



HAL
open science

Les microstructures de solidification dans les procédés de fabrication additive

Charles-André Gandin

► **To cite this version:**

Charles-André Gandin. Les microstructures de solidification dans les procédés de fabrication additive. La Fabrication Additive des Matériaux Métalliques 2, 2022, 9781789480559. hal-04305998

HAL Id: hal-04305998

<https://hal.science/hal-04305998>

Submitted on 24 Nov 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Les microstructures des matériaux métalliques issus de fabrication additive

4.1. Les microstructures de solidification dans les procédés de fabrication additive

Sont rappelés ici les principes définissant la formation des structures de solidification dans de larges gammes de vitesse de croissance et de gradient de température, typiques des procédés de fabrication additive. Les microstructures générées ne représentent que rarement l'équilibre thermodynamique. Elles sont le résultat de compétitions entre germination et croissance de phases dans des régimes instationnaires de transferts de masse et d'énergie. Pourtant, à l'échelle de l'interface solide-liquide, l'équilibre thermodynamique peut être conservé. Dans les cas d'extrêmes vitesses où il ne l'est pas, le piégeage de soluté ajoute ses effets, complexifiant l'explication des morphologies microstructurales et leurs compositions en phases et solutés.

4.1.1. Introduction

La solidification est nécessairement présente dans les procédés de fabrication additive impliquant une étape de fusion. C'est le cas pour les procédés de fusion d'un lit de poudre (Powder Bed Fusion, PBF) par une source de chaleur (faisceau Laser, L-PBF, ou d'Electrons, E-PBF), les procédés de fusion d'une poudre projetée (Direct Energy Deposition, DED) par exemple par une source laser (Laser Metal Deposition, LMD), ou encore les procédés de dépôt de matière par fusion de fil à l'arc électrique (Wire Arc Additive Manufacturing, WAAM). Ces technologies sont décrites au [chapitre 1](#) du présent ouvrage.

La formation du solide peut se produire en dessous d'une température caractéristique de l'équilibre thermodynamique. Pour un alliage de composition w_0 , cette température est dénommée liquidus, T_L^{cl} . Elle est confondue avec la température eutectique, $T_E^{\alpha\beta}$, lorsque la composition s'approche de celle de l'eutectique, $w_E^{\alpha\beta}$. La taille de la microstructure est fortement dépendante du gradient de température, G , et de la vitesse de solidification, V_s , prévalant à l'interface solide-liquide lors de la croissance. Ainsi, les espacements dendritiques primaire, λ_1 , et secondaire, λ_2 , et l'espacement interlamellaire eutectique, λ_e , suivent les tendances suivantes (Dantzig et Rappaz, 2016) :

$$\lambda_1 \propto G^{-1/2} V_s^{-1/4} \quad , \quad (1)$$

$$\lambda_2 \propto G^{-1/3} V_s^{-1/3} \quad , \quad (2)$$

$$\lambda_e \propto V_s^{-1/2} \quad . \quad (3)$$

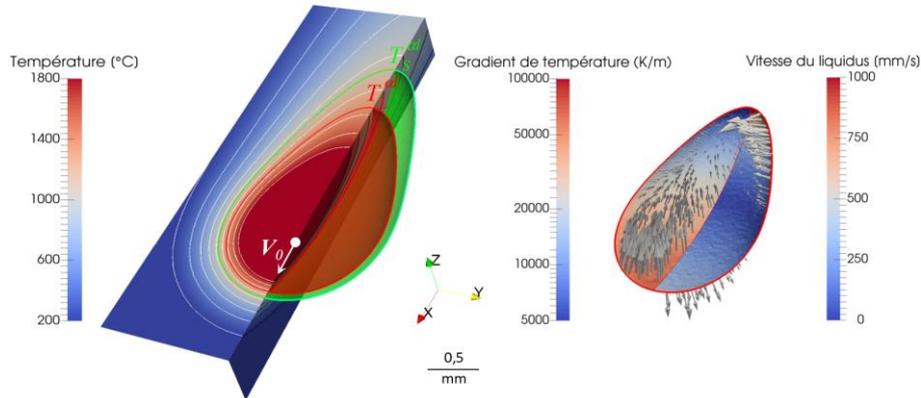


Figure 4.1.1 : Distributions (gauche) de la température, (droite) du gradient de température et de la vitesse de l'isotherme du liquidus de l'alliage, T_L^{cl} (surfaces et contours rouges), représentatives de la diffusion de la chaleur dans un matériau métallique lors d'un procédé de fabrication additive utilisant une source de chaleur mobile de vitesse V_0 . La fusion du matériau génère un bain liquide dans la région de température supérieure à T_L^{cl} et une région pâteuse, mélange des phases solide et liquide, entre T_L^{cl} et l'isotherme du solidus de l'alliage, T_S^{cl} (gauche, surface et contour verts). Matériau : Inconel 718 avec $T_L^{cl} = 1337$ °C et $T_S^{cl} = 1075$ °C (Antonsson et Fredriksson, 2005), diffusivité thermique, $a_{th} = 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, conductivité thermique, $K = 30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, température initiale, $T_i = 20$ °C. Source de chaleur suivant le modèle de Cline et Anthony (1977) : puissance, $P = 100 \text{ W}$, écart type de la gaussienne représentant la distribution spatiale d'énergie autour du centre de la source de chaleur, 10^{-4} m , vitesse, $V_0 = 1 \text{ m s}^{-1}$. La position centrale de la source de chaleur est représentée par le point blanc à la surface du bain liquide.

Une première estimation de G et V_s peut se baser sur les isothermes T_L^{ad} et T_E^{abl} . Par ailleurs, dans le cas d'une croissance dirigée, dite colonnaire, l'orientation de la microstructure peut aussi être approximée par celle du gradient de température. Ces premiers éléments indiquent l'importance de l'analyse des transferts de chaleur pour comprendre et contrôler les microstructures de solidification.

La figure 4.1.1 donne illustration d'un champ de température générant un bain liquide par fusion d'un matériau métallique suivant le modèle de Cline et Anthony (1977). Le matériau est caractérisé par sa diffusivité thermique, am , sa conductivité thermique, K , et sa température initiale, T_i . La source de chaleur se déplace linéairement à la vitesse V_0 . Elle est également décrite par sa puissance, P , et sa distribution spatiale d'énergie gaussienne d'écart type. Le champ de température à un instant t est alors donné par une formule analytique. D'autres formes analytiques existent, telle que la solution de Rosenthal (1946), version simplifiée de la solution de Cline et Anthony pour une source de chaleur ponctuelle (i.e. écart type nul). Les limitations de ces solutions sont nombreuses : régimes purement stationnaires, absence de l'effet du transport convectif et des mouvements de l'interface liquide-gaz, propriétés constantes avec la température, ... Aussi la modélisation numérique est-elle pertinente dans ce contexte, comme en témoigne le [chapitre 6](#) du présent ouvrage. Cependant, les ordres de grandeurs donnés figure 4.1.1 sont suffisants pour se rendre compte des variations de G et V_s et, conséquemment à l'utilisation des relations (1) à (3), des variations de taille et d'orientation des microstructures. Devant la source de chaleur, les vitesses de l'isotherme T_L^{ad} tracées à la figure 4.1.1 sortent du bain liquide, ce qui représente la propagation de la chaleur dans le matériau froid, c'est-à-dire la fusion. A contrario, derrière la source de chaleur, l'isotherme du liquidus se propage vers le bain liquide déjà formé, indiquant son refroidissement et donc sa solidification. C'est évidemment cette région aval à la source de chaleur qui nous intéresse pour l'étude de la formation des microstructures de solidification. Dans cette région, en remontant depuis le fond du bain liquide vers sa surface supérieure en arrière de la source de chaleur, on observe également que G décroît alors que V_s croît. Le rapport G/V_s est donc élevé au fond du bain et faible à sa surface supérieure. Cette évolution est révélatrice d'une croissance dirigée colonnaire, depuis le fond du bain liquide alors qu'une croissance équiaxe est possible à la surface du bain liquide (Hunt, 1984). Ces analyses peuvent être résumées dans des cartes représentant des domaines de G et V_s dans lesquels sont rencontrés les microstructures colonnaire et équiaxe (Kurz et Fisher, 1989) (Dantzig et Rappaz, 2016), un exemple étant donné dans l'introduction du [chapitre 4](#) de ce livre.

Compte tenu des domaines de vitesse et de gradient de température mis en jeu, la suite de la présentation liste une série de phénomènes expliquant la formation des microstructures solidifiées dans les procédés de fabrication additive, y inclus à haute

vitesse de solidification. Les notions suivantes seront introduites : cinétiques et morphologies de croissance des microstructures, équilibre thermodynamique de l'interface, compétition de croissance entre microstructures et sélection des structures de grains. Nous nous limitons au cas des structures dendritiques et eutectiques, omniprésentes dans les transformations des alliages métalliques depuis le liquide.

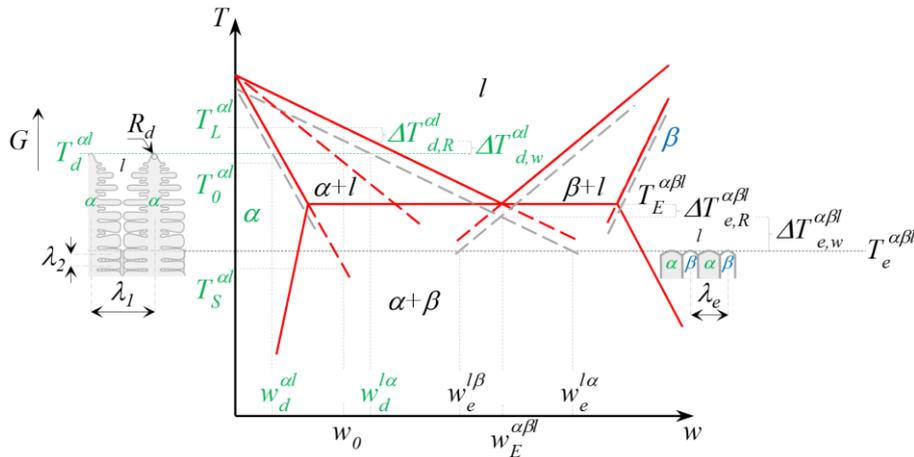


Figure 4.1.2 : Représentations schématiques (centre) d'un diagramme de phase pour un mélange binaire et des microstructures (gauche) dendritique et (droite) eutectique en croissance dans un gradient de température, G , avec indication des températures, longueurs, surfusions de courbure, surfusions chimiques et compositions chimiques caractéristiques. Les lignes discontinues schématisent (en gris) les équilibres en présence d'une courbure et (en rouge) les lignes T_0 (cf. texte). Les effets de la vitesse de solidification sur la modification des équilibres thermodynamiques ne sont pas inclus ici.

4.1.2. Cinétiques de croissance avec équilibre local de l'interface

La littérature est riche en travaux expliquant les cinétiques et morphologies des microstructures de solidification. Nous nous limitons ci-dessous au cas d'alliages binaires. De plus, nous considérons des alliages dilués pouvant donner lieu à une représentation linéarisée du diagramme de phases, telle que schématisée figure 4.1.2 : les pentes des frontières entre domaines monophasés liquide, l , solides cristallins, α et β , et biphasés, $\alpha+l$, $\beta+l$ et $\alpha+\beta$, sont constantes. Pour l'alliage de composition w_0 à une température T telles que les phases solide α et liquide coexistent, de compositions chimiques en soluté respectives w^{cl} et $w^{l\alpha}$, l'équilibre thermodynamique du mélange est caractérisé par le coefficient de partage $k^{cl} = w^{cl} / w^{l\alpha}$. Dans l'exemple de la figure 4.1.2, $w^{cl} < w^{l\alpha}$ dans le domaine biphasé $\alpha+l$ si bien que $k^{cl} < 1$ à l'interface

entre le solide α et le liquide, traduisant la ségrégation chimique du soluté dans le liquide depuis l'interface al . Lorsque le solide α est en croissance à la vitesse V_s , le soluté va alors s'accumuler dans le liquide au niveau de l'interface solide-liquide. De même, bien que la température puisse être approximée constante à l'interface, l'énergie du solide est plus basse que celle du liquide ce qui, lors de la solidification, génère une libération de chaleur. Ces quantités ségrégées, soluté et énergie, vont devoir être évacuées par diffusion dans le liquide. De plus, lorsque l'interface al n'est pas plane, sa courbure ajoute une surfusion proportionnelle à l'énergie interfaciale. Les phénomènes diffusifs et de courbure génèrent un écart à l'équilibre thermodynamique qui est représenté à la figure 4.1.2 par les surfusions $\Delta T_d^{al} = T_L^{al} - T_d^{al}$ et $\Delta T_e^{al} = T_E^{\alpha\beta} - T_e^{\alpha\beta}$, où T_d^{al} et $T_e^{\alpha\beta}$ sont respectivement les températures de croissance des microstructures dendritique α et eutectique $\alpha+\beta$. On observe à la figure 4.1.2 que la structure eutectique est interdendritique, c'est-à-dire qu'elle croît dans le liquide résiduel de composition proche de l'eutectique, $w_E^{\alpha\beta}$, due à l'accumulation du soluté rejeté à l'interface al lors de la croissance dendritique. En croissance directionnelle, c'est-à-dire dans un gradient de température G , les fronts de croissance se trouvent ainsi sous les températures d'équilibre du diagramme de phase T_L^{al} et $T_E^{\alpha\beta}$. Cette situation est rencontrée en fabrication additive où G/V_s est élevé, V_s pouvant alors être approximée par la vitesse des isothermes T_L^{al} et $T_E^{\alpha\beta}$ déduite du bilan d'énergie global effectué à l'échelle du procédé (figure 4.1.1). De manière générale, et sans entrer dans les détails qui pourront être trouvés dans plusieurs ouvrages de références (Kurz et Fisher, 1989), les surfusions de croissance s'écrivent comme la somme de plusieurs contributions (la diffusion de l'énergie est ici négligée car bien souvent en fabrication additive est observée une croissance dirigée colonnaire) :

$$\Delta T_d^{al} = -m^{l\alpha} w_0 \left(\frac{(1 - k^{al}) \text{Iv}(\text{Pe}_w)}{1 - (1 - k^{al}) \text{Iv}(\text{Pe}_w)} \right) + \frac{2 \Gamma^{al}}{R_d} \quad (4)$$

$$\Delta T_e^{\alpha\beta} = A_w \text{Pe}_{\lambda_e} + A_R / \lambda_e \quad (5)$$

La première contribution de l'équation (4) est la surfusion d'origine chimique, $\Delta T_{d,w}^{al} = -m^{l\alpha} (w_d^{l\alpha} - w_0)$, liée à la diffusion du soluté dans le liquide. Elle est estimée par le produit de la pente du liquidus du diagramme de phase, $m^{l\alpha}$, et l'écart entre la composition loin de l'interface, w_0 , et la composition du liquide à l'interface, $w_d^{l\alpha} = w_0 \left(1 - (1 - k^{al}) \text{Iv}(\text{Pe}_w) \right)^{-1}$. Cette dernière est donnée par la solution d'Ivantsov $\text{Iv}(\text{Pe}_w)$ du profil de diffusion stationnaire du soluté dans le liquide pour une valeur du nombre de Péclet chimique, $\text{Pe}_w = (R_d V_s)/(2 D^l)$, où R_d est le rayon de la pointe parabolique approximant la forme de croissance dendritique et D^l est le coefficient de diffusion chimique du soluté dans le liquide. La seconde contribution de l'équation (4)

est celle de la courbure à la pointe de la dendrite, $\Delta T_{d,R}^{cd} = 2 \Gamma^{cd} / R_d$, Γ^{cd} étant le coefficient de Gibbs-Thomson. Quant à l'équation (5), elle est également la somme d'une surfusion chimique, $\Delta T_{e,w}^{\alpha\beta} = A_w \text{Pe}_{\lambda_e}$, et d'une surfusion de courbure, $\Delta T_{e,R}^{\alpha\beta} = A_R / \lambda_e$, avec $\text{Pe}_{\lambda_e} = (\lambda_e V_s) / D^l$ le nombre de Péclet associé à la structure eutectique d'espacement $\lambda_e = (A_R / A_w)^{1/2} (D^l / V_s)^{1/2}$, cette expression justifiant l'équation (3). Les coefficients A_R et A_w sont définis par les propriétés du diagramme de phase et des propriétés physicochimiques telles que les coefficients de Gibbs-Thomson entre les phases solide et liquide, cd et βl (Kurz et Fisher, 1989) (Dantzig et Rappaz, 2016).

Pour autant, si la vitesse de croissance n'est pas trop élevée, l'interface solide-liquide peut être considérée à l'équilibre, c'est-à-dire que ses compositions peuvent toujours être lues sur le diagramme d'équilibre des phases en présence d'une courbure de l'interface. Le diagramme d'équilibre reste alors l'outil de base à partir duquel travailler. Le diagramme avec courbure doit être privilégié à celui sans courbure, dit d'équilibre thermodynamique, car il représente toujours bien un équilibre thermodynamique pour lequel l'énergie libre de la phase solide tient compte de sa courbure. Notons aussi que la courbure de l'interface modifie certes l'équilibre thermodynamique mais indépendamment de la vitesse de l'interface.

4.1.3. Perte de l'équilibre local de l'interface à haute vitesse de solidification

Les contributions ci-dessus expriment les effets de la diffusion du soluté ainsi que celui de la courbure de l'interface. Ce faisant, ils supposent toujours que l'interface est à l'équilibre thermodynamique. Lorsque le solide est en croissance dans le liquide à la vitesse V_s , nous avons vu que l'interface est le siège d'échanges de soluté entre les phases solide et liquide. Pour maintenir une valeur constante du coefficient de partage, égale à celle lue sur le diagramme de phase, il faudra que les atomes aient le temps d'être évacués de la zone d'interface par diffusion dans le liquide. C'est cette hypothèse qui est faite pour développer les modèles donnés par les équations (4) et (5). L'interface est alors toujours à l'équilibre thermodynamique local, et ce malgré les écarts à l'équilibre liés aux flux de diffusion de la masse de soluté ainsi qu'à la courbure. Pour ce faire, la longueur de diffusion des atomes dans le liquide, D^l/V_s , doit être beaucoup plus grande que l'épaisseur de l'interface, δ , où D^l représente le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide. Cette condition peut s'écrire :

$$\text{Pe}_{\delta} \ll 1 \text{ avec } \text{Pe}_{\delta} = \delta V_s / D^l \quad . \quad (6)$$

où Pe_δ représente le nombre adimensionnel de Péclet, rapport des grandeurs δ et D/V_s . En pratique, pour une interface rugueuse (également dénommée diffuse) représentative de la plupart des alliages métalliques, δ est de l'ordre de quelques couches atomiques (10^{-9} m). Le coefficient de diffusion dans le liquide étant de l'ordre de 10^{-9} m² s⁻¹, l'écart à cette condition d'équilibre thermodynamique de l'interface a lieu pour des vitesses de l'ordre de 1 m s⁻¹. Pour traduire l'écart à l'équilibre thermodynamique de l'interface en fonction de la vitesse de solidification, Aziz (1982) introduit un coefficient de partage effectif, k_v^{cd} , fonction du nombre de Péclet, Pe_δ :

$$k_v^{cd} = \frac{k^{cd} + Pe_\delta}{1 + Pe_\delta} \quad (7)$$

Ainsi, lorsque Pe_δ est suffisamment faible, le coefficient de partage effectif tend vers celui d'équilibre k^{cd} . En revanche, pour des valeurs suffisamment élevées de Pe_δ , k_v^{cd} tend vers 1 ce qui traduit un « piégeage de soluté » ou l'absence de redistribution chimique à l'interface. L'interface solide-liquide n'est alors plus à l'équilibre thermodynamique. Par extension, il est également proposé de modifier la pente du liquidus du diagramme de phase d'équilibre, $m^{l\alpha}$, pour tenir compte de la vitesse de l'interface (Boettinger et Coriell, 1986) :

$$m_v^{l\alpha} = m^{l\alpha} \left(1 + \frac{k^{cd} - k_v^{cd} (1 + \ln(k^{cd}/k_v^{cd}))}{1 - k^{cd}} \right) \quad (8)$$

La surfusion chimique est alors donnée par $-m_v^{l\alpha} (w_d^{l\alpha} - w_o)$. Là encore, à basse vitesse, $m_v^{l\alpha}$ tend vers $m^{l\alpha}$, valeur à l'équilibre. Si les équations (7) et (8) proposent un modèle d'évolution des propriétés thermodynamiques pour décrire le partage du soluté à l'interface en fonction de la vitesse, elles ne donnent pas la valeur unique vers laquelle doivent tendre la composition chimique pour une vitesse suffisamment élevée. C'est l'analyse de Baker et Cahn (1971) qui fournit la construction nécessaire. La condition d'équilibre thermodynamique donnée par l'égalité des potentiels chimiques, $\mu^l = \mu^\alpha$, est remplacée par une condition sur l'enthalpie libre des phases, $G^l = G^\alpha$. Le premier cas correspond à la construction de la tangente commune des courbes G^l et G^α à la température T et à la pression p du mélange. Elle permet d'accéder aux compositions d'équilibre des phases, w^{cd} et $w^{l\alpha}$, et donc à la valeur de k^{cd} , construisant ainsi le diagramme phase de la figure 4.1.2. Le second cas recherche plus simplement, pour la température T du mélange, la composition à laquelle les enthalpies libres des phases sont égales, traduisant ainsi la condition de piégeage de soluté. A l'inverse, on peut rechercher à quelle température un alliage de composition connue pourra donner lieu

à une solidification sans ségrégation entre les phases solide et liquide. Dans un diagramme de phase, cette température est parfois dénommée ligne T_0 (Kurz et Fisher, 1989) (Dantzig et Rappaz, 2016). Elle est rapportée dans le domaine biphasé $\alpha+l$ de la figure 4.1.2. **Le piégeage du soluté est évoqué aux chapitres \$5.2 et \$5.5 pour expliquer des profils de compositions chimiques mesurés.**

Un autre phénomène donnant lieu à un écart à l'équilibre thermodynamique est la cinétique d'attachement des atomes. Elle désigne la capacité des atomes du liquide à venir se réorganiser pour s'adjoindre à une phase solide α en croissance. Pour la quantifier, on introduit une surfusion cinétique, $\Delta T_{d,c}^{al}$, inversement proportionnelle à la vitesse de l'interface solide-liquide :

$$\Delta T_{d,c}^{al} = V_s / \mu_k \quad (9)$$

où $\mu_k = (\Delta S_f V_{son}) / (R T_f)$ est le coefficient d'attachement cinétique avec R la constante des gaz parfaits, T_f est la température de fusion du corps pur, ΔS_f l'entropie de fusion molaire et V_{son} la vitesse du son (de l'ordre de 1000 m s^{-1}) (Turnbull, 1962). Pour un métal d'interface rugueuse, μ_k est de l'ordre de $10^3 \text{ m s}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Il faut atteindre des vitesses de croissance du solide de l'ordre de 1 m s^{-1} pour que la surfusion d'attachement cinétique joue un rôle. En fait, à des vitesses extrêmes (100 à 1000 m s^{-1}), certains systèmes montrent également que les atomes n'ont plus le temps de se réorganiser à l'interface pour former un cristal. Les atomes du liquide se figent et une phase vitreuse peut être observée.

La figure 4.1.3 donne une illustration de la température d'une structure dendritique, T_d^{al} , calculée à partir des équations (4), (7), (8) et (9). On note que le modèle couvre tant la morphologie dendritique que cellulaire, c'est-à-dire dendritique sans branchements secondaires. On voit également que des morphologies supplémentaires sont évoquées, en front plan et en bandes, que nous allons maintenant introduire.

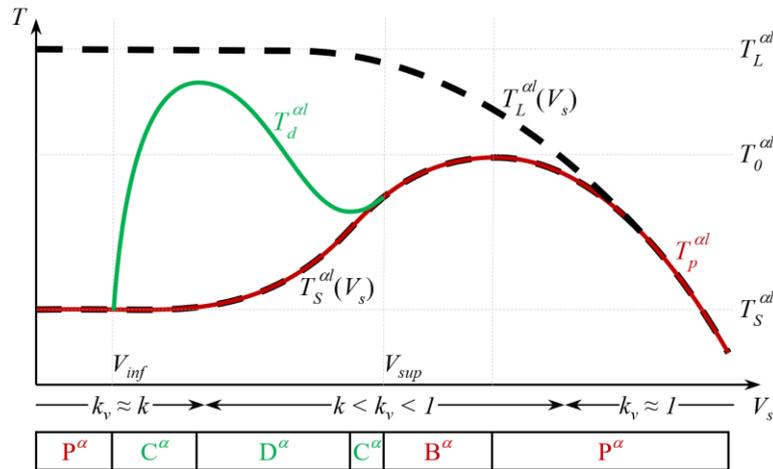


Figure 4.1.3 : Température de croissance d'une interface solide-liquide en fonction de sa vitesse V_s pour une morphologie d'interface (rouge) plane, T_p^{al} , et (vert) cellulaire ou dendritique, T_d^{al} . La représentation schématique est ici donnée pour un alliage de composition connue, le solide à l'interface se composant d'une seule phase et la croissance étant directionnelle dans un gradient de température fixé (recomposé à partir de Gremaud (1990)). Les morphologies identifiées sont (P) plane, (C) cellulaire, (D) dendritique et (B) en bandes.

4.1.4. Morphologies de croissance

Des limites de vitesse existent, qui définissent les morphologies des microstructures. Mullins et Sekerka (1964) établissent une analyse en stabilité d'un front plan αl en croissance. Ils retrouvent le résultat de Tiller et al. (1953) concernant l'existence d'une limite de la vitesse de croissance stationnaire permettant de maintenir une morphologie de front plan. L'expression de cette limite est $V_{inf} = G D^l / \Delta T_0$, où $\Delta T_0 = T_L^{al} - T_S^{al}$ est l'intervalle de solidification de l'alliage défini par les valeurs d'équilibre thermodynamique de début et de fin de solidification en ne considérant que l'équilibre biphasé $\alpha+l$. Cette vitesse correspond à la limite de surfusion constitutionnelle (Tiller et al., 1953) pour laquelle le front plan ne peut croître de manière stationnaire qu'au solidus de l'alliage, T_S^{al} , le gradient de température à l'interface, G , étant maintenu supérieur à son pendant chimique, $m^{l\alpha} G_w^{l\alpha}$, où $G_w^{l\alpha}$ représente le gradient de composition du soluté dans le liquide à l'interface al . En considérant des ordres de grandeur typiques des alliages métalliques et des procédés de fabrication additive, $\Delta T_0 = 100$ K, $G = 10^5$ K m⁻¹, et $D^l = 10^{-9}$ m² s⁻¹, on obtient $V_{inf} = 10^{-6}$ m s⁻¹. Considérant le champ de vitesse représenté figure 4.1.1, on ne

s'attend pas à rencontrer cette condition d'existence du front plan en fabrication additive. En effet, même si la vitesse en fond de bain part bien de zéro, elle augmente très rapidement pour atteindre plusieurs millimètres par seconde seulement quelques micromètres en arrière de la source de chaleur. Cette limite de vitesse, V_{inf} , en dessous de laquelle la morphologie de croissance est plane, P^α , est représentée figure 4.1.3.

Pour une valeur plus grande de la vitesse, la morphologie devient cellulaire, C^α , puis dendritique, D^α , cette dernière correspondant aux schémas des figures 4.1.1 et 4.1.2. Pour des vitesses encore plus élevées, l'interface αl se restabilise progressivement, reprenant une morphologie cellulaire, C^α , puis en front plan, P^α . Il s'agit de la limite de stabilité absolue à haute vitesse. Là encore, une expression analytique peut être dérivée, $V_{sup} = (D^l \Delta T_0) / (k^{cl} I^{cl})$. Il est intéressant de remarquer l'absence du gradient de température dans cette expression, ainsi que la présence du coefficient de Gibbs-Thomson traduisant l'effet de l'énergie interfaciale. C'est en effet cette énergie qui revient stabiliser les perturbations du front plan à haute vitesse de solidification. En reprenant des valeurs typiques des propriétés précédemment introduites, et en ajoutant $I^{cl} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ K m}$ et $k^{cl} = 0.5$, on obtient $V_{sup} = 1 \text{ m s}^{-1}$. Ainsi, dans les régions de cordons où l'isotherme de liquidus est la plus rapide, il se pourrait que cette limite soit atteinte. Du reste, c'est l'ordre de grandeur utilisé dans les études de formation des microstructures par refusion laser des années 90, donnant lieu à l'observation de la transition $C^\alpha - P^\alpha$ à haute vitesse de solidification (Kurz et Trivedi, 1996). On peut également noter qu'un régime de croissance sous forme de microstructure en bandes, B^α , est rencontré proche de la stabilité du front plan V_{sup} (Kurz et Trivedi, 1996). Son explication nécessite de tenir compte des effets d'une croissance hors équilibre de l'interface. De manière générale, c'est proche de cette vitesse V_{sup} que les effets d'écart à l'équilibre thermodynamique se font ressentir pour les alliages métalliques. Au-delà d'une certaine vitesse, la phase cristalline α ne peut plus se former et le liquide est figé sous forme d'un verre métallique. Cela est observé pour des procédés d'atomisation de poudre ou de trempe sur rouleau et les vitesses alors estimées sont de l'ordre de 100 m s^{-1} (Dantzig et Rappaz, 2016).

La température d'un front plan, T_p^{cl} , peut aussi être calculée en fonction de la vitesse. Etant donné que la croissance du front plan en régime stationnaire ne peut être réalisée qu'au solidus de l'alliage, $T_p^{cl} = T_S^{cl}$, sa surfusion ΔT_p^{cl} est la somme d'une contribution chimique, $\Delta T_{p,w}^{cl} = m_v^{l\alpha} (w_p^{l\alpha} - w_0)$ où $w_p^{l\alpha} = w_0 / k_v^{cl}$ est la composition du liquide à la température du solidus, et de la contribution cinétique donnée par l'équation (9). Pour une vitesse inférieure à V_{inf} , c'est-à-dire à faible vitesse, $k_v^{cl} = k^{cl}$, $m_v^{cl} = m^{cl}$ et V_s / μ_k est négligeable si bien que $\Delta T_p^{cl} = \Delta T_0$ correspondant bien à une croissance à la température du solidus. En augmentant la vitesse, les effets se font sentir sur le solidus, $T_S^{cl}(V_s)$, comme illustré figure 4.1.3. On remarque que l'effet sur la température du

liquidus est également présenté et que ce n'est qu'à une vitesse très grande que $T_L^{al}(V_s)$ et $T_S^{al}(V_s)$ s'approchent de T_0 , si bien que k_v^{al} tend vers l'unité. Mais, figure 4.1.3, la contribution de surfusion cinétique est déjà présente avant que $T_L^{al}=T_S^{al}=T_0$ si bien que la température du front plan ne cesse de décroître. Le piégeage de soluté complet ne prend place que pour une vitesse ayant dépassée la vitesse de stabilité absolue, V_{sup} . Les courbes décrivant les structures cellulaire/dendritique et en front plan de la figure 4.1.3 se rejoignent naturellement aux limites de stabilité du front plan. La structure sélectionnée est celle présentant la température de croissance la plus élevée et donc nécessitant un écart à l'équilibre le plus faible. Les régimes de stabilités des structures attendues en fonction de la vitesse sont alors listés, soit par ordre croissant de vitesse : P^α , C^α , D^α , C^α , B^α et P^α .

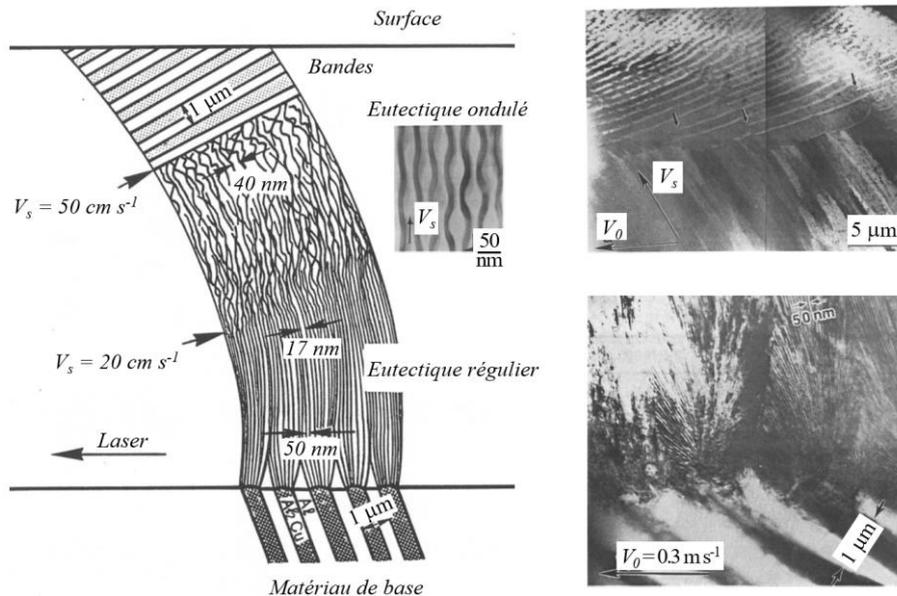


Figure 4.1.4 : Structures de solidification d'un alliage de composition eutectique Al – 33 %pds Cu observées dans une coupe longitudinale XZ (cf. repère figure 4.1.1) au centre d'une trace laser montrant (gauche) une représentation schématique des évolutions microstructurales depuis le matériau de base non fondu jusqu'à la surface supérieure de métal, des eutectiques (en bas à droite) régulier et (milieu) ondulé et (en haut à droite) la transition vers une structure en bande (recomposé depuis la référence 15).

La figure 4.1.4 donne une représentation résumée de l'évolution des structures observées pour un alliage de composition eutectique Al – 33 %pds Cu (Zimmermann, 1990). Bien que les théories de croissance soient différentes de celles des

microstructures dendritiques, on retrouve la description schématique du rôle de la vitesse sur les microstructures au fur et à mesure que la solidification du bain se produit. On remarque notamment la diminution de la taille de l'espacement interlamellaire annoncée à l'équation (3) et la transition vers une structure en bande à haute vitesse. En fait, les contributions d'origine chimique, de courbure et cinétique sont également à l'origine de ces évolutions. A noter toutefois que le domaine des structures en cellules évoqué pour la microstructure monophasée en croissance dans le liquide proche de la limite de stabilité absolue est remplacé par une structure eutectique ondulée plus grossière.

4.1.5. Compétition de croissance entre microstructures

Les figures 4.1.3 et 4.1.4 ont permis d'introduire et d'illustrer les principes de la compétition de croissance lors de la solidification d'un alliage. Il faut les compléter par la possible compétition entre différents types de microstructures. Ainsi, on voit à la figure 4.1.2 que le schéma présente, pour le même alliage de composition définie w_0 , tant une structure dendritique qu'une structure eutectique. La figure suggère que $T_d^{\alpha l} > T_e^{\alpha\beta l}$. Cette situation est un cas particulier car il est également possible de trouver, pour la même composition d'alliage, des situations pour lesquels $T_d^{\alpha l} < T_e^{\alpha\beta l}$. Cela peut se produire en changeant la vitesse de solidification. Dans ce cas, la structure eutectique $\alpha+\beta$ se développant à une température supérieure à celle de la structure dendritique monophasée α , cette dernière sera empêchée de croître. Sur la figure 4.1.2, ce principe peut être étendu à la compétition avec une structure βl , si bien qu'un total de trois types de structures peuvent être en compétition. Suivant les conditions de croissance, la microstructure sélectionnée ne sera pas celle dont la température d'équilibre d'apparition des phases est la plus élevée mais plutôt celle dont la température de croissance est la plus élevée. Il faut ici noter que c'est le même principe qui est appliqué à la figure 4.1.3 pour établir laquelle des morphologies de croissance d'une interface αl est sélectionnée.

La figure 4.1.5 schématise la construction en reprenant le même diagramme de phase qu'à la figure 4.1.2 de manière simplifiée et pour l'alliage de composition w_0 . Les températures de croissance des microstructures issues des équilibres αl , βl et $\alpha\beta l$ sont calculées en fonction de la vitesse et reportées à droite. Le bandeau supérieur de la figure indique lesquelles des microstructures sont les plus stables sur la base du critère de la température de croissance maximale. On trouve ainsi qu'à de très basses vitesses de croissance, c'est une structure eutectique qui est favorisée. Ce résultat n'est pas intuitif mais correspond au fait que la structure α en front plan croît à une température beaucoup plus basse définie par le solidus du mélange αl à la composition w_0 ,

inférieure à la température de croissance eutectique. Cette limite basse est de peu d'intérêt pour la fabrication additive comme évoqué précédemment.

En revanche, alors que la microstructure issue de l'interface monophasée αl est présente dans une large gamme de vitesse à la figure 4.1.5, la microstructure eutectique puis une microstructure issue de l'interface βl redeviennent stables aux plus fortes vitesses. Pour l'alliage considéré, il est alors possible de reporter sur le diagramme de phase les domaines de formation des microstructures en fonction de la vitesse. La procédure réalisée sur toute la gamme de composition définit la zone couplée, c'est-à-dire la région du diagramme de phase où seule la structure eutectique apparaît, mais aussi les régions où les phases primaires monophasées α et β sont formées. On notera que la méthode décrite ne s'applique qu'à la détermination de la structure croissant à la plus forte température, alors dite structure de solidification primaire, sans présager des phases secondaires formées depuis l'état liquide, telle que la structure eutectique interdendritique illustrée figure 4.1.2. La figure 4.1.5 identifie donc les régions de composition et de vitesse permettant la formation d'un type de microstructure primaire. Par extension est construite la carte de sélection des microstructures, telle que dans le système Al-Fe (Gilgien et al., 1995) et Al-Cu (Gill et Kurz, 1995) pour un large domaine de vitesse et de composition chimique. Des cartes et études de compétition entre microstructures existent également dans des domaines plus limités pour Ni-Al (Hunziker et Kurz, 1999), (Tourret, Gandin et al., 2011), (Tourret, Reinhart et al., 2011) ou Fe-Ni (Hunziker et al., 1998), (Vandyoussefi et al., 2000), (Dobler et al., 2004), incluant notamment les microstructures péritectiques, ainsi que pour quelques systèmes multicomposés.

Dans la présentation donnée, le diagramme de phase exploité est celui d'équilibre, avec des limites de domaines pouvant être modifiées par la contribution cinétique via les équations (8) et (9). Cependant, nombres de systèmes présentent des équilibres avec des phases métastables qu'il faut également considérer pour déterminer les microstructures possiblement en compétition. Les exemples sont très nombreux dans la littérature. Le plus connu est probablement celui du diagramme Fe-C. Alors que l'eutectique stable du diagramme de phase est défini par la fonte grise, composée de lamelles d'une solution solide de fer, d'austénite, et du graphite (composé de C pur), il est fréquent d'observer la formation de fonte blanche, eutectique métastable impliquant la même phase austénitique et l'intermétallique Fe_3C . La carte de sélection des microstructures doit alors s'attacher à calculer la température de croissance de l'eutectique métastable (austénite + Fe_3C) quand bien même l'intermétallique n'est pas initialement présent dans le diagramme d'équilibre des phases. Les diagrammes de phase stable et métastable doivent donc être exploités pour tracer les courbes de température de croissance de la figure 4.1.5. N'a pas non plus été considéré ici la cinétique de germination des phases. Nous nous sommes cantonnés à comparer des

températures de croissance en supposant que les phases sont déjà présentes ou peuvent germer dès leur température d'équilibre thermodynamique atteinte. Dans le cas contraire, la germination doit être ajoutée aux mécanismes régissant la compétition entre microstructures. Finalement, il faut également mentionner que les théories concernant la compétition de croissance entre microstructures sont avant tout développées pour des alliages modèles binaires. Les extensions sont nécessaires pour une généralisation permettant l'application à des alliages industriels.

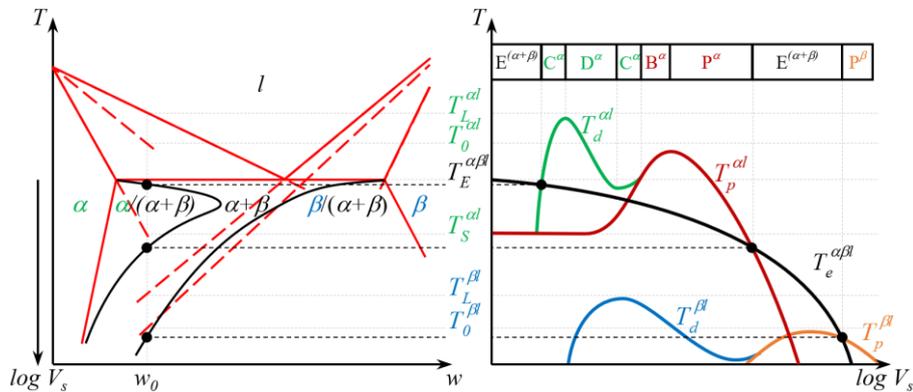


Figure 4.1.5 : Principe de la zone couplée dans le cas d'un système binaire eutectique. Pour l'alliage de composition w_0 , des microstructures de solidification monophasées α et β peuvent se former ainsi que la structure biphasée eutectique $\alpha+\beta$. A droite, les températures de croissance de ces trois structures sont tracées en fonction de la vitesse en utilisant des modèles de cinétique de croissance (e.g., équations (4) et (5)). La structure adoptant la température de croissance la plus élevée est supposée la plus stable, définissant des domaines d'existence en fonction de la vitesse de croissance (retracé d'après (Dantzig et Rappaz, 2016) et (Kurz et Fisher, 1989)).

4.1.6. Sélection des structures de grains

Jusqu'ici nous nous sommes placés à l'échelle de la microstructure. La structure de grains primaires, ou macrostructure primaire de solidification, est définie à une échelle plus grande. Elle résulte de la croissance de la microstructure primaire qui peut être dendritique ou eutectique suivant le principe de sélection vue au paragraphe 4.1.5. On définit généralement le grain comme le domaine regroupant la microstructure issue du même germe. Lorsque la croissance de la microstructure se fait par branchements successifs du cristal, une relative uniformité de l'orientation cristallographique de la microstructure au sein d'un même grain peut exister. De même, en fabrication additive utilisant la refusion puis la solidification d'une microstructure préexistante de manière successive pour construire couche après couche la pièce, l'orientation

cristallographique peut être propagée dans la direction du gradient de température. Les structures de grains peuvent alors atteindre de très grandes dimensions, proches de celles de la pièce fabriquée dans la direction de construction (i.e. du gradient de température). A la [figure 4.1 de l'introduction](#) du présent chapitre est illustrée la croissance de grains dendritiques se développant dans un liquide soumis à un gradient de température G se refroidissant de manière uniforme à la vitesse $G \cdot V_L$ avec V_L la vitesse de l'isotherme du liquidus. Trois grains, numérotés 1 à 3, sont composés chacun par deux dendrites de même couleur. Pour ces grains la couleur correspond à une orientation cristallographique, ici définie par une simple rotation θ par rapport à la direction du gradient de température. Les directions des troncs et des bras de dendrites d'un même grain sont donc identiques, généralement orientées dans les directions cristallographiques $\langle 100 \rangle$ dans le cas de matériaux à microstructure dendritique cubique. A la [figure 4.1](#) sont également représentées les distances entre l'isotherme du liquidus de l'alliage et la pointe des dendrites colonnaires. En régime de croissance stationnaire, la vitesse $V_{s,\theta}$ des dendrites du grain 1, d'orientation $\theta = 0^\circ$, est égale à la vitesse des isothermes, V_L . Les dendrites se situent sur l'isotherme $\Delta T_{\theta=0^\circ}$, à une distance $\Delta z_{\theta=0^\circ} = \Delta T_{\theta=0^\circ} / G$ de l'isotherme du liquidus de l'alliage. Dans le cas d'un grain d'orientation $\theta \neq 0^\circ$, tel le grain 2 au centre de la figure, pour qu'une croissance stationnaire soit établie, permettant au front de solidification de suivre le déplacement des isothermes à la vitesse V_L , la distance à parcourir dans la direction $\langle 100 \rangle$ est plus grande que pour $\theta = 0^\circ$. La vitesse dans la direction $\langle 100 \rangle$ est donc plus grande, soit $V_{s,\theta \neq 0^\circ} = V_L / \cos \theta$. Comme vu précédemment pour une microstructure dendritique, à une vitesse plus élevée correspond une surfusion plus grande, $\Delta T_{\theta \neq 0^\circ} > \Delta T_{\theta=0^\circ}$, et donc à une plus grande distance $\Delta z_{\theta \neq 0^\circ} = \Delta T_{\theta \neq 0^\circ} / G > \Delta z_{\theta=0^\circ}$. Conséquemment, les pointes des dendrites du grain 2 sont géométriquement bloquées dans leur progression par les bras des dendrites du grain 1. Des phénomènes de blocage interviennent aux interfaces entre les grains, notamment entre les grains 2 et 3. Cependant, la conséquence de ces compétitions mène à l'élimination progressive des grains les plus désorientés vis-à-vis du gradient de température (valeurs θ élevées), créant ainsi une texture cristallographique $\langle 100 \rangle$ alignée avec le gradient de température (valeurs θ faibles).

La figure 4.1.6 fournit un exemple de structure de grains colonnaire obtenue par E-PBF pour un superalliage base nickel (Koeppel et al., 2019) et sa modélisation par la méthode des automates cellulaires (Gandin et Rappaz, 1997), (Carozzani et al., 2013). Une attention particulière à la coupe métallographique permet de distinguer une dizaine de couches construites de bas en haut. C'est la stratégie de construction mise en œuvre et les paramètres du procédé qui ont permis la croissance par épitaxie de la structure de grains colonnaires. La simulation combine une description tridimensionnelle de la thermique du procédé (e.g., figure 4.1.1) avec une description spatiale sous forme de cellules dont l'état (liquide ou appartenant à la microstructure)

et l'orientation cristallographique évoluent avec le temps. Pour ce faire, la cinétique de la microstructure de solidification primaire (i.e. dendritique ici) est intégrée au cours du temps, proportionnellement à la surfusion définie par le champ de température et l'équation (4). On notera que, malgré la vitesse de la source de chaleur utilisée, aucun effet de modification de l'équilibre thermodynamique avec la vitesse n'est ici pris en compte (équations (7) et (8)). De même, la cinétique de croissance dendritique n'est pas couplée avec le calcul du diagramme de phases multicomposé et de ses propriétés. Enfin, le couplage entre les champs de température et le développement de la microstructure est faible, c'est-à-dire que seule la thermique est utilisée pour le calcul de la structure de grains sans que la structure elle-même n'influence les champs de température. La comparaison est pourtant remarquable et la méthode peut également donner lieu à des comparaisons avec des figures de pôle ou des cartes caractérisant les relations d'orientation cristallographique entre grains (Chen et al., 2017) (Pineau et al., 2020).

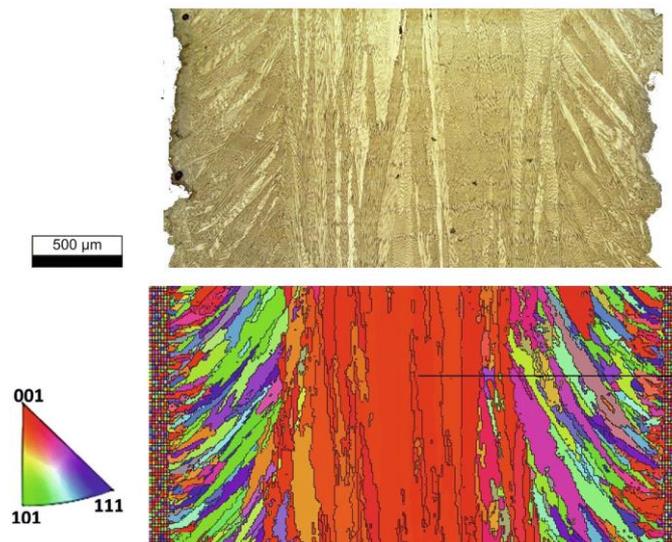


Figure 4.1.6 : Section d'un échantillon produit par E-PBF à partir d'une poudre de superalliage base nickel CMSX-4 révélant (haut, métallographie) la structure de grains colonnaire et (bas, simulation) la forte texture associée, la direction de projection des orientations cristallographiques étant verticale ascendante, coïncidente avec la direction de construction. Puissance et vitesse du faisceau d'électron, $P = 300 \text{ W}$ et $V_0 = 0,5 \text{ m s}^{-1}$, température de préchauffage, $T_i = 900 \text{ °C}$, épaisseur des dépôts successifs, 50 μm (Koepe et al., 2019).

La compétition de croissance colonnaire expliquée ci-dessus suppose qu'aucun nouveau grain n'apparaisse dans le liquide. L'origine de tels grains colonnaires peut

être la germination dans le liquide surfondu, à la surfusion ΔT_N , comme illustré à la [figure 4.1](#), à une distance $\Delta z_N = \Delta T_N / G$. La structure équiaxe peut alors croître et finir par bloquer la croissance des grains colonnaires, provoquant la transition colonnaire-équiaxe (TCE). Il faut noter que l'origine des grains équiaxes peut également être la fragmentation ou refusion partielle de la microstructure dendritique existante et le transport par convection des fragments devant le front de croissance colonnaire. Les directions des bras des grains équiaxes sont aléatoires. Le critère de la TCE le plus simple s'appuie sur l'intégration de la cinétique de croissance des enveloppes des grains équiaxes, de vitesse $V_s(\Delta T)$, en considérant une vitesse de refroidissement constante, $G \cdot V_L$. Les grains, bien qu'en croissance, sont immobiles, si bien que leur surfusion ΔT ne fait qu'augmenter au cours du refroidissement. Ce faisant, leur taille peut être suffisante pour arrêter mécaniquement la croissance des grains colonnaires (Hunt, 1984). L'intégration entre les positions de germination Δz_N et du front colonnaire montre aisément que la TCE est une fonction du rapport G/V_s , et de la surfusion de germination, ΔT_N , mais également de la cinétique de croissance des dendrites et de la densité des grains équiaxes. D'autres critères de transition colonnaire-équiaxe existent pour tenir compte de la fragmentation (Gandin, 2000), de l'interaction solutale entre les dendrites colonnaires et équiaxes (Martorano, 2003) et du transport des grains équiaxes dans le liquide (Leriche, 2015).

4.1.7. Conclusions

La présentation qui vient d'être faite donne un aperçu des phénomènes intervenant lors de la formation des microstructures de solidification dans les procédés de fabrication additive. Nous pouvons en retenir plusieurs points.

- En première approximation les microstructures dendritiques et eutectiques peuvent être décrites par le champ de température en considérant la vitesse de l'isotherme du liquidus de l'alliage et le gradient de température dans le liquide sur cette même isotherme.
- Les théories pour les cinétiques des microstructures datent des années 1980 et 1990. Elles concernent les morphologies des interfaces avec le liquide provenant de la croissance d'un solide monophasé ou biphasé, principalement pour des alliages métalliques binaires et des passes de refusion unique de la matière.
- Les effets à haute vitesse ne sont déterminants pour les alliages métalliques que lorsque la vitesse de croissance approche 1 m s^{-1} . Cette vitesse est rencontrée dans la partie haute du bain de fusion. Compte tenu du caractère multicouche des dépôts réalisés en fabrication additive, entraînant une refusion systématique des couches déposées précédemment, il n'est pas clair de savoir si ces conditions

peuvent être rencontrées sur les microstructures finalement formées, à moins de ne s'intéresser qu'aux dernières couches solidifiées. Une analyse microstructurale plus poussée des cordons est nécessaire. Elle nécessiterait des conditions permettant la formation de microstructures typiques de la solidification rapide, après une et plusieurs couches, et des simulations associées.

- Le couplage des théories avec une description complète des équilibres thermodynamiques reste à systématiser, ce qui a commencé à être fait (Gilgien, 1996), (Senninger et al., 2018). Elle est nécessaire pour permettre une application plus directe à des alliages multicomposés.
- La simulation des structures de grains résulte du calcul des cinétiques des microstructures. Elle en dépend donc directement, les travaux sur les microstructures alimentant les travaux sur les structures de grains. L'avantage de la modélisation des structures de grains est de fournir le champ d'orientation cristallographique et la taille des grains, information non disponible par une simple analyse théorique des cinétiques des microstructures.

4.1.8. Remerciements

L'auteur exprime ses remerciements à Théophile Camus, Gildas Guillemot et Oriane Senninger pour leurs contributions à cet article.

4.1.9. Bibliographie

- Antonsson, T., Fredriksson, H., 2005. The effect of cooling rate on the solidification of Inconel718, *Metallurgical and Materials Transactions* 36B, 85-96.
- Aziz, M. J., 1982. *Journal of Applied Physics* 53, 1158-1168.
- Baker, J. C., Cahn, J. W., 1971. *The Thermodynamics of Solidification*, Seminar series on Solidification, ASM (Novelty, USA) 23-58.
- Boettinger, W. J., Coriell, S. R., 1986. Microstructure formation in rapidly solidified alloys, in *Science and Technology of the Undercooled Melt*, Eds P.R. Sahm, H. Jones, C.M. Adam, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences – No. 114. Martinus Nijhoff Publishers (Dordrecht, NL) 81-109.
- Carozzani, T., Gandin, Ch.-A., Dignonnet, H., Bellet, M., Zaidat, K., Fautrelle, Y., 2013. Direct Simulation of a Solidification Benchmark Experiment, *Metallurgical and Materials Transactions A* 44, 873-887.
- Chen, S., Guillemot, G., Gandin, Ch.-A., 2016. Three-dimensional cellular automaton-finite element modeling of solidification grain structures for arc-welding processes, *Acta materialia* 115, 448-467.
- Cline H. E., Anthony T. R., 1977. Heat treating and melting material with a scanning laser or electron beam, *J. Appl. Phys.* 48, 3895-3900.

- Dantzig, J. A., Rappaz, M., 2016. Solidification, EPFL Press (Lausanne, CH).
- Dobler, S., Lo, T.S., Plapp, M., Karma, A., 2004. Peritectic coupled growth, *Acta Materialia* 52, 2795-2808.
- Gandin, Ch.-A., 2000. From constrained to unconstrained growth during directional solidification, *Acta materialia* 48, 2483-2501.
- Gandin, Ch.-A., Rappaz, M., 1997. A 3D cellular automaton algorithm for the prediction of dendritic grain growth, *Acta materialia* 45, 2187-95.
- Gilgien, P., 1996. Calcul de cartes de microstructures de solidification pour le système Al-Fe-Si, thèse EPFL 1465 (Lausanne, CH).
- Gilgien, P., Zryd, A., Kurz, W., 1995. *Acta metallurgica et materialia* 43, 3477-3487.
- Gill, S. C., Kurz, W., 1995. Rapidly solidified Al-Cu alloys – II. Calculation of the microstructure selection map, *Acta metallurgical and materials* 43, 139-151.
- Gremaud, M., 1990. Solidification rapide : étude microstructurale des alliages Al-Fe après refusion superficielle par laser, thèse EPFL 885 (Lausanne, CH).
- Hunziker, O., Kurz, W., 1999. Directional Solidification and Phase Equilibria in the Ni-Al System, *Metallurgical and materials transactions* 30A, 3167-3175.
- Koepf, J. A., Soldner, D., Ramsperger, M., Mergheim, J., Markl, M., Körner, C., 2019. Numerical microstructure prediction by a coupled finite element cellular automaton model for selective electron beam melting, *Computational Materials Science* 162, 148-155.
- Hunt, J. D., 1984. Steady State Columnar and Equiaxed Growth of Dendrites and Eutectic, *Materials Science and Engineering A* 65, 75-83.
- Hunziker, O., Vandyoussefi, M., Kurz, W., 1998. Phase and microstructure selection in peritectic alloys close to the limit of constitutional undercooling, *Acta materialia* 46, 6325-6336.
- Kurz, W., Trivedi, R., 1996. Banded solidification microstructures, *Metallurgical and Materials Transactions A* 27, 625-634.
- Kurz, W., Fisher, D. J., 1989. Fundamentals of solidification, *Trans. Tech. Publications* (Aedermannsdorf, CH).
- Leriche, N., Combeau, H., Gandin, Ch.-A., Založnik, M., 2015. Modelling of Columnar-to-Equiaxed and Equiaxed-to-Columnar Transitions in Ingots Using a Multiphase Model, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 84, 012087
- Martorano, M. A., Beckermann, C., Gandin, Ch.-A., 2003. A solutal interaction mechanism for the columnar-to-equiaxed transition in alloy solidification, *Metallurgical and materials transactions* 34A, 1657-1674.
- Mullins, W. W., Sekerka, R. F., 1964. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy, *Journal of applied physics* 35, 444-451.
- Pineau, A., Guillemot, Gandin, Ch.-A., G., Reinhart, G., Regula, G., Mangelinck-Noël, N., 2020. Three-dimensional cellular automaton modeling of silicon crystallization with grains in twin relationships, *Acta Materialia* 191, 230-244.

- Rosenthal, D., 1946. The theory of Moving Sources of Heat and Its Application to Metal Treatments, Transactions of the A.S.M.E. 68, 849-865.
- Senninger, O., Gandin, Ch.-A., Guillemot, G., 2018. Modeling of eutectic growth kinetics with thermodynamic couplings, Acta Materialia 161, 110-126.
- Tiller, W. A., Jackson, K. A., Rutter, J. W., Chalmers, B., 1953. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals, Acta Metallurgica 1, 428-437.
- Tourret, D., Gandin, Ch. A., Volkman, Th., Herlach, D. M., 2011. Multiple non-equilibrium phase transformations: Modeling versus electro-magnetic levitation experiment, Acta materialia 59, 4665-4677.
- Tourret, D., Reinhart, G., Gandin, Ch. A., Iles, G. N., Dahlborg, U., Calvo-Dahlborg, M., Bao, C. M., 2011. Gas atomization of Al-Ni powders: solidification modeling and neutron diffraction analysis, Acta materialia 59, 6658-6669.
- Turnbull, D., 1962. On the relation between crystallization rate and structure, Journal of Physical Chemistry 66, 609-613.
- Vandyoussefi, M., Kerr, H.W., Kurz, W., 2000. Two-phase growth in peritectic Fe-Ni alloys, Acta Materialia 48, 2297-2306.
- Zimmermann, M., 1990. Solidification rapide de l'eutectique Al-Al₂Cu par refusion laser, thèse EPFL 899 (Lausanne, CH).