DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20240678

# 高纯铜热变形过程中的变形行为及其动态再结晶机 制研究

郝惠军<sup>1</sup>, 阳岸恒<sup>2,3,4</sup>, 程军<sup>5</sup>, 周文艳<sup>2,3,4</sup>, 康菲菲<sup>2,3,4</sup>, 毛勇<sup>1</sup>, 何俊杰<sup>1</sup>

(1 云南大学 材料与能源学院 材料基因工程研究中心,云南 昆明 650504)
(2 贵研半导体材料(云南)有限公司,云南 昆明,650000)
(3 云南贵金属实验室有限公司,云南 昆明,650000)
(4 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,云南 昆明,650106)
(5 西北有色金属研究院 陕西省医用金属材料重点实验室,陕西 西安,710016)

**摘 要**:高纯铜靶材的微观组织结构对溅射薄膜的质量有重要影响,本文从靶材热加工的角度研究了铜靶材的组织演变规律和动态再结晶机制。通过等温压缩实验研究高纯铜在变形温度为 500-650 ℃、应变速率为 0.01-10 s<sup>-1</sup> 条件下的热变形行为。结果表明:组织的演变及再结晶机制与 Zener-Hollomon 参数紧密相关。随着温度上升和应变速率下降, lnZ 值降低,平均晶粒尺寸逐渐减小,组织均匀性及动态再结晶程度提高,并且织构取向由强变形织构 CubeND{001}<110>转变为 Cube{001}<100>、Goss{011}<100>等再结晶织构。在不同 lnZ 值下发生了动态再结晶机制的转变,高 lnZ 值时(500 ℃、10 s<sup>-1</sup>),发生局部再结晶,为非连续动态再结晶(DDRX)的方式;中 lnZ 值时(550 ℃、1 s<sup>-1</sup>),再结晶程度提高,发生取向差均匀增加和晶格渐进旋转两种不同的连续动态再结晶(CDRX)机制;低 lnZ 值时(650 ℃、10 s<sup>-1</sup>),发生晶格渐进旋转的连续动态再结晶(CDRX)和 晶粒"夹断"的几何动态再结晶(GDRX),在 650 ℃、10 s<sup>-1</sup>这一低 lnz 值时得到均匀细小的组织和弱的织构强度。该研究可为高纯金属溅射靶材的热加工工艺优化提供理论指导。

随着我国集成电路产业的不断发展壮大,电子元器 件尺寸向着高密度、薄型化、微型化方向发展,芯片尺 寸达到亚微米级甚至纳米级<sup>[1-2]</sup>。而作为电子材料领域关 键一环的高纯金属溅射靶材,是溅射沉积薄膜的重要原 材料,其质量的好坏对溅射薄膜的使用性能与寿命以及 半导体等集成电路行业的发展具有重要意义。

其中高纯铜具有优良的电导率抗电迁移能力,以其 制备的金属薄膜具有纯度高、致密性好、膜层厚度更均 匀、电阻率更低的优势,可有效提升集成电路的运行速 度<sup>[3-4]</sup>。因此成为了该领域使用最多的的金属靶材之一, 对于平面显示、集成电路半导体、太阳能电池等新材料 研发领域的发展具有重要作用。随着集成电路的快速发 展,对高性能溅射靶材的微观组织和织构提出更高的要 求。

研究表明<sup>[3-7]</sup>, 溅射靶材的晶粒尺寸大小、微观组织 结构和取向分布对靶材的使用性能有很大影响。晶粒尺 寸越细小,组织均匀性越高, 溅射速率越快, 溅射镀膜 的厚度分布越均匀,得到高质量的薄膜。在 FCC 金属中, 由于原子排布密度的区别,不同晶面晶向也会对溅射速 率产生影响,晶面溅射速率从高到低排序:(111)、(100) 和(110), 晶向溅射速率从高到低排序: [110]、[100]和[111]。 而为了满足上述标准,对铜板材进行大塑性变形可以细 化晶粒,热变形过程中发生的动态再结晶会导致新的晶 粒取向形成,再结晶的形核和晶界迁移将重组材料的织 构取向,因此动态再结晶通常会细化晶粒并产生再结晶 织构弱化原有织构[8-12]。研究表明:纯铜的热变形行为 是动态软化和加工硬化共同作用的结果,变形温度和应 变速率对高纯铜组织均匀性、织构演变以及动态再结晶 行为具有重要影响。Liu 等人[13]发现变形温度的升高和 应变速率的增大会使得动态软化主导组织的演变,降低 流变应力。Zhou 等人[14]发现多种动态再结晶机制的协同 作用,并且再结晶有利于织构取向的随机化。Fu 等人[15] 研究发现,动态再结晶的发生具有先后顺序,非连续动 态再结晶(DDRX)最先开始,连续动态再结晶(CDRX)在

#### 收到初稿日期:

作者简介:郝惠军,男,2000年生,硕士,云南大学材料与能源学院,云南 昆明 650504, E-mail: 2960085961@qq.com

**基金项目:**国家自然科学基金资助(52161023,52271249);云南贵金属实验室重大科技专项(YPML-2023050208,YPML-2023050205); 云南贵金属实验室科技计划项目(YPML-2022050202,YPML-2022050206);云南省科技人才与平台计划(项目编号 202105AC160006);陕 西省重点研发计划(2023-YBGY-488)

更高温度下被激活。

虽然关于高纯铜的组织演变研究已有相当基础,但 由于绝大多数靶材制造商最关注的是镀膜工艺,对于高 纯铜溅射靶材热变形后的组织演变及其动态再结晶机制 之间关系的相关研究较少,且通过热变形工艺对微观组 织调控的相关研究较少。本文中使用的 ZenerHollomon 参数 Z(称为温度补偿应变率)<sup>[16-18]</sup>,综合考虑了热变形过 程中变形温度与应变速率的影响,常用于研究热变形过 程中的微观组织演变。研究发现<sup>[18]</sup>,在不同的Z参数下, 热压缩试验中出现了不同的微观组织演变以及动态软化 机制的转变。一般 Z 越小, 动态再结晶程度越大。当 lnZ 值较大时,意味着材料在低温高应变速率下变形,此时 会产生较大的位错密度,更多的能量储存在晶体中,动 态再结晶(DRX)的驱动力较强,容易形成细小的再结晶 晶粒。研究 Z 参数与高纯铜动态再结晶机制的关系,对 开展高纯铜热变形行为及动态再结晶机制的研究具有重 要意义。

本文通过热压缩实验,制定了高纯铜的本构方程及 热加工图,并对压缩试样进行微观组织表征,分析不同 lnZ 值对应晶粒尺寸及组织均匀性以及织构演变。讨论 了 DRX 的机制。发现了与 lnZ 相关的 DRX 机制,并总 结了不同 DRX 机制的作用过程。为高性能高纯铜溅射 靶材热加工工艺的制定提供理论基础。

## 1 实验

实验采用由真空感应熔炼制备得到的纯度大于 99.99%的高纯铜铸锭,通过线切割将其切割成 φ8\*12 mm 的小圆柱,采用 Gleeble-3800 热模拟实验机对铜柱 样品进行热压缩试验,变形温度为 500 ℃-650 ℃,应 变速率为 0.01 s<sup>-1</sup>-10 s<sup>-1</sup>,总变形量为 60%(真应变为 0.9)。 升温速率为 10 ℃/s,保温时间 5 min,压缩完成后进行 水淬。将压缩后的试样沿压缩方向对半切开,使用倒置 式光学金相显微镜和 TESCAN AMBER FIB-SEM 双束 系统对压缩试样的 RD-ND 面进行组织演变分析。

# 2 结果与分析

#### 2.1 高纯铜高温流变行为

#### 2.1.1 高纯铜流变曲线分析

从图 1 可以看出,在变形初始阶段,应力值随着应 变增加而快速上升,此时是由于应变诱导位错不断增殖 并积累导致发生的加工硬化现象。而随着应变的增加, 流变应力增长速率逐渐放缓,这是由于在热变形过程, 增殖的位错在畸变能和热激活作用的影响发生移动重排, 起到了动态软化作用,但由于此时发生的动态软化效应 不足以抵消加工硬化的影响,流变应力随着应变的增加 而升高。当应变继续进行,组织内部位错密度到达一定 的临界值,动态再结晶开始发生,位错发生攀移和重排, 动态软化作用大大增强,流变曲线开始下降。当加工硬 化和动态软化达到动态平衡时,进入稳态流变阶段,此 时流变应力不再增加,曲线呈"平台"状。这种应力应 变曲线先达到峰值后下降并平滑的变化,符合低层错能 金属的热变形特征,曲线的下降表明动态再结晶的发生。



图 1.高纯铜在不同热压缩参数下的真应力-真应变曲线 Fig.1 True stress-true strain curves of high purity copper under different thermal compression parameters (a)0.01 s<sup>-1</sup>,(b)0.1 s<sup>-1</sup>,(c)1 s<sup>-1</sup>, (d)10 s<sup>-1</sup>

结合变形温度和应变速率以及应力应变曲线的变化, 对高纯铜流变行为进行分析。在图 1(b)中可以明显看到, 当应变速率一定时,随着变形温度的升高,受热激活作 用影响,应变诱导增殖的位错在材料内部更快发生移动, 促进动态再结晶的发生,加工硬化和动态软化在较低应 变下达到动态平衡;当变形温度一定时,随着应变速率 的增加,导致变形时间缩短,不利于动态软化的发生, 并且组织内位错增殖速率加快,位错大量堆积缠结,位 错密度增加导致加工硬化效应增强,流变应力随应变速 率的加快而增加。

#### 2.1.2 Zener-Hollomon 参数

温度补偿速率,Zener-Hollomon参数计算公式<sup>[18]</sup>如下:

$$Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(-Q/RT\right) \tag{1}$$

其中ɛ为应变速率(s<sup>-1</sup>); Q 为激活能(kJ/mol); R 为气 体常数(8.314 kJ/mol); T 为热变形温度(K)。在热变形过 程中应变速率、流变应力和变形温度三者遵循以下关系 式:

$$\dot{\varepsilon} = f(\sigma) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{2}$$

其中函数f(σ)由以下等式表示:

$$f(\sigma) = \begin{cases} A_1 \sigma^{n_1}, \ \alpha \sigma < 0.8\\ A_2 \exp(\beta \sigma), \ \alpha \sigma > 1.2\\ A[\sinh(\alpha \sigma)]^n, \ all \end{cases}$$
(3)

这里的 $A_1$ ,  $A_2$ , A,  $n_1$ , n,  $\alpha$ ,  $\beta(\alpha = \beta/n_1)$ 为 材料常数;由等式(3)可推导得:

$$Q = R \left[ \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]} \right]_T \left[ \frac{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_{\varepsilon} = RnS$$
(4)

对于等式(2)-(4),其中n、 $n_1$ 、β和S的值可由ln έ对 ln[sinh( $a\sigma$ )]、ln έ对 ln $\sigma$ 、ln έ对 $\sigma$ 和ln[sinh( $a\sigma$ )]对 1/T 的斜率计算得到,如图 2(a)~(d)所示,这里以变形应变 为 0.85 为例。用同样的方法得到了不同真应变下的材料 常数,n、 $n_1$ 和 $\beta$ 的平均值分别为 7.072、10.210 和 0.118 MPa<sup>-1</sup>,计算得到 $\alpha$ 的值为 0.012 MPa<sup>-1</sup>。如图 2(e)中lnZ – ln[sinh( $a\sigma$ )]截距为 lnA,计算得到A 为e<sup>34.55</sup>,最终求得 激活能 Q=280.831 kJ/mol。最后可得高纯铜的本构方程 为:

$$\dot{\varepsilon} = e^{34.55} [\sinh(0.012\sigma)]^{7.072} \exp\left(-\frac{280831}{RT}\right)$$
(5)

为了验证所建方程的准确性,通过引入相关系数 (R)和平均相对误差(AARE)这两个参量来验证考虑 应变补偿的 Arrhenius 热变形本构方程的可信度。相 关系数 R 表示预测值和实验值间的线性相关程度,但 会存在偏差。而平均相对误差则逐一比较了预测值和 实验值,更能反映二者间的统计性偏差。相关系数和 平均相对误差的表达式分别如等式(6)和(7)所示:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{N} (c_{\sigma}^{i} - \bar{c}_{\sigma})(P_{\sigma}^{i} - \bar{P}_{\sigma})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N} (c_{\sigma}^{i} - \bar{c}_{\sigma})^{2} \sum_{i=1}^{N} (P_{\sigma}^{i} - \bar{P}_{\sigma})^{2}}}$$
(6)

$$AARE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \left| \frac{C_{\sigma}^{i} - P_{\sigma}^{i}}{C_{\sigma}^{i}} \right| 100\%$$
(7)

其中, *C*<sup>*i*</sup><sub>o</sub>和*P*<sup>*i*</sup><sub>o</sub>分别为实验所得的流变应力值和所 建本构方程计算得到的流变应力值, *C*<sub>o</sub>和*P*<sub>o</sub>分别为实 验值和计算值的平均值, N 为数据点数。通过计算得 出 R 和 AARE 的值分别为 0.991 和 1.74%, 说明本文 中的模型预测值和实验值拟合程度在合理范围内,表 明构建的 Arrhenius 热变形本构方程能够比较精确地 描述高纯铜的热变形流变行为。

$$V = kT \Big[ \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \sigma} \Big] \tag{8}$$

其中 k 为玻尔兹曼常数; *T* 为变形温度; *έ* 为应变速 率; *σ*为流变应力。在热变形过程中发生的动态再结晶 由材料内部储能来驱动,材料内部储能与位错密度密切 相关。因此,研究不同热变形参数下的位错运动有助于 理解热变形过程中的动态再结晶机制。而位错的开动所 需能量主要来源于<sup>[19-20]</sup>: (1)依靠原子热振动供给的能量; (2)外应力克服内应力作用于位错线上的有效应力提供的有效应力功。本文用热变形激活能和表观激活体积这两个参数衡量热变形过程中位错克服障碍发生运动的能力<sup>[21]</sup>。热变形激活能 Q 和表观激活体积 V 可分别通过式(4)和式(8)解得,计算结果如表 1 所示。

热变形激活能 Q 表示位错运动需要跨越的阈值<sup>[22]</sup>。 原子热振动为位错运动提供能量需要其自身振幅达到一 定程度,当自身振动较弱时需要一定的热变形激活能来 增强[23]。温度对热变形激活能影响明显,温度升高后原 子振幅增加,振动能升高,推动位错的开动,低温下, 原子振幅较小,难以提供位错开动的足够能量,增强振 动所需的激活能随之升高。表观激活体积(V)可是指位错 在有效应力作用下由平衡位置移动到非平衡位置所略过 的面积与 Burgers 矢量的乘积<sup>[24-26]</sup>。温度越高, 位错热 激活作用越强,原子热振动推动位错开动,因此位错开 动所需外应力做功会降低,表现为表观激活体积和流变 应力的降低。ZenerHollomon 参数 Z(称为温度补偿应变 率)是温度补偿应变速率的对数形式[16-18],综合考量了热 变形过程中温度与应变速率的影响,可以有效说明材料 在不同温度、应变速率下的流变行为与动态再结晶的关 系。

由表1可知,热变形激活能Q和表观激活体积V二 者的变化与 lnZ 值成正比,在高 lnZ 值所对应的热变形 参数下,热变形激活能和激活体积都较高,这意味着高 纯铜发生组织演化需要位错克服极高的能量势全并且位 错需要高的外应力推动做功,不利于动态再结晶发生。 这是由于低温通常会抑制位错的热激活作用,原子热振 动弱,位错难以开动,发生滑移和攀移。随着变形温度 的上升或应变速率的下降,lnZ 值降低,此时热变形激 活能和激活体积随之降低,发生动态再结晶的难度下降。 这是由于变形温度的升高或者变形时间的延长,晶体中 的原子以平衡位置为中心做的热振动为位错运动提供的 能量增强,有利于动态再结晶的发生。因此,下一步通 过区分 lnZ 值的高低来对高纯铜在热变形过程中的组织 演化和动态再结晶机制进行分析研究。

- 表 1 不同热变形参数下高纯铜的热变形激活能和激活 体积
- Tble 1 Activation energy and activation volume of thermal deformation under different thermal deformation parameters

T/°C	$Q/(K \cdot mol^{-1})$	$V/(10^{-30} \text{m}^3)$ and $\ln Z$ parameter			
		0.01 s <sup>-1</sup>	0.1 s <sup>-1</sup>	1 s <sup>-1</sup>	10 s <sup>-1</sup>
500	411	108/39	356/41	562/44	520/46
550	275	103/36	117/39	257/41	380/43
600	224	93/34	109/36	196/39	320/41
650	213	83/32	99/34	111/37	125/39

2.2 不同 InZ 值对应热变形条件的热变形组织微观结构 表征

# 2.2.1 微观组织

图 3 中(a1)和(a2)为高 lnZ 值热压缩试样的 RD—ND 面的微观组织。可以看到两个试样的组织差异极大,以 铸态大晶粒为主,仅局部区域存在细小的再结晶晶粒, 这部分再结晶晶粒沿原始晶粒晶界呈"项链状"分布(图 中箭头所指),并且原始晶界发生了弓出(图中箭头所指)。 而大晶粒内部取向颜色的差异也说明此时晶内应变分布 的不均匀。通过对比图 3(a2)和图 3(a1)的热变形参数及 微观组织,可以发现随着变形温度的升高,细晶数量和 分布面积明显增多,表明在热变形过程中,更高的变形



Fig.2 Linear relationship among deformation parameters of high purity copper (a)ln  $\dot{\varepsilon}$ -ln[sinh( $\alpha\sigma$ )], (b)ln  $\dot{\varepsilon}$ -ln $\sigma$ , (c)ln  $\dot{\varepsilon}$ - $\sigma$ , (d)ln[sinh( $\alpha\sigma$ )]-1/*T*, (e)ln*Z*-ln[sinh( $\alpha\sigma$ )]



图 3 高纯铜在不同 lnZ 值时的形变组织

Fig.3 Microstructure of high purity copper at different lnZ; High lnZ:(a1)lnZ=43.69(500 °C+1 s<sup>-1</sup>), (a2)lnZ=43.34(550 °C +10 s<sup>-1</sup>); Middle lnZ:(b1)lnZ=41.04(550 °C+1 s<sup>-1</sup>), (b2)lnZ=40.99(600 °C+10 s<sup>-1</sup>); Low lnZ:(c1)lnZ=36.38(600 °C +0.1 s<sup>-1</sup>), (c2)lnZ=38.89(650 °C+10 s<sup>-1</sup>)

温度为位错的运动提供充足的驱动力,促进动态再结晶 发生形核,细化晶粒。

图 3(b1)和(b2)为中 lnZ 值的热压缩试样组织,此时 铸态大晶粒基本消失,同时与高 lnZ 值样品变形参数相 比,变形温度的升高和应变速率的降低,都可以促进再 结晶程度提高。从图 3(b2)可以看出,形成的再结晶晶粒 尺寸差异仍较大,存在明显的变形带(Deformation band), 如图 3(b2)中白色线条所示。这是由于应变速率较高,发 生动态软化时间短,不利于组织内部原子扩散和位错运 动,并且材料内部的的绝热效应使得局部温度升高,造 成动态软化的不均匀分布,使得组织差异增大。

图 3(c1)和(c2)为低 lnZ 值的热压缩样品的组织图, 与前两组试样变形条件对比,随着 Z 值的下降,变形带 消除,并且组织已基本发生完全再结晶,均匀性进一步 提高。对比(c1)和(b2),降低应变速率,延长了变形时间, 避免了局部绝热效应和变形带的发生,促进了动态再结 晶的发生,组织更加细小均匀。而图 3(c2)相比于图 3(b2) 则是通过升高变形温度来影响组织的演变,这是由于动 态再结晶的过程是通过晶界的迁移(即向高位错密度方 向移动)来完成形核和长大的,温度的升高会增加整体位 错的热激活能使得各区域位错发生移动,位错间相互抵 消和重组,位错密度降低,再结晶程度提高。

#### 2.2.2 动态软化行为

总所周知,动态再结晶的发生是通过消耗组织内的 畸变能作为组织演化的驱动力,促进变形晶粒向着等轴 状无畸变新晶粒转变。从图 3 六个试样中依照 lnZ 值从 高到低分别选取一个试样进行晶界演变及应变分布的分 析,确定其动态再结晶的情况。

图 4(a1)中存在大量小角度晶界(LAGBs),在图 4(a2) 中的对应区域存在大量的应变集中,表明在高 lnZ 值时, 较低的变形温度下位错热激活作用弱,不利于位错的移 动,同时由于晶界会阻碍位错的运动,导致变形晶粒的 晶界处大量应变集中,造成位错的堆积缠结,导致其能 量较高,提供再结晶晶粒形核所需的形核功<sup>[21]</sup>,所以沿 着变形晶粒的晶界处形成"项链"状的再结晶晶粒。除 此之外,还发生了动态回复,位错通过多边化运动形成 大量小角度晶界。此时试样的动态软化以动态回复为主。 图 4(b)对比图 4(a)可以看到 550 ℃这一温度下,高



图 4 高纯铜在不同 lnZ 值时的晶界图和 KAM 图

Fig.4 Grain boundary maps and KAM maps of high purity copper in different lnZ; High lnZ: (a)lnZ=43.34(550 °C+10 s<sup>-1</sup>), Middle lnZ: (b)lnZ=41.04(550 °C+1 s<sup>-1</sup>), Low lnZ: (c)lnZ=38.89(650 °C+10 s<sup>-1</sup>); In the Grain boundary distribution diagram, the green lines are low angle grain boundaries(LAGBs) with misorientation between 2° and 15°, and the black lines are high angle grain boundaries(HAGBs) with misorientation beyond 15°

应变速率,会促进位错的增殖速率增加,也会导致发生 热变形的时间缩短,并不利于动态再结晶的组织演化行 为。而图 4(d)试样的应变速率降低后,材料内部组织演 变得更加均匀,这是因为位错有充足时间发生运动排列 形成位错胞等亚结构组织,而这些亚晶通过吸收位错向 着具有大角度晶界(HAGBs)的 DRX 晶粒转变,对位错的 消耗更加充分,且应变分布更加均匀,仅在部分变形晶 粒中存在应变集中。

当其余变形参数一定时,温度作为位错和晶界开动 的重要驱动力,温度越高,原子的平均动能越大,原子 的振的振幅也越大越易扩散,从而促进合金内部空位的 移动和位错的攀移,更多区域发生 DRX,提高组织均匀 性。

图 4(c)和图 4(a)相比,应变速率一样,变形温度升高,位错热激活作用增强,位错滑移使得位错重新排列, 异号位错相互抵消<sup>[27]</sup>,并且晶界更易迁移,小角度晶界 (LAGBs)对位错的吸收加快其取向差增加转变为大角 度晶界(HAGBs),促进动态再结晶的形核。因此在 650 ℃ 这一温度下,再结晶程度进一步提高,位错密度下降, 变形晶粒消失,再结晶组织均匀分布,晶粒更加细小。

#### 2.2.3 晶界演变及晶粒演变

对动态再结晶行为的分析,结合组织内小角度晶界 的分布及再结晶晶粒的排布进行判断。动态再结晶行为 的过程是首先位错移动发生重排形成小角度晶界,在此 基础上对晶内畸变能进行吸收,取向差逐渐增大从而转 变为无畸变的新大角度晶界,因此大角度晶界的百分比 可一定程度上反映再结晶程度。从晶界分布图中可以看 到,在高 lnZ 值时,晶界分布集中在小角度晶界处呈单 峰分布,随着 lnZ 值的下降,大角度晶界含量上升,晶 界分布呈"双峰"状。这种晶界含量的变化与再结晶密 切相关。

高 lnZ 时,小角度晶界占比达到 90.9%,此时动态 回复占主导。由于铜作为中低层错能金属(80 mJm<sup>-2</sup>),其

位错拓展宽度较大,不利于位错运动发生重排的,但其 对应的低温高应变速率的条件下,位错迅速增殖并塞积, 缩短了位错之间的平均自由程,变相的促进了同号位错 间的排列及异号位错的湮灭<sup>[28-29]</sup>,使得小角度晶界等亚 结构含量上升。

随着 lnZ 值的降低,即变形温度上升和应变速率降低的条件下,大角度晶界百分比由 9.1%-71.6%-85.7%逐渐增加,表明再结晶程度的提高。温度上升,位错在热激活作用下通过滑移和攀移亚晶界附近移动聚集,亚晶吸收位错能,取向差逐渐增大进而转变为大角度晶界的新晶粒,导致了小角度晶界的减少和晶内位错密度下降。应变速率下降,说明位错有充足时间发生运动,有利于小角度晶界吸收位错转变为大角度晶界的进程。

从表 2 可以看出,随着 lnZ 值下降,平均晶粒尺寸 由 151.63 μm 降至 24.35 μm,晶粒尺寸发生明显细化, 细晶面积占比升高至 71.5%,说明组织差异性降低。

#### 2.2.4 取向演化

织构的存在会影响靶材的使用性能<sup>[3-7]</sup>。图 6 为高纯 铜在不同热变形条件下的极图和反极图。从图 6 中可以 看到在高 lnZ 值下,由于变形组织的存在,存在强变形 织构。从 lnZ=41.04 开始,再结晶程度逐渐提高,整体 织构强度发生明显下降,不存在明显的强板织构和强丝 织构,

织构强度得到了弱化并趋于稳定,说明中 lnZ 和低 lnZ 下初步完成动态再结晶并且再结晶组织使织构取向随机 化,下一步通过 Φ2=45°的 ODF 图来确定不同 lnZ 值时 产生的织构类型。

高纯铜在热变形过程发生了织构的转变,从图 7 三 个试样的 ODF 织构分布图可以看到织构强度随着 lnZ 值 的降低而下降。lnZ=43.34 时,以铸态组织为主,仅发生 局部再结晶,组织差异大且有微带(由小角度晶界组成) 的存在,形成 CubeND {001}<110>这一强变形织构;当 lnZ=41.04 时,此时大部分区域发生再结晶,形成了 Cube





表 2 高纯铜不同热变形参数的晶粒平均尺寸及细晶面积占比

Table 2 The average grain size and the proportion of fine crystal area of high purity copper with different thermal deformation parameters



图 6 不同 lnZ 值的高纯铜试样的极图和反极图

Fig.6 Polar figure and inverse polar figure of high purity copper in different lnZ; High lnZ:(a1)lnZ=43.69(500 °C+1 s<sup>-1</sup>),  $(a2)\ln Z = 43.34(550 \ ^{\circ}C + 10 \ ^{\circ}S^{-1});$  Middle  $\ln Z:(b1)\ln Z = 41.04(550 \ ^{\circ}C + 1 \ ^{\circ}S^{-1}),$   $(b2)\ln Z = 40.99(600 \ ^{\circ}C + 10 \ ^{\circ}S^{-1});$  Low  $\ln Z:(c1)\ln Z=36.38(600 \ ^{\circ}C+0.1 \ s^{-1}), (c2)\ln Z=38.89(650 \ ^{\circ}C+10 \ s^{-1})$ 



图.7 不同  $\ln Z$  值的高纯铜试样的 ODF 图 ( $\Phi 2=45^\circ$ )

Fig 7 ODF diagrams of high purity copper with different lnZ; (a) $\ln Z=43.34(550 \text{ °C}+10 \text{ s}^{-1})$ ; (b) $\ln Z = 41.04(550 \text{ °C} + 1 \text{ s}^{-1});$ (c)lnZ=38.89(650 °C+10 s<sup>-1</sup>)

{100}<100>这一典型的再结晶织构,说明此时已发生再 结晶。并且有 a 纤维织构(包括 P 织构{011}<211>、A 织 构{110}<111>和 Goss{011}<100>)和 θ 纤维织构(包括 CubeND{001}<110>和 Cube{001}<100>)两种平面应变 织构。当 lnZ=38.89 时,此时图 7(c)中 P 和 A 织构强度 上升,由于 Goss 取向是不稳定的,随着再结晶的进行, 组织发生演变,晶粒会从 Goss 取向转变为稳定的 P 取 向<sup>[30]</sup>,而A和P之间存在有40°<111>取向关系,并且 A 织构的存在可以作为再结晶形核位点<sup>[31]</sup>。结合图 3 中 的组织分布,发现随着变形温度的升高和应变速率的降 低, lnZ 值的下降, 变形组织逐渐被再结晶组织替代, 发生变形织构的消除和再结晶织构的产生,织构强度下 降,这是由于再结晶程度的提高使得晶粒数量增多,并 且新晶粒间取向并不一致,整体各向异性增强,弱化了 原有的初始织构。

#### 2.3 不同 InZ 值下的 DRX 机制

## 2.3.1 高 InZ(>42)

从图 4(a1)(a2)中可以看到有一连串晶粒沿这原始晶 界呈"项链"状分布,并且在原始晶粒内部发生严重的 应变集中,并且原始晶界发生弓出呈锯齿状,根据这些 特征可以初步表明此条件下发生的再结晶方式为晶界弓 出形核的非连续动态再结晶(DDRX)。

在图 8 中通过对组织中亚晶内部取向差进行统计, 进一步验证其发生的动态再结晶机制,从图 8(b3)和(c3) 发现其晶内点对点的取向差以及累积取向差的变化趋势 相似,均不超过 1°,对应 KAM 图中该晶粒内部未产 生明显应变累积。并且其晶粒有着明显的晶界弓出行为, 且发生弓出晶粒取向颜色与基体取向相近,表明此时发 生的再结晶方式为晶界弓出形核的非连续动态再结晶 (DDRX)。

# 2.3.2 中 InZ(39<InZ<42)

在图 9(a)中选取 3 个区域的亚晶,对其取向差变化 进行分析,发现其累积取向差的变化分成了两种模式。 其一,区域 2 的所选亚晶内累积取向差与点对点的取向 差变化趋势相同,均在 1°之内波动,说明该晶粒内部 位错密度很低,且有明显晶界弓出特征,与图 8 中的晶 粒变化相同,为晶界弓出形核的非连续动态再结晶 (DDRX);其二,区域1和区域 3 两处亚晶的累积取向差 均呈现逐渐增高的趋势,意味着这些晶粒是通过晶格旋 转的方式产生的,内部存在较高位错密度,由 KAM 图 也可证明这一点。而对于第二种的形核模式又可根据其 亚晶界的分布分成两种情况,如区域1亚晶沿着大角度 晶界分布,由于大角度晶界在热变形过程中对位错的阻 碍,造成应力集中,位错在其周围横向运动活跃,借助 滑移和攀移重排,形成的小角度晶界在此发育,晶格旋 转产生再结晶晶粒,这种再结晶方式称为晶界周围渐进 晶格旋转的 CDRX 方式;另一种是晶粒内部存在由 LAGBs 包围的亚晶,也就是区域3的分布形式,这些亚 晶几乎把大晶粒瓜分,它们的晶界取向差通过扩散效应 及晶格旋转不断增加,这种通过大晶粒内部的亚晶持续 旋转的再结晶方式称为取向差均匀增加的连续动态再结 晶(CDRX)。

#### 2.3.3 低 InZ(<39)

相比于图 9, 图 10 试样的变形温度进一步升高, 位 错在热激活作用下通过滑移和攀移在亚晶界附近更快移 动聚集, 亚晶吸收位错能, 取向差逐渐增大进而转变为 大角度晶界的新晶粒, 导致了小角度晶界的减少和晶内 位错密度下降, 最终大角度晶界含量为 85.7%, 位大角 度晶界的新晶粒, 导致了小角度晶界的减少和晶内位错 密度下降, 最终大角度晶界含量为 85.7%, 位错密度降 至 1.21E+09。并且剩余小角度晶界依附于大角度晶界均 匀分布。从图 10(b3)和(c3)中可以看到小角度晶界对应 区域存在位错的堆积以及累计取向差的递增, 在后续变 形中, 依附于大角度晶界分布的小角度晶界通过吸收这



图 8 (高 lnZ)变形条件为 550 ℃, 10 s<sup>-1</sup>的微观组织

Fig.8 Microstructure evolution at 550 °C and 10 s<sup>-1</sup> (a)IPF-Y map, (b) and (c) correspond to the IPF map, KAM map and the internal orientation gradient distribution of the selected grains in region 1 and region 2 in (a), respectively



Fig.9 Microstructure evolution at 550 °C and 1 s<sup>-1</sup> (a)IPF-Y map, (b), (c) and (d) correspond to the IPF map, KAM map and the internal orientation gradient distribution of the selected grains in region 1,2,3 in (a), respectively





Fig.10 Microstructure evolution at 650 °C and 10 s<sup>-1</sup> (a)IPF-Y map, (b) and (c) correspond to the IPF map, KAM map and the internal orientation gradient distribution of the selected grains in region 1 and region 2 in (a), respectively



图 11 (a)和(b)分别为对应图 10 (a)中区域 3 和区域 4 的 IPF 图和 GND 图

Fig.11 (a) and (b) correspond to the IPF map and GND map in region 3 and region 4 in Fig.10 (a), respectively; In the Geometrically necessary dislocation diagram, the green lines are low angle grain boundaries(LAGBs) with misorientation between 2° and 10°, the red lines are middle angle grain boundaries(MAGBs) with misorientation between 10° and 15°, and the black lines are high angle grain boundaries(HAGBs) with misorientation beyond 15°

部分位错能发生晶格旋转,取向差逐渐增加转变为大角度晶界,再结晶方式为晶格渐进旋转的连续动态再结晶(CDRX)。

图 10(a)中区域 3 和区域 4 的亚晶,晶粒沿竖直方向 受压缩,变形晶粒向水平方向伸长。两个平行的 HAGBs 被压缩得彼此非常接近,内部逐渐形成被两侧 HAGBs 包围的"方砖"状结构的亚晶,且亚晶界垂直于两侧 HAGBs,如图 11(a)(b)所示。当进一步变形时,晶粒的 两侧晶界向内坍塌,在亚晶界的处置发生"夹断",即形 成 HAGBs 将变形晶粒截断,形成新晶粒<sup>[32-33]</sup>。在图 11(a2) 中可以看到砖状晶粒的亚晶界处位错密度高,当应变继 续增大,此处小角度晶界吸收位错发生旋转取向增大转 变为大角度晶界。而在图 11(b2)中可以看到小角度晶界 的取向差为 10°-15°,此时晶界为小角度晶界向大角 度晶界转变的中间状态,称为中角度晶界(MAGB),表 明小角度晶界的晶界取向差增加的过程。这种"夹断" 的形核方式是几何动态再结晶(GDRX)的典型特征。

#### 2.3.4 动态再结晶机制

由 2.3.1-2.3.3 可知,高纯铜在热变形中发生了 DDRX、 CDRX 和 GDRX 三种 DRX 机制。其 DRX 机制的示意图 如图 12 所示,其中图 12(a)为 DDRX,(b)和(c)为 CDRX, (d)为 GDRX。图 12(a)为 DDRX 机制演化示意,由于大角 度晶界会阻碍位错的运动,因此晶界附近的位错密度高, 这意味着储存的应变能更高。而这种应变能梯度会促使晶 界向高位错密度区移动,发生晶界弓出。在进一步变形过 程中,位错不断累积,通过 DRV 逐渐形成位错胞和 LAGBs, 在 LAGBs 和凸起的晶界之间形成亚晶<sup>[34]</sup>。随后亚晶界不 断吸收位错,逐渐转变为 HAGBs,沿原晶界形成许多 DDRX 小晶粒,呈项链状排列。DDRX 机制的特征就是有 明显的晶粒形核和生长<sup>[33]</sup>。

图 12(b)和(c)显示了 CDRX 晶粒的形成。图 12(b)显示 了 CDRX 晶粒在原始晶界附近的形成。当晶界附近的位错 密度不够高,不足以引起原始晶界发生弓出,将通过 DRV 在原始晶界附近形成位错细胞和 LAGBs。然后在进一步应 变过程中,亚晶吸收新产生的位错而发生旋转将 LAGBs 转变为 HAGBs,形成新的 CDRX 晶粒。在亚晶旋转过程 中也有晶界迁移的发生,与 DDRX 形核机制相似,但这种 小起伏的晶界在后续大变形过程中晶界滑移中被消除,因 此该机制形核的晶粒并不会脱离原始晶粒,而是依附其晶 界上<sup>[33-35]</sup>。

图 12(c)显示了另一种 CDRX 晶粒的形成。位错在晶 粒内部形成并通过 DRV 的作用下重排,发生多边化形成 由 LAGBs 组成的亚晶粒,这部分晶粒并不依附于原始晶 界而是彼此相接形成网格状。在持续变形过程中,亚晶粒 吸收晶内产生的位错而发生旋转<sup>[36]</sup>,LAGBs 取向差逐渐大 转变为 HAGBs 的 DRX 晶粒。因此,CDRX 机制既可以沿 晶界发生,也可以在晶内发生,而 DDRX 机制由于晶界弓 出形核,只能沿晶界发生<sup>[37]</sup>。

在图 12(d)中展示了另一种 DRX 方式-GDRX。热压缩 过程中,两个水平 HAGBs 的间距大大减小,在两个 HAGBs 之间发生 DRV 形成 LAGBs 的砖状亚晶粒。应变持续进行 时,晶粒继续被压缩,当两侧 HAGBs 的间距减小到 1-2 个亚晶粒间距时,它们会相互碰撞,发生"夹断",形成新 的 GDRX 晶粒。这种机制基于动态回复的过程,不涉及新





晶粒的形核[38]。

# 3 结论

1)升高变形温度和降低应变速率,高纯铜流变应力值、 热变形激活能和表观激活体积降低。当变形温度 650 ℃时, 应变诱导增殖的位错在热激活作用下,在材料内部更快移 动,促进动态再结晶的进程。当应变速率 0.01 s<sup>-1</sup>时,变形 时间延长,位错有充足时间移动,动态再结晶发生更加充 分。无论是变形温度的上升还是应变速率的下降,热变形 激活能和激活体积的降低,动态再结晶的难度下降。

2)升高变形温度和降低应变速率,对应 hZ 值减小, 再结晶程度提高。实验表明,650 ℃这一变形温度下,粗 大的变形组织逐渐被细小的再结晶组织替代,平均晶粒尺 寸减小到24.35 μm,<50 μm 的晶粒面积占比升高至71.5%, 初始的强变形织构在再结晶的作用下转变取向更加随机的 再结晶织构,整体组织变得细小均匀。

3) 根据 lnZ 值从高到低排列, 对应变形条件下的动态 再结晶机制从 DDRX、CDRX、CDRX+GDRX 转变。 lnZ>42(如 550 ℃, 10 s<sup>-1</sup>)时发生 DDRX。CDRX 在中 lnZ 值(39<lnZ<42)时占主导。而在低 lnZ(lnZ<39)时局部区域发 生 GDRX 取代 CDRX。

#### 参考文献 References

[1] He Jinjiang(何金江), Chen Ming(陈明), Zhu Xiaoguang(朱晓光) *et al. Precious Metals*(贵金属)

#### [J], 2013, 34(S1):79

- [2] Gao Yan(高岩), Wang Xinping(王欣平), He Jinjiang(何 金江) et al. Semiconductor Technology(半导体技 术)[J], 2011, 36(11):826-830
- [3] Liu Linhai(刘林海) and Tan Dingsheng(谈定生).
   Shanghai Nonferrous Metals(上海有色金属)[J], 2004, 2:60
- [4] Jin Lei(金磊), Yang Jiaqiang(杨家强), Yang Fangzu(杨 防祖) et al. Journal of Electrochemistry(电化 学)[J], 2020, 26(4):521-530
- [5] Li Chunyv(李春雨), Le Qizhi(乐启炽), Bao Lei(宝磊) et al. Journal of Shenyang University of Technology(沈阳工业大学学 报)[J], 2021, 43(5):509-515
- [6] Al-Samman T. and Gottstein G. Materials Science & Engineering A[J], 2008, 490(1):411-420
- [7] Håkan Hallberg, Bob Svendsen, Tobias Kayser et al. Computational Materials Science[J], 2014, 84(84):327-338
- [8] Li Chunyu, Le Qichi, Hu Ke et al. Materials Research Express[J], 2020, 6(12):17
- [9] Guo Jinming(郭金明), Tian Yunfei(田云飞), Wei Jianfeng(韦建峰) et al. Equipment Manufacturing Technology(装备制造技术)[J], 2015, 9:167-169
- [10] Jin Lei(金雷). MW Metal Forming(金属加工:热加

工)[J], 2012, 9:44

- [11] Molodova X., Gottstein G., Winning M. et al. Materials Science & Engineering A[J], 2007, 460(460):204-213
- [12] Shen Zhenqi(申珍奇), Yu Fangxin(余方新), Xie Huigen(谢惠根) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工 程)[J], 2023, 52(2):586-592
- [13] Liu Feng, Ma Jimiao, Peng Lijun et al. Materials[J], 2020, 13(9):2042
- [14] Zhou Meng, Li Yunzhang, Tang Shunlong et al. Coatings[J], 2023, 13(3):660
- [15] Fu Hongwang, Li Jiaxin and Yun Xinbing. Materials Science & Engineering A[J], 2021, 824(824):141962
- [16] Zhang Han(张涵), Sang Chen(桑晨), Miao Chengpeng(苗承鹏) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(9):2661-2668
- [17] Shuhui L, Qinglin P and Hang L. Journal of Materials Science[J], 2019, 54(5):4366-4383
- [18] Zhou Mi, Lin Y C, Deng Jiao et al. Materials & Design[J], 2014, 59(59):141-150
- [19] Sargent G A and Conrad H. Scripta

Metallurgica[J], 1970, 4(2):129-133

- 20] Conrad H. Materials Science & Engineering[J], 1970, 6(4):265-27
- [21] Z. Trojanová, Z. Drozd, P. Lukác, et al. Metals[J], 2021, 11(3):
- [22] Wang Menghan(王梦寒), Meng Lie(孟烈), Wei Kang(危康) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工 程)[J], 2017, 46(12):6

[23] Mishra S., Yadava M., Kulkarni K N et al. Mechanics of Materials[J], 2018, 125:80-93

[24] Zhang Fei(张飞), Shen Jian(沈健), Yan Xiaodong(闫

晓东) et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学 很)[J], 2014, 50(06):691-699

- [25] Shen Jian(沈健). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)[J], 2001, 4:593-597
- [26] Rao K P and Prasad Y V R K. Journal of Mechanical Working Technology[J], 1986, 13(1):83-95
- [27] Zhu Lixian(朱丽仙), He Junjie(何俊杰), Zhang Renyin(张仁银) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工 程)[J], 2023, 52(11):3931-3938
- [28] Huang K. and Logé RE. *Materials & Design*[J], 2016, 111(111):548-574
- [29] Oleg Sitdikov and Rustam Kaibyshev. MATERIALS TRANSACTIONS[J], 2001, 42(9):1928-1937
- [30] Wan Xiaoyong(万小勇), Jiang Xuan(江轩), Wang Xinping(王欣平) et al. Nonferrous Metals Engineering(有色金属工程)[J], 2011, 63(2):6-9
- [31] Miszczyk, M M, Paul H, Driver J H *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 129:378-387

# 32] Sun J Z , Li M Q and Li H. Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 692(692):403-412

- [33] Liu Shuhui, Pan Qinglin, Li Mengjia et al. Materials & Design[J], 2019, 184(184):108181
- [34] Qu Jinglong, Xie Xingfei, Bi Zhongnan et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 785(785):918-924
- [35] Ahmad Chamanfa, Mohammed T. Alamoudi, Nicholas
   E. Nanninga *et al. Materials Science & Engineering* A[J], 2018, 743(743):684-696
- [36] Wang M J., Sun C Y, Fu M W et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 820(820):153325
- [37] Li Jiachen, Wu Xiaodong, Cao Lingfei *et al. Materials Characterization*[J], 2021, 173(173):
- [38] Zeng X, Fan X G, Li H W et al. Materials Science & Engineering A[J], 2019, 760(760):328-338

# Deformation Behavior And Related Dynamic Recrystallization Mechanism Of High Purity Copper During Hot Deformation

Hao Huijun<sup>1</sup>, Yang Anheng<sup>2,3,4</sup>, Cheng Jun<sup>5</sup>, Zhou Wenyan<sup>2,3,4</sup>, Kang Feifei<sup>2,3,4</sup>, Mao Yong<sup>1</sup>, He Junjie<sup>1</sup>

(1. Materials Genome Institue of School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650504, China)

(2.Sino-Platinum Metals Semiconductor Materials(Yunnan)Co,.Ltd, Kunming, 650000, China)

(3. Yunnan Precious Metals Laboratory Co., Ltd, Kunming 650106, China)

(4. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming 650106, China)

(5. Shaanxi Key Laboratory of Biomedical Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

• 12 •

**Abstract:** The microstructure of high-purity copper targets has a significant impact on the quality of sputtered films. This study investigates the evolution of the microstructure and dynamic recrystallization mechanism of copper targets from the perspective of hot working. The hot deformation behavior of high-purity copper at temperatures ranging from 500 to  $650^{\circ}$ C and strain rates of 0.01 to  $10 \text{ s}^{-1}$  was studied through isothermal compression experiments. The results show that the evolution of the microstructure and the recrystallization mechanism are closely related to the Zener-Hollomon parameter. As the temperature increases and the strain rate decreases, the lnZ decreases, and the average grain size decrease, both the microstructure homogenize and dynamic recrystallization enhance, and the texture transitions from a strong deformation texture of CubeND{001}<110> to Cube{001}<100> and Goss{011}<100>. The dynamic recrystallization (DDRX) mode. At middle lnZ values, Local recrystallization increases, the orientation difference increases uniformly and the lattice rotates gradually. At low lnZ values, continuous dynamic recrystallization (GDRX) of grain "pinching" occur, at low lnZ value of  $650^{\circ}$ C,  $10s^{-1}$ , homogeneous fine microstructure and weak texture strength are obtained. The research can provide theoretical guidance for the optimization of hot working technology of high purity metal sputtering targets.

Key words: high purity copper; hot deformation; lnZ; organizational evolution; dynamic recrystallization mechanism

Corresponding author:1. He Junjie, Associate Professor, School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650504, P. R. China, Tel: 0086-871-65037399, E-mail: <u>20210015@ynu.edu.cn</u>; 2. Kang Feifei, Senior Engineer, Sino-Platinum Metals Semiconductor Materials(Yunnan)Co, Ltd, Kunming 650000, P. R. China, Tel: 0086-871-65031124, E-mail: <u>282944723@qq.com</u>