

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¹, 阳岸恒^{2,3,4}, 程 军⁵, 周文艳^{2,3,4}, 康菲菲^{2,3,4}, 毛 勇¹, 何俊杰¹

(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 650106)

(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, 本工作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 °C、应变速率为0.01~10 s⁻¹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(Z)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, 并且组织取向由强变形组织Cube ND{001}<110>转变为Cube{001}<100>、Goss{011}<100>等再结晶组织。在不同lnZ值下发生了动态再结晶机制的转变, 高lnZ值时(500 °C、10 s⁻¹)发生局部再结晶, 为非连续动态再结晶(discontinuous dynamic recrystallization, DDRX)的方式; 中lnZ值时(550 °C、1 s⁻¹)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(continuous dynamic recrystallization, CDRX)机制; 低lnZ值时(650 °C、10 s⁻¹)发生晶格渐进旋转的连续动态再结晶和晶粒“夹断”的几何动态再结晶(geometric dynamic recrystallization, GDRX), 在650 °C、10 s⁻¹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。

关键词: 高纯铜; 热变形; lnZ值; 组织演化; 动态再结晶机制

中图法分类号: TG146.1^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)02-0479-12

1 引言

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^[1-2]。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^[3-4]。因此成为了该领域使用最多的金属靶材之一, 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^[3-7], 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

收稿日期: 2025-02-02

基金项目: 国家自然科学基金(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(YPML-2022050202, YPML-2022050206); 云南省科技人才与平台计划(202105AC160006); 陕西省重点研发计划(2023-YBGY-488)

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

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,并且再结晶有利于组织取向的随机化。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(discontinuous dynamic recrystallization, DDRX)最先开始,连续动态再结晶(continuous dynamic recrystallization, CDRX)在更高温度下被激活。

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。本研究使用的温度补偿应变率 Zener-Hollomon 参数 $Z^{[16-18]}$,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^[18],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 $\ln Z$ 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(dynamic recrystallization, 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。

本研究通过热压缩试验,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

$\ln Z$ 值对应晶粒尺寸及组织均匀性以及组织演变。讨论了 DRX 的机制。发现了与 $\ln Z$ 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。

2 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 $\Phi 8 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 的小圆柱,采用 Gleeble-3800 热模拟试验机对铜柱样品进行热压缩试验,变形温度为 $500 \sim 650 \text{ }^{\circ}\text{C}$,应变速率为 $0.01 \sim 10 \text{ s}^{-1}$,总变形量为 60% (真应变为 0.9)。升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$,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。

3 结果与分析

3.1 高纯铜高温流变行为

3.1.1 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

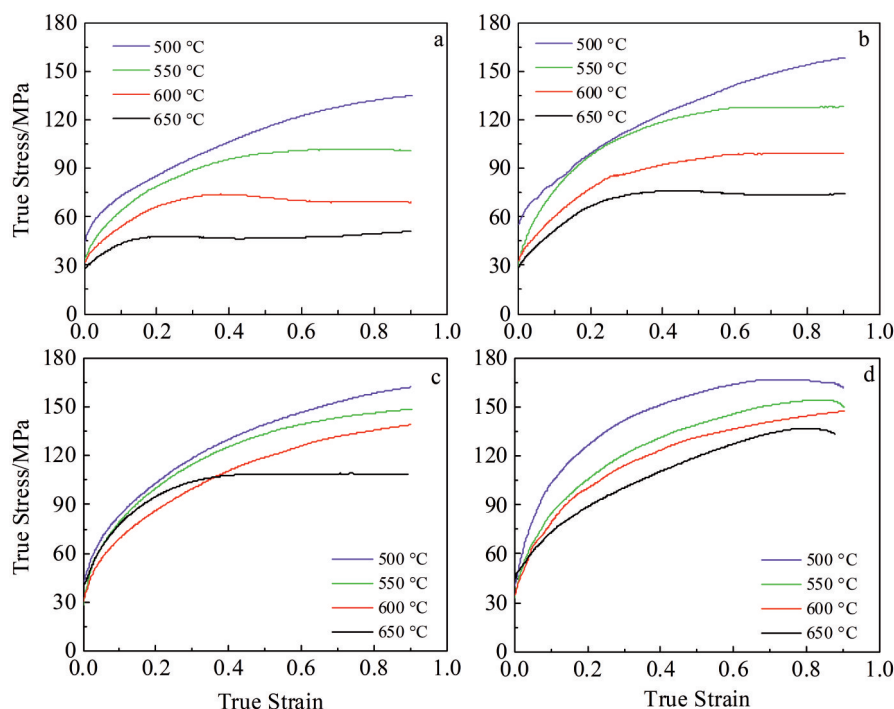


图 1 高纯铜在不同热压缩参数下的真应力-真应变曲线

Fig.1 True stress-true strain curves of high purity copper under different thermal compression parameters: (a) 0.01 s^{-1} , (b) 0.1 s^{-1} , (c) 1 s^{-1} , and (d) 10 s^{-1}

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。

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1b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。

3.1.2 Zener-Hollomon 参数

温度补偿速率,Zener-Hollomon参数计算公式^[18]如下:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

其中, $\dot{\epsilon}$ 为应变速率(s^{-1}); 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:

$$\dot{\epsilon} = f(\sigma) \exp(-\frac{Q}{RT}) \quad (2)$$

其中函数 $f(\sigma)$ 由以下等式表示:

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

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

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

对于等式(2)~(4),其中 n 、 n_1 、 β 和 S 的值可由 $\ln \dot{\epsilon}$ 对 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ 、 $\ln \dot{\epsilon}$ 对 $\ln \sigma$ 、 $\ln \dot{\epsilon}$ 对 σ 和 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ 对 $1/T$ 的斜率计算得到,如图2a~2d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 β 的平均值分别为7.072、10.210和0.118 MPa^{-1} ,计算得到 α 的值为0.012 MPa^{-1} 。如图2e中 $\ln Z - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ 截距为 $\ln A$,计算得到 A 为 $e^{34.55}$,最终求得激活能 $Q=280.831 \text{ kJ/mol}$ 。最后可得高纯铜的本构方程为:

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

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

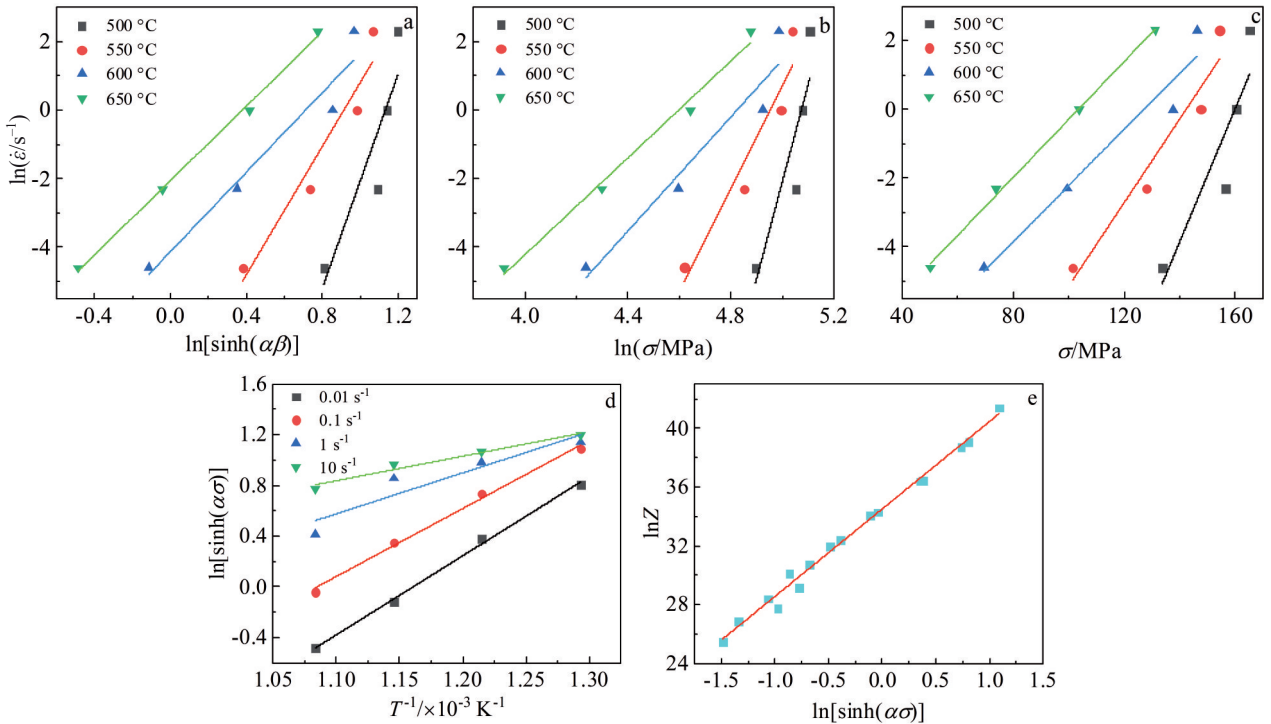


图2 各变形参数间的拟合曲线

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

偏差。而平均相对误差则逐一比较了预测值和试验值,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:

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

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

其中, C_{σ}^i 和 P_{σ}^i 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, \bar{C}_{σ} 和 \bar{P}_{σ} 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。

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^[19-20]: (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。本研究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^[21]。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。

$$V = kT \left[\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right] \quad (8)$$

其中, k 为玻尔兹曼常数, T 为变形温度, $\dot{\epsilon}$ 为应变速率, σ 为流变应力。

热变形激活能 Q 表示位错运动需要跨越的阈值^[22]。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^[24-26]。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。Zener-Hollomon 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 $\ln Z$ 值成正比, 在高 $\ln Z$ 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垒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, $\ln Z$ 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 $\ln Z$ 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。

3.2 不同 $\ln Z$ 值对应热变形条件的组织微观结构表征

3.2.1 微观组织

图 3a₁ 和 3a₂ 为高 $\ln Z$ 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 3a₂ 和图 3a₁ 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 3b₁ 和 3b₂ 为中 $\ln Z$ 值的热压缩试样组织, 此时铸态大晶粒基本消失, 同时与高 $\ln Z$ 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 3b₂ 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 3b₂ 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 3c₁ 和 3c₂ 为低 $\ln Z$ 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。

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

Table 1 Activation energy and activation volume of thermal deformation under different thermal deformation parameters

$T/^{\circ}\text{C}$	$Q/\text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V/\times 10^{-30} \text{ m}^3$ and $\ln Z$ parameter			
		0.01 s^{-1}	0.1 s^{-1}	1 s^{-1}	10 s^{-1}
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

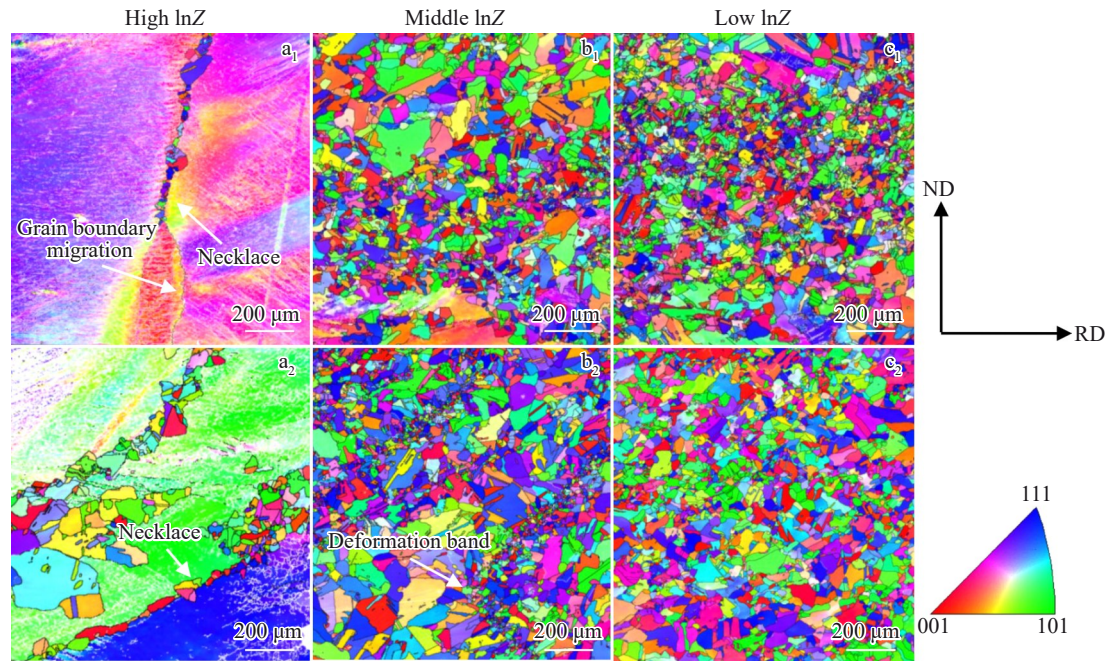


图3 高纯铜在不同lnZ值时的变形组织

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

对比图3c₁和3b₂,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3c₂相比于图3b₂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。

3.2.2 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的6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4a₁中存在大量小角度晶界(low angle grain boundaries,LAGBs),在图4a₂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^[21],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4b对比图4a可以看到550 °C这一温度下,高应变速率,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4b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(high angle grain boundaries,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4c和图4a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^[27],并且晶界更易迁移,小角度晶界对位错的吸收加快其取向差增加转变为大角度晶界,促进动态再结晶的形核。因此在650 °C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。

3.2.3 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

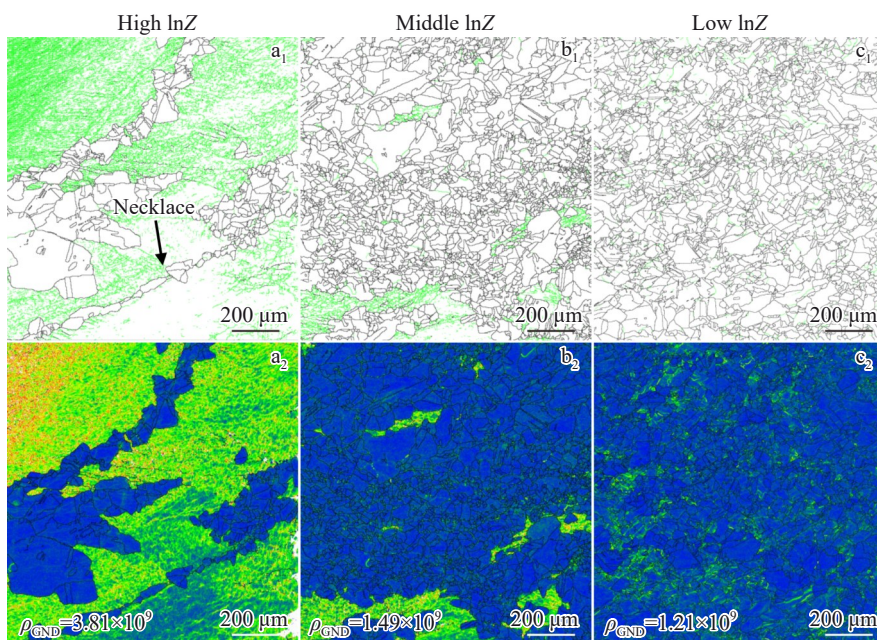


图4 高纯铜在不同 $\ln Z$ 值时的晶界图和KAM图

Fig.4 Grain boundary maps ($a_1 - c_1$) and KAM maps ($a_2 - c_2$) of high purity copper at different $\ln Z$: (a) $\ln Z=43.34$ ($550\text{ }^{\circ}\text{C}+10\text{ s}^{-1}$), (b) $\ln Z=41.04$ ($550\text{ }^{\circ}\text{C}+1\text{ s}^{-1}$), (c) $\ln Z=38.89$ ($650\text{ }^{\circ}\text{C}+10\text{ s}^{-1}$) (in the grain boundary distribution diagram, the green lines are LAGBs with misorientation between 2° and 15° , and the black lines are HAGBs with misorientation beyond 15°)

分布,随着 $\ln Z$ 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 $\ln Z$ 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($80\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$),其位错扩展宽度较大,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^[28-29],使得小角度晶界等亚结构含量上升。

随着 $\ln Z$ 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 $\ln Z$ 值下降,平均晶粒尺寸由 $151.63\text{ }\mu\text{m}$ 降至 $24.35\text{ }\mu\text{m}$,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。

3.2.4 取向演化

织构的存在会影响靶材的使用性能^[3-7]。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 $\ln Z$ 值下,由于变形组织的存在,存在强变形织构。从 $\ln Z=41.04$ 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,

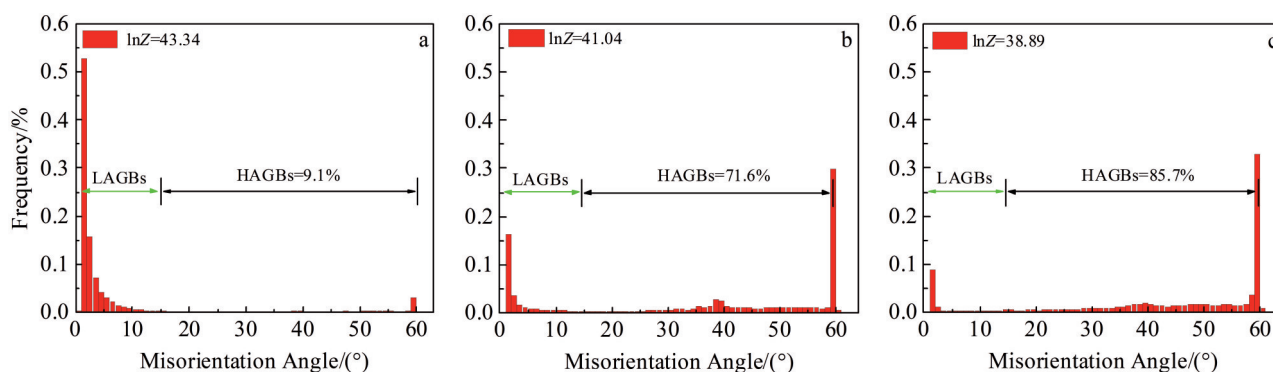


图5 高纯铜在不同 $\ln Z$ 值时的晶界取向差分布图

Fig.5 Grain boundary misorientation distribution of high purity copper at different $\ln Z$: (a) $\ln Z=43.34$ ($550\text{ }^{\circ}\text{C}+10\text{ s}^{-1}$), (b) $\ln Z=41.04$ ($550\text{ }^{\circ}\text{C}+1\text{ s}^{-1}$), and (c) $\ln Z=38.89$ ($650\text{ }^{\circ}\text{C}+10\text{ s}^{-1}$)

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 Average grain size and the proportion of fine crystal area of high purity copper with different thermal deformation parameters

Deformation condition	High lnZ (>42)		Middle lnZ (39<lnZ<42)		Low lnZ (<39)	
	500 °C, 1 s ⁻¹	550 °C, 10 s ⁻¹	550 °C, 1 s ⁻¹	600 °C, 10 s ⁻¹	600 °C, 0.1 s ⁻¹	650 °C, 10 s ⁻¹
Grain size/ μm	151.63	68.33	30.47	29.26	25.34	24.35
Frequency/%	1.1	11.1	55.6	62.7	69.6	71.5

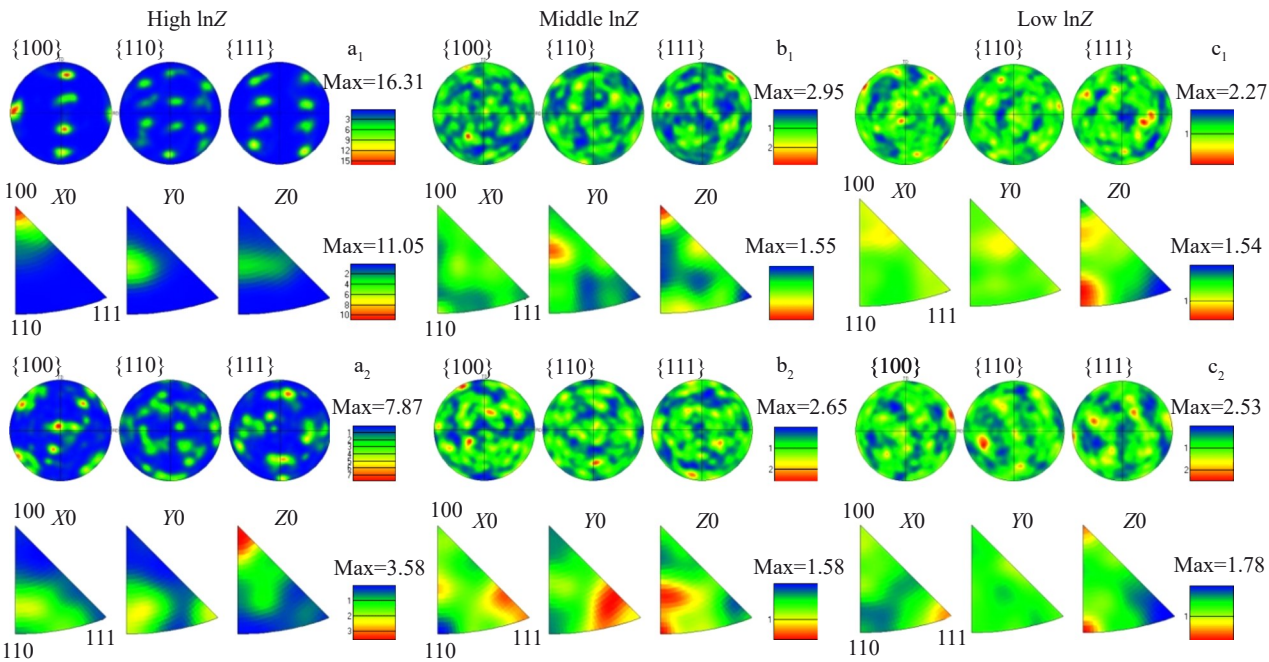


图6 不同lnZ值的高纯铜试样的极图和反极图

Fig.6 Polar figures and inverse polar figures of high purity copper at different lnZ: (a₁) lnZ=43.69 (500 °C+1 s⁻¹), (a₂) lnZ=43.34 (550 °C+10 s⁻¹); (b₁) lnZ=41.04 (550 °C+1 s⁻¹), (b₂) lnZ=40.99 (600 °C+10 s⁻¹); (c₁) lnZ=36.38 (600 °C+0.1 s⁻¹), (c₂) lnZ=38.89 (650 °C+10 s⁻¹)

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 $\Phi 2=45^\circ$ 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中3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Cube ND{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{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Cube ND{001}<110>和Cube{001}<100>)两种平面应变织构。当lnZ=38.89时,此时图7c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^[30],而A和P之间存在有 $40^\circ<111>$ 取向关系,并且A织构的存在可以作为再结晶形核位点^[31]。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,发生变形组织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。

3.3 不同lnZ值下的DRX机制

3.3.1 高lnZ值(>42)

从图4a₁和4a₂中可以看到有一连串晶粒沿着原始晶界呈“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。

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8b₃和8c₃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。

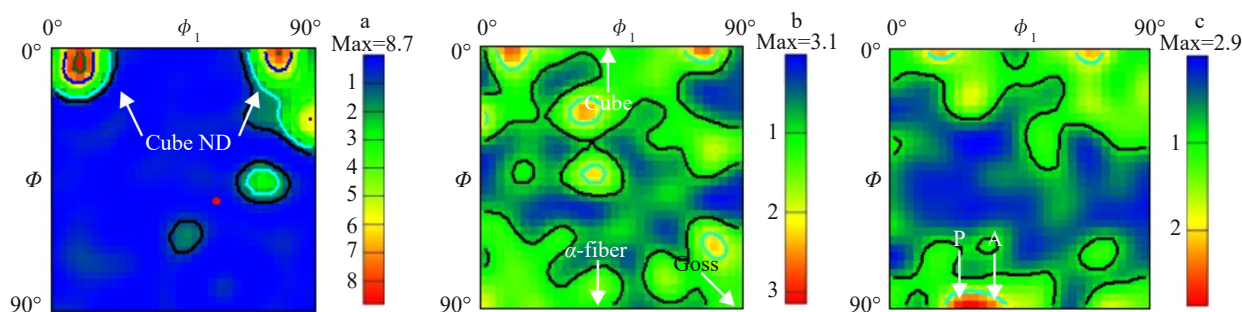
图7 不同lnZ值的高纯铜试样的ODF图($\phi_2=45^\circ$)

Fig.7 ODF diagrams of high purity copper at different lnZ: (a) lnZ=43.34 (550 °C+10 s⁻¹), (b) lnZ=41.04 (550 °C+1 s⁻¹), (c) lnZ=38.89 (650 °C+10 s⁻¹)

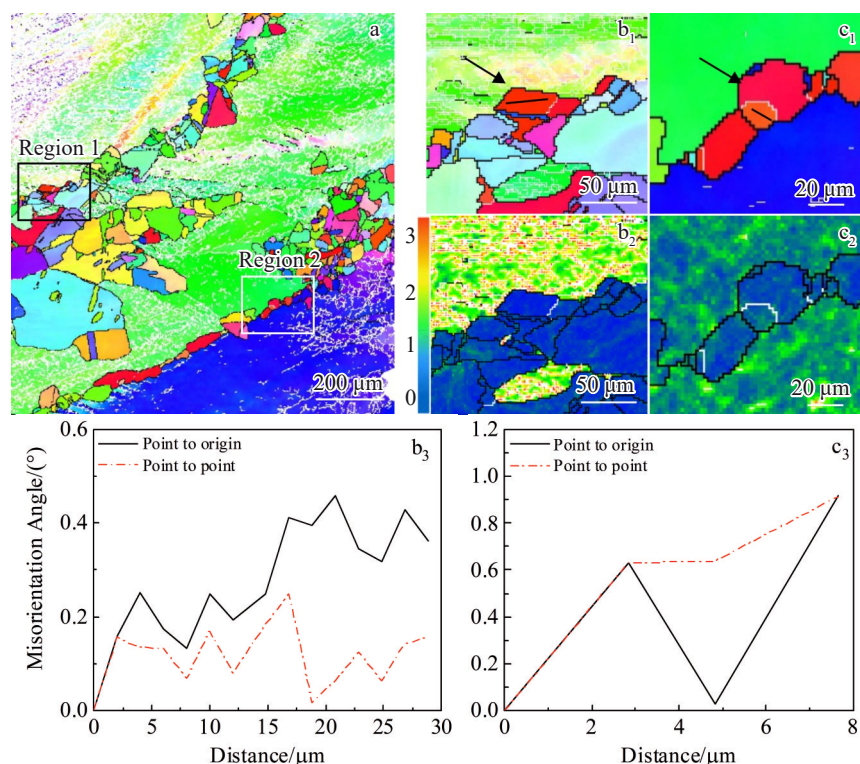
图8 (高lnZ值)变形条件为550 °C+10 s⁻¹的微观组织演化

Fig.8 Microstructure evolution at 550 °C and 10 s⁻¹: (a) IPF-Y map, (b₁, c₁) IPF maps, (b₂, c₂) KAM maps and (b₃, c₃) the internal orientation gradient distribution; (b₁-b₃) and (c₁-c₃) correspond to the cases of the selected grains in region 1 and region 2 in Fig.8a, respectively

3.3.2 中lnZ值(39<lnZ<42)

在图9a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;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。

3.3.3 低lnZ值(<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

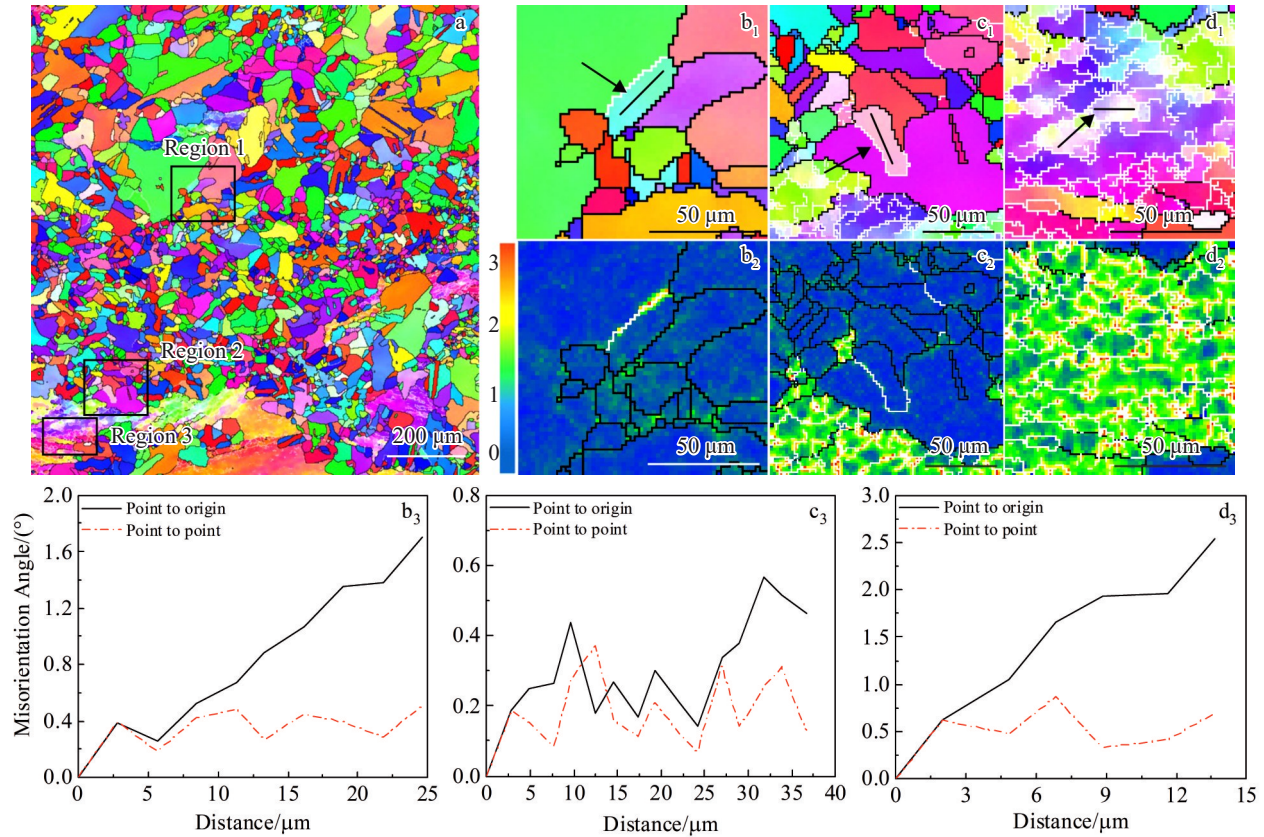


图9 (中InZ值)变形条件为550 °C+1 s⁻¹下的组织演化

Fig.9 Microstructure evolution at 550 °C and 1 s⁻¹: (a) IPF-Y map, (b₁–d₁) IPF maps, (b₂–d₂) KAM maps and (b₃–d₃) the internal orientation gradient distribution; (b₁–b₃), (c₁–c₃) and (d₁–d₃) correspond to the cases of the selected grains in region 1, 2, 3 in Fig.9a, respectively

密度下降,最终大角度晶界含量为85.7%,位错密度降至 1.21×10^9 。并且剩余小角度晶界依附于大角度晶界均匀分布。从图10b₃和10c₃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。

图10a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11a和11b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^[32-33]。在图11a₂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11b₂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(middle angle grain boundaries, 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。

3.3.4 动态再结晶机制

由3.3.1~3.3.3节可知,高纯铜在热变形中发生了DDRX、CDRX和GDRX 3种DRX机制。其DRX机制的示意图如图12所示。图12a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,通过动态回复(dynamic recovery, DRV)逐渐形成位错胞和LAGBs,在LAGBs和凸起的晶界之间形成亚晶^[34]。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^[33]。

图12b和12c显示了CDRX晶粒的形成。图12b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

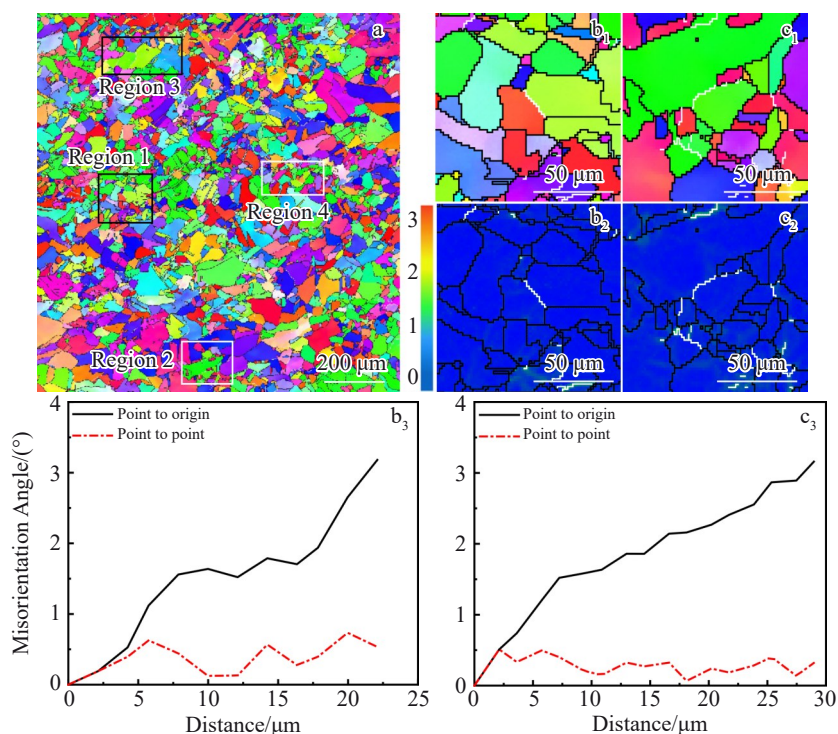


图 10 (低 $\ln Z$ 值) 变形条件为 $650\text{ }^{\circ}\text{C}+10\text{ s}^{-1}$ 时的组织演化

Fig.10 Microstructure evolution at $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 10 s^{-1} : (a) IPF-Y map, (b_1 – c_1) IPF maps, (b_2 – c_2) KAM maps and (b_3 – c_3) the internal orientation gradient distribution; (b_1 – b_3) and (c_1 – c_3) correspond to the cases of the selected grains in region 1 and region 2 in Fig.10a, respectively

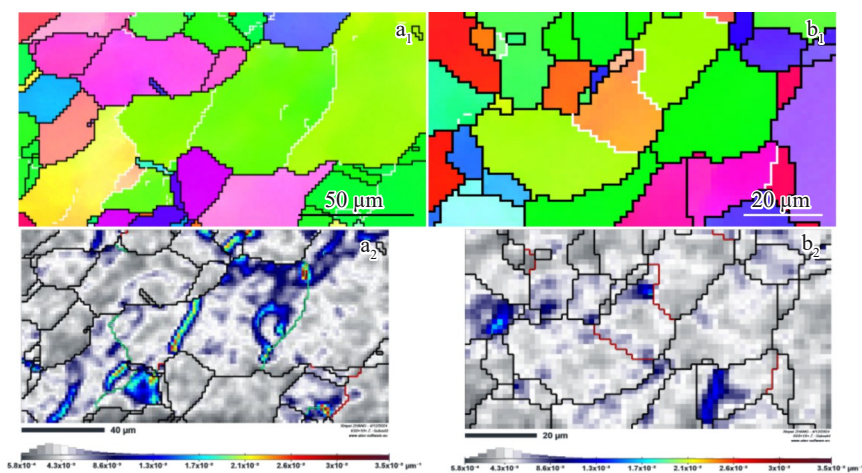


图 11 图 10a 中区域 3 和区域 4 的 IPF 图和 GND 图

Fig.11 IPF maps (a_1 , b_1) and GND maps (a_2 , b_2) of region 3 (a) and region 4 (b) in Fig.10a (in the geometrically necessary dislocation diagram, the green lines are LAGBs with misorientation between 2° and 10° , the red lines are MAGBs with misorientation between 10° and 15° , and the black lines are HAGBs with misorientation beyond 15°)

粒,而是依附其晶界上^[33–35]。

图 12c 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^[36],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^[37]。

在图 12d 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

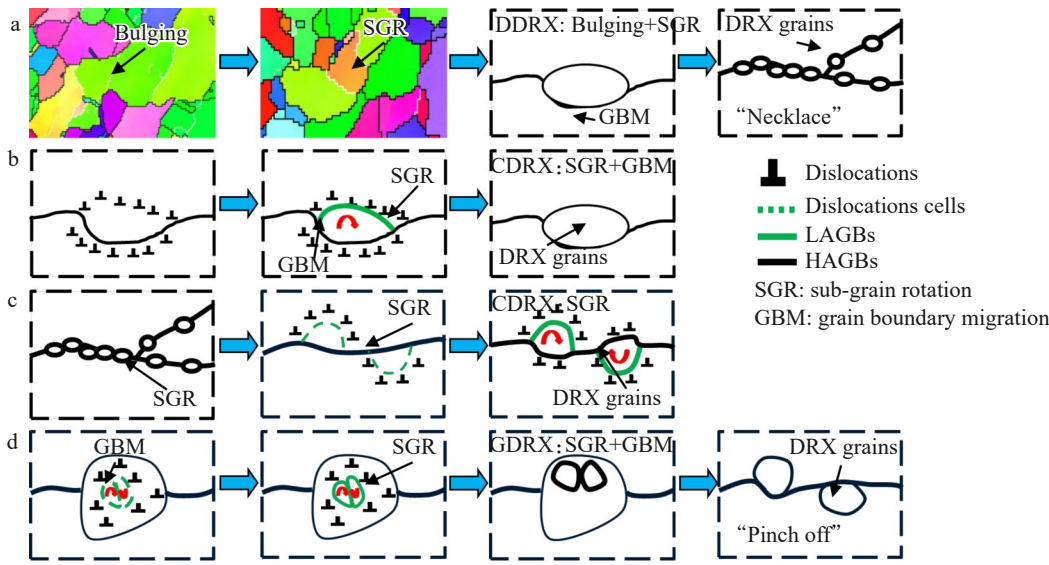


图12 高纯铜热变形过程中的动态再结晶机制示意图

Fig.12 Diagrams of dynamic recrystallization of high purity copper during hot deformation: (a) DDRX, (b, c) CDRX, and (d) GDRX

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]。

4 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 °C 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⁻¹ 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 lnZ 值减小，再结晶程度提高。实验表明，650 °C 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，细晶面积占比升高至 71.5%，初始的强变形组织在再结晶的作用下转变取向更加随机的再结晶组织，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 °C, 10 s⁻¹) 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
 [3] Liu Linhai (刘林海), 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
 [5] Li Chunyv (李春雨), Le Qizhi (乐启焱), 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
 [6] Al-Samman T, Gottstein G. *Materials Science & Engineering A*[J], 2008, 490(1): 411
 [7] Hallberg H, Svendsen B, Kayser T et al. *Computational Materials Science*[J], 2014, 84: 327
 [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
 [10] Jin Lei (金雷). *Metal Working, 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, 460–461: 204
 [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
 [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, Yun Xinbing. *Materials Science & Engineering A*[J], 2021, 824(824): 141962
 [16] Zhang Han, Sang Chen, Miao Chengpeng et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(9): 2661
 [17] Liu Shuhui, Pan Qinglin, Li Hang et al. *Journal of Materials Science*[J], 2019, 54(5): 4366
 [18] Zhou M, Lin Y C, Deng J et al. *Materials & Design*[J], 2014,

- 59: 141
- [19] Sargent G A, Conrad H. *Scripta Metallurgica*[J], 1970, 4(2): 129
- [20] Conrad H. *Materials Science & Engineering A*[J], 1970, 6(4): 265
- [21] Trojanová Z, Drozd Z, Lukác P *et al. Metals*[J], 2021, 11(3): 473
- [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
- [24] Zhang Fei(张飞), Shen Jian(沈健), Yan Xiaodong(闫晓东) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(6): 691
- [25] Shen Jian(沈健). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2001, 11(4): 593
- [26] Rao K P, Prasad Y V R K. *Journal of Mechanical Working Technology*[J], 1986, 13(1): 83
- [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
- [28] Huang K, Logé R E. *Materials & Design*[J], 2016, 111: 548
- [29] Sitdikov O, Kaibyshev R. *Materials Transactions*[J], 2001, 42(9): 1928
- [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
- [31] Miszczyk M M, Paul H, Driver J H *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 129: 378
- [32] Sun J Z, Li M Q, Li H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 692: 403
- [33] Liu Shuhui, Pan Qinglin, Li Mengjia *et al. Materials & Design*[J], 2019, 184: 108181
- [34] Qu Jinglong, Xie Xingfei, Bi Zhongnan *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 785: 918
- [35] Chamanfa A, Alamoudi M T, Nanninga N E *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2019, 743: 684
- [36] Wang M J, Sun C Y, Fu M W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 820: 153325
- [37] Li Jiachen, Wu Xiaodong, Cao Lingfei *et al. Materials Characterization*[J], 2021, 173: 110976
- [38] Zeng X, Fan X G, Li H W *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2019, 760: 328

Deformation Behavior and Related Dynamic Recrystallization Mechanism of High Purity Copper During Hot Deformation

Hao Huijun¹, Yang Anheng^{2,3,4}, Cheng Jun⁵, Zhou Wenyan^{2,3,4}, Kang Feifei^{2,3,4}, Mao Yong¹, He Junjie¹

(1. Materials Genome Institute, 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)

Abstract: The microstructure of high-purity copper targets has a significant impact on the quality of sputtered films. This study investigated 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 °C to 650 °C and strain rates from 0.01 s⁻¹ to 10 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 Z. As the temperature increases and the strain rate decreases, the lnZ decreases, and the average grain size decreases, both the microstructure homogenization and dynamic recrystallization enhance, and the texture transitions from a strong deformation texture of Cube ND{001}<110> to Cube{001}<100> and Goss{011}<100>. The dynamic recrystallization mechanism changes at different lnZ values. Local recrystallization occurs at high lnZ values, which is a discontinuous dynamic recrystallization (DDRX) mode. At middle lnZ value, the degree of recrystallization increases, the orientation difference increases uniformly and the lattice rotates gradually. At low lnZ values, continuous dynamic recrystallization (CDRX) of progressive rotation of lattice and geometric dynamic recrystallization (GDRX) of grain “pinching” occur. At low lnZ value of 650 °C, 10 s⁻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; microstructural evolution; dynamic recrystallization mechanism

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