



## 晶界工程处理对超微合金化无氧铜的组织结构与耐热性的影响

马牧之<sup>1</sup>, 李 周<sup>1</sup>, 肖 柱<sup>1</sup>, 胡铜生<sup>2</sup>, 牛立业<sup>3</sup>, 米绪军<sup>4,5</sup>

- (1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;
2. 铜陵有色金属集团股份有限公司 金威铜业有限公司, 铜陵 244000;
3. 中国铝业集团有限公司 中铝洛阳铜加工有限公司, 洛阳 471000;
4. 有研科技集团有限公司 有色金属材料制备加工国家重点实验室, 北京 100088;
5. 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407)

**摘 要:** 本文研究了晶界工程处理对超微合金化无氧铜的组织结构与耐热性的影响。通过熔炼铸造制备了超微合金化无氧铜, 并对其施以晶界工程处理, 测试了晶界工程处理前后超微合金化无氧铜的耐热性, 表征了晶界工程处理前后超微合金化无氧铜的组织结构。结果表明: 晶界工程处理(每道次的处理工艺为: 冷轧 20%+(300 °C, 60 min)退火)可以显著提高超微合金化无氧铜的耐热性, 经 4 道次晶界工程处理的超微合金化无氧铜在(900 °C, 60min)退火后晶粒长大不明显, 含孪晶的平均晶粒尺寸从 23.5  $\mu\text{m}$  增长到 29.2  $\mu\text{m}$ , 不含孪晶的平均晶粒尺寸从 60.4  $\mu\text{m}$  增长到 71.9  $\mu\text{m}$ 。晶界工程处理也可以有效调控超微合金化无氧铜的组织结构, 主要体现为  $\Sigma 3^n$  重位点阵晶界比例增加和普通晶界网络连通性显著降低。

**关键词:** 晶界工程; 无氧铜; 组织结构; 耐热性

**文章编号:** 1004-0609(2022)-02-0386-10

**中图分类号:** TG1

**文献标志码:** A

**引文格式:** 马牧之, 李 周, 肖 柱, 等. 晶界工程处理对超微合金化无氧铜的组织结构与耐热性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(2): 386–395. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42838

MA Mu-zhi, LI Zhou, XIAO Zhu, et al. Effect of grain boundary engineering treatment on microstructure and thermal stability of ultra-microalloyed oxygen-free copper[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(2): 386–395. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42838

陶瓷覆铜板(Direct bonding copper, DBC)因其导电导热性优异、电绝缘性良好、热膨胀系数低等优势, 已成为半导体器件的关键基础材料之一<sup>[1–3]</sup>。DBC 的制造过程为: 首先将无氧铜板贴合在陶瓷板单侧或双侧, 然后在接近铜熔点的高温 and 含微量氧气的气氛下, 使无氧铜板表面形成  $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}$  共晶熔体薄层, 保温一段时间后, 共晶熔体充分浸润进无氧铜板和陶瓷板中, 形成两者之间的牢固结合<sup>[4–5]</sup>。然而, 普通无氧铜的耐热性较差, 经高温热处理后, 晶粒迅速长大, 晶粒尺寸甚至可达毫米级, 这将在无氧铜板与陶瓷板的结合面及其自由表

面处形成“橘皮组织”, 增加无氧铜板的表面粗糙度。一方面, 结合面粗糙度的增加会加大无氧铜板与陶瓷板之间的间隙, 进而导致铜/陶瓷结合强度降低甚至结合失败; 另一方面, 自由表面粗糙度的增加也会给后续刻蚀、清洗、焊接等工艺带来一系列负面影响, 进而导致铜/元件焊缝强度降低甚至焊接失败。因此, DBC 用无氧铜必须具有优异的耐热性。

晶界工程(Grain boundary engineering, GBE)是一种人为调控晶界结构和晶界性质的方法<sup>[6]</sup>。针对中低层错能面心立方金属, 通过对其施以合适的形

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(U163720049)

**收稿日期:** 2021-10-09; **修订日期:** 2021-11-09

**通信作者:** 李 周, 教授, 博士; 电话: 13187215388; E-mail: lizhou6931@163.com

变热处理, 可以增加特殊结构晶界比例, 优化晶界网络结构, 进而改善材料性能<sup>[6]</sup>。DEEPAK 等<sup>[7]</sup>研究发现, GBE 处理可显著提高 Inconel 617 合金在  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}$  混合熔盐中的高温腐蚀抗性, 其原因归于由  $\Sigma 3^n$  重位点阵(Coincidence site lattice, CSL)晶界构成的三叉晶界打断普通晶界网络, 进而阻碍混合熔盐沿普通晶界网络的渗透; TELANG 等<sup>[8]</sup>研究发现, GBE 处理可显著提高 Inconel 600 合金在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中的应力腐蚀开裂抗性, 其原因与 DEEPAK 等<sup>[7]</sup>的结果相似, 但认为仅由一个或两个  $\Sigma 3^n$  CSL 晶界构成的三叉晶界就足以打断普通晶界网络, 阻碍腐蚀液的渗透; SCHLEGEL 等<sup>[9]</sup>研究发现, 多道次 GBE 处理可有效抑制 3N Cu 在高温长时间退火过程中的晶粒异常长大, 但多道次 GBE 处理并未明显改变 3N Cu 的晶界特征; GBE 处理还能够改善材料的其他性能<sup>[10-13]</sup>。然而, GBE 处理对超微合金化无氧铜的组织结构和耐热性的影响目前尚缺乏系统研究, 本文对此开展了相关工作。

## 1 实验

### 1.1 材料制备

以电解铜( $\text{Cu} \geq 99.9\%$ , 质量分数)为主要原料, 以铜钙( $\text{Cu}-50\%\text{Ca}$ , 质量分数)、铜锆( $\text{Cu}-30\%\text{Zr}$ , 质量分数)、铜铈( $\text{Cu}-25\%\text{Ce}$ , 质量分数)中间合金添加微量钙、锆、铈等合金元素, 使用真空高频感应炉制备超微合金化无氧铜。铸锭首先经 90%变形量的冷轧和(600 °C, 30 min)的再结晶退火, 然后施以 4 道次的 GBE 处理, 其中, 每道次 GBE 处理工艺为 20%变形量的冷轧和(300 °C, 60 min)的再结晶退火。

### 1.2 表征测试

使用电子背散射衍射 (Electron backscatter diffraction, EBSD) 技术表征超微合金化无氧铜的组织结构。EBSD 样品首先进行机械研磨和抛光, 然后在室温下进行电解抛光, 电解液为体积比 1:1 的磷酸酒精溶液, 电压为 10 V, 电流密度约 0.5 A/cm<sup>2</sup>。EBSD 实验在配备 NordlysMax<sup>2</sup> 型 EBSD 探头的 Helios Nanolab 600i 型扫描电子显微镜上进行, 加速电压为 20 kV, 电子束流为 5 nA。EBSD 数据分析使用 HKL Channel 5 软件完成。一些重要的组织

特征定义如下:

1) 将具有 60°/ $\langle 111 \rangle$  取向差、角偏差  $\leq 8.7^\circ$ 、轴偏差  $\leq 8.2^\circ$  的晶界定义为  $\Sigma 3$  CSL 晶界, 即孪晶界<sup>[14]</sup>; 将具有 38.9°/ $\langle 110 \rangle$  取向差、角偏差  $\leq 5.0^\circ$ 、轴偏差  $\leq 2.7^\circ$  的晶界定义为  $\Sigma 9$  CSL 晶界<sup>[14]</sup>; 将具有 31.6°/ $\langle 110 \rangle$  和 35.4°/ $\langle 210 \rangle$  取向差、角偏差  $\leq 2.9^\circ$ 、轴偏差  $\leq 0.9^\circ$  的晶界定义为  $\Sigma 27$  CSL 晶界<sup>[14]</sup>。

2) 将具有  $>15^\circ$  取向差、非  $\Sigma 3^n$  CSL 晶界的晶界定义为普通晶界<sup>[15]</sup>。

3) 在晶界分布图上, 使用横竖各 100 条直线组成测量网格, 所有晶界 (包括孪晶界) 将测量网格分隔成若干条截线段, 将各截线段的长度相加再除以截线段的数目所得到的平均值定义为含孪晶的平均晶粒尺寸; 普通晶界 (不包括孪晶界) 将测量网格分隔成若干条截线段, 将各截线段的长度相加再除以截线段的数目所得到的平均值定义为不含孪晶的平均晶粒尺寸<sup>[16]</sup>。

4) 将普通晶界网络图中晶粒团簇数目与普通晶界数目的比值定义为普通晶界网络连通性参数。

为测试超微合金化无氧铜的耐热性, 将其进行 (900 °C, 60 min) 的高温退火, 观察晶粒长大情况。

## 2 实验结果

### 2.1 超微合金化无氧铜的组织结构

图 1 所示为未经 GBE 处理的超微合金化无氧铜的组织结构。图 1(a)所示为晶粒分布图, 可见未经 GBE 处理的超微合金化无氧铜完全由等轴晶组成, 晶粒尺寸较为均匀, 晶粒内部存在大量孪晶, 是一种典型的再结晶组织。图 1(b)所示为晶界分布图, 其中以黑色、红色、蓝色、绿色分别标识出普通晶界、 $\Sigma 3$  CSL 晶界、 $\Sigma 9$  CSL 晶界和  $\Sigma 27$  CSL 晶界; 可见未经 GBE 处理的超微合金化无氧铜中, 大多数孪晶生长良好, 贯穿整个等轴晶, 只有少部分孪晶终止于等轴晶粒内部。图 1(c)所示为晶界取向差分布图, 可见未经 GBE 处理的超微合金化无氧铜的晶界取向差呈双峰分布, 取向差主要集中在 60°附近, 代表着存在大量  $\Sigma 3$  CSL 晶界; 此外, 取向差在 39°附近也稍有集中, 代表着存在少许  $\Sigma 9$  CSL 晶界。图 1(d)所示为  $\Sigma 3^n$  CSL 晶界比例图, 可见未经 GBE 处理的超微合金化无氧铜中,  $\Sigma 3$  CSL 晶界较多, 占有晶界的 42.5%,  $\Sigma 9$  CSL 晶界和  $\Sigma 27$

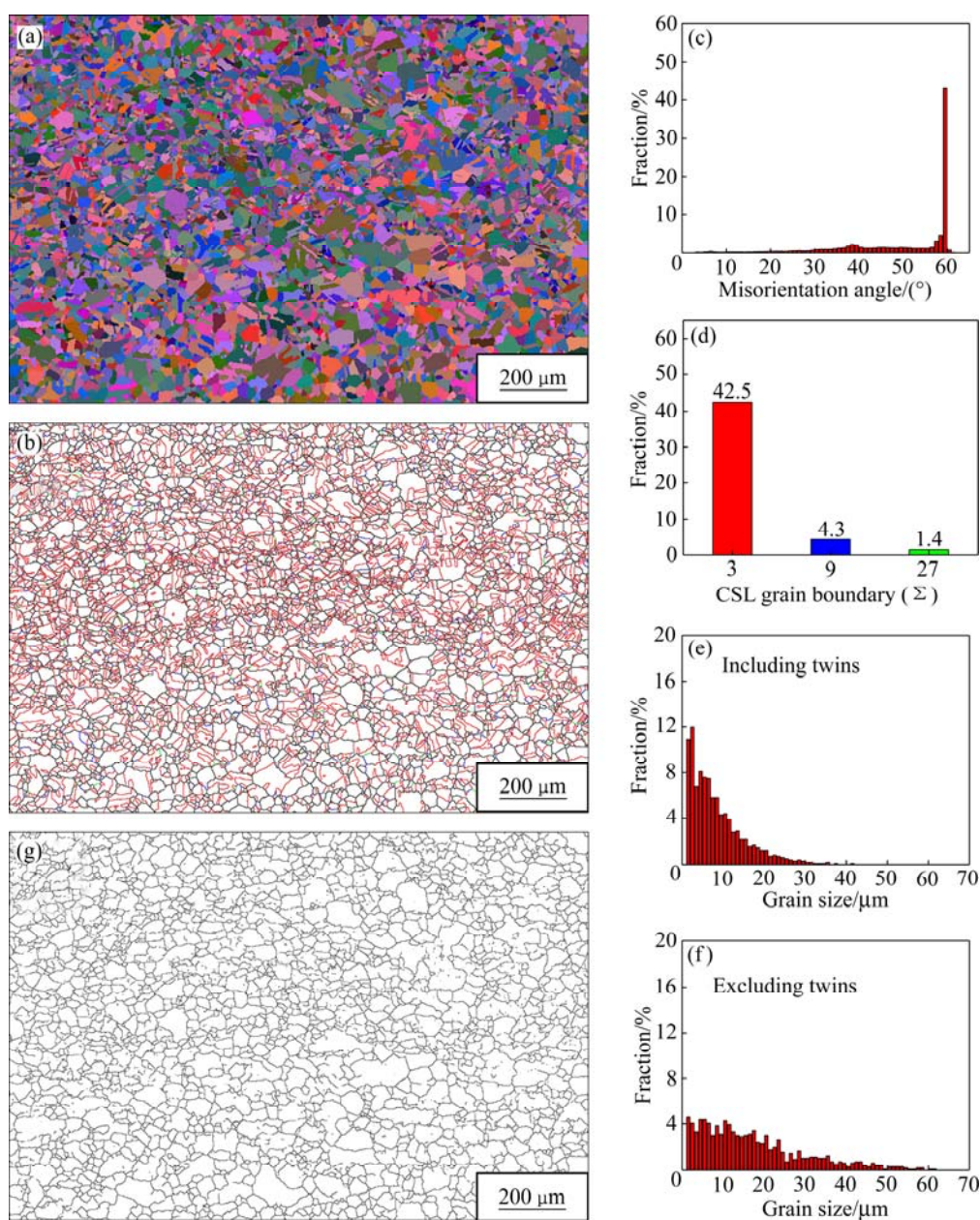


图1 未经 GBE 处理的超微合金化无氧铜的组织结构

**Fig. 1** Microstructure of ultra-microalloyed oxygen-free copper with non-GBEed treatment: (a) Grain distribution map; (b) Grain boundary distribution map; (c) grain boundary misorientation distribution; (d)  $\Sigma 3^n$  CSL grain boundary fraction; (e) Grain size distribution (including twins); (f) Grain size distribution (excluding twins); (g) Normal grain boundary network map

CSL 晶界较少, 分别占有晶界的 4.3%和 1.4%。图 1(e)和(f)所示分别为含孪晶和不含孪晶的晶粒尺寸分布图, 可见未经 GBE 处理的超微合金化无氧铜的晶粒尺寸多分布在 0~40  $\mu\text{m}$ (含孪晶)和 0~60  $\mu\text{m}$ (不含孪晶)范围内, 平均晶粒尺寸分别为 12.1  $\mu\text{m}$ (含孪晶)和 22.6  $\mu\text{m}$ (不含孪晶)。图 1(g)所示为普通晶界网络图, 其中仅以黑色标识出普通晶界, 不再标识出  $\Sigma 3^n$  CSL 晶界; 可见未经 GBE 处理的超微

合金化无氧铜中, 大多数普通晶界互相连接, 形成连通性较强的普通晶界网络, 其连通性参数为 0.66。

图 2 所示为经 1 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜的组织结构。图 2(a)所示为晶粒分布图, 可见经 1 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜同样由等轴晶组成, 晶粒内部存在大量孪晶, 但存在极个别尺寸较大的晶粒。图 2(b)所示为晶界分布图, 可见经 1 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜中,  $\Sigma 3^n$



CSL 晶界密度明显增加, 且形成了少许包含互为  $\Sigma 3^n$  取向关系晶粒的晶粒团簇。图 2(c)所示为晶界取向差分布图, 可见经 1 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜的晶界取向差呈多峰分布, 取向差不仅在  $60^\circ$  和  $39^\circ$  附近更加集中, 代表着存在更多  $\Sigma 3$  CSL 晶界和  $\Sigma 9$  CSL 晶界; 取向差还在  $35^\circ$  和  $32^\circ$  附近有所集中, 代表着存在少许  $\Sigma 27$  CSL 晶界。图 2(d)所

示为  $\Sigma 3^n$  CSL 晶界比例图, 可见经 1 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜仍然以  $\Sigma 3$  CSL 晶界为多数, 占有晶界的 57.5%; 以  $\Sigma 9$  CSL 晶界和  $\Sigma 27$  CSL 晶界为少数, 分别占有晶界的 8.3% 和 4.1%; 此外,  $\Sigma 3$  CSL 晶界、 $\Sigma 9$  CSL 晶界和  $\Sigma 27$  CSL 晶界较未经 GBE 处理的分别增加了 15.0%、4.0% 和 2.7%。图 2(e)和(f)所示分别为含孪晶和不含孪晶的晶粒尺

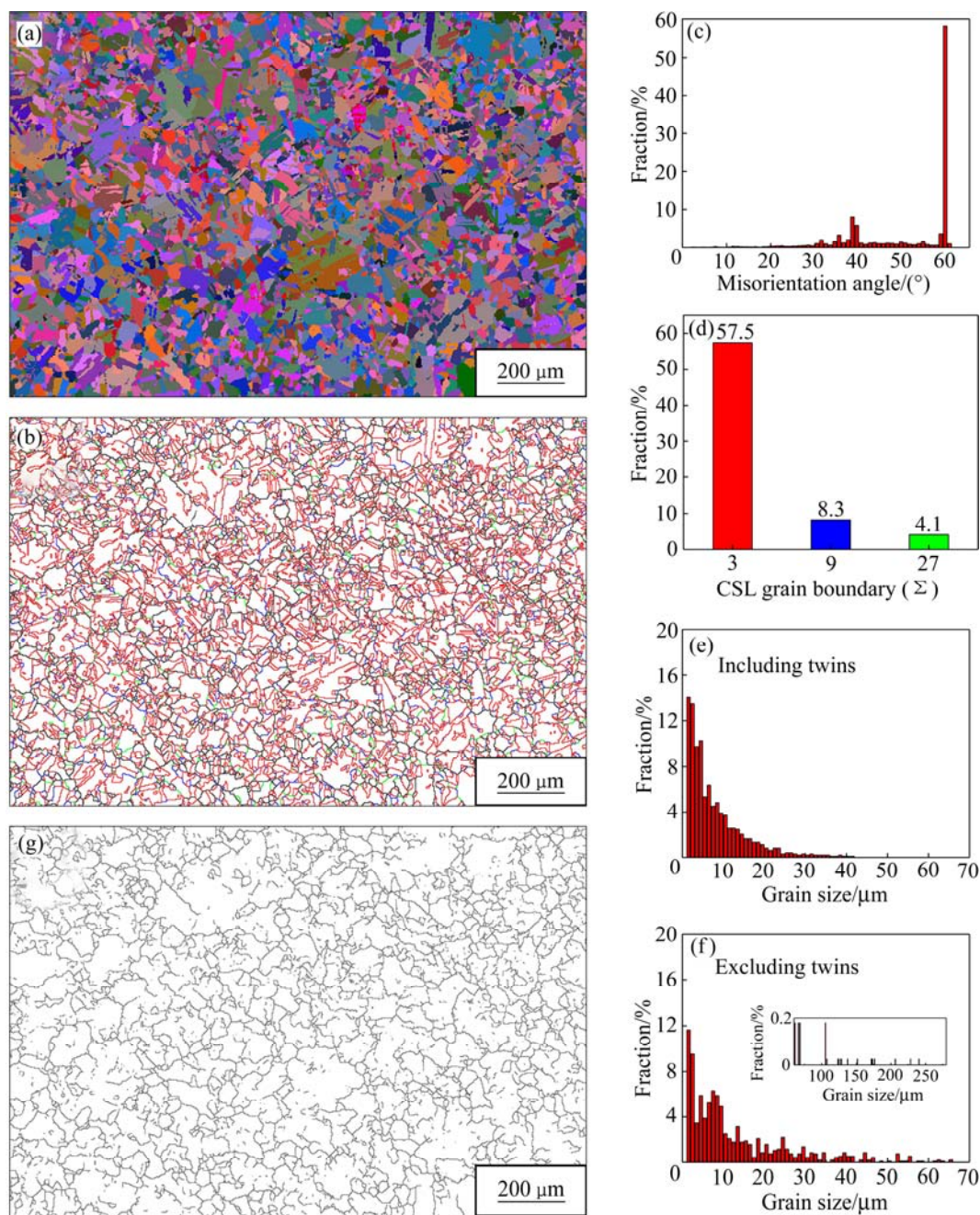


图 2 经 1 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜的组织结构

**Fig. 2** Microstructures of ultra-microalloyed oxygen-free copper after 1-GBEed treatment: (a) Grain distribution map; (b) Grain boundary distribution map; (c) Grain boundary misorientation distribution; (d)  $\Sigma 3^n$  CSL grain boundary fraction; (e) Grain size distribution (including twins); (f) Grain size distribution (excluding twins); (g) Normal grain boundary network map

寸分布图, 可见经 1 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜中, 含孪晶的晶粒尺寸多分布在 0~40  $\mu\text{m}$  范围内, 含孪晶的平均晶粒尺寸为 12.1  $\mu\text{m}$ , 与未经 GBE 处理的基本一致; 但不含孪晶的晶粒尺寸不仅多分布在 0~60  $\mu\text{m}$  范围内, 而且在 60~270  $\mu\text{m}$  范围内也分布着少量晶粒, 不含孪晶的平均晶粒尺寸为 23.6  $\mu\text{m}$ , 较未经 GBE 处理的平均晶粒尺寸增加了

4.4%。图 2(g)所示为普通晶界网络图, 可见经 1 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜中, 部分普通晶界不再互相连接, 普通晶界网络连通性明显降低, 其连通性参数为 0.39。

图 3 所示为经 4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜的组织结构。图 3(a)所示为晶粒分布图, 可见经 4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜的晶粒

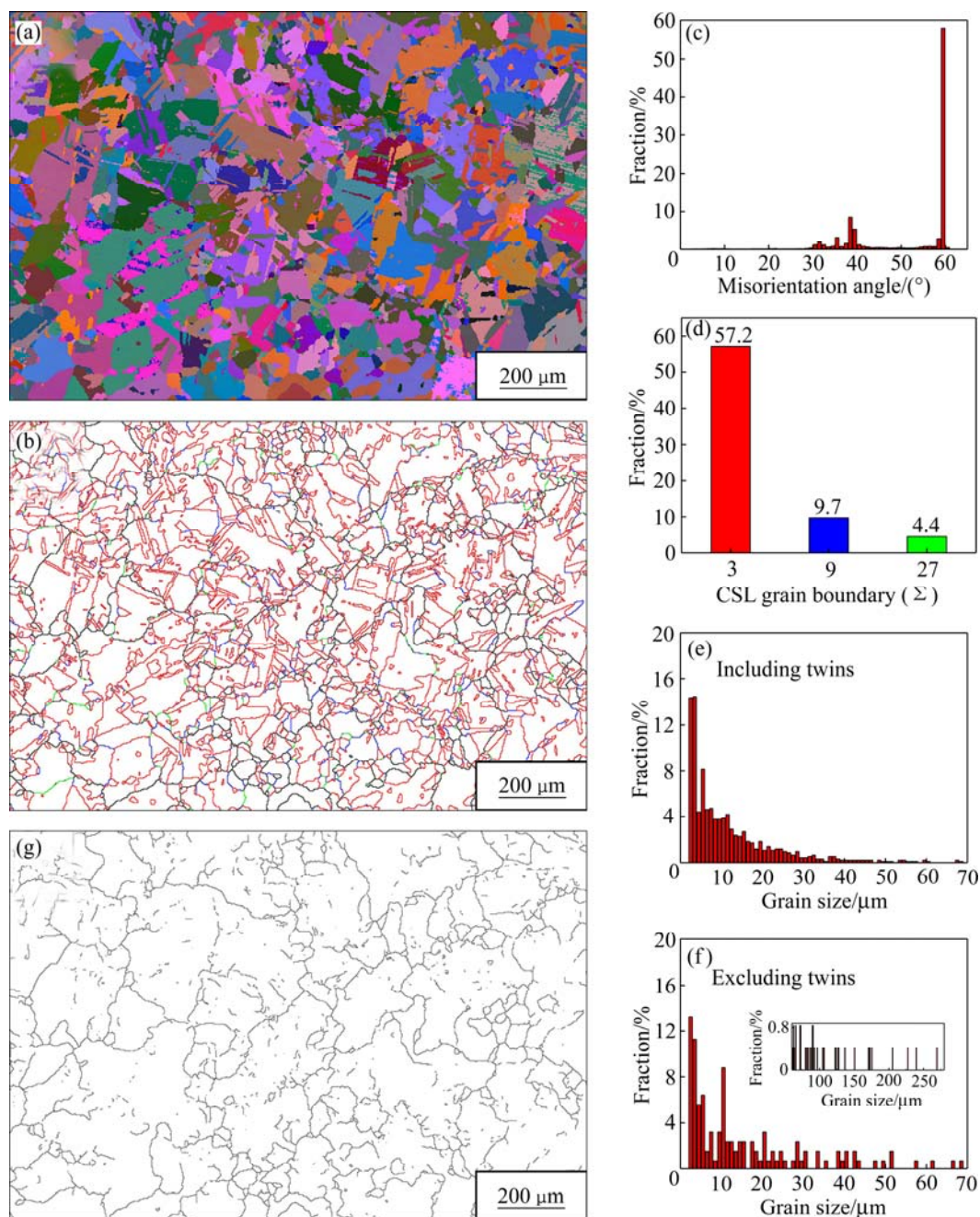


图 3 经 4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜的组织结构

**Fig. 3** Microstructures of ultra-microalloyed oxygen-free copper with 4-GBEed treatment: (a) Grain distribution map; (b) Grain boundary distribution map; (c) Grain boundary misorientation distribution; (d)  $\Sigma 3^n$  CSL grain boundary fraction; (e) Grain size distribution (including twins); (f) Grain size distribution (excluding twins); (g) Normal grain boundary network map



已有所长大。图 3(b)所示为晶界分布图, 可见经 4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜几乎完全由包含互为  $\Sigma 3^n$  取向关系晶粒的晶粒团簇组成, 晶粒形貌与未经 GBE 处理的和经 1 道次 GBE 处理的完全不同。图 3(c)所示为晶界取向差分布图, 可见经 4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜的晶界取向差分布与经 1 道次 GBE 处理的基本一致, 取向差集中在  $60^\circ$ 、 $39^\circ$ 、 $35^\circ$  和  $32^\circ$  附近。图 3(d)所示为  $\Sigma 3^n$  CSL 晶界比例图, 可见经 4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜的  $\Sigma 3^n$  CSL 晶界比例与经 1 道次 GBE 处理的基本一致,  $\Sigma 3$  CSL 晶界数量较多, 占有晶界的 57.2%;  $\Sigma 9$  CSL 晶界和  $\Sigma 27$  CSL 晶界数量较少, 分别占有晶界的 9.7% 和 4.4%。图 3(e)和(f)所示分别为含孪晶和不含孪晶的晶粒尺寸分布图, 可见经 4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜的晶粒尺寸分布均向着大尺寸的方向移动; 含孪晶的晶粒尺寸多分布在  $0\sim 70\ \mu\text{m}$  范围内, 不含孪晶的晶粒尺寸

不仅多分布在  $0\sim 30\ \mu\text{m}$  范围内, 而且在  $30\sim 270\ \mu\text{m}$  范围内也分布着一定数量的晶粒, 平均晶粒尺寸为  $23.5\ \mu\text{m}$  (含孪晶) 和  $60.4\ \mu\text{m}$  (不含孪晶), 与经 1 道次 GBE 处理的相比增加了 156%。图 3(g)所示为普通晶界网格图, 可见经 4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜中, 很多普通晶界不再互相连接, 普通晶界网格连通性显著降低, 其连通性参数仅为 0.09。

## 2.2 超微合金化无氧铜的性能

图 4 所示为未经 GBE 处理和分别经 1、4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜在  $(900\ ^\circ\text{C}, 60\ \text{min})$  退火后的组织结构。图 4(a)~(c)所示为晶粒分布图, 可见未经 GBE 处理的超微合金化无氧铜在  $(900\ ^\circ\text{C}, 60\ \text{min})$  退火后发生了严重的晶粒长大, 经 1 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜在  $(900\ ^\circ\text{C}, 60\ \text{min})$  退火后发生了一定程度的晶粒长大, 经 4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜在  $(900\ ^\circ\text{C}, 60\ \text{min})$  退

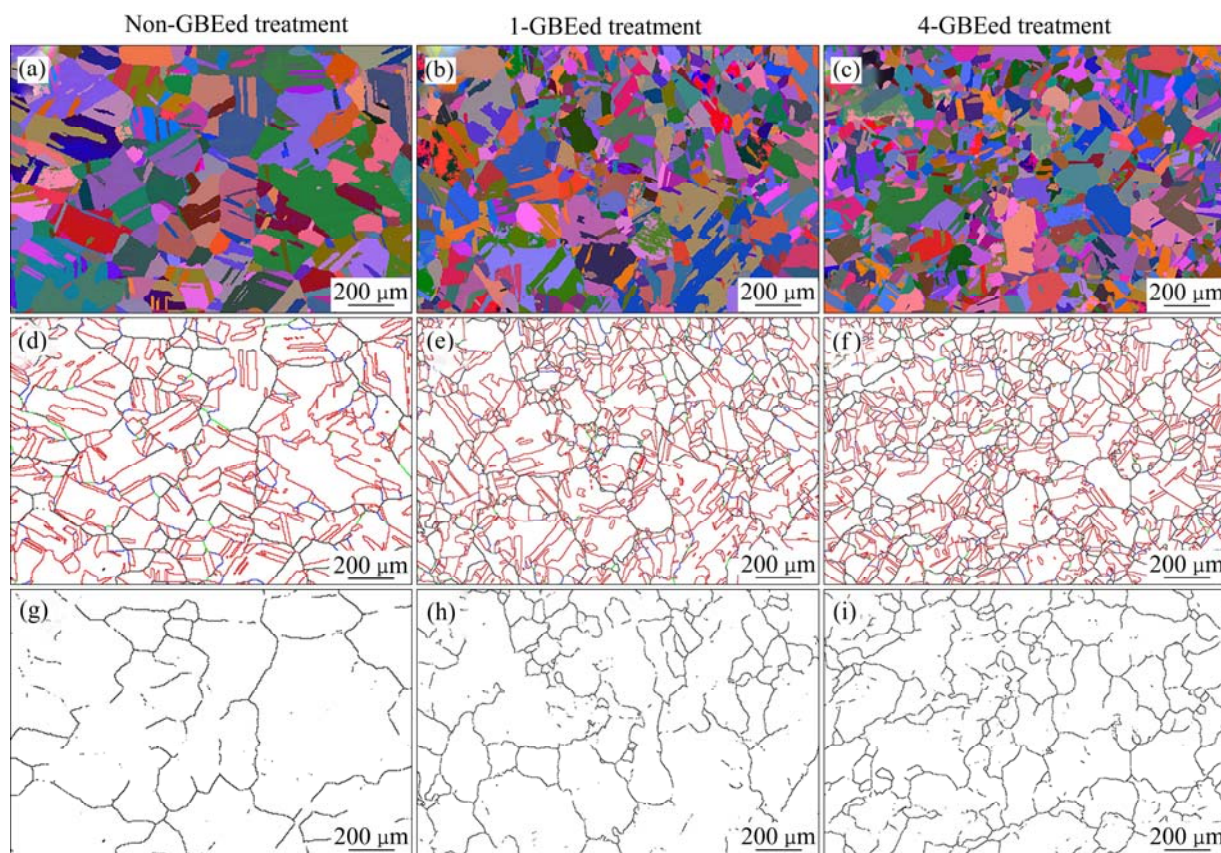


图 4 未经 GBE 处理的和分别经 1、4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜在  $(900\ ^\circ\text{C}, 60\ \text{min})$  退火后的组织结构

**Fig. 4** Microstructures of ultra-microalloyed oxygen-free copper with non-GBEed, 1-GBEed and 4-GBEed treatments after annealing at  $900\ ^\circ\text{C}$  for 60 min: (a)–(c) Grain distribution map; (d)–(f) Grain boundary distribution map; (g)–(i) Normal grain boundary network map

火后发生了轻微的晶粒长大。图 4(d)~(f)所示为晶界分布图,可见未经 GBE 处理的和分别经 1、4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜在(900 °C, 60 min)退火后均具有高密度的  $\Sigma 3^n$  CSL 晶界,其中绝大多数为  $\Sigma 3$  CSL 晶界,分别占有所有晶界的 66.3%(未经 GBE 处理)、64.6%(1 道次 GBE 处理)和 67.1%(4 道次 GBE 处理);少部分为  $\Sigma 9$  CSL 晶界,分别占有所有晶界的 3.8%(未经 GBE 处理)、4.3%(1 道次 GBE 处理)和 3.6%(4 道次 GBE 处理);三种处理状态下的样品经(900 °C, 60min)退火后  $\Sigma 27$  CSL 晶界很少,其占比均不超过所有晶界的 1%。此外,未经 GBE 处理的超微合金化无氧铜在(900 °C, 60 min)退火后平均晶粒尺寸迅速增长到 46.8  $\mu\text{m}$  (含孪晶)和 192.6  $\mu\text{m}$ (不含孪晶),增幅分别为 287%和 752%;经 1 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜在(900 °C, 60 min)退火后平均晶粒尺寸增长到 31.3  $\mu\text{m}$ (含孪晶)和 92.2  $\mu\text{m}$ (不含孪晶),增幅分别为 159%和 291%;经 4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜在(900 °C, 60 min)退火后平均晶粒尺寸轻微增长到 29.2  $\mu\text{m}$ (含孪晶)和 71.9  $\mu\text{m}$ (不含孪晶),增幅分别为 24%和 19%。图 4(g)~(i)所示为普通晶界网格图,可见未经 GBE 处理的和分别经 1、4 道次 GBE 处

理的超微合金化无氧铜在(900 °C, 60 min)退火后,普通晶界网格连通性均严重降低,其连通性参数均不足 0.01。

### 3 分析与讨论

表 1 所示为未经 GBE 处理的和分别经 1、4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜的组织特征和耐热性测试结果。由表 1 可以看出,GBE 处理显著影响了超微合金化无氧铜的组织结构。对于未经 GBE 处理的超微合金化无氧铜,其组织特征主要为较小的平均晶粒尺寸、较低的  $\Sigma 3^n$  CSL 晶界比例和较高的普通晶界网格连通性。对于经 1 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜,由于 GBE 处理过程中冷轧变形量和再结晶退火温度均较低,此时,超微合金化无氧铜主要发生应变诱发的晶界迁移,而非再结晶晶粒的形核与长大<sup>[17]</sup>。图 5 所示为应变诱发晶界迁移机制<sup>[17]</sup>的示意图。在初始阶段(见图 5(a)),晶粒尺寸小,  $\Sigma 3^n$  CSL 晶界少,普通晶界网格相互连通;在激发和迁移阶段(见图 5(b)和(c)),以变形引入的内应力为驱动力,普通晶界被不断激活、迁移、扫过周围畸变区域,直至与另一正在迁移的普通晶

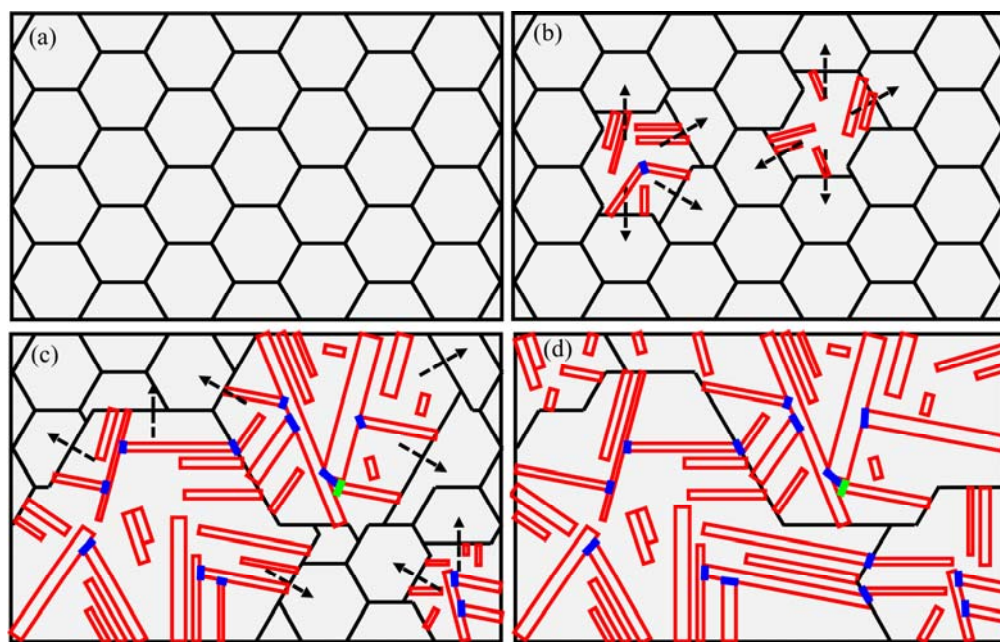


图 5 应变诱发晶界迁移机制的示意图

Fig. 5 Illustration of strain-induced boundary migration mechanism: (a) Initiation; (b), (c) Motivation and migration; (d) Completion

界相接,同时沿普通晶界迁移方向的逆方向也不断出现孪晶,数量众多的孪晶形成了互为 $\Sigma 3^n$ 取向关系的孪晶群<sup>[18]</sup>,构成了前文所述的晶粒团簇;在完成阶段(见图 5(d)),内应力完全释放,应变诱发的晶界迁移停止。经 1 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜与未经 GBE 处理的相比,平均晶粒尺寸(不含孪晶)轻微增大, $\Sigma 3^n$  CSL 晶界比例显著提高、普通晶界网络连通性有所降低。其原因归结于以下三点:首先,平均晶粒尺寸(不含孪晶)增大是普通晶界迁移的必然结果;其次, $\Sigma 3$  CSL 晶界比例提高是孪晶大量出现的必然结果, $\Sigma 9$  CSL 晶界和 $\Sigma 27$  CSL 晶界比例提高是孪晶间发生 $\Sigma 3+\Sigma 3=\Sigma 9$ 、 $\Sigma 3+\Sigma 9=\Sigma 27$ 等晶界反应<sup>[19]</sup>的必然结果;最后,普通晶界网络连通性降低则是晶界边角型、晶粒贯穿型和晶粒终止型等形态的孪晶<sup>[18]</sup>与普通晶界发生交互作用的必然结果。对于经 4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜,由于多次发生应变诱发的晶界迁移,因此平均晶粒尺寸进一步增大;同时,由于在多次晶界迁移过程中,孪晶有更多机会与普通晶界发生交互作用并在普通晶界上引入孪晶界片段,导致普通晶界网络连通性进一步降低,但 $\Sigma 3^n$  CSL 晶界可能已经饱和,因此晶界比例基本不变。

GBE 处理显著提高了超微合金化无氧铜的耐热性。未经 GBE 处理的超微合金化无氧铜在(900 °C, 60 min)退火后,其平均晶粒尺寸增大了 3~8 倍,晶粒长大十分严重。经 1 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜在(900 °C, 60 min)退火后,其平均晶粒尺寸增大了 2~4 倍,晶粒长大受到一定阻碍。经 4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜在(900 °C,

60 min)退火后,其平均晶粒尺寸仅增长约 20%,晶粒长大不明显。下面将从平均晶粒尺寸、 $\Sigma 3^n$  CSL 晶界比例和普通晶界网络连通性三个方面定性分析这些组织特征与耐热性的关联关系。一般来说,高温退火前晶粒尺寸越小,高温退火后晶粒尺寸也越小<sup>[20]</sup>。然而,未经 GBE 处理的超微合金化无氧铜的平均晶粒尺寸与经 1 道次 GBE 处理的基本一样,且仅为经 4 道次 GBE 处理的一半左右,这说明超微合金化无氧铜的平均晶粒尺寸与(900 °C, 60 min)退火后的晶粒尺寸并无关系,平均晶粒尺寸并不是影响超微合金化无氧铜耐热性的主要因素。其次,通常认为 CSL 晶界(尤指 $\Sigma \leq 29$ 的 CSL 晶界)的晶界能较低<sup>[6]</sup>,因此, $\Sigma 3^n$  CSL 晶界的迁移率也较低,高比例的 $\Sigma 3^n$  CSL 晶界可以提高材料的组织稳定性。通过分析可发现,未经 GBE 处理的和经 1 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜的 $\Sigma 3^n$  CSL 晶界比例和(900 °C, 60 min)退火后的晶粒尺寸可以支持上述观点。然而,经 1 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜的 $\Sigma 3^n$  CSL 晶界比例与经 4 道次 GBE 处理的基本一样,但经 1 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜的耐热性却远低于经 4 道次 GBE 处理的,这说明 $\Sigma 3^n$  CSL 晶界比例仅是影响超微合金化无氧铜耐热性的因素之一。最后,从普通晶界网络连通性的角度来看,随 GBE 处理次数的增加,未经 GBE 处理的和分别经 1、4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜的普通晶界网络连通性依次减弱,连通性参数依次降低,与(900 °C, 60 min)退火后的晶粒尺寸依次降低具有正相关性,因此,普通晶界网络连通性是影响超微合金化无氧铜耐热性的另一因素。

表 1 未经 GBE 处理的和分别经 1、4 道次 GBE 处理的超微合金化无氧铜的组织特征和耐热性测试结果

Table 1 Microstructural features and thermal stability testing results of ultra-microalloyed oxygen-free copper with non-GBEed, 1-GBEed and 4-GBEed treatments

GBE treatment	Microstructural information						Thermal stability testing	
	$GS_t/\mu\text{m}$	$GS_{wt}/\mu\text{m}$	$f_{\Sigma 3}/\%$	$f_{\Sigma 9}/\%$	$f_{\Sigma 27}/\%$	$C$	$GS_t/\mu\text{m}$	$GS_{wt}/\mu\text{m}$
0	12.1	22.6	42.5	4.3	1.4	0.66	46.8	192.6
1	12.1	23.6	57.5	8.3	4.1	0.39	31.3	92.2
4	23.5	60.4	57.2	9.7	4.4	0.09	29.2	71.9

$GS_t$  and  $GS_{wt}$  are the average grain sizes including and excluding twins, respectively;  $f_{\Sigma 3}$ ,  $f_{\Sigma 9}$  and  $f_{\Sigma 27}$  are the fractions of  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  and  $\Sigma 27$  CSL grain boundaries in all grain boundaries, respectively;  $C$  is the connectivity parameter of normal grain boundary network



## 4 结论

1) 晶界工程处理可以显著提高超微合金化无氧铜的耐热性, 经4道次晶界工程处理的超微合金化无氧铜在(900 °C, 60 min)退火后晶粒长大不明显。

2) 晶界工程处理可以有效调控超微合金化无氧铜的组织结构, 主要体现为  $\Sigma 3^n$  重位点阵晶界比例增加和普通晶界网格连通性显著降低。

## REFERENCES

- [1] AKHTAR S, KAREEM L, ARIF A, et al. Development of a ceramic-based composite for direct bonded copper substrate[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(6): 5236–5246.
- [2] 陈波, 王德苗, 金浩. 两步溅射法制备纯铜型陶瓷覆铜板的研究[J]. *真空*, 2016, 53(5): 22–24.  
CHEN Bo, WANG De-miao, JIN Hao. Study of pure copper ceramic CCL fabrication using two-step magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2016, 53(5): 22–24.
- [3] 陆琪, 刘英坤, 乔志壮, 等. 陶瓷基板研究现状及新进展[J]. *半导体技术*, 2021, 46(4): 257–268.  
LU Qi, LIU Ying-kun, QIAO Zhi-zhuang, et al. Research status and new progress of ceramic substrate[J]. *Semiconductor Technology*, 2021, 46(4): 257–268.
- [4] 秦典成, 李保忠, 肖永龙, 等. 陶瓷基板表面金属化研究现状与发展趋势[J]. *材料导报*, 2017, 31(S2): 277–281.  
QIN Dian-cheng, LI Bao-zhong, XIAO Yong-long, et al. Research situation and development trend of ceramic metallization[J]. *Materials Review*, 2017, 31(S2): 277–281.
- [5] 范彬彬, 赵林, 谢志鹏. 陶瓷与金属连接的研究及应用进展[J]. *陶瓷学报*, 2020, 41(1): 9–21.  
FAN Bin-bin, ZHAO Lin, XIE Zhi-peng. Progress in research and application of joining of ceramics and metals[J]. *Journal of Ceramics*, 2020, 41(1): 9–21.
- [6] WATANABE T. Grain boundary engineering: historical perspective and future prospects[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(12): 4095–4115.
- [7] DEEPAK K, MANDAL S, ATHREYA C, et al. Implication of grain boundary engineering on high temperature hot corrosion of alloy 617[J]. *Corrosion Science*, 2016, 106: 293–297.
- [8] TELANG A, GILL A, TAMMANA D, et al. Surface grain boundary engineering of Alloy 600 for improved resistance to stress corrosion cracking[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 648: 280–288.
- [9] SCHLEGEL S, HOPKINS S, FRARY M. Effect of grain boundary engineering on microstructural stability during annealing[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 61(1): 88–91.
- [10] SINHA S, KIM D, FLEURY E, et al. Effect of grain boundary engineering on the microstructure and mechanical properties of copper containing austenitic stainless steel[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 626: 175–185.
- [11] ALIMADADI H, FANTA A, AKIYOSHI R, et al. Optimal microstructural design for high thermal stability of pure FCC metals based on studying effect of twin boundaries character and network of grain boundaries[J]. *Materials & Design*, 2018, 151: 60–73.
- [12] YUAN Y, JIANG Y, ZHOU J, et al. Influence of grain boundary character distribution and random high angle grain boundaries networks on intergranular corrosion in high purity copper[J]. *Materials Letters*, 2019, 253: 424–426.
- [13] GUAN X, SHI F, JI H, et al. A possibility to synchronously improve the high-temperature strength and ductility in face-centered cubic metals through grain boundary engineering[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 187: 216–220.
- [14] BRANDON D. The structure of high-angle grain boundaries[J]. *Acta Metallurgica*, 1966, 14(11): 1479–1484.
- [15] LUO P, MCDONALD D, ZHU S, et al. Analysis of microstructure and strengthening in pure titanium recycled from machining chips by equal channel angular pressing using electron backscatter diffraction[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 538: 252–258.
- [16] LUO P, MCDONALD D, XU W, et al. A modified Hall–Petch relationship in ultrafine-grained titanium recycled from chips by equal channel angular pressing[J]. *Scripta Materialia*, 2012, 66(10): 785–788.
- [17] YANG X, WANG P, HUANG M. Grain boundary evolution during low-strain grain boundary engineering achieved by strain-induced boundary migration in pure copper[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2022, 833: 142532.
- [18] 孙强, 汪政, 葛林, 等. 面心立方金属材料晶界结构调控的研究现状及展望[J/OL]. *中国有色金属学报*: 1–24 [2021–12–01]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20211014.2017.006.html>.

SUN Qiang, WANG Zheng, GE Lin, et al. Current status and perspectives of research on the regulation of grain boundary structure of face-centered cubic metal materials[J/OL]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals: 1–24 [2021–12–01]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20211014.2017.006.html>.

[19] RANDLE V, OWEN G. Mechanisms of grain boundary engineering[J]. Acta Materialia, 2006, 54(7): 1777–1783.

[20] 郑子樵. 材料科学基础[M]. 2 版. 长沙: 中南大学出版社, 2013.

ZHENG Zi-qiao. Fundamentals of materials science[M]. 2nd ed. Changsha: Central South University Press, 2013.

## Effect of grain boundary engineering treatment on microstructure and thermal stability of ultra-microalloyed oxygen-free copper

MA Mu-zhi<sup>1</sup>, LI Zhou<sup>1</sup>, XIAO Zhu<sup>1</sup>, HU Tong-sheng<sup>2</sup>, NIU Li-ye<sup>3</sup>, MI Xu-jun<sup>4,5</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Jinvi Copper Co., Ltd., Tongling Nonferrous Metals Group Co., Ltd., Tongling 244000, China;

3. CHINALCO Luoyang Copper Processing Co., Ltd.,

Aluminum Corporation of China Group Co., Ltd., Luoyang 471000, China;

4. State Key Laboratory of Nonferrous Metals and Processes, GRINM Group Co., Ltd., Beijing 100088, China;

5. GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 101407, China)

**Abstract:** In this work, the effect of grain boundary engineering (GBE) treatment on microstructure and thermal stability of an ultra-microalloyed oxygen-free copper was studied. The oxygen-free copper was prepared by melting and casting, and then was subjected to GBE treatment. The thermal stabilities of the oxygen-free copper before and after GBE treatment were tested, and their microstructures were also characterized. The results show that the GBE treatment (each pass of it consists of cold rolling with a reduction of 20% followed by annealing at 300 °C for 60 min) significantly improves the thermal stability of the oxygen-free copper. After annealing at 900 °C for 60 min, the grain growth of the oxygen-free copper after 4 passes GBE treatment is a little. The average grain size (including twins) increases from 23.5 μm to 29.2 μm, and the average grain size (excluding twins) increases from 60.4 μm to 71.9 μm. The GBE treatment also has an influence on the microstructure of the oxygen-free copper, especially increasing the  $\Sigma 3^n$  coincidence site lattice boundary fraction and decreasing the normal grain boundary network connectivity.

**Key words:** grain boundary engineering; oxygen-free copper; microstructure; thermal stability

**Foundation item:** Project(U163720049) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2021-10-09; **Accepted date:** 2021-11-09

**Corresponding author:** LI Zhou; Tel: +86-13187215388; E-mail: lizhou6931@163.com

(编辑 何学锋)