteorites-A new approach.*Icarus* 45, 564-576.
- RASMUSSEN K.L., DELANEY J.S. and M.PRINZ (1985) On the thermal history of the mesosiderites parent body. *Meteoritics* 20, 738-739
- RASMUSSEN K.L. (1989) Cooling rates and parent bodies of iron meteorites from groups III CD, IAB and IVB. *Phys. Scripta* 39, 410-416.
- RASMUSSEN K.L., ULFF-MOLLER F and H.HAACK (1995) The thermal evolution of IV A iron meteorites: evidence from metallographic cooling rates. *Geochim. Cosmochim. Acta*. vol 59, n°14, 3049-3059
- REED S.J.B., SCOTT E.R.D. and J.V.P.LONG (1979) Ion microprobe analysis of olivine in Pallasite meteorites for nickel. *Earth and Planetary. Sc. Lett.*, 43, 5-12.
- REUTER K.B., WILLIAMS D.B. and J.I.GOLDSTEIN (1989). Determination of the Fe-Ni

- phase diagram below 400°C. *Metall. Trans. Acta.* 20A, 719-725.
- REUTER K.B., WILLIAMS D.B. and J.I.GOLDSTEIN.(1988) Low temperature phase transformation in the metallic phases of iron and stony-iron meteorites. *Geochim Cosmochim Acta* 52,617-626.
- RINGWOOD A.E. (1961) *Geochim. Cosmochim. Acta.* 24, 159-197.
- ROMIG A.D. Jr and J.I.GOLDSTEIN (1980) Determination of the Fe-Ni-P phases diagram at low temperature (700°C to 300°C) . *Metall. Trans. Acta.* vol 11A, 1151-1159.
- ROMIG A.D. Jr and J.I.GOLDSTEIN (1981) Low temperature phase equilibria in the Fe-Ni and Fe-Ni-P systems: application to the thermal history of metallic phases in meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 45,1187.
- ROMIG A.D. Jr and J.I.GOLDSTEIN (1981) The diffusivity of Ni in Fe-Ni and Fe-Ni-P martensites. *Metall. Trans. Acta.* vol 12A, february, 243- 251
- RUBIN A.E. and D.W.MITTELFELDT (1993) Evolutionary history of the mesosiderites asteroids: a chronologic and petrologic synthesis. *Icarus.* 101, 201-212.
- RUZICKA A., BOYNTON W.V. and J.GANGULY (1994) Olivines coronas metamorphism, and the thermal history of Morristown and Emery mesosiderites. *Geochim.Cosmochim.Acta* 58, 2725-2741.
- SAIKUMAR V. and J.I.GOLDSTEIN (1988) An evaluation of the methods to determine the cooling rates of iron météorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 715-726.
- SCHAUDI et al (1972) *Icarus.* 17, 174.
- SCOTT E.R.D. (1977a) Pallasites-métal composition, classification and relationship with iron météorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41,349-360.
- SCOTT E.R.D. (1977b).Formation of olivine-metal texture in Pallasite meteorites. *Geochim Cosmochim Acta* 41,693-710.
- SCOTT E.R.D. (1977c) Geochemical relationships between some pallasites and iron meteorites. *Min. Mag.*, june, vol 41, 265-72
- SEARS D.W.G. and R.T.DODD (1988) Overview and classification of meteorites,in *Meteorites and the Early Solar System* (ed J.F.Kerridge and M.S.Mathews), 3-31. University of Arizona Press.
- SPEICH G. R. and W. C. LESLIE (1972) *Metall. Trans. Acta.* vol 3, 1043-1054.
- STEVENSON D.J. (1981) *Science* 214, 611-619.
- STÖFFLER D. (1988) Shock effects in meteorites. In *Meteorites and the Early Solar System* (ed by J.F.Kerridge and M.S.Mathews). University of Arizona Press, Tucson, 188-191.
- STOFFLER D., KEIL.K and E.R.D. SCOTT (1991) Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 55, 3845-3867.
- TAYLOR G.J. (1992) Core formation in astéroïds. *J. Geophys. Res.* vol 97, n° E9, 14, september, 717- 14,726.
- TAYLOR G.J., KEIL K., McCOY T., HAACK H. and E.R.D. SCOTT (1993) Asteroid

differentiation: pyroclastic volcanism to magma oceans. *Meteoritics* 28, 34-52.

UREY H.C. (1966) Chemical evidence relative to the origin of the solar system. *Royal. Astron. Soc.* 131, 199-223.

WAHL W. (1965) The pallasite problem. *Geochim. Cosmochim. Acta.* vol 29, 177-181.

WASSON J.T. (1974) *Meteorites.* Springer-Verlag.

WASSON J.T. and A.E.RUBIN (1985) Formation of mesosiderites by low velocity impacts as a natural consequence of planet formation. *Nature.* 318, 168-170.

WEIDENSCHILLING S.J. (1988) Formation processes and times scales for meteorites parents bodies. In *Meteorites and the Early Solar System* (ed by J.F.Kerridge and M.S.Mathews). University of Arizona Press, Tucson, 348-375.

WIDGE S. and GOD (1977) Redetermination of the Fe-rich portion of the Fe-Ni-Co phase diagram. *Metall. Trans. Acta.* 8A, 309-315.

WILLIAMS D. B. and C. B. CARTER (1996) *Transmission electron microscopy, a textbook for materials science.* Plenum Press.

WILSON L. and K. KEIL (1991) Consequences of eruptions on small Solar System bodies: the case of the missing basalts on the aubrite parent body. *Earth Planet Sci. Lett.* 104, 505-512.

WOOD J.A. (1964) The cooling rates and parent planets of several iron meteorites. *Icarus* 3, 429-459.

YANG C.W., WILLIAMS D.B. and J. I. GOLDSTEIN (1993) New cooling rates indicators for metal particles in meteorites. *Meteoritics* 28, 553. (abstract)

YANG C.W., WILLIAMS D.B. and J. I. GOLDSTEIN (1993) Metallographic observation of the cloudy zone in meteorites. *Meteoritics* 28, 464. (abstract)

YANG C.W., WILLIAMS D.B. and J. I. GOLDSTEIN (1994) AEM study of the tetrataenite rim of metal phases in meteorites. *L.P.S.C.* 25, 1529-1530 (abstract)

YANG C.W., WILLIAMS D.B. and J.I.GOLDSTEIN.(1996) A revision of the Fe-Ni phases diagram at low temperature. *J. of Phase Equilibria* 17, n°6, 522-531.

ZHANG J., WILLIAMS D.B. and J.I.GOLDSTEIN.(1993) The microstructure and formation of duplex and black plessite in iron météorites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57, 3725-3735.

ZHANG J., WILLIAMS D.B. and J.I.GOLSTEIN.(1994) Decomposition of Fe-Ni martensite: implications for the low temperature ($\leq 500^{\circ}\text{C}$) Fe-Ni phase diagram. *Metallurgical and Materials Transactions Acta* vol 25, august, 1627-1637.

ZHANG J., WILLIAMS D.B. and J.I.GOLDSTEIN (1994) Numerical modeling of gamma growth during Fe-Ni martensite decomposition at low temperatures ($<400^{\circ}\text{C}$). *Metall Trans Acta.* 1639- 1648.

Annexe 1

Nous avons reporté ci-dessous les valeurs moyennes des concentration en Ni (exprimées en Ni % en poids) mesurées dans les différentes phases des structures observées.

1 - Pallasites

Phases \ météorites	Esquel	Brahin	Brenham	Omolon
Kamacite (contact de la tetrataenite)	$3,6 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$	$< 4,5 \pm 0,2$
Tetrataenite (contact de la kamacite)	$53,6 \pm 0,3$	$52,5 \pm 0,3$	$53,4 \pm 0,3$	> 48
Martensite (dans la zone nuageuse)	$17,3 \pm 0,3$	> 17	> 17	
Ilots (dans la zone nuageuse)	$46,9 \pm 0,3$	$48,2 \pm 0,3$	$48,5 \pm 0,3$	
Kamacite (dans les plessites)	$3,3 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$	
Taenite (dans la plessite duplexe)		$54,8 \pm 0,3$	$53,1 \pm 0,3$	
Taenite (dans la plessite noire)	$55,5 \pm 0,5$	$56,8 \pm 0,5$	$53,5 \pm 0,5$	

2 - Métalliques

La grande vitesses de refroidissement de ces météorites a induit une petite taille de grains dans la zone nuageuse. Nous n'avons que très rarement put y déterminer les valeurs de la concentration en Ni des phases la constituant.

Phases \ météorites	Montdieu	Gibeon	Mundrabilla
Kamacite (contact de la tetrataenite)	$5,1 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,2$
Tetrataenite (contact de la kamacite)	$51,3 \pm 0,3$	$51,2 \pm 0,3$	> 45
Martensite (dans la zone nuageuse)	/	/	
Ilots (dans la zone nuageuse)	$47,3 \pm 0,3$	/	
Kamacite (dans les plessites)	$6,9 \pm 0,2$	$7,1 \pm 0,2$	
Taenite (dans la plessite duplexe)	$54,1 \pm 0,3$	$54,8 \pm 0,3$	
Taenite (dans la plessite noire)	$55,6 \pm 0,5$	$54,9 \pm 0,5$	

3 - Mésosidérite

Les valeurs obtenues au voisinage des interfaces représentent les concentrations des phases à l'équilibre pour la température de fermeture ($\approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Le très lent refroidissement de cette météorite a permis un enrichissement en Ni suffisant pour que la transformation martensitique n'ait pas lieu dans les bandes de taenite, les plessites y sont donc absentes.

Phases \ météorite	Vaca Muerta
Kamacite (contact de la tetrataenite)	$2,5 \pm 0,2$
Tetrataenite (contact de la kamacite)	$53,4 \pm 0,3$
Martensite (dans la zone nuageuse)	17 à 20
Ilots (dans la zone nuageuse)	$41 \text{ à } 51 \pm 0,3$
Kamacite (dans les plessites)	/
Taenite (dans la plessite duplexe)	/
Taenite (dans la plessite noire)	/

Annexe 2

Les vitesses de refroidissement des météorites étudiées ont été déterminées par trois méthodes: comparaison de profils, concentration en Ni d'une bande de taenite en fonction de sa demi largeur ou en mesurant la taille maximum des îlots de tetrataenite de la zone nuageuse. Les valeurs présentées sont celles obtenues dans chaque cas par la méthode la plus adaptée ou précise.

Nous avons aussi reporté les dimensions des zones de taenite dont les valeurs sont proportionnelles aux vitesses de refroidissement.

1 - Pallasites

	Esquel	Brahin	Brenham	Omolon
Vitesse de refroidissement (°C/Ma)	≈ 1 à 5	≈ 1 à 5	≈ 1 à 5	≈ 1 à 5
Largeur du ruban de tetrataenite (μm)	2 ± 0,5	1,5 ± 0,5	2,5 ± 0,5	≈ 2
Taille maxi: îlots de tetrataenite (nm)	200 ± 25	150 ± 25	150 ± 25	

2 - Métalliques

	Montdieu	Gibeon	Mundrabilla
Vitesse de refroidissement (°C/Ma)	100 à 150	> 200	75 à 100
Largeur du ruban de tetrataenite (μm)	0,3 ± 0,1	< 0,2	0,4 ± 0,2
Taille maxi: îlots de tetrataenite (nm)	20 ± 5	< 20	

3 - Mésosidérite

	Vaca Muerta
Vitesse de refroidissement (°C/Ma)	0,01 à 0,1
Largeur du ruban de tetrataenite (μm)	7 ± 2
Taille maxi: îlots de tetrataenite (nm)	600 ± 50

Annexe 3

Les profils de concentrations en Ni (en poids) caractéristiques de chacune des météorites étudiées présentés ci-dessous ont été réalisés à travers des interfaces Kamacite-Tetrataenite. Au préalable ces interfaces ont été mis debout en utilisant les relations cristallographiques existants entre kamacite et tetrataenite.

1- Pallasites

distance à l'interface (μm)	Esquel	Brahin	Brenham	Omolon
- 20	6,43	6,65	6,79	6,73
- 12			6,46	6,80
- 10	6,56	6,49		
- 8			6,35	6,39
- 6	5,70		6,09	6,19
- 5		6,12	5,62	5,80
- 4				
- 3	5,78	5,97		
- 2	5,52	5,51	5,22	5,37
- 1		5,48	4,31	
- 0,5		5,01	4,03	
-0,1	5,34	3,20	3,34	
0,1	53,59	52,53	53,43	
0,5	49,75	49,58	50,36	
1	47,84	48,64	48,41	47,49
2	44,03		45,89	43,21
3	40,95	40,17	39,85	40,13
4	38,37	37,99	37,09	37,75
5	38,03	37,25	36,67	34,69
6		35,82	35,95	
7			34,02	32,46
8	34,53		32,87	
9				
10			31,3	
11				
12	30,79	31,23	29,89	30,68
16			26,23	
20	28,96		22,45	

2 - Métalliques

Dans les météorites métalliques étudiées les profils de concentration en Ni sont très abrupts au voisinage des interfaces, il ne nous a donc pas été possible d'y déterminer les valeurs des concentrations malgré la petite taille de sonde employée.

distance à l'interface(μm)	Montdieu	Gibeon	Mundrabilla
- 20			7,69
- 12			7,11
- 10	7,04		7,00
- 8	6,86	7,11	
- 6	6,77		6,95
- 5	6,91	7,03	
- 4			6,84
- 3	6,56		6,81
- 2	6,14	6,23	6,73
- 1	5,99		6,62
- 0,5	5,83		6,5
- 0,1	5,13		6,21
0,1	49,84		43,08
0,5	40,51	41,06	41,19
1	36,49	37,82	36,6
2	35,35	33,09	33,62
3	33,00	31,22	31,07
4	32,56		27,83
5	32,34	29,17	25,82
6		27,65	
7			22,61
8		20,14	
9			20,24
10	20,50		
11			18,43
12	18,32	17,89	
16			17,67
20	14,33		15,86

3 - Mésosidérite

Les vitesses de refroidissement des mésosidérites sont très petites, il en résulte des profils de concentration en Ni très doux. Nous avons ainsi aisément put déterminer les valeurs de cette concentration au voisinage des interfaces (second profil présenté).

Ces valeurs représentent donc les concentrations des phases stables pour le température de fermeture du système Fe-Ni (≈ 200 °C).

distance à l'interface (μm)	Vaca Muerta	distance à l'interface (μm)	Vaca Muerta
- 20	5,17	-1,170	4,26
- 12	5,03	-1,070	4,25
- 10		-0,970	4,08
- 8	4,93	-0,870	3,92
- 6	4,78	-0,770	4,00
- 5		-0,670	3,98
- 4	4,61	-0,570	3,74
- 3		-0,470	3,63
- 2		-0,370	3,71
- 1		-0,320	3,41
- 0,5	5,11	-0,220	3,30
-0,1		-0,170	3,17
0,1		-0,120	3,06
0,5	45,21	-0,090	2,78
1	51,82	-0,070	2,53
2	51,32	-0,050	2,64
3		0,000	33,76
4	51,51	0,030	52,61
5	51,23	0,080	53,28
6		0,150	53,49
7	50,54	0,230	53,34
8		0,330	52,80
9	49,28	0,430	52,77
10		0,530	51,78
11	47,87	0,680	52,56
12	46,18	0,830	50,81
16	45,37	1,030	51,83
20	44,81	1,230	52,21

Annexe 4

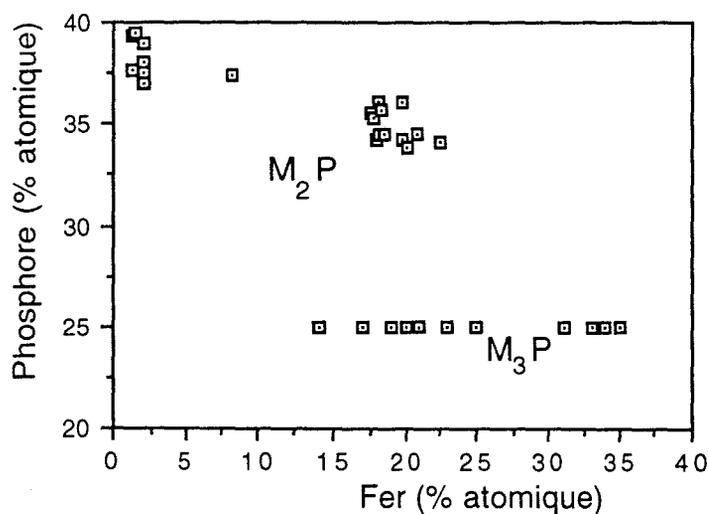
Deux familles de phosphures ont été détecté au cours de cette étude. Les plus grands (de 1 mm à 0,5 μm) sont des $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$, les plus petits (de 2 à 0,3 μm) sont des $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$ riches en fer. Nous reportons ci-dessous des analyses réalisées sur les phosphures extraits du métal de la pallasite Esquel par la technique des répliques extractives.

$(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$

Fe (at %)	P (at %)
31,2	25,0
33,3	25,0
34,9	25,0
35,4	25,0
25,6	25,0
23,5	25,0
20,8	25,0
19,2	25,0
14,3	25,0
19,9	25,0
20,2	25,0
17,7	25,0
21,5	25,0

$(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$

Fe (at %)	P (at %)
19,8	36,1
17,7	35,4
1,3	39,3
19,8	34,2
8,3	37,4
1,3	37,7
17,8	34,3
22,5	34,2
18,4	34,5
20,9	34,5
17,5	35,6
20,2	33,9
1,5	39,5
18,3	35,6
18,1	36,1
18,0	34,5
2,1	37
2,0	37,5
2,4	38,5



Annexe 5

Dans la kamacite les densités de dislocations ont été estimées par la méthode de Ham (1959) à partir de plus de 10 mesures par météorites et les densités de macles ont été estimées à partir d'observations de surface (M.E.B. ou optique).

1 - Pallasites

	Esquel	Brahin	Brenham	Omolon
Densité de dislocations (m^{-2})	$<10^{12}$	10^{12}	10^{13}	10^{14}
Densité de macles (volume %)	< 1	< 1	< 1	< 1

2 - Métalliques

	Montdieu	Gibeon	Mundrabilla
Densité de dislocations (m^{-2})	10^{14}	10^{15}	$< 10^{13}$
Densité de macles (volume %)	≈ 3	≈ 3	≈ 3

3 - Mésosidérite

	Vaca Muerta
Densité de dislocations (m^{-2})	10^{13}
Densité de macles (volume %)	0

RESUME:

Lors de la formation du système solaire les plus gros astéroïdes se sont différenciés en manteau silicaté et noyau métallique. Le métal ainsi formé est un alliage biphasé Fe-Ni (en moyenne 10 % de Ni), souvent saturé en soufre et phosphore, et composé majoritairement de kamacite (fer α) pauvre en Ni; l'autre phase étant la taenite (fer γ) riche en Ni. Les météorites proviennent de la fragmentation par choc de ces astéroïdes. Nous avons caractérisé par microscopie électronique en transmission analytique les phases métalliques de météorites appartenant à trois familles différentes (météorites métalliques, pallasites et mésosiderite). L'observation de leurs microstructures, parfois comparée à celle d'alliages synthétiques analogues, et la mesure de leurs compositions nous ont permis de déterminer une partie de l'histoire thermo-mécanique de ces météorites.

Les profils de concentration en Ni à travers les zones de taenite permettent d'estimer les valeurs des vitesses de refroidissement des météorites (jusqu'à 0,1 °C/Ma). Ces refroidissements lents ont permis aux phases d'atteindre leur compositions d'équilibre, tout au moins aux joints de grains. Nous avons mesuré ces compositions dont la plupart sont compatibles avec le diagramme de phase. Dans le cas de la mésosiderite étudiée nous ne retrouvons pas les valeurs de concentration attendues, nous pensons que cette météorite a été trempée (suite à une fragmentation) alors que la température était 300 °C.

Dans la kamacite les macles et les dislocations constituent la microstructure de défauts de choc. Le caractère vis des dislocations observées, en particulier dans les météorites métalliques, indique que le choc a eu lieu dans un métal froid; la densité de ces défauts permet d'estimer l'intensité du choc. Nous avons montré que la faible densité de défauts mesurée dans les pallasites permet de localiser leur origine, loin du point d'impact, au centre de leur astéroïde parent.

