

Cu-20Ni-20Mn 合金连续/不连续时效析出及其相互作用研究

谢伟滨, 王强松, 解国良, 刘冬梅, 米绪军, 高学成

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要: 通过扫描电镜、透射电镜和小角散射研究了 Cu-20Ni-20Mn 合金在 573 ~ 698 K 温度下的时效析出行为, 确定不连续析出和连续析出之间的相互作用。结果表明: 当时效温度低于 623 K, 沉淀相析出主要以不连续析出为主导。时效温度大于 673 K 时, 沉淀相析出则主要由连续析出和不连续析出共同控制。时效过程中, 沉淀相优先在晶界形核长大, 形成由 NiMn 相和贫溶质原子基体组成的片层状不连续析出胞状组织。然而连续析出沉淀相的存在会抑制不连续胞状组织的长大, 当沉淀相直径约大于 5 nm 时, 将能有效阻碍不连续析出胞状组织界面前沿的迁移。利用 Aaronson-Liu 模型估算出不连续析出的晶界化学扩散混合积 $s\delta D_b$, 进一步通过 Arrhenius 方程分析得出不连续析出胞状组织的激活能为 77.3~110.9 kJ/mol。界面激活能要远低于 Ni、Mn 元素在 Cu 中扩散所需的激活能, 表明沉淀相易于在晶界处形核析出。

关键词: Cu-Ni-Mn 合金; 连续析出; 不连续析出; 界面扩散激活能

中图分类号: TG146.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3799-06

Cu-20Ni-20Mn 合金具有优异的机械性能, 如极高强度、高弹性模量和优异的抗应力松弛性能等, 可以替代有毒的铍青铜, 应用于仪器仪表和采矿等领域, 是一种极具潜力的高弹高强铜合金材料^[1,2]。Cu-Ni-Mn 合金属于时效强化型合金, 时效过程中析出面心四方结构的 NiMn 相, 以提高合金强度^[3,4]。该合金沉淀相的析出方式主要有 2 种, 即连续析出和不连续析出。通过 2 种不同析出方式产生的沉淀相, 其形貌、尺寸和分布具有明显区别, 将导致合金性能上的差异, 因此时效过程中析出行为的研究就显得尤为重要。

目前, 在许多合金中发现过不连续析出反应, 如 Al-Zn 合金^[5]、Cu-Sb 合金^[6]和 Cu-In 合金^[7]等。不连续析出反应包括沉淀相在晶界处均匀析出和晶界迁移 2 个过程^[8], 其特点是过饱和固溶体(α)优先在晶界处发生脱溶, 分解成与母相结构相同的 α' 相和结构成分均与母相不同的平衡相 β , 形成由 α' 相和沉淀相构成的不连续析出胞状组织(discontinuous precipitation colony, DP, 图 1 所示), 不连续析出胞状组织随着晶界的迁移而长大^[9]。移动的界面为溶质原子的运动提供了一个运输通道, 通常称之为界面前沿(reaction front, RF, 图 1 所示)^[10]。研究发现, 不连续析出和连续析出之间存在着相互制约关系, 即连续析出会抑制不连续析出胞状组织的长大^[11,12]。

Shapiro^[13]等人研究认为, Cu-20Ni-20Mn 合金在 623 K 沉淀相析出方式主要以不连续析出为主导, 在 723 K 时效不仅能观察到不连续析出组织, 还能发现大量均匀离散分布的沉淀相。然而到目前为止, 对于 Cu-20Ni-20Mn 合金中 2 种析出方式间的相互影响却鲜有报道。本工作拟研究 Cu-20Ni-20Mn 合金时效过程中沉淀相的析出行为, 通过微观组织观察确定不连续析出与连续析出之间的相互作用, 分析不连续析出行为的形成机制, 为合金制备成型和应用技术的发展提供理论依据。

1 实验

实验使用纯度为 99.9% 的纯 Cu、纯 Ni 和纯 Mn 作为原材料, 采用真空感应熔炼法得到直径为 $\Phi 80$ mm 的 Cu-20Ni-20Mn 铸锭, 合金名义成分见表 1。经铣面的铸锭在 1123 K 保温 2 h 后, 热锻成方坯, 以便于后续热轧。此外, 热锻能够消除铸造过程中产生的部分缺陷, 改善合金组织。随后将方坯在 1123 K 保温 2 h 后, 热轧成厚度为 3 mm 的板材, 再将热轧板冷轧至 0.3 mm。冷轧板在 1073 K 保温 30 min 后水冷, 淬火试样分别在 573、598、623、673 和 698 K 等温时效同时间。热处理在大气环境下进行, 使用的设备为 SX2-5-12 电阻炉。时效样品经过砂纸打磨和机械抛光

收稿日期: 2016-12-06

基金项目: 国家自然科学基金(51401026)

作者简介: 谢伟滨, 男, 1988 年生, 博士生, 北京有色金属研究总院国家有色金属加工与工艺重点实验室, 北京 100088, 电话: 010-82241175, E-mail: x881109100@163.com

后,使用 10 g FeCl₃ + 30 mL HCl +120 mL 乙醇溶液腐蚀组织,在 SU8010 冷场发射扫描电镜下观察合金的显微组织。利用 FEI Tecnai G2 F20 型透射电镜(TEM)观察分析样品的微观结构,透射试样经机械减薄至 50 μm 再进行电解双喷减薄后制得,双喷电解液为 25% HNO₃+75%CH₃OH (体积分数)。

不连续析出胞状组织的平均宽度(w_{av})是统计多个不连续析出胞状组织的界面前沿与原始晶界之间的最大距离(ω' ,如图 1 所示),求得的平均值。由于不连续析出胞状组织的长大方向不可能一直与观察平面平行,因此不连续析出胞状组织的宽度需进行校正,其真实宽度(w)应为平均宽度乘以修正参数 $\pi/4$,此修正参数也用于校正沉淀相的真实片层间距(λ)^[14]。此外,不连续析出胞状组织的等温长大速率(v)则通过不连续析出胞状组织宽度与时间的线性关系求得。

小角 X 射线散射(SAXS)实验在上海光源 BL16B1 实验站 (X 射线小角散射光束线/实验站)进行,实验样品厚度为 16 μm。本次 SAXS 测量的 X 射线能量为 15 kV,试样与探测器的距离为 2 m。

2 结果与讨论

2.1 组织观察

图 2 是 Cu-20Ni-20Mn 合金时效前后的显微组织。相比于合金固溶后的组织(图 2a),时效组织晶界处可观察到明显的不连续析出组织(图 2b~2h)。其中图

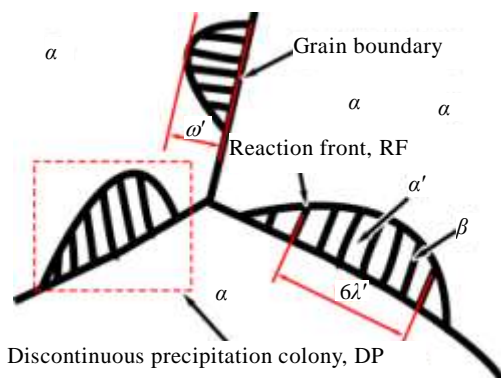


图 1 不连续析出微观组织示意图

Fig.1 Schematic diagram of discontinuous precipitate microstructure^[10]

表 1 实验合金的名义成分

Table 1 Nominal composition of the experiment alloy

Element	Ni	Mn	Cu
Content, ω/%	20	20	Bal.

2e 和 2h 是不连续析出组织的放大图片,图中可以观察到片层状或短棒状的不连续析出组织。时效初期(图 2b~2f),沉淀相优先在晶界(OGB)处形核析出,不连续析出胞状组织随着时效时间的延长不断向晶内长大。在不同温度下,不连续析出胞状组织的长大过程有所差异。在 623 K 时效 (图 2b~2d),不连续析出组织在晶界形核并向晶内长大,当不连续析出组织长大到一定程度彼此间会发生相互接触(图 2d),形成新的界面。随时间的延长,不连续析出胞状组织将占据整个晶粒。相比之下,在 673 K 时效(图 2f 和 2g),不连续析出组织在时效初期形核长大,时效一段时间后,随时间的继续延长不连续析出组织几乎不再变化,这说明在 673 K 时效不连续析出组织的长大会逐渐受到抑制。综上所述,在 623 K 时效,沉淀相的析出以不连续析出方式为主导;而当温度升高至 673 K,沉淀相可能会以连续析出和不连续析出 2 种方式析出。这 2 种析出方式之间存在着竞争关系,其中连续析出会抑制不连续析出行为^[15]。

图 3 为 Cu-20Ni-20Mn 合金时效过程中,不连续析出胞状组织宽度与时间的关系曲线。在 573 ~ 623 K 时效(图 3a),不连续析出胞状组织宽度随时效时间的延长呈线性增长,温度越高,不连续析出胞状组织长大越快。当时效温度为 673 ~ 698 K (图 3b),时效初始阶段不连续析出胞状组织宽度与时间也呈线性关系。随着时间的延长,不连续析出胞状组织宽度长大速率不断下降,最后不连续析出胞状组织宽度变化趋于稳定,只在一定范围内波动。在 673 K 及以上温度时效,沉淀相析出会受不连续析出和连续析出 2 种方式控制。时效初期,沉淀相在晶界优先形核,时效析出以不连续析出为主,连续析出的沉淀相尺寸较小,对不连续析出胞状组织长大影响较小,因此不连续析出胞状组织在时效初期呈线性增长。随时间延长,沉淀相在基体中弥散均匀形核并长大,基体中沉淀相的连续析出会降低不连续析出组织邻近基体的过饱和度,导致不连续析出化学驱动力降低。此外,弥散沉淀相粒子会对晶界起到钉扎作用,阻碍不连续析出胞状组织界面前沿的迁移。因此,不连续析出胞状组织的长大越来越缓慢,最后将被完全抑制^[16]。相比于 673 K 时效,在 698 K 不连续析出胞状组织宽度会在更短的时间内达到最大值,而其最大值更小。这是因为当沉淀相尺寸达到一定临界值时,不连续析出行为将被彻底抑制。温度越高,溶质原子扩散越快,基体中的沉淀相长大速度随之加快,将在更短时间内达到此临界值。

由时效初期不连续析出胞状组织宽度与时间之间的线性关系,可以得出不同温度下时效初期界面前沿

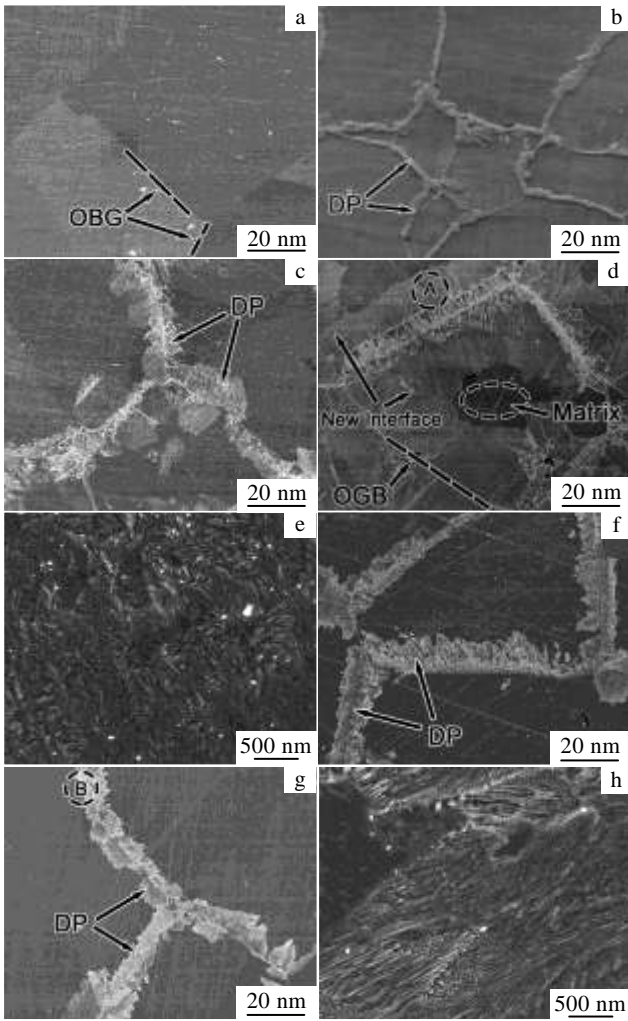


图 2 Cu-20Ni-20Mn 合金时效后的微观组织 SEM 像

Fig.2 SEM images of Cu-20Ni-20Mn alloy: (a) soluted for 30 min at 1123 K, (b) aged for 4 h at 623 K, (c) aged for 12 h at 623 K, (d) aged for 48 h at 623 K, (e) local magnification of area A in Fig.2d, (f) aged for 12 h at 673 K, (g) aged for 36 h at 673 K, and (h) local magnification of area B in Fig.2g

的迁移速度, 如图 4 所示。时效温度越高, 溶质原子能获得越高的能量, 原子越过势垒的几率增加, 有利于原子的扩散, 因此不连续析出胞状组织界面前沿的迁移速度也越大。而时效温度接近析出相的固溶线温度(T_{sv})时, 由于有效化学驱动力的降低, 界面前沿的迁移速度将会有所下降^[17]。Gust 等人认为不连续析出胞状组织长大速度的峰值所对应的温度为 $T_{v(max)} = (0.89 \pm 0.04)T_{sv}$ ^[18]。对于 Cu-20Ni-20Mn 合金, 界面前沿迁移速度达到峰值时, 其温度为 673 K 左右, 根据相图^[19]可知, Cu-20Ni-20Mn 合金的固溶线温度约为 783 K, 此时 $T_{v(max)} = 0.86T_{sv}$ 。Cu-20Ni-20Mn 合金中

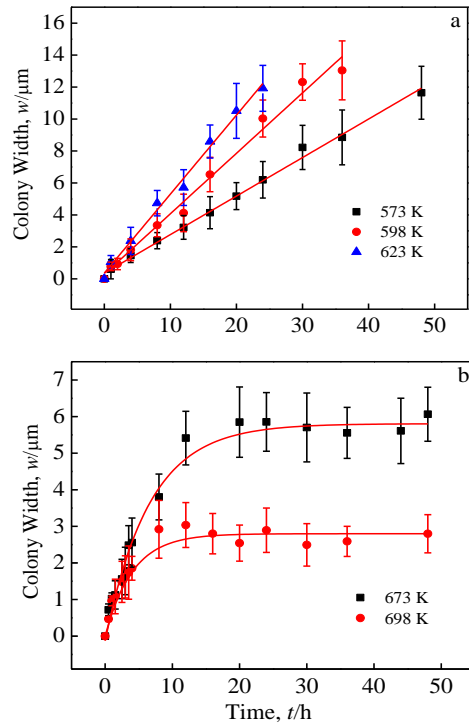


图 3 不同时效温度下, 不连续析出胞状组织宽度与时间的关系
Fig.3 Variation of discontinuous precipitation colony width (w) as a function of ageing time at different temperatures: (a) 573 K ~ 623 K; (b) 673 K and 698 K

$T_{v(max)}$ 值与 Gust 所提出的理论值相符。

2.2 微观组织分析

图 5 是 Cu-20Ni-20Mn 合金分别在 623 和 673 K 时效 30 h 后的 TEM 明场像及对应的选区电子衍射花样。由图可观察到典型的不连续析出微观形貌是由交替出现的片层状 NiMn 相和贫溶质原子基体组成^[20]。衍射花样中除了面心立方结构的基体斑点外, 还能观察到沉淀相衍射斑点。通过对衍射斑点的标定可以证实有序 NiMn 相的存在, 而且 NiMn 相和基体之间存在着良好的共格关系。另外, 在不同温度条件下, 不连续析出组织中片层状 NiMn 相的平均相间距有所区别, 如在 623 K 时效时, 片层状 NiMn 相的真实片层间距约为 13 nm, 略小于在 673 K 时效的片层间距。

在时效期间, 不连续析出胞状组织的 NiMn 相片层间距与温度的关系如图 6 所示。可以看出, 片层间距与时效温度有关, 温度越高其片层间距越大。

图 7 是 Cu-20Ni-20Mn 合金在 673 K 时效 30 h 后基体的 TEM 明场像及对应的选区电子衍射花样。当 2 片薄晶体重叠在一起, 由于两晶粒晶面间距的微小差异, 将造成透射束和二次衍射束干涉, 形成莫尔条纹^[21]。TEM 图片中可观察到莫尔条纹, 可能是由沉淀相

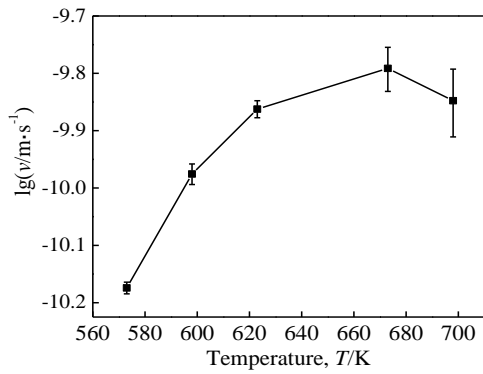


图 4 不连续析出胞状组织界面前沿的迁移速度与时效温度的关系

Fig.4 Variation of the RF migration velocity as a function of isothermal ageing temperature

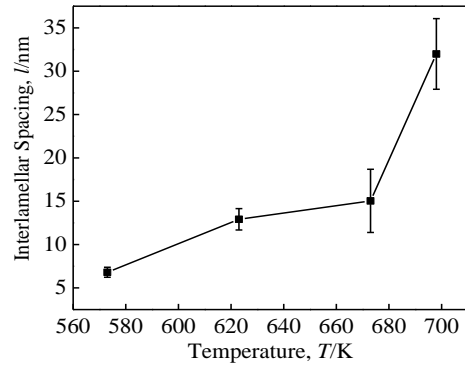


图 6 不连续析出组织片层间距与时效温度的关系

Fig.6 Variation of the interlamellar spacing λ in discontinuous precipitation colony as a function of isothermal ageing temperature

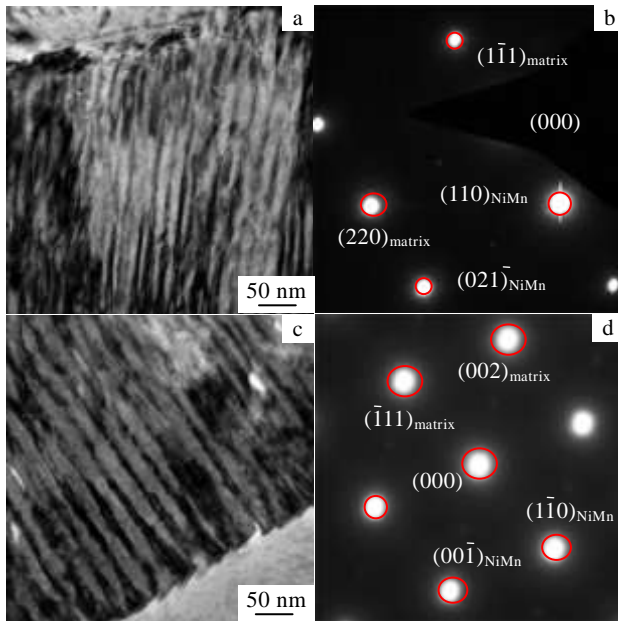


图 5 Cu-20Ni-20Mn 合金分别在 623 和 673 K 时效后的 TEM 明场像及对应的选区电子衍射花样

Fig.5 TEM images and SAED patterns of Cu-20Ni-20Mn alloy aged at 623 K (a, b) and 673 K (c, d) for 30 h

和基体重叠所造成的。图中莫尔条纹区域的平均直径 5~6 nm，沉淀相粒子实际平均直径应和此值相差不大。图 7b 中的选区电子衍射花样证实了基体中连续析出的 NiMn 相的存在，连续析出的 NiMn 相与基体也存在共格关系。基体中沉淀相的存在表明，在 673 K 时效，沉淀相不仅以不连续析出的方式析出，还会以连续析出的方式在基体中析出。由图 3b 可知，合金在 673 K 时效 30 h，不连续析出组织的宽度值已趋于稳

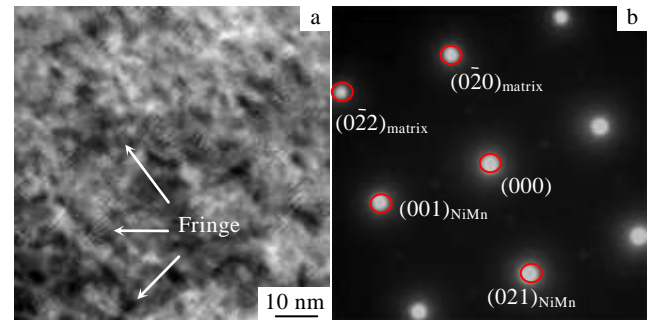


图 7 在 673 K 时效 30 h 后，Cu-20Ni-20Mn 合金基体的 TEM 明场像及对应的选区电子衍射花样

Fig.7 TEM images (a) and SAED patterns (b) of the matrix in Cu-20Ni-20Mn alloy aged at 673 K for 30 h

定，此时基体中弥散分布的沉淀相粒子能有效的抑制不连续析出组织长大。基体中沉淀相尺寸可通过 SAXS 分析进一步确定。

对 673 K 时效 30 h 的 Cu-20Ni-20Mn 合金试样进行 SAXS 分析，获得的 Kratky 曲线如图 8 所示。沉淀相尺寸可以通过 Kratky 曲线(IQ^2 与 Q 的关系曲线，其中 Q 为散射矢量， I 为 SAXS 所得的绝对校正强度)分析得出^[22]。 Q_{max} (Kratky 曲线中最大的 IQ^2 值所对应的 Q 值，约为 0.88 nm^{-1})与 Guinier 特征半径 R_g 成反比，即 $Q_{max}=3^{1/2}/R_g$ 。由此可以得出，Cu-20Ni-20Mn 在 673 K 时效 30 h 后，合金粒子的特征半径为 1.97 nm，对于球状粒子，其平均半径 $R=(5/3)^{1/2}R_g$ 。由此得出合金中粒子的直径约为 5.1 nm，证实了之前的 TEM 分析。这表明 673 K 时效过程中，NiMn 相在基体连续析出，当沉淀相尺寸达到 5 nm 左右时，可以显著的抑制不连

续析出的发生。

2.3 晶界扩散和激活能

不连续析出是一种通过晶界扩散控制的偏析反应^[23,24]。在早期的研究中,建立了几种经典动力学模型用以估算不连续析出的晶界化学扩散混合积 $s\delta D_b$, 如 Turnbull 模型、Livingston-Cahn 模型等^[25-27]。其中 s 为偏析因子, δ 为晶界宽度, D_b 为界面化学扩散系数, 在各种模型中界面前沿迁移速度 v 和沉淀相的相片层间距 λ 是确定 $s\delta D_b$ 值的重要动力学参数。这里选择 Aaronson-Liu 模型^[28]确定 $s\delta D_b$ 值, 计算公式为:

$$s\delta D_b = [(x_2 - x_0)/4(x_2 - x_1)]v\lambda^2 \quad (1)$$

式中, x_0 是溶质原子在基体相中的初始含量; x_1 是在一定温度下基体相平衡状态的溶质元素含量; x_2 是在一定温度下沉淀相平衡状态的溶质元素含量, 其中 x_0 、 x_1 和 x_2 的值通过 Cu-Ni-Mn 三元相图获得^[19]。对于三元 Cu-20Ni-20Mn 合金, 可以选择 Ni 或 Mn 作为溶质元素, 文中使用 Mn 作为溶质元素计算 $s\delta D_b$ 值^[29]。Cu-20Ni-20Mn 合金不连续析出过程的动力学和热力学数据见表 2。

溶质原子的晶界扩散与温度有关, 因此 $s\delta D_b$ 值可以通过 Arrhenius 方程表达^[30]:

$$s\delta D_b = (s\delta D_b)_0 \exp(-Q_b/RT) \quad (2)$$

式中, $(s\delta D_b)_0$ 是前指数常数, Q_b 是界面激活能, R 是空气常数, T 是温度。图 9 是通过 Aaronson-Liu 模型得出的 $s\delta D_b$ 值与温度 T 的 Arrhenius 曲线。

由图 9 可以看出, 不连续析出的界面激活能 Q_b 为 94.1 ± 16.8 kJ/mol。然而, Ni 和 Mn 元素在 Cu 中的扩散激活能分别为 225.0~229.3 kJ/mol 和 195.5~204.3 kJ/mol^[31], 远大于不连续析出过程中的界面激活能。当温度较低时, Ni、Mn 元素在基体中的体扩散困难。由于在晶界处扩散的溶质元素所需的激活能较小, 沉淀相易于在晶界析出形核。因此, 在合金 623 K 时效主要以不连续析出为主。当温度升高至 673 K 时, 基

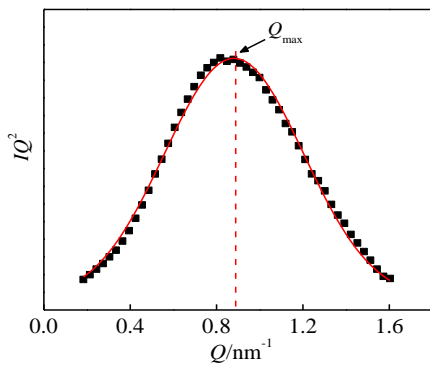


图 8 673 K 时效 30 h 后 Cu-20Ni-20Mn 合金的 Kratky 曲线
Fig.8 Kratky plots (IQ^2 vs Q) for the alloy aged at 673 K for 30 h

表 2 Cu-20Ni-20Mn 合金不连续析出过程动力学和热力学数据

Table 2 Kinetic and thermodynamic data on discontinuous precipitation in Cu-20Ni-20Mn alloy

T/K	x_0	x_1	x_2	$v/ \times 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$	$\lambda/ \times 10^{-8} \text{ m}$	$s\delta D_b/ \times 10^{-26} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
573	0.21	0.018	0.5	0.670	0.68	0.047
623	0.21	0.024	0.5	1.37	1.3	0.35
673	0.21	0.037	0.5	1.62	1.5	0.58
698	0.21	0.048	0.5	1.42	3.2	2.4

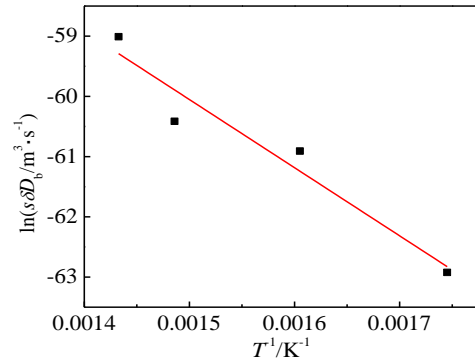


图 9 $s\delta D_b$ 值与温度的 Arrhenius 关系曲线

Fig.9 Arrhenius plots of $s\delta D_b$ values obtained from Aaronson and Liu model

体中溶质原子的内能增加, 满足了体扩散所需的激活能条件, 有利于沉淀相的连续析出, 致使沉淀相在基体中连续析出的孕育期变短, 也有利于沉淀相在基体中的长大。此时, 沉淀相的析出将由不连续析出和连续析出 2 种方式共同控制。由于界面激活能较低, 沉淀相仍会在晶界处优先形核并析出。随后, 沉淀相开始在基体中均匀析出, 当连续析出的沉淀相长大到一定尺寸时, 则会抑制不连续析出组织的长大。

3 结 论

1) Cu-20Ni-20Mn 合金在 623 K 时效, 沉淀相析出主要以不连续析出为主导, 不连续析出组织由有序的 NiMn 相和贫溶质原子基体组成。当温度超过 673 K, 沉淀相的析出由连续析出和不连续析出 2 种方式共同控制。

2) 连续析出会抑制不连续析出胞状组织的长大, 当沉淀相的直径达到 5 nm 左右时, 对不连续析出界面的迁移有明显的阻碍作用。

3) Cu-20Ni-20Mn 合金的界面激活能 Q_b 约为 94.1 ± 16.8 kJ/mol, 远小于 Ni、Mn 元素在基体中发生体扩散所需的激活能。因此, 沉淀相易于在晶界出形核析出。

- [1] Pan Qihan(潘奇汉), Wang Deming(王德明). *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J], 1985, 21(5): 379
- [2] Boegel A, Ohla K, Mueller H R. *US Patent*, 6811623B2[P]. 2004
- [3] Sun W H, Xu H H, Liu S H *et al.* *Calphad*[J], 2009, 33(4): 642
- [4] Rondot D, Mignot J. *Acta Metall*[J], 1978, 26(2): 217
- [5] Boumerzoug Z, Fatmi M. *Mater Charact*[J], 2009, 60(8): 768
- [6] Boumerzoug Z, Hamana D. *Mater Chem and Phys*[J], 2001, 69(1-3): 10
- [7] Hachouf M, Hamana D. *J Alloy Compd*[J], 2015, 622: 29
- [8] Ng H P, Bettles C J, Muddle B C. *J Alloy Compd*[J], 2011, 509(5): 1582
- [9] Li X Y, Zhang J, Rong L J *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2008, 488(1-2): 547
- [10] Bradai D, Kadi-Hanifi M, Zięba P *et al.* *J Mater Sci*[J], 1999, 34(21): 5331
- [11] Manna I, Bala P K, Pabi S K *et al.* *Acta Mater*[J], 1996, 44(11): 4587
- [12] Tsubakino H, Nozato R. *J Mater Sci*[J], 1984, 19(9): 3013
- [13] Shapiro S, Tyler D E, Lanam R. *Metall Trans*[J], 1974, 5(11): 2457
- [14] Manna I, Pabi K S, Gust W. *Acta Metall Mater*[J], 1991, 39(7): 1489
- [15] Robson J D. *Acta Mater*[J], 2013, 61(20): 7781
- [16] Hamana D, Boumerzoug Z, Fatmi M *et al.* *Mater Chem Phys*[J], 1998, 53(3): 208
- [17] Manna I, Jha J N, Pabi S K. *J Mater Sci*[J], 1999, 34(4): 773
- [18] Haasen P, Gerold V, Wagner R. *Decomposition of Alloys: the Early Stages*[M]. Oxford: Pergamon Press, 1984: 208
- [19] Miettinen J. *Calphad*[J], 2003, 27(2): 147
- [20] Alili B, Bradai D, Zieba P. *Mater Charact*[J], 2008, 59(10): 1526
- [21] Williams D B, Carter C B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*[M]. New York: Springer US, 2009: 392
- [22] Liu D M, Xiong B Q, Bian F G. *Mater Sci Eng A*[J], 2013, 588(5): 1
- [23] Shapiro J M, Kirkaldy J S. *Acta Metall*[J], 1968, 16(4): 579
- [24] Shapiro J M, Kirkaldy J S. *Acta Metall*[J], 1968, 16(10): 1239
- [25] Turnbull D. *Acta Metall*[J], 1955, 3(1): 55
- [26] Cahn J W. *Acta Metall*[J], 1959, 7(1): 18
- [27] Livingston J D, Cahn J W. *Acta Metall*[J], 1974, 22(4): 495
- [28] Aaronson H I, Liu Y C. *Scripta Metall*[J], 1968, 2(1): 1
- [29] Fournelle R A. *Acta Metall*[J], 1979, 27(7): 1145
- [30] Manna I, Pabi K S, Gust W. *Inter Mater Rev*[J], 2001, 46(2): 53
- [31] Gale W F, Totemeier T C. *Smithells Metals Reference Book, Eighth Edition*[M]. Oxford: Butterworth Heinemann, 2004: 1319

Interaction between Continuous and Discontinuous Precipitation in Cu-20Ni-20Mn Alloy

Xie Weibin, Wang Qiangsong, Xie Guoliang, Liu Dongmei, Mi Xujun, Gao Xuecheng
(General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The discontinuous and continuous precipitation behavior, and the interaction between them during the aging process in a Cu-20Ni-20Mn alloy have been investigated in the temperature range 573~698 K by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and small-angle X-ray scattering (SAXS). The results show that discontinuous precipitation is the predominant mechanism at 623 K and below, whereas both discontinuous and continuous precipitations occur when the temperature is higher than 673 K. The discontinuous precipitations with a lamellar mixed structure, consisting of alternate lamellae of matrix and NiMn phase, nucleate and grow preferentially on grain boundaries during the aging process. Continuous precipitations can either partially or completely inhibit the growth of discontinuous precipitation colonies. Obvious inhibition action on the migration front of discontinuous precipitation colonies are found by experimental results, owing to the continuous precipitates when their diameters reach up to about 5 nm or larger. The grain boundary chemical diffusion triple product $s\delta D_b$ is calculated according to an Aaronson-Liu model. In addition, the activation energy for discontinuous precipitation is determined to be between 77.3 and 110.9 kJ/mol based on Arrhenius equation, well below the activation energy for volume-bulk diffusion of Ni and Mn in Cu-rich alloy, indicating that discontinuous precipitation is easy to occur in grain boundaries.

Key words: Cu-Ni-Mn alloy; continuous precipitation; discontinuous precipitation; activation energy for grain boundary chemical diffusion

Corresponding author: Wang Qiangsong, Ph. D., Professor, State Key Laboratory for Fabrication and Processing of Non-ferrous Metals, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China, Tel: 0086-10-82241170, E-mail: wangqiangsongbj@163.com