

## Directions de croissance des dendrites cristallines : vers une universalité ?

Alain Pocheau<sup>1</sup>, Julien Deschamps<sup>1</sup>, & Marc Georgelin<sup>1</sup>

IRPHE, Aix-Marseille Université  
49 rue Frédéric Joliot Curie, B.P. 146, 13384 Marseille Cedex 13  
Alain.Pocheau@irphe.univ-mrs.fr

**Résumé.** Les hétérogénéités de concentration des alliages solidifiés présentent une répartition spatiale anisotrope induite par la dynamique de l'interface de solidification, notamment par la direction de croissance des dendrites cristallines. Celle-ci varie avec le nombre de Péclet  $Pe$  entre deux extrêmes : la direction du flux thermique fixée à l'échelle macroscopique et une direction privilégiée fixée à l'échelle moléculaire par le réseau cristallin. Nous montrons ici que, de manière surprenante, la loi de rotation des dendrites est insensible aux changements des conditions de solidification. Elle est ainsi indépendante de l'intensité du gradient thermique et s'avère robuste au point de rester valide et identique dans tous les alliages testés ici, malgré des différences importantes de propriétés interfaciales, d'anisotropie et de symétrie cristalline.

**Abstract.** Heterogeneities of concentration in a solidified alloy involve an anisotropic spatial distribution induced by the dynamics of the liquid-solid interface, especially the growth direction of dendrites. This direction varies with the Péclet number  $Pe$  in between two extremes : the direction of the heat flow which is fixed at the macroscopic level and a preferred direction given at the molecular level by the crystal lattice. We show here that the rotation law of dendrites is surprisingly insensitive to changes in solidification conditions. It is thus independent of the magnitude of the thermal gradient and proves to be robust enough to remain valid and unchanged for all the alloys tested here, despite significant differences in interfacial properties, anisotropy features and crystalline symmetries.

### 1 Introduction

La plupart des objets métalliques qui nous entourent ont subi un processus de solidification lors d'au moins une étape de leur élaboration, que ce soit directement par moulage ou indirectement par emboutissage de tôles, elles-mêmes obtenues à partir d'une phase liquide. Lors de ce changement d'état, les déformations et la dynamique de l'interface liquide-solide engendrent des structures spatiotemporelles variées qui vont de pair avec des variations de concentration des constituants. Les vestiges de ces structures sont imprimés à vie dans le matériau solidifié et régissent ainsi bon nombre de leurs propriétés physiques et mécaniques. Comprendre les phénomènes non-linéaires à l'origine de ces hétérogénéités de concentration s'avère ainsi un enjeu extrêmement important en science des matériaux.

La croissance du solide dans le liquide commence généralement par un germe dont la forme est dictée par l'orientation de l'arrangement cristallin. Au niveau des microstructures, cette orientation conduit à une direction privilégiée pour laquelle la tension de surface est extrémale. Nous la noterons  $\mathbf{a}$  dans la suite. A plus grande échelle, le front de croissance est également régi par les transferts thermiques, donc par le gradient de température  $\mathbf{G}$  qui impose la seconde direction spatiale importante du système. Il est par ailleurs bien connu que, à faible vitesse de solidification, le front de croissance est plan mais que, au-delà de l'instabilité primaire du front plan, dite de Mullins-Sekerka [1], il s'organise en un réseau de microstructures appelées cellules ou dendrites selon qu'elles présentent ou non des branches latérales. L'interface, régie par la diffusion solutale d'une espèce chimique minoritaire (voire ultra-minoritaire pour les matériaux quasi-purs) adapte alors sa morphologie et sa dynamique aux deux directions de base,  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{G}$ . Ceci est notamment le cas de la direction de croissance de ses microstructures, en réponse à la compétition exercée par les deux directions caractéristiques  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{G}$ .

Il s'avère ainsi que la direction de croissance des cellules ou des dendrites varie avec le nombre de Péclet  $Pe = AV/D$  entre les deux directions imposées  $\mathbf{G}$  et  $\mathbf{a}$  ( $V$  étant la vitesse du front,  $D$  le coefficient de

diffusion solutale et  $\Lambda$  la largeur des microstructures) [2,3]. En particulier, à faible  $Pe$  (i.e à fort couplage diffusif entre microstructures voisines), la direction de croissance est parallèle au flux thermique, donc à  $\mathbf{G}$  : elle est ainsi fixée au niveau macroscopique. En revanche, à fort  $Pe$  (i.e à faible couplage diffusif), elle s'aligne sur la direction correspondant à un extremum de tension de surface, donc sur  $\mathbf{a}$  : elle est alors fixée au niveau microscopique par les directions cristallines.

L'étude précise de la rotation des directions de croissance de  $\mathbf{G}$  à  $\mathbf{a}$  lors de l'augmentation de  $Pe$  a révélé une symétrie d'échelle inattendue [3]. Celle-ci conduit à une équivalence physique de toutes les dendrites vis-à-vis de l'effet de rotation, indépendamment de leurs caractéristiques propres d'asymétrie, de tailles et de branchements, ou encore de l'angle entre  $\mathbf{G}$  et  $\mathbf{a}$  [3,4,5]. En particulier, aucun nombre de Péclet caractéristique n'émerge, conduisant ainsi, pour des variables adaptées, à un comportement en loi de puissance [3,4,5].

Dans cet article, nous nous proposons d'étudier l'influence non plus seulement des directions extrêmes  $\mathbf{G}$  et  $\mathbf{a}$ , mais de l'intensité des phénomènes qui y sont associés, à savoir la norme du vecteur  $\mathbf{G}$  et l'amplitude de la modulation anisotrope de tension de surface. A priori, le changement de ces intensités devrait modifier la loi de rotation des dendrites avec  $Pe$ . De manière étonnante, nous avons constaté qu'il n'en est rien, un doublement du gradient thermique (Sect.3), un changement de matériau ou même de symétrie cristalline (Sect.4) n'influent en rien sur la forme de cette loi.

## 2 Expérience

L'expérience vise à réaliser la solidification en lame mince de matériaux transparents pour des vitesses de solidification  $V$ , des tailles de structures  $\Lambda$  et des angles d'ouverture  $\Theta_0 = (\mathbf{a}, \mathbf{G})$  variables. Nous varierons également ici le gradient de température et l'alliage utilisé. Pour cela, nous utiliserons successivement des alliages à base de succinonitrile (SCN), d'acide pivalique (PVA) et d'eau. Le SCN et le PVA sont des cristaux plastiques de symétrie cubique et dont la cinétique d'attachement à l'interface est rapide. Leur comportement s'avère alors similaire à celui des alliages métalliques. L'anisotropie du PVA est cependant plus élevée que celle du SCN et d'origine plus cinétique que capillaire. L'eau cristallise en système hexagonal qui est extrêmement anisotrope entre le plan de l'hexagone et la direction orthogonale, mais relativement isotrope dans le plan hexagonal que nous utilisons. Les solutés utilisés présentent les coefficients de diffusion solutale  $D$  suivants :  $D = 1,35 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  pour l'acrylonitrile dans le SCN [5],  $D = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  pour l'éthanol dans le PVA [6] et  $D = 6,9 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  pour notre solution de glucose dans l'eau [7].

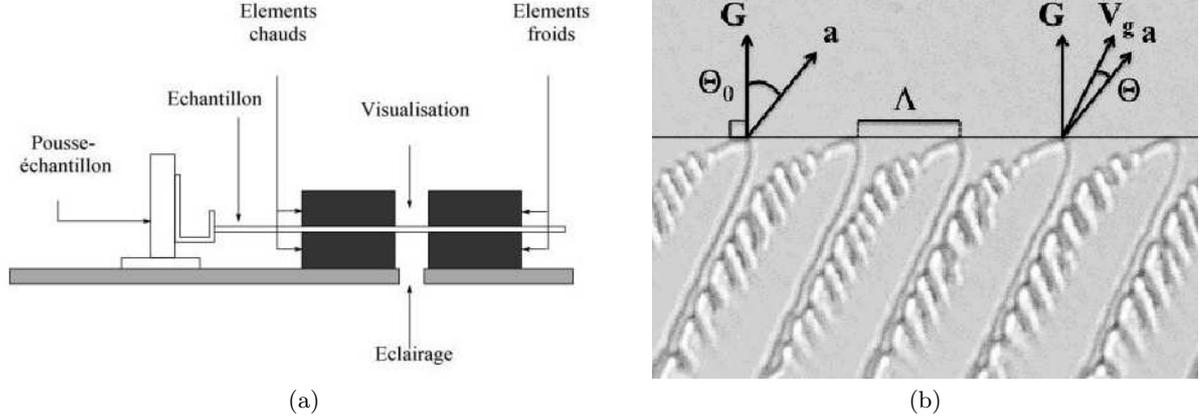
La principale innovation du dispositif expérimental concerne le pilotage de la variable  $\Theta_0$ , et donc de l'orientation relative du gradient de température  $\mathbf{G}$  et du cristal. Ceci a été réalisé en adaptant notre montage de manière à pouvoir faire tourner les éléments thermiques responsables du gradient de température. Plusieurs angles de rotation répartis entre  $0^\circ$  et  $45^\circ$  (ou  $30^\circ$  pour l'eau de symétrie d'ordre 6) ont été ainsi réalisés avec une précision de  $0.1^\circ$ .

Pour déterminer les orientations cristallines, nous avons utilisé le fait qu'à haute vitesse de croissance, elles définissent, comme en solidification libre, la direction de croissance des dendrites. La sélection de mono-grains a été obtenue pour le SCN et le PVA par fusion/solidification itérative des échantillons, chaque opération étant pilotée de manière à augmenter le domaine relatif à un grain présélectionné. L'observation à haute vitesse des mono-grains obtenus révèle des branchements dendritiques dirigés selon la normale à l'échantillon pour les deux matériaux cubiques. Ceci signifie qu'un des axes principaux  $[1, 0, 0]$  du cristal est aligné sur cette normale. Ceci est corroboré par l'absence de structure en algues à toute vitesse et tout angle d'ouverture  $\Theta_0$ . En ce qui concerne l'eau, le plan de l'échantillon était confondu avec le plan de symétrie hexagonale du cristal.

Les températures de fusion des solvants purs sont de  $58^\circ\text{C}$  pour le SCN,  $35^\circ\text{C}$  pour le PVA et  $0^\circ\text{C}$  pour l'eau. Le liquide est inséré par capillarité dans des échantillons larges de 45 mm, longs de 15 cm et d'épaisseur suffisamment fine,  $50 \mu\text{m}$ , pour n'autoriser qu'une seule couche de dendrite dans son épaisseur.

Les fours sont chauffés par une feuille de résistance et placés en regard de refroidisseurs composés de modules à effet Peltier (Fig. 1a). Ces éléments sont régulés électroniquement à une précision de  $0,05^\circ\text{C}$

et séparés de 5 à 10 mm pour donner un gradient thermique effectif de 140 à 70 K.cm<sup>-1</sup>. La translation de l'échantillon dans ce gradient est assurée par un moteur pas à pas de 6400 pas par tour entraînant une vis de pas 5 mm couplée à un écrou à recirculation de roulement. La position de l'échantillon est mesurée par un dispositif interférométrique de type Michelson. Ceci permet d'optimiser le dispositif et d'attester de la constance de la vitesse de poussée à 1% près sur un tour de vis.



**Fig. 1.** (a) Schéma du dispositif expérimental de solidification directionnelle (b) Dendrites en croissance et définition des directions extrêmes  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{G}$ , de la direction de croissance  $\mathbf{V}_g$  et des angles utilisés.

### 3 Une réponse indifférente au gradient thermique

Les directions de croissance  $\mathbf{V}_g$  ( $g$  pour growth) sont mesurées avec une précision de 0.1° par reconstruction de leur trajectoire dans le référentiel lié à la phase solide [5]. Nous avons mesuré l'angle  $\Theta = (\mathbf{a}, \mathbf{V}_g)$  pour diverses valeurs de l'ouverture  $\Theta_0 = (\mathbf{a}, \mathbf{G})$  à différentes vitesses (Fig. 1b). Comme il n'y a pas de sélection de la longueur d'onde dans ce système, ces mesures ont également pu être menées sur des cellules ou dendrites de tailles différentes à autres paramètres fixés.

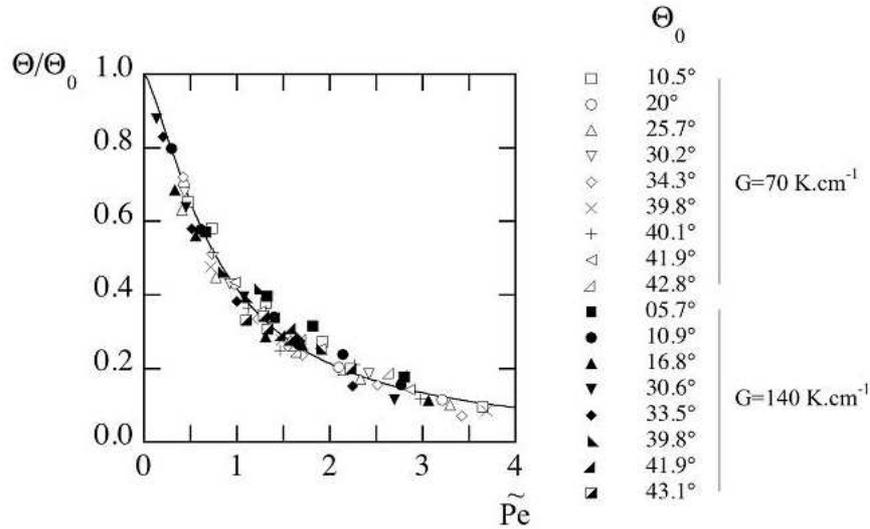
La taille caractéristique  $\Lambda$  utilisée a priori pour définir le Péclet correspond à la distance entre voisins. Hormis pour des dendrites symétriques, elle inclut alors une partie située à l'aplomb de branchements secondaires développés entre deux dendrites voisines (Fig. 1b). Cette partie, souvent dominante dans la valeur de  $\Lambda$ , s'avère sans effet sur la direction de croissance de la dendrite concernée. Il est ainsi apparu qu'elle devait être ignorée en définissant la taille pertinente  $\tilde{\Lambda}$  à partir de la partie de dendrite dénuée de branchements (partie droite en figure 1b). Ceci conduit à un nouveau nombre de Péclet  $\tilde{Pe}$  bien adapté aux structures asymétriques et permettant notamment d'exprimer pleinement la symétrie d'échelle de la loi de rotation [4]. Nous l'utiliserons dorénavant dans la suite de l'étude.

Afin d'examiner l'influence de l'intensité du gradient thermique  $\mathbf{G}$  sur les directions de croissance, nous avons effectué des mesures sur du SCN pour deux gradients différents : 70 et 140 K/cm. Nous reportons sur la figure 2 l'évolution des orientations de structures en fonction de  $\tilde{Pe}$ . La forme générale de la courbe montre une décroissance de  $\Theta = \Theta_0$  pour  $\tilde{Pe} \ll 1$  à  $\Theta = 0$  pour  $\tilde{Pe} \gg 1$ , soit, comme attendu, une rotation de  $\mathbf{V}_g$  de  $\mathbf{G}$  vers  $\mathbf{a}$  avec  $\tilde{Pe}$ . Par ailleurs, bien que l'intensité de  $\mathbf{G}$  varie, l'ensemble des points expérimentaux se regroupe sur la même loi de croissance, à savoir la loi (1) décrite précédemment [4]. La loi de rotation des directions de croissance s'avère en particulier *insensible* à l'intensité de  $\mathbf{G}$ .

$$\frac{\Theta}{\Theta_0} = \frac{1}{1 + a\tilde{Pe}^b} ; a = 1,4 ; b = 1,4. \quad (1)$$

L'invariance du phénomène avec la norme de  $\mathbf{G}$  peut se traduire en termes de variables adimensionnées. Il est habituel en solidification directionnelle de considérer comme variables adimensionnées le nombre de Péclet et l'écart au seuil de l'instabilité primaire du front plan  $\nu = V/V_c$  où  $V_c$  est la vitesse critique de

Mullins-Sekerka. Ici  $\mathbf{G}$  est une grandeur thermique qui n'influe pas directement sur le couplage diffusif représenté par  $Pe$ . En revanche, comme  $V_c$  est proportionnel à la norme de  $\mathbf{G}$ , le nombre  $\nu$  en dépend aussi. Notre observation expérimentale de l'indépendance de l'orientation des microstructures vis-à-vis de  $|\mathbf{G}|$ , donc de  $\nu$ , signifie ainsi que l'instabilité primaire et son mécanisme propre n'y sont pas impliqués.



**Fig. 2.** Etudes à deux gradients  $G = 70\text{K/cm}$  (symboles creux) et  $G = 140\text{K/cm}$  (symboles pleins). Tous les points expérimentaux se regroupent sur une même courbe indépendamment des angles d'ouverture  $\Theta_0$  et surtout ici du gradient. La ligne correspond à la loi (1).

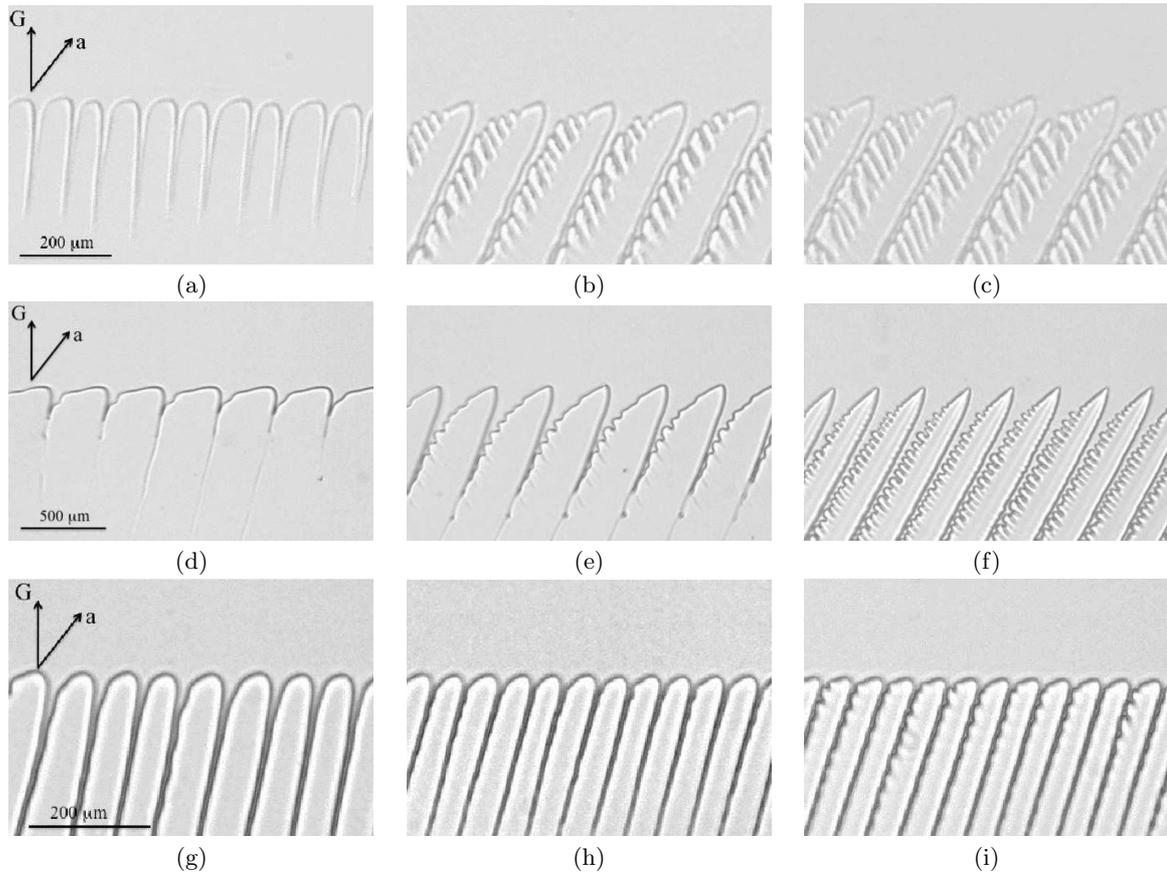
#### 4 Une réponse unique pour tous les matériaux

Après avoir varié dans la section précédente l'intensité correspondant à l'une des deux directions extrêmes de croissance,  $\mathbf{G}$ , nous modifions ici l'intensité correspondant à la seconde,  $\mathbf{a}$ , via l'amplitude de la modulation anisotrope des propriétés interfaciales. Pour cela nous comparons les directions de croissance de trois matériaux (SCN, PVA et eau) présentant des anisotropies cinétiques et capillaires différentes, voire des symétries cristallines différentes. La figure 3 montre plusieurs états de l'interface de croissance pour les trois matériaux, à trois vitesses différentes. Les fronts présentent des morphologies variées, plus pointues pour le PVA suite à son anisotropie plus importante, plus semblables pour l'eau et le SCN malgré leur symétrie cristalline différente, d'ordre 6 pour l'eau et 4 pour le SCN. La direction de  $\mathbf{G}$  est normale à la ligne des pointes de microstructures tandis que la direction de  $\mathbf{a}$  se retrouve dans celle de l'orientation des dendrites à haute vitesse (images de droite).

La figure 4 présente l'évolution du rapport  $\Theta/\Theta_0$  pour chacun des matériaux en fonction de  $\tilde{Pe}$ . Là encore, l'ensemble des points expérimentaux se regroupe sur la loi de croissance (1) indépendamment des matériaux utilisés. Or changer de matériau induit une modification de nombreux paramètres importants de solidification : certes les coefficients d'anisotropie des propriétés interfaciales, mais aussi les symétries cristallines, le diagramme des phases thermodynamique et la concentration en soluté. Il est ainsi surprenant de noter que, parmi tous ces paramètres, seule la diffusivité solutale  $D$  semble jouer un rôle dans l'orientation des microstructures par l'intermédiaire du nombre de Péclet. En particulier, les données d'orientation des trois matériaux conduisent ici à des évolutions identiques en  $Pe$ , non seulement sur le plan qualitatif (décroissance, convexité, limites) mais aussi quantitatif.

#### 5 Conclusion

Lorsque la vitesse de tirage ou le nombre de Péclet augmentent, les directions de croissance des microstructures tournent de la direction du gradient thermique  $\mathbf{G}$  à une direction privilégiée  $\mathbf{a}$  fixée par

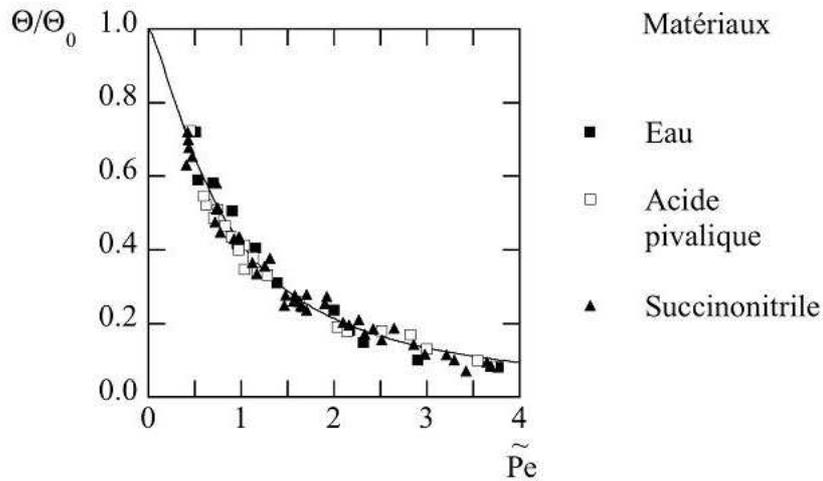


**Fig. 3.** Fronts de solidification pour différents matériaux. Les directions de  $\mathbf{G}$  et  $\mathbf{a}$  et l'échelle spatiale sont données sur les images de gauche. Première ligne : Succinonitrile,  $\Theta_0 = 30.6^\circ$  (a)  $V = 10\mu\text{m/s}$  (b)  $V = 30\mu\text{m/s}$  (c)  $V = 50\mu\text{m/s}$ ; Seconde ligne : Acide pivalique,  $\Theta_0 = 30.6^\circ$  (d)  $V = 1\mu\text{m/s}$  (e)  $V = 2\mu\text{m/s}$  (f)  $V = 10\mu\text{m/s}$ ; Troisième ligne : Eau,  $\Theta_0 = 19^\circ$  (g)  $V = 10\mu\text{m/s}$  (h)  $V = 30\mu\text{m/s}$  (i)  $V = 50\mu\text{m/s}$ .

l'orientation cristalline. Ce phénomène influe grandement sur la morphologie des microstructures, donc sur la microségrégation et finalement sur les caractéristiques physiques des matériaux solidifiés. Dans un même matériau et à un même gradient de température, une précédente étude avait révélé une symétrie d'échelle inattendue pour cette loi d'orientation [3,4,5]. Elle impliquait notamment que la rotation des microstructures s'effectue de manière équivalente quel que soit l'angle entre les directions caractéristiques  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{G}$ .

Cependant, au vu de l'importance physique de ces directions envers la croissance, on aurait pu s'attendre à ce que l'amplitude des phénomènes qui leur sont associés, l'intensité du gradient thermique et celle des modulations anisotropes des propriétés interfaciales, participent sensiblement à l'orientation des microstructures. Nous avons montré ici qu'il n'en est rien : ces orientations s'avèrent insensibles au changement d'intensité du gradient thermique et des matériaux utilisés. Ce résultat montre que la loi d'orientation n'est dépendante que de l'angle entre les directions limites  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{G}$  et pas de l'intensité des phénomènes qui y sont attachés. Elle apparaît en particulier indépendante du seuil de l'instabilité primaire, donc de son mécanisme propre, et plus étonnant encore, du type de symétrie cristalline considéré.

L'ensemble de ces conclusions renforce ainsi le caractère universel de cette loi d'orientation et constitue un guide précieux pour en comprendre l'origine et en cerner les applications.



**Fig. 4.** Etudes sur trois matériaux. Tous les points expérimentaux se regroupent sur une même courbe indépendamment du matériau. La ligne correspond à la loi (1) déterminée dans le succinonitrile.

## Références

1. W. W. MULLINS & R. F. SEKERKA, Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy, *Journal of Applied Physics*, **35** (2), 444-451 (1964).
2. S. AKAMATSU & T. IHLE, Similarity law for the tilt angle of dendrites in directional solidification of non-axially-oriented crystals, *Physical Review E*, **56** (4), 4479-4485 (1997).
3. J. DESCHAMPS, M. GEORGELIN & A. POCHEAU, Crystal anisotropy and growth directions in directional solidification, *Europhys. Lett*, **76**, 291-297 (2006).
4. A. POCHEAU, J. DESCHAMPS & M. GEORGELIN, Dendrite growth directions and morphology in the directional solidification of anisotropic materials, *JOM*, july 2007, 71-77 (2007).
5. J. DESCHAMPS, M. GEORGELIN & A. POCHEAU, Growth directions of microstructures in directional solidification of crystalline materials, *Physical Review E*, **78**, 011605 (2008).
6. P. BOUSSOU, B. PERRIN & P. TABELING, Influence of an external flow on dendritic crystal growth, *Physical Review A*, **40** (1), 509-512 (1989).
7. M. F. BUTLER, Growth of solutal ice dendrites studied by optical interferometry, *Crystal Growth and Design*, **2** (1), 59-66 (2002).