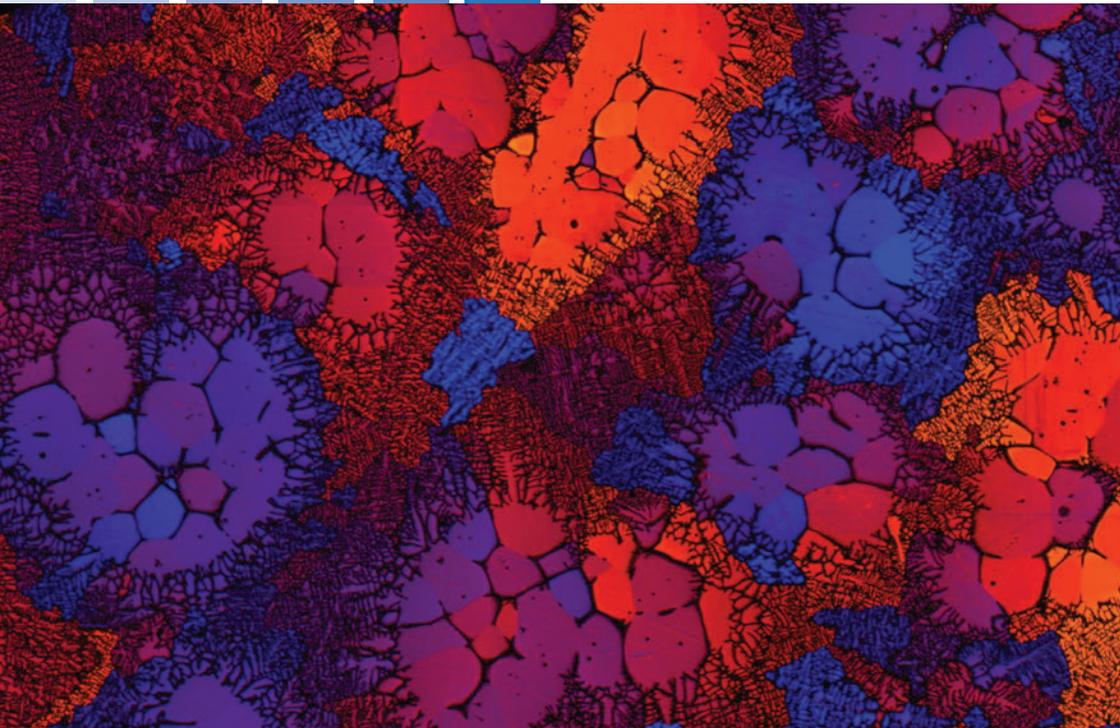


# Investigation of Rheological and Microstructural Properties of Semi-Solid Aluminium Copper Alloy during Isothermal Shear

Untersuchung der rheologischen und mikrostrukturellen Eigenschaften von teilerstarten Aluminium-Kupfer Legierungen während isothermischen Scherens

Siri Johanna Harboe



INVESTIGATION OF RHEOLOGICAL AND  
MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF SEMI-SOLID  
ALUMINIUM-COPPER DURING ISOTHERMAL SHEAR

Untersuchung der rheologischen und mikrostrukturellen Eigenschaften von  
teilerstarten Aluminium-Kupfer Legierungen während isothermischen Scherens

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule  
Aachen zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der Ingenieurwissenschaften  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Siri Johanna Harboe

Berichter: Prof. Dr. Lorenz Singheiser  
Prof. em. Dr.-Ing. Michael Modigell  
Prof. Dr. Dr. h. c. Lorenz Ratke

Tag der mündlichen Prüfung: 25.04.2017

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Berichte aus der Verfahrenstechnik

**Siri Johanna Harboe**

**Investigation of Rheological and  
Microstructural Properties of Semi-Solid Aluminium  
Copper Alloy during Isothermal Shear**

Untersuchung der rheologischen und mikrostrukturellen  
Eigenschaften von teilerstarten Aluminium-Kupfer  
Legierungen während isothermischen Scherens

Shaker Verlag  
Aachen 2017

**Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek**

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2017)

Copyright Shaker Verlag 2017

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5586-3

ISSN 0945-1021

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • e-mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

# Acknowledgements

This work was conducted during the time I spent as a research assistant at the Department of Mechanical Process Engineering (MVT), Aachener Verfahrenstechnik (AVT), RWTH University, Aachen, in the years 2010-2016.

First of all, I would like to thank Prof. em. Dr.-Ing. Michael Modiggell for supervising my thesis, to let me choose this very interesting topic and to allow me the freedom and time to develop the necessary background knowledge. As well, thank you for giving me insightful scientific guidance during my time period spent at the MVT.

Thank you Prof. Dr. Dr. h. c. Lorenz Ratke for your friendly, highly knowledgeable scientific advice over the years and for reviewing my thesis.

Thank you Prof. Dr. Lorenz Singheiser for the thesis review and guidance throughout the doctoral defense examination.

Thank you Univ.-Prof. Dr.-Ing. Reinhold Kneer for taking the position as the head of the examination committee of my doctoral defense examination.

My highest gratitude goes to the students who have contributed with work related to this thesis (in chronological order):

Heiko Minwegen,  
Dimitrij Rogalski,  
Philippa Pinnington,  
Mario Grünwald,  
Vijenthana Sothyaratnam  
and Balakumaran Karunakaran.

I thank all the colleagues at the MVT, AVT and RWTH for the cooperation throughout the years. Especially, I would like to thank Maria-Louisa Fiscoeder for the organisational support, Hiba Fath el Rahman for corrections, Jaček Schmidt and Joachim Schornstein for manufacturing of graphite parts, Gerd Spalding for microscopy assistance, Roman Ryapushkin for computational aid, Mr. Ring and Mrs. Langohr at the ISF, RWTH Aachen for the preparation of samples and the team at Access Technology for microstructural analyses.

I would like to thank my boyfriend Heiko for the enlightening discussions we have had and for the comforting support you have given me. Your company in everyday life means everything to me.

---

I thank my parents, Johan and Elisabeth, and my brother, Gunnar, for the support throughout the years to complete this work. Especially, I would like to thank my father Johan for his comments given to my thesis, you have been untiring in backing me. You are all very dear to me and I could not have finished this thesis without your support.

# 1 Abstract

Semi-solid metal alloys (SSM) are suspensions of solid alloy particles segregated in the liquid alloy due to solubility differences. The rheological and microstructural behaviours of these materials are intertwined. Throughout literature, there are strong hypotheses stating that agglomeration and de-agglomeration behaviours are linked to the SSM characteristic thixotropic flow behaviour. However, limited published experimental proof of this was found at the onset of this research. In this work, theoretical and experimental investigations of the rheological and microstructural behaviour of semi solid AlCu10%wt of volume solid fraction 18-40% during isothermal shear  $1-1000\text{ s}^{-1}$  were performed. This was used to evaluate the connections between the microstructural and rheological behaviours. From the microstructural analysis of the investigated system, it was observed that at low shear rates, the primary solid forms a porous, percolated network. At high shear rates the solid forms separate, densely packed cellular clusters. Agglomeration was observed at all levels of shear, but in different manners depending on the rate of shear. A mechanistic model which gives the dependency of the steady-state cluster radius,  $r_c$ , on the shear rate,  $\dot{\gamma}$ :  $r_c \propto \dot{\gamma}^{-8/15}$  was developed. The agglomeration process was found to be partly reversible by de-agglomeration at increasing shear, but it also contributed to irreversible coarsening by sintering and coalescence of the structure. It was discovered that the crystallographic misalignment in the agglomeration process decreases with increasing shear rate, so that at high shear rates the clusters become monocrystalline. The coarsening rate was found to generally increase with increasing shear rate. For the microstructural time dependency, published analytical Ostwald ripening models were compared to the coarsening observed in the experiments herein. The investigated SSM macroscopic flow behaviour was as expected found to be thixotropic (shear thinning in the steady-state). This was semi-quantitatively linked to de-agglomeration and agglomeration processes. As expected, a significant irreversible decrease in steady-state viscosity over time was observed, especially at higher rates of shear, meaning that a fully thixotropic recovery cannot be achieved after a certain duration of shear. This was, as in previous literature works, linked to the microstructural coarsening phenomenon. With the input of the experimentally determined microstructural properties, a semi-empirical model for the steady-state viscoplastic rheological behaviour was set up. In conclusion, the presented results give strong empirical indication of the relation between agglomeration and de-agglomeration of the microstructure and the macroscopically observed thixotropy of SSM.

## 2 Kurzfassung

Teilerstartete Metalllegierungen (semi-solid metal alloys, SSM) sind Suspensionen von festen Legierungspartikeln in der flüssigen Legierung, die aufgrund von Löslichkeitsunterschieden ausgeschieden werden. Die rheologischen und mikrostrukturellen Eigenschaften dieser Materialien sind miteinander verknüpft. In der Literatur finden sich starke Hypothesen denen zufolge die charakteristisch, thixotropen Fließeigenschaften der SSM vom Agglomerations- und Desagglomerationsverhalten abhängen. Jedoch waren, am Ausgangspunkt dieses Forschungsvorhabens nur wenige publizierte experimentelle Beweise für diesen Sachverhalt auffindbar. Diese Arbeit beschäftigt sich mit theoretischen und experimentellen Untersuchungen zu den rheologischen und mikrostrukturellen Eigenschaften teilerstarteter AlCu mit 10-Gew% Cu Legierungen mit einem Volumen-Feststoffanteil von 18-40% bei isothermer Scherung mit  $1-1000 \text{ s}^{-1}$ , sowie der Evaluierung der Verbindung zwischen den mikrostrukturellen und rheologischen Eigenschaften. Die mikrostrukturellen Untersuchungen zeigen, dass bei niedrigen Scherraten die primäre Festphase zu porösen Netzwerken perkoliert. Bei hohen Scherraten formt die primäre Festphase einzelne dicht gepackte, zellförmige Zusammenballungen (Cluster). Agglomeration wurde bei allen Scherraten beobachtet, allerdings mit unterschiedlichen Mechanismen in Abhängigkeit von der Scherrate. Ein mechanistisches Modell wurde zur Beschreibung der Abhängigkeit des stationären Clusterradius,  $r_c$ , von der Scherrate,  $\dot{\gamma}$ , mit:  $r_c \propto \dot{\gamma}^{-8/15}$ , entwickelt. Obwohl die Agglomeration mit steigender Scherrate zum Teil reversibel ist, trägt sie zu irreversiblen Vergrößerungen durch Sintern und Zusammenwachsen der Struktur bei. Es wurde entdeckt, dass sich kristallographische Ausrichtungsfehler beim Prozess der Agglomeration mit steigender Scherrate verringern, so dass die Cluster bei hohen Scherraten monokristallin werden. Es hat sich herausgestellt, dass die Vergrößerungsgeschwindigkeit generell mit steigender Scherrate steigt. Zur Erfassung der zeitlichen Abhängigkeit der Mikrostruktur wurden publizierte analytische Modelle der Ostwald-Reifung mit der Vergrößerung der vorliegenden Experimente verglichen. Das makroskopische Fließverhalten der untersuchten SSM ist wie erwartet thixotrop (Scherverdünnung im stationären Zustand), was semi-quantitativ mit Agglomerations- und Desagglomerationsprozessen erklärt werden konnte. Eine signifikante und irreversible Abnahme der Viskosität mit der Zeit im stationären Zustand wurde wie erwartet beobachtet, besonders bei höheren Scherraten. Daher kann eine vollständige thixotrope Wiederherstellung nach einer bestimmten Scherzeit nicht mehr erreicht werden. Wie in der Literatur beschrieben, ist dies mit der mikrostrukturellen Vergrößerung verbunden. Mithilfe der experimentell bestimmten mikrostrukturellen Eigenschaften wurde ein semi-empirisches Modell des viskoplastischen, rheologischen Verhaltens im stationären Zustand erstellt. Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen einen starken empirischen Zusammenhang zwischen dem Agglomerations- und Desagglomerationsverhalten der Mikrostruktur und der makroskopisch beobachteten Thixotropie in SSM.

# Contents

<b>1. Abstract</b>	<b>v</b>
<b>2. Kurzfassung</b>	<b>vii</b>
<b>List of Figures</b>	<b>xiii</b>
<b>List of Tables</b>	<b>xxiii</b>
<b>3. Introduction</b>	<b>1</b>
<b>4. Theoretical background and previous experimental studies</b>	<b>5</b>
4.1. Solidification of alloys . . . . .	5
4.2. Coarsening . . . . .	6
4.2.1. Ostwald ripening . . . . .	8
4.2.1.1. Ostwald ripening in diffusional systems . . . . .	8
4.2.1.2. Ostwald ripening in convectonal systems . . . . .	10
4.2.2. Sintering and coalescence . . . . .	11
4.3. Macroscopic rheological behaviour of semi-solid alloy suspensions . . . . .	15
4.4. Suspension viscosity models . . . . .	17
<b>5. Material constants of the Al-Cu alloy system</b>	<b>25</b>
<b>6. Experiments</b>	<b>29</b>
6.1. Experimental work . . . . .	29
6.1.1. Preparation of samples . . . . .	29
6.1.2. Experimental setup . . . . .	29
6.1.3. Measuring system . . . . .	30
6.1.4. Calibration of rheometer . . . . .	31
6.1.5. Experimental protocol . . . . .	32

6.2. Rheological analysis . . . . .	34
6.2.1. Evaluation of shear stress and shear rate . . . . .	34
6.2.2. Evaluation of additional flow effects . . . . .	35
6.3. Quenching of semi-solid alloy samples . . . . .	36
6.4. 2D microstructural analysis . . . . .	38
6.4.1. Sample preparation and microscopy . . . . .	38
6.4.2. Automatic image analysis in Python . . . . .	39
<b>7. Experimental results</b>	<b>43</b>
7.1. Al-Cu alloy cooled into semi-solid state . . . . .	44
7.1.1. Microstructural behaviour . . . . .	44
7.1.1.1. Constant shear rate . . . . .	44
7.1.1.2. Shear jumps . . . . .	60
7.1.2. Rheological behaviour . . . . .	71
7.2. Al-Cu alloy reheated into semi-solid state . . . . .	77
7.2.1. Microstructural behaviour . . . . .	77
7.2.1.1. Reference material . . . . .	77
7.2.1.2. Shear rate jump . . . . .	77
7.2.2. Rheological behaviour . . . . .	92
7.3. Experimental observations overview . . . . .	93
<b>8. Modelling</b>	<b>95</b>
8.1. Modelling of agglomeration and de-agglomeration processes . . . . .	95
8.2. Modelling of de-agglomeration . . . . .	96
8.2.1. De-agglomeration due to fluid drag . . . . .	96
8.2.2. De-agglomeration due to cluster collision . . . . .	102
8.3. Modelling of agglomeration . . . . .	106
8.3.1. Hydrodynamic agglomeration . . . . .	106
8.3.2. Neck growth due to sintering and coalescence . . . . .	108
8.3.3. Time scale of agglomeration and de-agglomeration . . . . .	111
8.4. Coupling of equations, structural steady-state . . . . .	113
8.4.1. Evaluation of Model . . . . .	114
8.5. Modelling of rheological properties . . . . .	118
8.5.1. Evaluation of Model . . . . .	124

8.6. Modelling of Ostwald ripening . . . . .	132
8.6.1. Modelling of Ostwald ripening in diffusional systems . . . . .	132
8.6.2. Modelling of Ostwald ripening in convectational systems . . . . .	133
8.6.3. Evaluation of models . . . . .	134
8.7. Modelling overview . . . . .	136
<b>9. Summary</b>	<b>139</b>
<b>Bibliography</b>	<b>145</b>
<b>A. List of Symbols and Abbreviations</b>	<b>151</b>
<b>B. Determination of AlCu material constants</b>	<b>157</b>
B.1. Interfacial tension . . . . .	157
B.2. Grain boundary energy . . . . .	157
B.3. Supersaturation . . . . .	158
B.4. Densities in semi solid state . . . . .	158
B.5. Viscosity of liquid phase . . . . .	160
B.6. Diffusion coefficient . . . . .	160
B.7. Mechanical properties . . . . .	161
<b>C. Spark spectrometry AlCu10%wt</b>	<b>163</b>
<b>D. Experimental conditions and material parameters determination for SnPb alloy</b>	<b>167</b>
<b>E. Original viscosity data (non-time-dependency corrected)</b>	<b>171</b>
<b>F. Evaluation of isostructural yield stress</b>	<b>173</b>
<b>G. Direct temperature calibration during measurement</b>	<b>181</b>
<b>H. Evaluation of quenching effects</b>	<b>185</b>