

面心立方结构钛的研究进展

李磊¹, 郭荻子¹, 应扬¹, 杨海瑛¹, Vincent JI²

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 巴黎萨克雷大学, 法国 奥赛 91405)

摘要: 面心立方结构钛是一种亚稳相, 最早发现于超薄钛膜。除此之外, 钛及钛合金在经历大塑性变形之后, 也常常会发生 hcp→fcc 钛及钛合金的相变。近年来, 大量研究报道了钛及钛合金经冷轧、压缩、拉伸和球磨等加工后观察到面心立方结构钛。为此, 对近几十年来面心立方结构钛的制备方法、相变机理及其变形行为的研究进展进行了详细介绍。现有研究已证实, 面心立方结构钛不仅能够协调材料的变形, 而且有利于材料强度的提高。

关键词: 钛及钛合金; 面心立方结构钛; 相变; 塑性变形

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2023)03-043-06

DOI:10.13567/j.cnki.issn1009-9964.2023.03.002

Research Progress of Face Centered Cubic Titanium

Li Lei¹, Guo Dizi¹, Ying Yang¹, Yang Haiying¹, Vincent JI²

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Paris-Saclay University, Orsay 91405, France)

Abstract: Face centered cubic titanium is a metastable phase, which was first found in ultrathin titanium films. The hcp→fcc phase transformation often occurs in titanium and titanium alloy after severe plastic deformation. In recent years, a large number of studies have reported the discovery of face centered cubic titanium in titanium and titanium alloy after cold rolling, compression, tension, ball milling and so on. The preparation methods, phase transformation mechanism and deformation behavior of face centered cubic titanium in recent decades are introduced. The results indicate that face centered cubic titanium can greatly improve the strength of materials and improve the mechanical properties without sacrificing plasticity.

Key words: titanium and titanium alloy; face centered cubic titanium; phase transformation; plastic deformation

钛元素的温度-压力相图中有3种不同晶体结构的相, 分别是密排六方结构的平衡相(α -Ti)、面心立方结构的高温相(β -Ti)和六方结构的高压相(ω -Ti)^[1]。除了上述3种相结构, 大量研究报道中还提到了一种面心立方结构钛(fcc-Ti), 并引发了科学家的广泛关注。

面心立方结构钛最早发现于超薄薄膜的实验研究中。1969年, Wawner Jr.^[2]在NaCl基片上沉积的超薄外延钛薄膜中观察到面心立方结构钛。这种面

心立方结构钛随着薄膜厚度的增加会发生fcc→hcp相变, 转变为平衡相 α -Ti。在之后的几十年中, 大量研究发现可以在多种不同类型的基片上制备出面心立方结构钛膜^[3-10]。

近年来, 研究发现钛及钛合金在经历大塑性变形之后, 常常会发生hcp→fcc相变^[11-24]。目前, 已经在冷轧、压缩、拉伸和球磨等加工过程中发现面心立方结构钛。研究表明^[25], 钛材在大塑性变形作用下会产生大量孪晶, 共格孪晶界的产生是面心立方结构钛形成的原因之一。面心立方结构钛常出现在共格孪晶界, 这些孪晶和面心立方结构钛可以在不牺牲塑性的条件下大幅提高材料的强度, 优化材料的机械性能。

收稿日期: 2022-08-15

基金项目: 西安市高校院所科技人员服务企业项目(22GXFW-0139)

通信作者: 李磊(1983—), 男, 研究员。

为此, 主要从面心立方结构钛的制备方法、相变机理和变形行为 3 方面介绍了近几十年来的相关研究进展, 以及西北有色金属研究院在面心立方结构钛方面的有关研究成果, 以期为促进面心立方结构钛的应用研究提供参考。

1 面心立方结构钛的制备

1.1 薄膜中的面心立方结构钛及其相变

制备超薄薄膜(特别是外延薄膜)是研究晶体结构和相变的重要方法。外延生长的金属薄膜为了与基片的晶格常数相匹配, 往往会生成与块体材料晶体结构相异的亚稳相结构。Wawner^[2]在单晶 NaCl 基

片制备的超薄钛膜中首次观察到面心立方结构钛。当薄膜的厚度增加到 20 ~ 30 nm 时, 面心立方结构钛转变为密排六方结构的平衡相。之后, 科研工作者开展了大量理论和实验研究。结果表明, 在多种类型单晶基片上制备的超薄钛膜中均观察到面心立方结构钛, 而这些面心立方薄膜转变为密排六方结构的临界厚度随薄膜制备方法、薄膜沉积参数和基片类型的不同而发生变化。面心立方结构外延钛膜的稳定性取决于与晶格失配相关的界面应变以及薄膜与基片材料之间的表面自由能差。表 1 总结了目前所报道的面心立方结构钛薄膜的制备条件、临界厚度、晶格常数等实验数据^[2-8]。

表 1 面心立方结构钛薄膜的相关实验数据

Table 1 Related experimental data of fcc-Ti film

Sample	Preparation condition	Critical thickness/nm	Lattice parameter/nm	References
Epitaxial film	NaCl (001) (111)	20 ~ 30	0.433	[2]
Epitaxial film	Al (001)	1.14	0.4146	[3]
Epitaxial film	Al (110)	0.5 ~ 0.6	0.415	[4]
Epitaxial film	SiC (0001)	—	0.438	[5]
Epitaxial film	MgO (001)	4 ~ 6	0.425	[6]
Polycrystal	Si (100)	144	0.416 38	[7]
Polycrystal	Si (100)	300	0.420	[8]

近年来, 西北有色金属研究院通过磁控溅射在 SiC(0001)、MgO(111)、Al₂O₃(0001) 等单晶基片上制备了不同厚度的超薄钛膜, 研究了钛膜中 fcc → hcp 相变规律和相变机理^[9-10]。研究发现, 减小磁控溅射功率、增加基片温度都有利于形成面心立方结构钛膜(图 1)。当薄膜厚度超过 50 nm 时, SiC (0001) 基片上制备的面心立方结构钛膜转变为密排六

方结构^[10]。利用高分辨透射电镜(HRTEM)观察到薄膜中 fcc → hcp 相变的一种中间过渡状态, 是相变过程中原子堆垛层错形成的。多种不同类型的面心立方结构钛的相变实验中都发现了这种中间过渡态。

1.2 塑性变形过程中的 hcp → fcc 相变

在大塑性变形作用下, 当金属中没有足够的滑移系时, 会激发孪晶变形系统。当滑移和孪晶变形不足以适应大应变时, 往往会发生相变。大塑性变形可能会诱发钛及钛合金发生 hcp → fcc 相变。

Manna 等人^[12]最早报道了钛粉在机械球磨过程中发生的 hcp → fcc 相变。随着球磨时间的增加, 钛粉的晶粒尺寸逐渐减小, 密排六方结构钛逐渐转变为面心立方结构。图 2 给出了经不同时间球磨后钛粉的 XRD 图谱。当球磨 10 h 后, 晶粒尺寸的减小造成衍射峰半高宽增加, 峰强降低, 并出现面心立方结构钛的(111)_{fcc} 衍射峰。当球磨 30 h 后, 可以清晰观察到全部面心立方结构钛的衍射峰。虽然作者指出 $2\theta = 40.18^\circ$ 处的 $(10\bar{1}1)$ _{hcp} 衍射峰在球磨 30 h 后完全消失, 但仍然可以从图 2 中看到 $2\theta = 40^\circ$ 附近有一

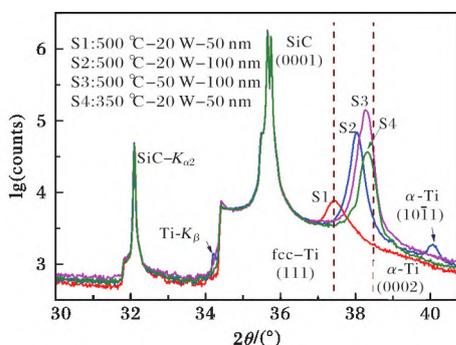


图 1 不同条件下制备的钛薄膜 XRD 谱图^[10]

Fig. 1 XRD patterns of Ti films deposited under different conditions

转。继续进行激光冲击,当滑移和孪晶变形无法完全消耗冲击能量时,钛板表层相继发生了 $\alpha \rightarrow \omega \rightarrow \text{fcc}$ 相变。当进一步冲击钛板时,冲击能量转化为热能,促使 $\text{fcc} \rightarrow \alpha$ 的逆向相变。从图4可见,在 $\text{fcc} \rightarrow \alpha$ 的逆向相变过程中,在 $2\theta = 40^\circ$ 附近仍能清晰观察到相变中间过渡态的衍射峰。

在钛合金中也观察到了面心立方结构相。Zhang等人^[19]在研究Ti65合金的高温变形行为时,发现在 α' 片层界面处形成了大量面心立方结构钛的孪晶。这些纳米尺度的面心立方孪晶是Ti65合金在 β 相区热变形过程中产生的,能够协调材料的塑性变形,并减少变形过程中形成的内应力。

1.3 热处理过程中的 $\text{hcp} \rightarrow \text{fcc}$ 相变

Yu等人^[20]在Ti-0.1%O(质量分数)铸锭上取样,进行高温下的原位TEM分析。结果表明,在原

位退火过程中,密排六方相基体中析出面心立方结构钛。这种面心立方结构钛在冷却至室温后依然能够稳定存在。Ma等人^[21]使用高温原位TEM研究Nb-Ti-Si基合金中界面析出钛的相变时,发现加热过程中界面析出的钛为面心立方结构,并且部分会转化为密排六方结构。这些密排六方结构钛会在加热过程中继续转变为面心立方结构钛。

Jing等人^[22]研究了Ti-20Zr-6.5Al-4V合金热处理过程中的组织演变和面心立方结构钛的形成机理。研究发现,Ti-20Zr-6.5Al-4V合金经过950℃/1h固溶处理后,发生 $\beta \rightarrow \alpha + \beta(\text{residual}) + \alpha'' + \text{fcc-Ti}$ 相变。再经过时效处理,当时效温度小于700℃时,面心立方结构钛仍能够稳定存在(图5)。这种现象是由于合金中添加了大量具有高层错能的锆元素,导致少量钛在热处理过程中发生 $\text{hcp} \rightarrow \text{fcc}$ 相变。

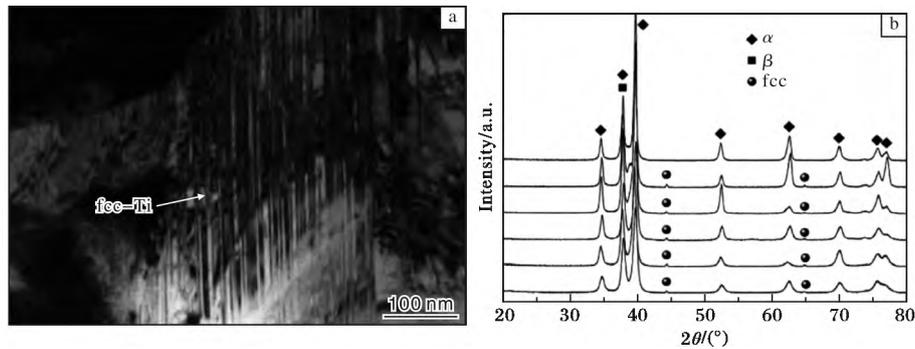


图5 Ti-20Zr-6.5Al-4V合金在950℃固溶后的TEM像及经不同温度时效后的XRD谱图^[22]
Fig. 5 TEM image (a) of Ti-20Zr-6.5Al-4V alloy solution treated at 950℃ and XRD patterns (b) after aging treated at different temperatures

Sarkar等人^[23]对Ti-15V-3Sn-3Cr-3Al合金热轧板材进行900℃/1h+600℃/8h固溶时效处理时发现了针状面心立方晶粒。该晶粒宽度约30nm,且面心立方相与密排六方相基体的取向关系为B型 $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{hcp}} // [1\bar{1}0]_{\text{fcc}}$ 、 $(0001)_{\text{hcp}} // (\bar{1}\bar{1}1)_{\text{fcc}}$ 。

2 面心立方结构钛的相变机理

Aguayo等人^[11]通过第一性原理计算了钛的同素异构体的总能量与原子所占体积的关系。结果表明,即使将晶格体积压缩15%,面心立方结构钛的总能量仍显著高于 α -Ti和 ω -Ti。这说明无法通过增加静压的方法获得面心立方结构钛。

Ren等人^[26]利用分子动力学模拟单晶钛纳米柱在 $[0001]_{\text{hcp}}$ 方向的拉伸变形。研究发现,变形初期形成 $\{10\bar{1}2\} < 10\bar{1}1 >$ 孪晶后发生 $\text{hcp} \rightarrow \text{fcc}$ 相变,两

相取向关系为 $< 0001 >_{\text{hcp}} // < 001 >_{\text{fcc}}$ 。这种 $\text{hcp} \rightarrow \text{fcc}$ 相变是由多个Shockley不全位错在尺寸限制条件下的位错滑移引起的。Zu等人^[27]通过分子动力学模拟了钛纳米柱在单轴拉伸条件下的 $\text{hcp} \rightarrow \text{fcc}$ 相变。结果表明,面心立方结构钛容易在特定滑移面 $\{11\bar{2}2\}$ 上形核;在两相界面处,密排六方结构钛中2个原子层上发生 $1/6 < \bar{1}2\bar{1}0 >$ 矢量的滑动,其形核和生长满足glide-shuffle机制,两相的取向关系分别为 $< 0001 >_{\text{hcp}} // < 001 >_{\text{fcc}}$ 和 $\{10\bar{1}0\}_{\text{hcp}} // \{110\}_{\text{fcc}}$,如图6所示。从能量角度考虑,相变是否发生取决于两相的自由能差 ΔE 。发生 $\text{hcp} \rightarrow \text{fcc}$ 相变时,块体材料的势能和界面能都增加,因此,相变只能通过降低表面能和晶格应变能来驱动。多项研究已经证实,表面效应可以诱发相结构转变,而 $\text{hcp} \rightarrow \text{fcc}$ 相变能够缓解 $[10\bar{1}0]$ 方向的拉伸应变,所以表面效应

和取向作用是主导纳米尺度上 hcp→fcc 相变的关键因素。

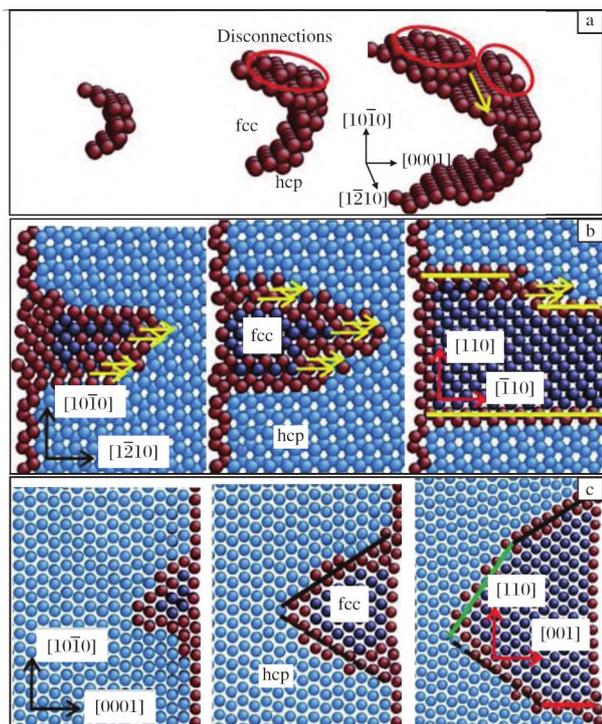


图6 钛纳米柱中 hcp→fcc 相变示意图^[27]

Fig. 6 Schematic diagrams of hcp→fcc transformation;

- (a) three-dimensional structures of phase boundary;
- (b) atomic moving along $[1\bar{2}10]$ direction;
- (c) atomic moving along $[0001]$ direction

3 面心立方结构钛的变形行为

Yu 等人^[20]使用聚焦离子束加工技术在退火后的 Ti-0.1% O (质量分数) 铸锭样品上切取方形截面的 hcp-Ti 和 fcc-Ti 纳米柱, 以及 hcp/fcc 两相纳米柱, 并以 2 nm/s 的压缩速率进行压缩实验, 结果如图 7 所示。3 种纳米柱的压缩屈服强度相近, 约为 1.75 GPa, 且为塑性变形, 最大应变量为 0.3 左右。其中, 两相纳米柱的最大压缩应力值明显高于单相纳米柱, 这与相界的加工硬化率增加有关。而 2 个单相纳米柱表现出的力学行为相似, 这说明针状和板条状的 fcc-Ti 晶粒与 hcp-Ti 基体的机械变形行为类似。

Bai 等人^[28]将纯度 99.999% 的钛板冷轧制成 0.86 mm 的箔材, 厚度方向总变形量约为 92%。钛箔样品经 500 °C/1 h 真空退火后, 出现大量条带状面心立方结构钛。这些条带的平均宽度约为 0.2 μm,

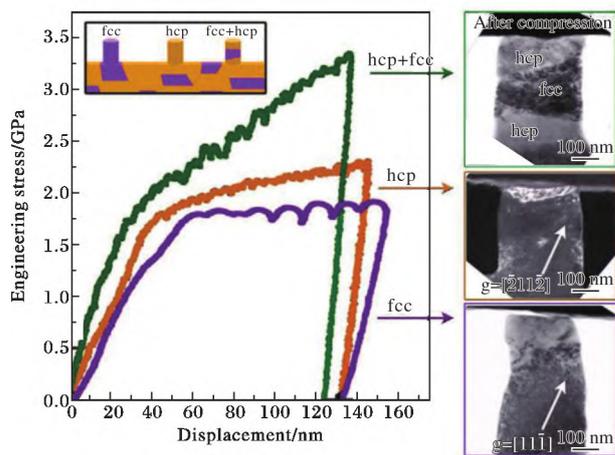


图7 不同相结构的钛纳米柱压缩过程中的工程应力-位移曲线^[20]

Fig. 7 Engineering stress-displacement curves in compression of titanium nano-pillars with three different structures

长度约为 6 μm, 且面心立方结构钛在基体中具有较高的比例。对退火态钛箔继续进行冷轧变形, 结果显示面心立方结构钛具有良好的塑性变形能力。面心立方结构钛的变形形式有弯曲、剪切、扭结等, 随着冷轧变形量的增加, 条带状面心立方结构钛破碎并球化, 逐渐转变为等轴晶粒。

4 结 语

面心立方结构钛的大量报道颠覆了科研学者对钛的相结构的固有认知, 关于面心立方结构钛的形成机理以及两相结构 (hcp + fcc) 对力学性能的显著增强效应引起了国内外学者的高度关注, 逐渐成为了钛合金领域研究的前沿热点问题。但面心立方结构钛往往弥散分布在钛基体内, 不仅晶粒尺寸小, 而且相对含量低, 这大大增加了面心立方结构钛的研究难度。探索新的面心立方结构钛的制备方法, 如表面强化处理、增材制造等, 制备 XRD 可探测量级的面心立方结构钛, 并结合第一性原理计算和分子动力学模拟, 对研究面心立方结构钛的形成和失稳分解路径、相变过渡状态的晶体结构, 以及对钛合金零部件的性能升级具有重要作用。

参考文献 References

- [1] 李磊, 郭获子, 应扬, 等. 钛的晶体结构和结构转变研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(12): 4398-4409.
- [2] Wawner Jr F E, Lawless K R. Epitaxial growth of titanium

- thin films [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1969, 6(4): 588 – 590.
- [3] Saleh A A, Shutthanandan V, Shivaparan N R, et al. Epitaxial growth of fcc Ti films on Al(001) surfaces [J]. *Physical Review B*, 1997, 56: 9841 – 9847.
- [4] Saleh A A, Shutthanandan V, Smith R J. Observation of ultrathin metastable fcc Ti films on Al(110) surfaces [J]. *Physical Review B*, 1994, 49: 4908 – 4914.
- [5] Sugawara Y, Shibata N, Hara S, et al. Interface structure of face-centered-cubic-Ti thin film grown on 6H-SiC substrate [J]. *Journal of Materials Research*, 2000, 15: 2121 – 2124.
- [6] Kado T. Structure of Ti films deposited on MgO(001) substrates [J]. *Surface Science*, 2000, 454 – 456: 783 – 789.
- [7] Chakraborty J, Kumar K, Ranjan R, et al. Thickness-dependent fcc-hcp phase transformation in polycrystalline titanium thin films [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59 (7): 2615 – 2623.
- [8] Fazio M, Vega D, Kleiman A, et al. Study of the structure of titanium thin films deposited with a vacuum arc as a function of the thickness [J]. *Thin Solid Films*, 2015, 593: 110 – 115.
- [9] Li L, Liu Y, Mao X N, et al. Structure transformation of Ti films deposited on SiC single crystal substrates [J]. *Materials Characterization*, 2017, 134: 64 – 68.
- [10] Li L, Liu Y, Mao X N, et al. Formation of face centered cubic titanium thin films on MgO(111) single crystal substrate [J]. *Materials Science Forum*, 2018, 913: 264 – 269.
- [11] Aguayo A, Murrieta G, de Coss R. Elastic stability and electronic structure of fcc Ti, Zr, and Hf: a first-principles study [J]. *Physical Review B*, 2002, 65: 092106.
- [12] Manna I, Chattopadhyay P P, Nandi P, et al. Formation of face-centered-cubic titanium by mechanical attrition [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(3): 1520 – 1524.
- [13] 李炎, 长谷川明, 吴逸贵. 经塑性变形的多晶钛中面心立方相的研究 [J]. *电子显微学报*, 2004, 23(4): 387.
- [14] Chen C, Qian S F, Wang S, et al. The microstructure and formation mechanism of face-centered cubic Ti in commercial pure Ti foils during tensile deformation at room temperature [J]. *Materials Characterization*, 2018, 136: 257 – 263.
- [15] Hong D H, Lee T W, Lim S H, et al. Stress-induced hexagonal close-packed to face-centered cubic phase transformation in commercial-purity titanium under cryogenic plane-strain compression [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69: 405 – 408.
- [16] Wu H C, Kumar A, Wang J, et al. Rolling-induced face centered cubic titanium in hexagonal close packed titanium at room temperature [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 24370.
- [17] Zheng X D, Gong M Y, Xiong T, et al. Deformation induced FCC lamellae and their interaction in commercial pure Ti [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 162: 326 – 330.
- [18] Zhao Z P, Zhu G M, Kang Y L, et al. The observation of the orthorhombic α'' and fcc titanium in deformed commercially pure titanium compressed at elevated temperature [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 815: 152298.
- [19] Zhang Z X, Fan J K, Tnag B, et al. Microstructural evolution and FCC twinning behavior during hot deformation of high temperature titanium alloy Ti65 [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 49(14): 56 – 69.
- [20] Yu Q, Kacher J, Gammer C, et al. In situ TEM observation of FCC Ti formation at elevated temperatures [J]. *Scripta Materialia*, 2017, 140: 9 – 12.
- [21] Ma X, Guo X P, Fu M S, et al. In-situ TEM observation of hcp-Ti to fcc-Ti phase transformation in Nb-Ti-Si based alloys [J]. *Materials Characterization*, 2018, 142: 332 – 339.
- [22] Jing R, Liu C Y, Ma M Z, et al. Microstructural evolution and formation mechanism of FCC titanium during heat treatment processing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 552: 202 – 207.
- [23] Sarkar R, Ghosal P, Prasad K S, et al. An FCC phase in a metastable β -titanium alloy [J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2014, 94(5): 311 – 318.
- [24] 吴金平, 李春晨, 赵彬, 等. 金属薄膜蠕变变形与材料结构的相关性研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(5): 1674 – 1680.
- [25] Zong H X, Ding X D, Lookman T, et al. Twin boundary activated $\alpha \rightarrow \omega$ phase transformation in titanium under shock compression [J]. *Acta Materialia*, 2016, 115: 1 – 9.
- [26] Ren J Q, Sun Q Y, Xiao L, et al. Phase transformation behavior in titanium single-crystal nanopillars under [0001] orientation tension: a molecular dynamics simulation [J]. *Computational Materials Science*, 2014, 92: 8 – 12.
- [27] Zu Q, Guo Y F, Yao X. Surface and orientation effects on stress-induced hcp-fcc phase transformation in Ti nanopillars [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509: 145234.
- [28] Bai F M, Yin L B, Zhao W, et al. Deformational behavior of face-centered cubic (FCC) phase in high-pure titanium [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2021, 800: 140287.