

半固态 Al-6.5Si 合金的流变特性*

陈金玉^{1,2)} 鞠丽平¹⁾ 李亮¹⁾

1) 沈阳师范大学物理系, 沈阳 110034

2) 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016

摘 要 用半固态金属流变模型研究了 Al-6.5Si(质量分数, %) 体系的稳态和暂态流变行为. 分析表明, 半固态金属的流变行为与其微结构有很强的关联, 在固相体积分数一定的情况下, 体系的表现粘度完全由其微结构所决定, 而剪切速率和剪切时间对表现粘度的影响是通过改变体系的微结构来实现的. 稳态粘度随固相体积分数的增加而增加, 随剪切速率的增加而减小, 这与文献中的实验结果相符合; 体系的解聚过程比聚集过程快两个数量级. 在各种形变条件下所出现的滞后环的大小由上升时间、静置时间、原初剪切速率、最大剪切速率等因素决定.

关键词 Al-6.5Si, 半固态金属, 流变行为, 微结构

中图法分类号 TG146.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)05-0476-06

RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF SEMISOLID Al-6.5Si ALLOYS

CHEN Jinyu^{1,2)}, JU Liping¹⁾, LI Liang¹⁾

1) Department of Physics, Shenyang Normal University, Shenyang 110034

2) International Center for Materials Physics, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: CHEN Jinyu, Tel: (024)86574451, Fax: (024)86592205,

E-mail: jinyu_chen720@sina.com

Supported by Natural Science Foundation of Liaoning Province (No.2001101025)

Manuscript received 2002-06-06, in revised form 2002-11-15

ABSTRACT The rheological model developed by chen et al is applied to study the steady state and transient state behaviour of Al-6.5Si semi-solid metal (SSM) slurries. The application of the model has revealed a number of microstructural and rheological characteristics of SSM slurries. The theoretical analysis shows that there is a strong coupling between the microstructure and the steady state viscosity. It is shown that the steady state viscosity of Al-6.5Si decreases with decreasing solid fraction and increasing shear rate. This theoretical prediction is in good agreement with the experimental results in the literature. Concerning time dependent properties, but irrespective of the flow conditions, the apparent viscosity of a SSM slurry with a specified solid fraction is exclusively determined by its structure, while the effect of shear rate and shearing time is reflected by their effect on slurry structure. The deagglomeration kinetics is about two orders of magnitude faster than the agglomeration kinetics for Al-6.5Si. The model has also been successfully applied to predict the hysteresis loops under various cyclic deformation conditions.

KEY WORDS Al-6.5Si, semisolid metal slurry, rheological behavior, microstructure

应用半固态技术凝固成形的铸件具有成本低、产出率高、微结构精细、尺寸精度高等优点, 在军事、航空航天、现代汽车、电子、通信等领域得到广泛应用, 使得该技术成为最具发展前途的近净成形和新材料制备技术之一^[1-3]. 半固态成形技术的关键依赖于对半固态合金流变行为的

控制, 因此开展半固态金属流变行为的理论及实验研究对改进和发展半固态成形技术具有重要意义^[1-3].

半固态金属(以下简称 SSM)流变行为的理论研究大致可分为两类, 以研究伪塑性为主建立稳态流变模型和以研究触变性为主建立暂态流变模型. 稳态模型都基于 Joly 等^[4]提出的稳态粘度与剪切速率的幂率形式, 其它描述稳态流变特性的幂率形式的模型还包括 Wang 等^[5], Kat-tamis 等^[6], Turng 等^[7]和 Loué 等^[8]提出的模型. 这些模型虽然可以描述半固态金属的伪塑行为, 但基本属于半经验公式, 不能揭示伪塑性的微观起源. 暂态模型的建

* 辽宁省自然科学基金资助项目 2001101025

收到初稿日期: 2002-06-06, 收到修改稿日期: 2002-11-15

作者简介: 陈金玉, 女, 1963 年生, 教授

立主要基于一个内部结构参量^[9-17]或以 Cross 模型为基础^[18-21]. 例如 Mada 等^[9-10], Quaaak 等^[13], Kumar 等^[14,22], Koke 等^[15,16]以及 Burgos 等^[17]提出的模型. 这些模型主要采用一个结构参量 s 来描述半固态金属颗粒的聚集程度. 这些模型的主要目的是得出微结构参量 s 的时间演化方程, 但该结构参量仅是 0 到 1 之间的一个经验值, 没有明确的物理意义, 而且与实验中可测的结构参量之间没有联系, 对实验研究的指导作用较小. 上述模型缺乏对流变体微结构的定量描述, 没有建立在统一的理论框架上, 只能说明某一特定的流变行为, 如伪塑行为或触变行为, 不能完整解释稳态流变行为和暂态流变行为的微观统一性. 最近, Chen 等^[23]从微观角度出发, 通过研究切变场中微结构的演化, 确立了 SSM 微结构与流变行为的关系, 提出了建立在统一理论框架上的半固态金属浆料的本构模型, 并将这个模型应用于 Sn-15Pb(质量分数, %, 下同)体系^[24-26], 同时解释了该体系的流变特性.

目前, 半固态金属成形技术应用最成功和最广泛的体系是铝合金体系, 其原因是铝合金的熔点较低、使用范围广泛、具有较宽的固液共存区. 对半固态铝合金体系流变行为的实验研究已开展了若干体系, 积累了一定的数据并发现了一些规律^[27-29]. 但由于流变学实验技术的复杂性, 例如发生氧化、壁滑 (wall slippage)、存在屈服应力及对稳态的确定问题等^[30-32], 很难获得可靠的粘度数据, 使现有的实验结果缺乏一致性^[3,12], 给确定模型参数带来很大困难. 本文选用 Ito 等^[29]关于 Al-6.5Si 体系的实验数据确定模型中的参数, 系统地研究半固态铝合金体系的稳态和暂态的流变行为.

1 本构模型

半固态金属浆料被看作是球形固体颗粒悬浮在液相基体中的悬浮液. 在切变场中, 固体颗粒之间碰撞以及流体力学作用均可导致聚集体的形成: 两个聚集体之间的碰撞形成新的较大的聚集体, 同时聚集体在切变场中也能解聚而形成较小的聚集体. 在某一时刻, 固体颗粒的聚集程度由两种相反的作用——聚集和解聚所决定; 而这两种作用依赖于体系的特性、粒子大小、固相体积分数以及外部流动条件. 如果固体颗粒直径为 d , 固相体积分数为 ϕ , 剪切速率为 $\dot{\gamma}$, 则在时刻 t 体系的聚集程度可用一个结构参量——聚集体中的平均粒子数 $n(t)$ 来表征, $n(t)$ 具有如下形式^[23]

$$1/n(t) = 1/n_e + (1/n_0 - 1/n_e)e^{-\lambda t} \quad (1)$$

其中, $n_0 = n(0)$, 即 $t=0$ 时刻聚集体中固体颗粒的平均数目; n_e 为 $t \rightarrow \infty$ (稳态) 时聚集体中固体颗粒的平均数目, 其值为

$$n_e = \frac{\pi d^3 d_3 \dot{\gamma} (c + \dot{\gamma}) + 12 \alpha_1 \phi^2 c (d_1 \dot{\gamma} + d_2)}{\pi d^3 d_3 \dot{\gamma} (c + \dot{\gamma}) - 6 \alpha_2 \phi c (d_1 \dot{\gamma} + d_2)} \quad (2)$$

而

$$\lambda = \frac{6 \alpha_1 \phi^2 c (d_1 \dot{\gamma} + d_2)}{\pi d^3 (c + \dot{\gamma})} + \frac{1}{2} d_3 \dot{\gamma} \quad (3)$$

$\alpha_1, \alpha_2, c, d_1, d_2$ 和 d_3 是模型参数, 它们表征体系的材料特性. 体系的表现粘度 η 与有效固相体积分数 ϕ_{eff} 及液相粘度 η_0 有如下关系

$$\eta = \eta_0 (1 - \phi_{\text{eff}})^{-5/2} \quad (4)$$

其中

$$\phi_{\text{eff}} = (1 + A(n - 1)/n)\phi \quad (5)$$

其中, $n = n_e$ (稳态), $n = n(t)$ (暂态); ϕ_{eff} 是实际固相体积分数 ϕ 与聚集体中所包裹的液相体积分数 ϕ_{trl} 之和

$$\phi_{\text{eff}} = \phi + \phi_{\text{trl}} \quad (6)$$

A 是另一模型参数, 其大小反映聚集体中固体颗粒的堆积方式, 与 ϕ 有关.

依据上述理论模型, 半固态金属浆料流变行为的本构方程可表示为

$$\tau = \eta(n)\dot{\gamma} \quad (7)$$

$$dn/dt = g(n, \dot{\gamma}) \quad (8)$$

方程 (7) 表示具有恒定结构 (n 一定) 的切应力 τ 的流动方程; 而方程 (8) 描述结构参量 n 的时间演化方程. 运动学方程 (8) 由方程 (1) 给出, 而 $\eta(n)$ 可由方程 (4), (5) 和 (1) 的组合得到.

2 稳态流变行为

2.1 模型参数的确定

模型^[23]中有 7 个参量: $\alpha_1, \alpha_2, d_1, d_2, d_3, c, A$. 在应用模型之前, 应先确定这些参量. 本文选用 Ito 等^[32]测量 Al-6.5Si 合金稳态粘度的实验数据来拟合这些参量. 拟合出的参数值见表 1.

参数 A 由下面的方程给出:

$$A(\phi) = 6.9 - 21.0\phi + 18.5\phi^2 \quad (9)$$

表 1 半固态 Al-6.5Si 的模型参数值

Table 1 Model parameters for Al-6.5Si alloy obtained by fitting Ito's experimental data^[29]

Parameters	α_1	α_2	c	d_1	d_2	d_3
			s^{-1}	mm^3	$\text{mm}^3 \cdot s^{-1}$	
Value	0.01	-0.0004	0.26	0.2	0.008	9.0×10^{-4}

2.2 稳态粘度

2.2.1 有效固相体积分数的影响 在切变场中, 固体颗粒间的相互作用形成聚集体. 无论聚集体多大, 都会包裹一定量的液体, 其行为与固体颗粒相似. 这样, SSM 的固相体积分数由原来的 ϕ 增加到 ϕ_{eff} (见方程 (6)). 根

据式 (4), 稳态粘度是有效固相体积分数的函数, 结果由图 1(实线) 给出. 为了比较, 将 Ito 等^[29] 的实验结果亦绘于图 1 中(散点). 图 1 显示, 理论模型与 Ito 等^[29] 的实验结果符合得很好.

2.2.2 固相体积分数和剪切速率的影响 与剪切速率、颗粒大小等因素相比, 固相体积分数对 SSM 流变性的影响最大. 图 2 是 Al-6.5Si 合金在不同的剪切速率下表现粘度与固相体积分数的曲线. 可以看出, 表现粘度随固相体积分数的增大而增大. 具体而言, 开始时表现粘度随固相体积分数增加缓慢, 当固相体积分数达到某一临界值之后, 粘度开始迅速增加. 表现粘度及平均聚集体大小

n_e 与剪切速率的关系由图 3 给出, 为便于比较, 将 Ito 等^[29] 的实验数据也画在图 3a 中. 图 3 表明表现粘度与平均聚集体大小随着剪切速率的增加而减小, 与半固态金属浆料具有伪塑行为的实验结果相一致^[1,2].

图 1 和图 3a 的理论和实验结果均表明, 稳态粘度与有效固相体积分数直接相关, 而与剪切速率间接相关. 图 3 也表明固体颗粒的聚集程度(由 n_e 描述)与表现粘度有很强的关联, 在固相体积分数一定的情况下, 体系的表现粘度完全由 n_e 所决定, 而剪切速率对表现粘度的影响是通过改变体系微结构即固体颗粒的聚集程度来实现的. 事实上, 由方程 (2), (4)–(6) 可知, 图 3 中, 剪切速率是通过改变固体颗粒的聚集程度 n_e , 改变有效固相体积分数 ϕ_{eff} 以及 ϕ_{trl} , 进而改变表现粘度的. 这一点可以从微观角度来理解: 随着剪切速率的增大, 聚集体不断被打碎(聚集体逐渐变小, n_e 变小), 使聚集体中被包裹的液相体积分数逐渐变小, 结果使得有效固相体积分数逐渐变小, 导致表现粘度变小.

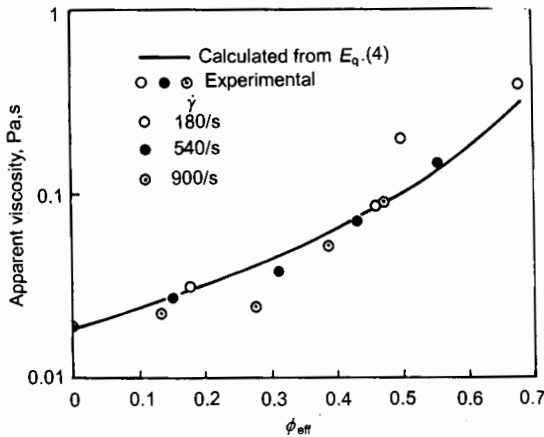


图 1 Al-6.5Si 合金表现粘度随有效固相体积分数的变化关系, 各数据点为 Ito^[29] 的实验值, 实线为理论曲线
Fig.1 Calculated apparent viscosity of Al-6.5Si alloy by Eq.(4) as a function of the effective solid fraction and experimental results^[29]

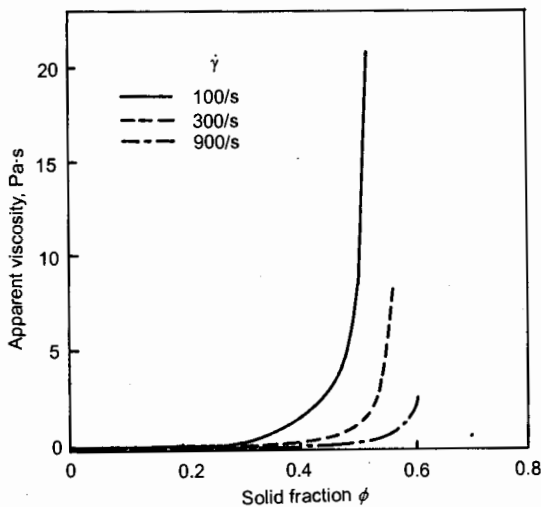
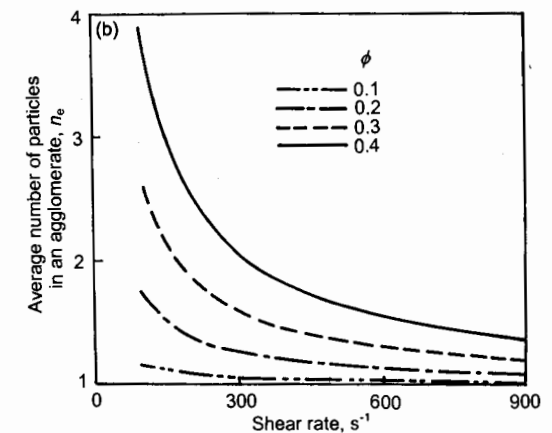
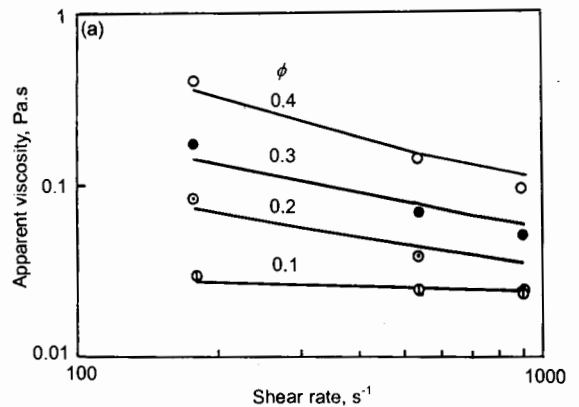


图 2 在各种剪切速率作用下 Al-6.5Si 合金表现粘度随固相体积分数的理论曲线
Fig.2 Calculated steady state viscosity for Al-6.5Si alloys under different shear rates as a function of solid fraction

图 3 在各种固相体积分数情况下 Al-6.5Si 合金稳态粘度 - 剪切速率的关系曲线, 各数据点为实验值^[29], 实线为理论曲线
Fig.3 Calculated and experimental steady state viscosity (a) and the average particle number in an agglomerate (b) as a function of shear rate for Al-6.5Si alloys with different solid fractions

3 暂态流变行为

3.1 等温剪切和等温静置过程中微结构和表现粘度随时间的演化

半固态金属具有触变性质，即其表现粘度与时间有关。Al-6.5Si 合金在不同的剪切速率下的表现粘度及平均聚集体大小与剪切时间的理论曲线由图 4 给出。图 4 表明，增加剪切速率加快聚集体的解聚，且聚集体的解聚时间为几秒的数量级，与 Kumar 等^[22]的实验结果相一致。图 4 还表明，半固态金属的表现粘度与其微结构有很强的关联，在固相体积分数一定的情况下，体系的表现粘度完全由其微结构所决定，而剪切速率和剪切时间对表现粘度的影响是通过改变体系的微结构来实现的。

图 5 表示 Al-6.5Si 合金在不同的初始剪切速率下的表现粘度与静置时间的理论曲线。初始状态 ($t=0$) 对应于图 5 中所标的初始剪切速率所对应的稳态。图 5 表明聚集体达到新的稳态 (对应于剪切速率为零) 的聚集时间为几百秒的数量级，比实验结果小一些^[10]。比较图 4 和图

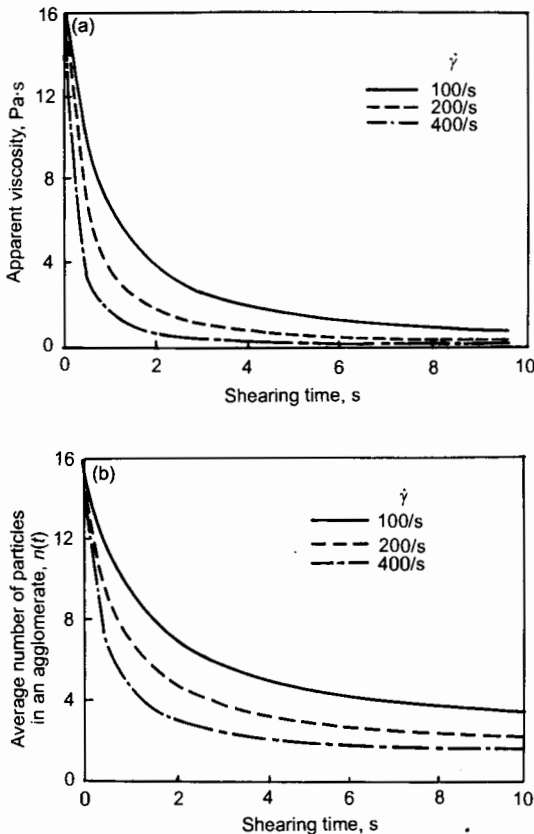


图 4 在各种剪切速率作用下，Al-6.5Si 合金表现粘度及一个聚集体的平均粒子数随剪切时间变化的理论曲线

Fig.4 Calculated transient state viscosity (a) and the average agglomerate size (b) for Al-6.5Si alloy with a solid fraction of 0.3 under different shear rates as a function of shearing time. The steady state under zero shear rate is taken as the starting point

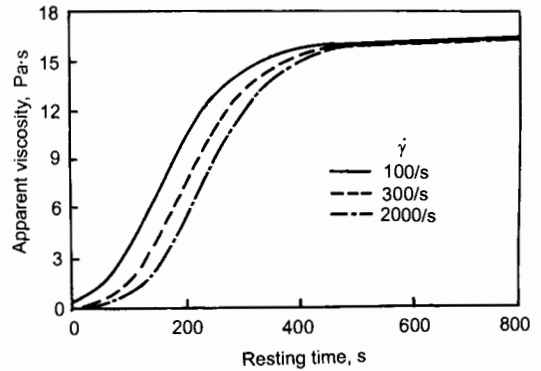


图 5 在不同初始剪切速率作用下，Al-6.5Si 合金表现粘度随静置时间变化的理论曲线

Fig.5 Calculated time evolution of apparent viscosity for Al-6.5Si alloy with a solid fraction of 0.3 under different initial shear rates

5, 解聚要比聚集快得多，关于这一点，Flemings^[2]在研究 Al-6.5Si 体系的粘度与时间的关系时已证实。可以认为，产生触变性的微观基础是在任意时刻固体颗粒的聚集率和解聚率不相等。

3.2 在循环剪切形变下的流变响应

描述 SSM 触变性的另一种常用方法是测量滞后环的面积^[33]。测量滞后环面积的实验包括以下 5 个步骤^[4]：(1) SSM 浆料在初始剪切速率的作用下，达到初始稳态；(2) 静置 ($\dot{\gamma}=0$) SSM 浆料一段时间；(3) 在给定的时间 t_u (up-time) 内，使剪切速率由 0 增大到最大剪切速率 $\dot{\gamma}_{max}$ ；(4) SSM 浆料在剪切速率 $\dot{\gamma}_{max}$ 的作用下达到新的稳态；(5) 在给定的 t_d (down-time) 时间内，使剪切速率由 $\dot{\gamma}_{max}$ 减小到 0。如果所考虑的 SSM 浆料具有触变性，则包括以上步骤的循环剪切形变实验在切应力-剪切速率图中形成一个滞后环。滞后环面积的大小反映 SSM 材料触变性的强弱，面积越大，触变性越强。影响滞后环面积大小的参数有^[4]：(1) 初始剪切速率 $\dot{\gamma}_0$ ；(2) 静置时间 t_r ；(3) 上升时间 t_u ；(4) 最大剪切速率 $\dot{\gamma}_{max}$ ；(5) 固相体积分数 ϕ ；(6) 下降时间 t_d 。应用模型^[23]计算上述参数 (限于篇幅，只列举部分参数) 对滞后环面积的影响见图 6。图 6a 是上升时间 t_u 对滞后环面积的影响。由图可知，滞后环面积随上升时间 t_u 的增加 (1—8 s) 而减小。初始剪切速率 $\dot{\gamma}_0$ 对滞后环面积的影响见图 6b。该图表明，滞后环面积随初始剪切速率 $\dot{\gamma}_0$ 的增加 (100—300/s) 而减小。图 6c 是最大剪切速率 $\dot{\gamma}_{max}$ 的影响。可以看出，滞后环面积随最大剪切速率 $\dot{\gamma}_{max}$ 的增大 (200—1000/s) 而增大。静置时间 t_r 的影响见图 6d，滞后环面积随静置时间 t_r 的增加 (5—60 s) 而增大。分析图 6 可知，各参数 $t_u, \dot{\gamma}_0, \dot{\gamma}_{max}, t_r$ 对滞后环面积的影响与实验结果^[4,34]定性一致。因此，该模型能很好地描述半固态铝合金的触

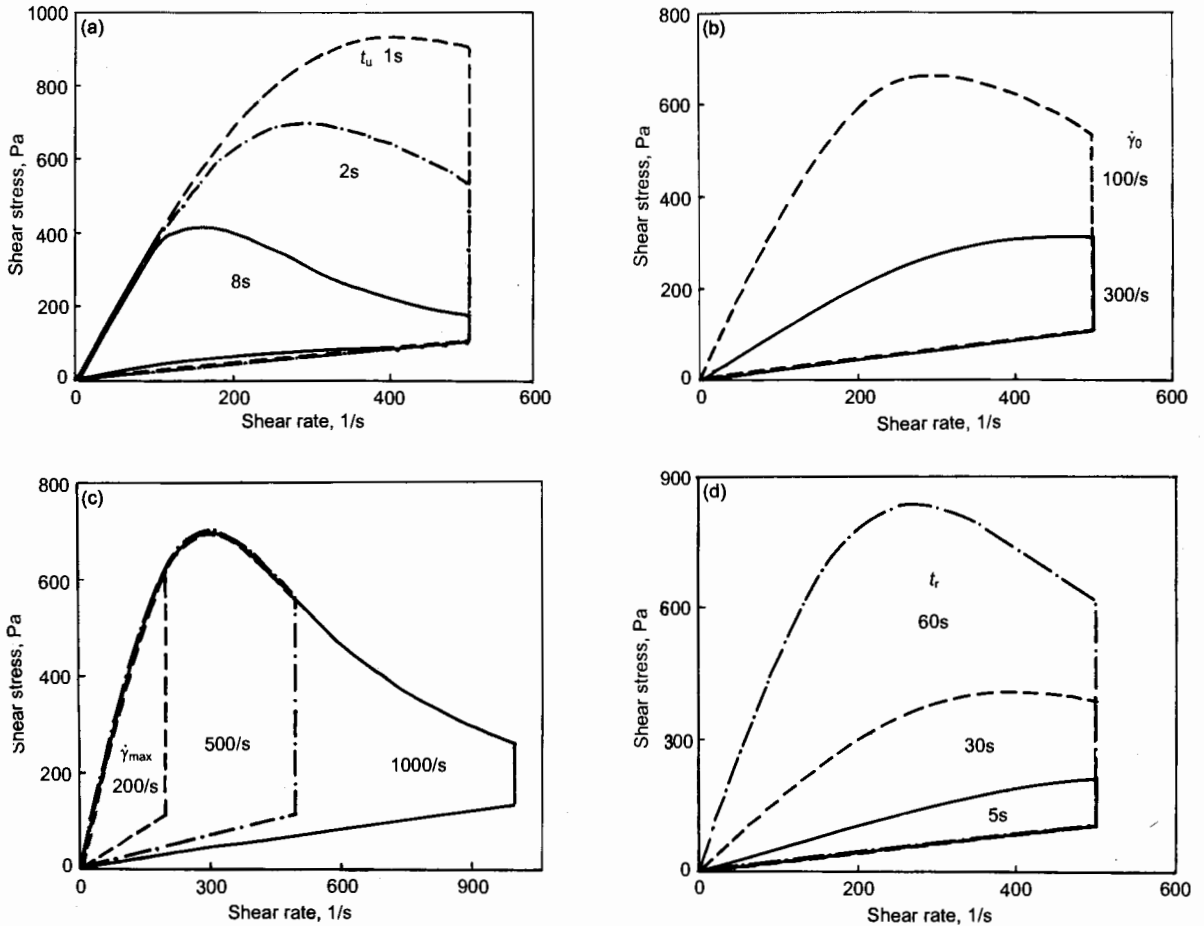


图6 上升时间、原始剪切速率、最大剪切速率和静止时间对 Al-6.5Si 合金滞后环面积的影响

Fig.6 Calculated hysteresis loop for Al-6.5Si alloys showing the effects of up time t_u (a), initial shear rate $\dot{\gamma}_0$ (b), maximum shear rate $\dot{\gamma}_{max}$ (c) and resting time t_r (d) on the degree of thixotropy $\phi=0.4$

(a) $\dot{\gamma}_0=450/s$, $t_r=60$ s, $\dot{\gamma}_{max}=500/s$ (b) $t_r=20$ s, $t_u = t_d=2$ s $\dot{\gamma}_{max}=500/s$

(c) $\dot{\gamma}_0=450/s$, $t_r=60$ s, $t_u = t_d=0.8, 2$ and 4 s, respectively (d) $\dot{\gamma}_0=300/s$, $t_u = t_d=2$ s, $\dot{\gamma}_{max}=500/s$

变特性.

4 结论

(1) 半固态 Al-6.5Si 合金的流变行为与其微结构有很强的关联, 在固相体积分数一定的情况下, 体系的表现粘度完全由其微结构所决定, 而剪切速率和剪切时间对表现粘度的影响是通过改变体系的微结构来实现的.

(2) 半固态 Al-6.5Si 体系的稳态粘度随固相体积分数的增加而增加、随剪切速率的增加而减小.

(3) 半固态 Al-6.5Si 体系的解聚过程比聚集过程快两个数量级.

(4) 文献 [23] 模型可以预测 Al-6.5Si 体系在各种循环形变条件下的滞后环.

感谢樊中云教授的有益讨论.

参考文献

[1] Kirkwood D H. *Int Mater Rev*, 1994; 39: 173

[2] Flemings M C. *Metall Trans*, 1991; 22A: 957

[3] Fan Z. *Int Mater Rev*, 2002; 47: 49

[4] Joly P A, Mehrabian R. *J Mater Sci*, 1976; 11: 1393

[5] Wang N, Shu G, Yang J. *Mater Trans JIM*, 1990; 31: 715

[6] Kattamis T Z, Piccone T J. *Mater Sci Eng*, 1991; A131: 265

[7] Turng L S, Wang K K. *J Mater Sci*, 1991; 26: 12173

[8] Loué W R, Landkroon S, Kool W H. *Mater Sci Eng*, 1992; 9: 241

[9] Mada M, Ajersch F. *Mater Sci Eng*, 1996; A212: 157

[10] Mada M, Ajersch M. *Mater Sci Eng*, 1996; A212: 171

[11] Modigell M, Koke J. In: Bhasin A K eds., *Proc 5th Int Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, Colorado School of Mines, 1998: 417

[12] Modigell M, Koke J. *Mechan Time-Depend Mater*, 1999; 3: 15

[13] Quaak C J, Katgerman L, Kool W H. In: Kirkwood D H, Kapranos P eds., *Proc 4th Int Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, The University of Sheffield, 1996: 35

- [14] Kumar P, Martin C L, Brown S. *Acta Metall Mater*, 1994; 42: 3595
- [15] Koke J, Modigell M. *Proc Int Symp on Advanced Forming and Die Manufacturing Technology*, Pusan, South Korea, 1999: 101
- [16] Koke J, Modigell M, Peter J. *Appl Mech Eng*, 1999; 4: 345
- [17] Burgos G R, Alexandrou A N. *J Rheology*, 1999; 43: 485
- [18] Cross J. *Colloid Sci*, 1965; 20: 417
- [19] Cheng D C H, Inter J. *Cosmetic Sci*, 1987; 9: 151
- [20] Alexandrou A N, Burgos G R, Entov V M. In: Chiarmetta G J, Rosso M eds., *Proc 6th Int Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, Turin, Italy: Politenico di Torion, 2000: 553
- [21] Kirkwood, Ward P J, Barkhudarov M, Chin S B, Atkinson H V, Liu Y. In: Chiarmetta G L, Rosso M eds., *Proc 6th Int Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, Turin, Italy: Politenico di Torion, 2000: 545
- [22] Kumar P, Martin C L, Brown S. *Metall Trans*, 1993: 24A: 1107
- [23] Chen J Y, Fan Z. *Mater Sci Technol*, 2002; 18: 237
- [24] Fan Z, Chen J Y. *Mater Sci Technol*, 2002; 18: 243
- [25] Chen J Y, Fan Z. *Mater Sci Technol*, 2002; 18: 250
- [26] Fan Z, Chen J Y. *Mater Sci Technol*, 2002; 18: 258
- [27] Sharma K C, Ferreira J H, Govender G, Damm O. In: Chiarmetta G L, Rosso M eds., *Proc 6th Int Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, Turin, Italy: Politenico di Torion, 2000: 253
- [28] Kopper A, Apelian D. In: Chiarmetta G L, Rosso M eds., *Proc 6th Int Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, Turin, Italy: Politenico di Torion, 2000: 379
- [29] Ito Y, Flemings M C, Cornie J A. In: Sekhar J A, Dantzig J A eds., *Nature and Properties of Semi-Solid Materials*, Warrendale, Pennsylvania: The Metals Society of AIME, 1991: 3
- [30] Sigworth G K. *Can Metall Q*, 1996; 35: 101
- [31] Suery M, Zavaliangos A. In: Chiarmetta G L, Rosso M eds., *Proc 6th Int Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, Turin, Italy: Politenico di Torion, 2000: 129
- [32] Alexandrou A N, Burgos G R, Entov V M. In: Chiarmetta G L, Rosso M eds., *Proc 6th Int Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, Turin, Italy: Politenico di Torion, 2000: 161
- [33] Burgos G R, Alexandrou A N, Entov V. *J Mater Proc Technol*, 2001; 110: 164
- [34] Martin C L, Kumar P, Brown S. *Acta Metall Mater*, 1994; 42: 3603