

純銅經等徑轉角擠型與低溫軋延後之退火行為研究
Annealing Behavior in Pure Copper Processed by Equal Channel
Angular Extrusion and Cryo-Rolling

孫佩鈴^{a,*} 楊家豪^a 林中魁^a 高伯威^b

Pei-Ling Sun^{a,*} Chia-Hao Yang^a Chung-Kwei Lin^a Po-We Kao^b

a 逢甲大學材料科學與工程學系

b 國立中山大學材料與光電學系

*TEL: 04-24517250 ext. 5345, Email: plsun@fcu.edu.tw

摘要

純銅於室溫下經等徑轉角擠型結合液態氮溫度軋延，可將其晶粒尺寸細化至奈米級。此奈米晶純銅具高強度，但其拉伸延展性卻變差。將此奈米晶銅於低於再結晶溫度下進行退火，以產生退火雙晶，讓雙晶阻礙差排移動以增加加工硬化率，進而改善延展性。實驗結果顯示，低於再結晶溫度下進行退火處理，200°C-30 分鐘與 160°C-5 小時的退火條件呈現有較好的降伏強度與伸長率結合，但整體來說低溫退火對於經等徑轉角擠型與低溫軋延的純銅機械性質無明顯的改善。

關鍵字：等徑轉角擠型、奈米晶、純銅、退火、
機械性質

Abstract

In this study, pure copper was processed by equal channel angular extrusion (ECAE) and cryo-rolling. The as-deformed sample was then annealed at temperatures below recrystalline temperature. Low stacking fault energy (SFE) copper facilitates twin formation. Twins and/or stacking faults can block

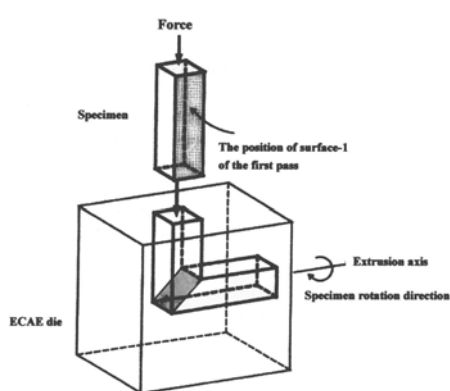
dislocation slip, increase dislocation accumulation and consequently work hardening rate is increased, in which higher tensile ductility can be obtained. Samples annealed at 200°C for 30 minutes and 160°C for 5 hours appear to have better mechanical properties (higher strength and ductility combination) than other samples. However, the ductility of the NC copper is still fairly limited in the present work.

Keywords: Equal channel angular extrusion, Nanocrystalline, Copper, Annealing, Mechanical properties

一、前言

超細晶 (ultrafine-grained, UFG) 及奈米晶金屬 (nanocrystalline, NC) 之研究於近十年來引起多專家學者之注意，原因在於其具有比一般粗晶金屬更高強度的優點，甚至可產生低溫高速超塑性[1-2]。但 UFG/NC 金屬卻有在室溫下延展性不佳的缺點[3-9]，因此如何改善超 UFG/NC 金屬的延展性，已成為近來熱門的研究方向。傳統金屬加工大多利用熱機處理 (thermal mechanical treatment, TMT) 來

細化材料的晶粒。近年來，則有等徑轉角擠型 (Equal channel angular extrusion, ECAE) 製程的發展[10] (圖一)，其利用累積大量塑性應變以細化材料晶粒尺寸。除了可在室溫下進行擠製，另一方面，大量製造金屬塊材增加了超細晶及奈米晶金屬的應用範圍。一般軋延可以用於冷加工，增加金屬材料的應變量。但軋延如同 ECAE，對於晶粒細化的效果有限。若於液態氮溫度下軋延則可抑制動態回復，細化金屬材料的晶粒至奈米等級。



圖一、ECAE 示意圖

超細晶及奈米晶金屬延展性不佳之主要原因為晶粒無法有效的儲存差排。一般金屬材料的塑性變形是由在晶粒內的差排滑移控制。粗晶材料可提供足夠之時間與空間供差排滑移及交互作用，因此具高加工硬化率及延展性。然而，當晶粒尺寸縮小至奈米等級，當差排從晶界產生後，會快速地滑移過晶粒內部，至另一邊的晶界上，並被晶界吸收，而減少與其它差排交互作用之機會，因而導致加工硬化率與延展性不佳[3-9]。

Wang 等人[4]將純銅於液態氮溫度下進行軋延，製作出奈米晶純銅，經退火處理後，此奈米晶純銅之強度只些微下降，但延展性卻可提升許多。觀察此奈米晶銅之微觀結構可發現，在奈米晶基地裡產生了些許微米晶粒，形成 bimodal 晶粒分佈。而此

奈米晶結構可提供高強度，再結晶的微米晶粒則於變形期間提供差排交互作用的空間，以提升其加工硬化率，進而得到高延展性，所以可同時維持強度和延展性。

本研究將利用等徑轉角擠型與低溫軋延，製作奈米晶純銅，在低於再結晶溫度下實施退火，產生退火雙晶，讓雙晶阻礙差排移動增加加工硬化率，進而改善延展性。

二、實驗方法

本實驗所使用的材料為純銅，純度為 99.99% (0.037%Sn、0.025%Fe、90ppm Ni、10ppm Pb、5ppm Ag、2ppm Co、1ppm Mn、0.2ppm Cr) 將之裁切為 $11.4 \times 11.4 \times 80 \text{mm}^3$ 之尺寸，將此試棒置於通入氬氣之管形爐中進行 750°C 均質化退火處理 3 小時，接著爐冷至室溫，得到之平均晶粒尺寸為 $130 \mu\text{m}$ 。

本實驗使用之等徑轉角擠型模具之通道夾角(Φ)為 120° ，以路徑 Bc 在室溫下進行擠製 (即將擠出之試棒以擠製方向為旋轉軸，順時針旋轉 90° ，進行第二道擠製) [11]，接著重複步驟，至總擠製道次為六道，得到之總應變量為 4。將經過等徑轉角擠型擠製六道之純銅 (尺寸 $11.04 \times 11.63 \times 80 \text{mm}^3$)，置於液態氮中約 10 分鐘，待其溫度穩定後，迅速取出並進行軋延，每道軋延過程約歷時 3 秒，完成軋延後再將試片置於液態氮中 5 分鐘。試片之初始厚度為 11.04 mm，重複軋延工作約 25 次，可到達 95% 之總軋延減縮量，試片最終厚度約為 0.55mm，此總軋延減縮量相當於真實應變量約為 4。

將軋延後之試片加工成拉伸試棒，其 gauge 部分為長度 16mm，寬度 4mm，厚度 0.5mm，以拉伸軸平行軋延方向進行拉伸測試。本研究以應變速率 (strain rate) 為 7×10^{-4} 做拉伸試驗，應變量在 1% 以

前使用 1mm 伸長計來測量應變變化。

此外，亦使用油浴爐及管狀爐進行退火處理，退火溫度為 120-320°C，退火處理後將試片置入水中淬火。接著，將試片以研磨及拋光處理後，進行維氏微硬度(Vickers microhardness)測試。量測時所使用之荷重為 200g，每個試片量測 10 點，以取平均值及標準差。

由於軋延過後，試片之最終厚度太薄，無法製作成 3mm 電解拋光適用之圓盤，因此於此軋延後及退火處理後之試片（厚度約為 0.5mm）兩面電鍍上一層銅。接著，將此試片依正常 TEM 試片製作程序製作，最後使用 Struers TenuPol-5 twin jet polisher 電解拋光試片。使用之電解液成分為 49% 磷酸和 51% 去離子水，拋光條件是電壓 4V，溫度為 -15~-20°C，flow rate 為 50。本研究使用 Philips CM-200 TEM 於 200kV 下，觀察其明視野 (bright field image)顯微結構。

三、結果與討論

3.1 微硬度量測

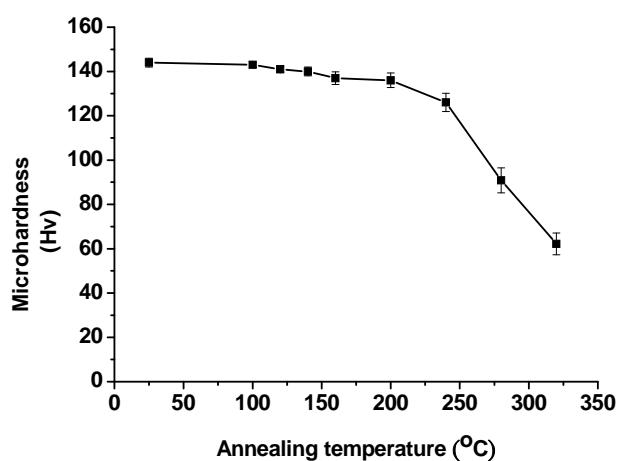
將經等徑轉角擠型擠製及低溫軋延後之試片於不同溫度進行等時退火，退火時間為一小時，量測試片經不同溫度退火處理後之微硬度值。圖二為純銅經 120-320°C 等時退火後之微硬度值變化情形。試片在退火溫度低於 200°C 前，微硬度值並無明顯的變化，只由未退火前之 144 Hv，稍微下降至 136 Hv。但當溫度增加至 240°C 時，微硬度值已降至 126 Hv，之後隨著退火溫度增加，微硬度值急劇下降。由此退火曲線可知：試片的微硬度值開始明顯下降的起始溫度為 200°C。因此分別選擇於 120°C、140°C、160°C 及 200°C 進行等溫退火，以觀察其退火行為。

3.2 拉伸測試

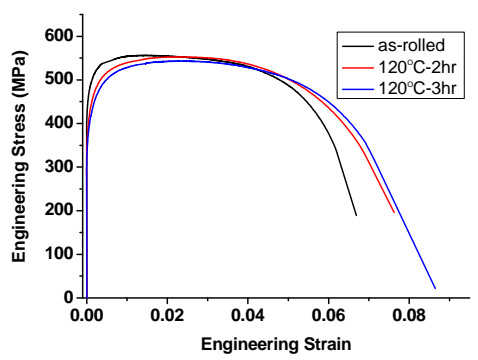
將純銅經等徑轉角擠型擠製及低溫軋延後之試片及經後續 120°C、140°C、160°C 及 200°C 不同退火時間處理之試片進行拉伸測試，其拉伸曲線如圖三所示。圖三(a)為未退火及經 120°C-2 小時、120°C-3 小時恆溫退火與之拉伸曲線圖，在經過 120°C-2 小時與 3 小時恆溫退火後，其降伏強度從未退火的 514MPa 下降至 473MPa 與 452MPa，總伸長率從未退火的 6% 上升至 7.6% 與 8.6%。整體來說，奈米晶銅經 120°C-2 小時與 120°C-3 小時恆溫退火後，強度只有些許下降，總伸長率也只有稍微上升。

試片經 140°C 恆溫退火後之拉伸應力應變曲線如圖三(b)所示，140°C-1 小時之試片顯示出強度下降，總伸長率並無增加的趨勢。另一方面，比較 140°C-1 小時、4 小時與 5 小時的應力應變曲線，三者差異不大，隨退火時間的增加，降伏強度都維持在 459MPa 左右，總伸長率卻只從 6.8% 增加至 8.7%。試片經 140°C-10 小時恆溫退火後，其降伏強度降幅與總伸長率的增幅都較明顯，降伏強度下降至 391MPa，總伸長率也增加至 11.5%。

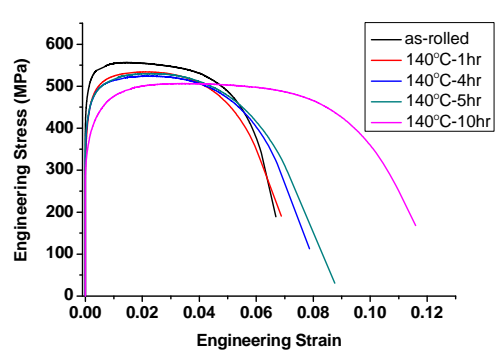
試片經 160°C 與 200°C 恆溫退火之拉伸應力應變曲線如圖三(c)與(d)所示，經 160°C-5 小時恆溫退火後，其降伏強度只下降至 450MPa，總伸長率卻增加至 15%。160°C 恆溫退火試片的應力應變曲線表現出對於強度降幅與總伸長率的增幅有較好的效果。200°C 恆溫退火的試片則顯示，經過 30 分鐘退火，總伸長率已達到 11.6%，但退火時間到達 1 小時，總伸長率並無增加，只有強度下降，直到退火時間達 2 小時，總伸長率才開始增加。



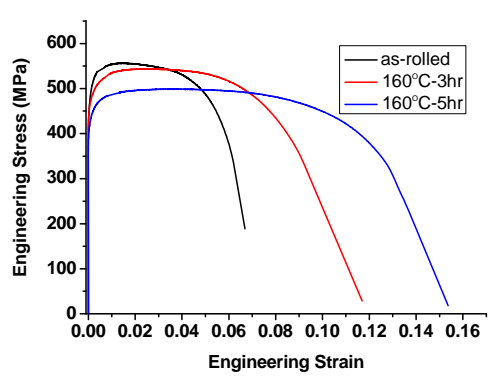
圖二、純銅經等徑轉角擠型擠製及低溫軋延及經後續等時退火之微硬度變化圖



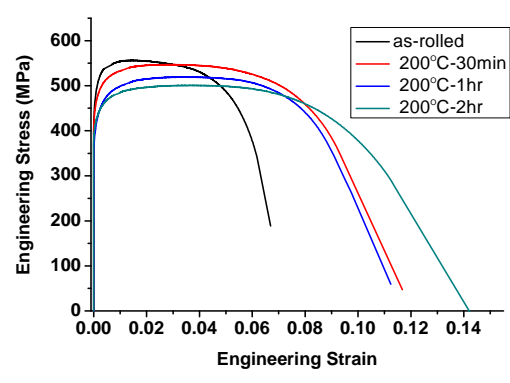
(a)



(b)



(c)



(d)

圖三 (a)未退火與 120°C 恆溫退火試片 (b)未退火與 140°C 恆溫退火試片 (c)未退火與 160°C 恆溫退火試片 (d)未退火與 200°C 恆溫退火試片之拉伸應力應變圖

3.3 微觀組織觀察

(1) 未退火

圖四(a)為純銅經等徑轉角擠形及低溫軋延後之微觀組織，由圖中可觀察到其微結構均以細長型之層狀組織(lamella structure)為主，且層狀組織之長短軸比(aspect ratio)很大，大部分層狀組織之晶界均可清楚地觀察到。這些層狀結構形態反應出純銅經低溫軋延變形，所受到軋延應變方向之影響，層狀組織之長軸約略互相平行，應與軋延方向有一定之關係。層狀結構之間之平均間距為 82nm，但層狀組織內部的晶界卻不清楚，造成定義晶粒長軸時的困難。此外，亦可觀察到這些晶粒內部呈現 diffuse 形態，表示晶粒內部之應力場很高，即晶粒內部具高差排密度，及有些許雙晶的出現。

(2) 120°C-3 小時恆溫退火

整體來看(圖四(b))，經 120°C-3 小時恆溫退火後之微結構依然是以細長形之層狀組織為主，與未退火的微觀組織差異不大，在晶粒內部的差排密度依然很高，較明顯的差異只有層狀結構之間之平均距離增加為 91nm。值得注意的是圖中可觀察到一層狀結構內部出現許多雙晶，可能代表退火雙晶已開始產生。雙晶在層狀結構間出現，伴隨許多差排糾結堆積。

(3) 140°C-5 小時恆溫退火

整體結構除了還是以軋延形成之層狀組織為主外(圖四(c))，差排密度並沒有明顯減少的跡象，亦可以發現層狀組織的間距差異開始變大，而層狀

結構之平均間距為 99nm。

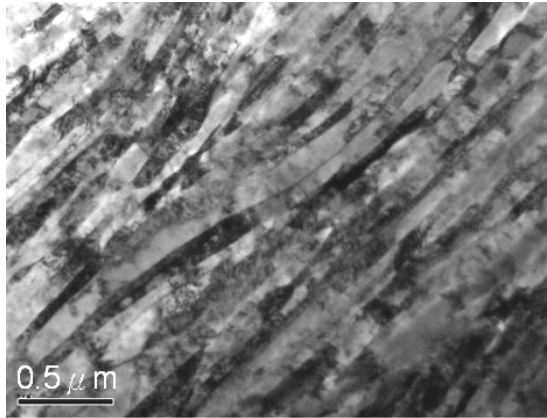
(4) 140°C-10 小時恆溫退火

整體差排密度比未退火低，退火雙晶的數目也有增加的趨勢，層狀結構之平均間距為 106nm。另一方面，層狀結構變的較不明顯，開始出現約 400nm 的大晶粒(圖四(d))，且大晶粒內部的差排數量較少。由圖四(d)可發現在較大晶粒內部有雙晶出現，表示退火雙晶在純銅晶粒內部出現的比例很高。

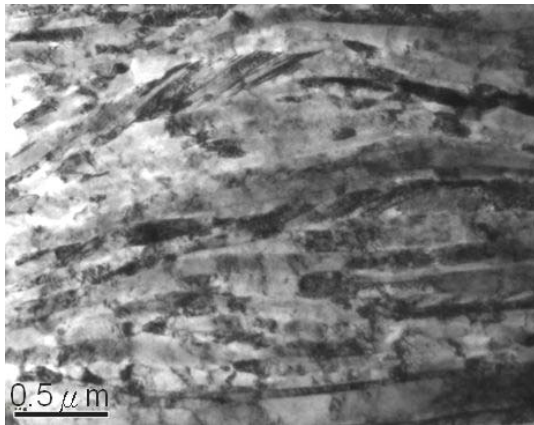
(4) 160°C-5 小時恆溫退火

觀察此退火條件之試片發現層狀結構之間距大小差異變大(圖四(e))，層狀結構之平均間距增加至 116nm，也有出現約 400nm 的大晶粒，有些大晶粒會接近等軸，且內部差排密度低，不過其它層狀組織內部仍具可見許多差排堆積與糾結。此外，亦可觀察到層狀結構中出現許多雙晶，如圖五所示。

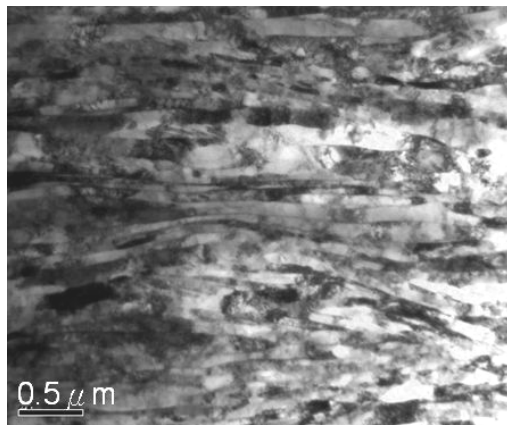
於低於再結晶溫度下進行退火(140°C-10 小時、160°C-5 小時與 200°C-2 小時)，其拉伸曲線顯示在不損失太多強度下，伸長率有比較明顯的增加，但最多也只有 15.3%。從微觀結構觀察，伸長率會隨層狀間距的增加而增加。整體來說低溫退火對於低溫軋延純銅的機械性質並無明顯的改善，在增加延展性的同時，強度也開始下降。可能是在低溫退火是以均勻再結晶為主，微結構均勻的成長，而無產生許多奈米雙晶，導致無法有效增加伸長率且維持強度。



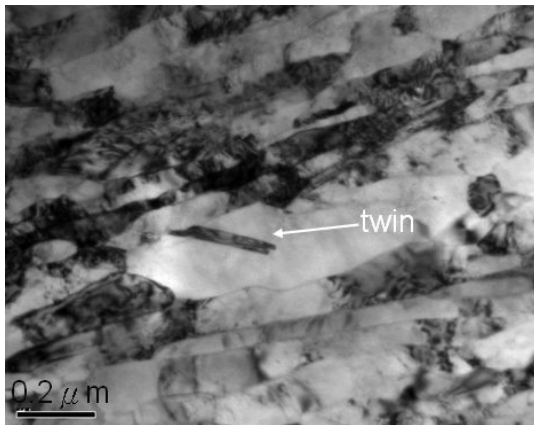
(a)



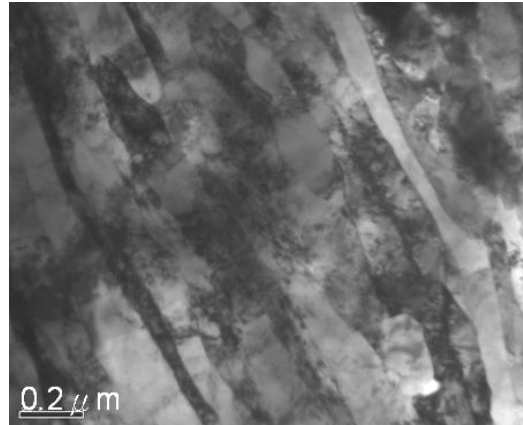
(b)



(c)

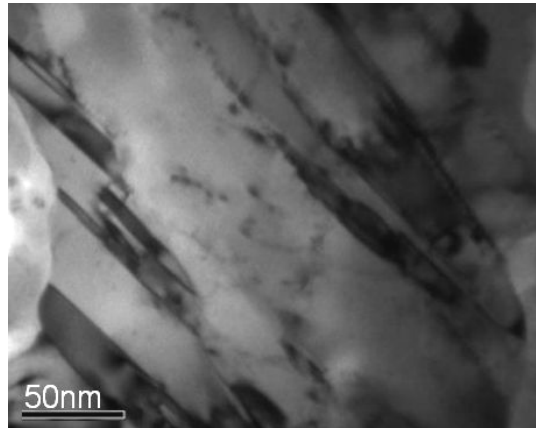


(d)



(e)

圖四、(a) 純銅經等徑轉角擠型擠製及低溫軋延後之微觀結構 (b) 120°C-3 小時恆溫退火之微觀結構 (c) 140°C-5 小時恆溫退火之微觀結構 (c) 140°C-10 小時恆溫退火之微觀結構 (d) 160°C-5 小時恆溫退火之微觀結構



圖五、160°C-5 小時恆溫退火之 TEM 微結構圖-層狀組織內部產生許多退火雙晶

四、結論

從本研究之實驗結果，可簡單歸納出以下論：

1. 經 ECAE 擠製與低溫軋延後的純銅，降伏強度增加至 510MPa，總伸長率 6.1%。微結構都是以層狀組織為主，晶粒內部差排密度很高。
2. 在低溫退火，退火時間的增加的確可以增加伸長率，但增加幅度都不大，只有 200°C-30 分鐘與 160°C-5 小時的退火條件呈現有較好的降伏強度與伸長率結合。

誌謝

感謝國科會計畫 NSC-97-2221-E-035-012

參考文獻

1. R.Z. Valiev, E.V. Kozlov, Y.F. Ivanov, J. Lian, A.A. Nazarov, B. Baudalet, *Acta Metall. Mater.*, 42 (1994) 1047.
2. R.Z. Valiev, *Mater. Sci. Eng.*, A234-236 (1997) 59.
3. V.L. Tellkamp, A. Melmed, E.J. Lavernia, *Metall. Mater. Trans. A* 32 (2001) 2335.
4. Y.Wang, M.W. Chen, F.H. Zhou, E. Ma, *Nature* 419 (2002) 912.
5. S. Cheng, J.A. Spencer, W.W. Milligan, *Acta Mater.* 51 (2003) 4505.
6. Y.Wang, E. Ma, *Acta Mater.* 52 (2004) 1699.
7. P.L. Sun, C.Y. Yu, P.W. Kao, C.P. Chang, *Scripta Mater.* 52 (2005) 265.
8. C.Y. Yu, P.L. Sun, P.W. Kao, C.P. Chang, *Scripta Mater.* 52 (2005) 359.
9. P.C. Hung, P.L. Sun, C.Y. Yu, P.W. Kao, C.P. Chang, *Scripta Mater.* 53 (2005) 647.
10. V. M. Segal, *Mater. Sci. Eng.*, **A197** (1995), 157.
11. Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, *Acta Mater.* 45 (1997) 4733.