



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE



東北大學  
Northeastern University

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

NORTHEASTERN UNIVERSITY

## DISSERTATION

To be presented at

Université de Lorraine and Northeastern University

Chunqing LIN 林春青

To obtain the doctor's degree of

University of Lorraine and Northeastern University

SPECIAL FIELD: Engineering Sciences

OPTION: Materials Science

*Crystallographic study on Ni-Mn-Sn metamagnetic shape memory alloys*

To be defended on December 1<sup>th</sup>, 2017 in front of the jury:

|                   |            |  |                           |
|-------------------|------------|--|---------------------------|
| Daniel CHATEIGNER | Professor  | Université de Caen Normandie, France                   | Reviewer &<br>Jury member |
| Daoyong CONG      | Professor  | University of Science and Technology<br>Beijing, China | Reviewer &<br>Jury member |
| Yudong ZHANG      | Doctor HDR | Université de Lorraine, France                         | Supervisor                |
| Xiang ZHAO        | Professor  | Northeastern University, China                         | Supervisor                |
| Claude ESLING     | Professor  | Université de Lorraine, France                         | Invited                   |
| Liang ZUO         | Professor  | Northeastern University, China                         | Invited                   |

Laboratoire d'Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux, LEM3  
7 Rue Félix Savart, 57073 Metz, France



## Abstract

Being a novel magnetic shape memory material, Ni-Mn-Sn based alloy systems possess multiple physical properties, such as shape memory effect of polycrystalline alloys, giant magnetocaloric effect, large magnetoresistance effect and exchange bias effect. So far, most studies have been focused on the improvement of the multifunctionalities of these alloys, but the fundamental information which is highly associated with these properties is still unclear. Thus, a thorough study on the crystal structures of martensite and austenite, microstructural and crystallographic features of martensitic transformation has been conducted in the present PhD work.

The austenite of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37.5}\text{Sn}_{12.5}$  was confirmed to possess a  $L2_1$  cubic structure ( $Fm\bar{3}m$ , No.225). The lattice parameter of austenite in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37.5}\text{Sn}_{12.5}$  is  $a_A=5.9813 \text{ \AA}$ . The martensite possesses a four-layered orthorhombic ( $4O$ ) structure ( $Pmma$ , No.51). The lattice parameters of martensite in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$  and  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37.5}\text{Sn}_{12.5}$  are  $a_{4O} = 8.6068 \text{ \AA}$ ;  $b_{4O} = 5.6226 \text{ \AA}$  and  $c_{4O} = 4.3728 \text{ \AA}$ , and  $a_{4O} = 8.6063 \text{ \AA}$ ,  $b_{4O} = 5.6425 \text{ \AA}$ , and  $c_{4O} = 4.3672 \text{ \AA}$ , respectively.

The  $4O$  Ni-Mn-Sn martensite exhibits a hierarchically twinned microstructure. The martensite is organized into broad plates in the original austenite grain. The plates contain irregularly shaped colonies with two characteristic microstructural patterns: classical lamellar pattern and herring-bone pattern. In each colony, there are four orientation variants (A, B, C and D) and they form three types of twins (Type I, Type II and compound twin). The interfaces between the corresponding variants are in coincidence with their twinning plane  $K_1$ . The interface planes of the compound twin pairs A-D and B-C can have one or two different orientations, which leads to the two microstructural patterns. The corresponding variants in the neighboring colonies within one broad plate (intra plate colonies) possess close orientations and colony boundary is curved, whereas the inter plate colony boundary is relatively straight.

The *Pitsch* OR, specified as  $\{1\ 0\ 1\}_A // \{2\ \bar{2}\ \bar{1}\}_{4O}$  and  $\langle 1\ 0\ \bar{1} \rangle_A // \langle \bar{1}\ \bar{2}\ 2 \rangle_{4O}$ , was uniquely determined to be an effective OR between the cubic austenite and  $4O$  modulated martensite.

Under this OR, 24 variants can be generated within one austenite grain. Such 24 variants are organized into 6 groups and each group corresponds to a martensite colony.

The finely twinned martensite structure (sandwich microstructure) is the basic microstructural constitute produced by martensitic transformation. Such a structure ensures an invariant phase interface (habit plane) for the transformation. During the transformation, martensite variants are organized into diamond shaped clusters composed of variant colonies and with wedge shaped structures at the transformation front. Each wedge is composed of two sandwich structures separating by a midrib plane  $\{1\ 0\ 1\}_A$ . The variant pairs in each wedge should have the same twin type with either Type I or Type II relation to ensure good geometrical compatibilities of the variants at phase interface and at the midrib plane. Within the diamonds, colonies are separated by step-like boundaries with low interfacial energy that evolve into the intra plate colony boundaries and by straight boundaries that become the inter plate boundaries. The diamonds elongates along the direction nearly paralleled to the midrib planes of the wedges and plate shape of martensite is finally formed. Such features of the diamond microstructure in Ni-Mn-Sn alloys are realized by self-accommodation of transformation strains for energy minimization.

The present work provide comprehensive microstructural and crystallographic information on martensite and on martensitic transforamtion of Ni-Mn-Sn alloys and it is useful for understanding their multi functionalities associated with martensitic transformation and helpful on property optimization.

**Keywords:** Ni-Mn-Sn shape memory alloy; martensite organization; Twin relationship; Orientation relationship; Crystallography; Martensitic transformation; self-accommodation.

## Résumé

En tant que nouveau matériau magnétique à mémoire de forme, les alliages basés sur le système Ni-Mn-Sn possèdent de multiples propriétés physiques telles que l'effet de mémoire de forme des alliages polycristallins, l'effet magnéto-calorique géant et l'effet de magnéto-résistance, et l'effet de polarisation d'échange. Jusqu'à présent, la plupart des études ont été axées sur l'amélioration des multifonctionnalités de ces alliages, mais l'information fondamentale qui est fortement associée à ces propriétés n'est toujours pas claire. Ainsi, une étude approfondie sur les structures cristallines de la martensite et de l'austénite, les caractéristiques microstructurales et cristallographiques de la transformation martensitique a été menée dans le cadre du présent travail de doctorat.

Il a été confirmé que l'austénite de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37.5}\text{Sn}_{12.5}$  possède une structure cubique  $L2_1$  ( $Fm\bar{3}m$ , No.225). Le paramètre de réseau de l'austénite dans  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37.5}\text{Sn}_{12.5}$  est  $a_A = 5.9813$  Å. La martensite possède une structure orthorhombique ( $4O$ ) à quatre couches ( $Pmma$ , No.51). Les paramètres de réseau de la martensite dans  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$  et  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37.5}\text{Sn}_{12.5}$  sont  $a_{4O} = 8.6068$  Å;  $b_{4O} = 5.6226$  Å and  $c_{4O} = 4.3728$  Å, and  $a_{4O} = 8.6063$  Å,  $b_{4O} = 5.6425$  Å, and  $c_{4O} = 4.3672$  Å, respectivement.

La martensite  $4O$  Ni-Mn-Sn présente une microstructure hiérarchiquement maclée. La martensite est organisée en larges plaques dans le grain d'austénite d'origine. Les plaques contiennent des colonies à forme irrégulière avec deux modèles caractéristiques de microstructures: le motif lamellaire classique et le motif en arête de poisson. Dans chaque colonie, il existe quatre variantes d'orientation (A, B, C et D) et elles forment trois types de macles (Type I, Type II et macles composées). Les interfaces entre les variantes correspondantes sont en coïncidence avec leur plan de maillage  $K_1$ . Les plans d'interface des paires de macles composées A-D et B-C peuvent avoir une ou deux orientations différentes, ce qui conduit aux deux modèles microstructuraux. Les variantes correspondantes dans les colonies voisines dans une même large plaque (colonies intra-plaques) possèdent des orientations proches et le joint de colonie est courbé tandis que la limite de colonie inter-plaques est relativement droite.

La relation d'orientation de *Pitsch* (Orientation Relation OR), spécifiée comme  $\{1\ 0\ 1\}_A // \{2\ \bar{2}\ \bar{1}\}_{4O}$  and  $\langle 1\ 0\ \bar{1} \rangle_A // \langle \bar{1}\ \bar{2}\ 2 \rangle_{4O}$ , a été exclusivement déterminée à être une OR effective entre l'austénite cubique et la martensite modulée 4O. Sous cette OR, 24 variantes peuvent être générées dans un grain d'austénite. Ces 24 variantes sont organisées en 6 groupes et chaque groupe correspond à une colonie de martensite.

La structure de martensite finement maclée (microstructure sandwich) est le composant microstructural de base produit par la transformation martensitique. Une telle structure assure une interface de phase invariante (plan d'habitat) pour la transformation. Au cours de la transformation, les variantes de la martensite sont organisées en clusters en forme de diamant composés de colonies de variantes et avec des structures en forme de coin au front de transformation. Chaque coin est composé de deux structures sandwich séparées par un plan de nervure médiane  $\{1\ 0\ 1\}_A$ . Les paires de variantes dans chaque coin devraient avoir le même type de macles avec une relation de Type I ou de Type II pour garantir de bonnes compatibilités géométriques des variantes à l'interface de phase et au plan de la nervure centrale. Dans les diamants, les colonies sont séparées par des frontières présentant des marches à faible énergie interfaciale qui évoluent vers les joints des colonies intra-plaques et par des joints droits qui deviennent les joints entre les plaques. Les diamants s'allongent le long de la direction presque parallèle aux plans de la nervure centrale des coins et la forme de la plaque de la martensite est finalement formée. De telles caractéristiques de la microstructure diamant dans les alliages Ni-Mn-Sn sont réalisées par l'auto-accommodation des déformations de transformation pour la minimisation de l'énergie.

Le présent travail fournit des informations microstructurales et cristallographiques complètes sur la martensite et sur la transformation martensitique des alliages Ni-Mn-Sn et il est utile pour comprendre leurs multi-fonctionnalités associées à la transformation martensitique et utiles à l'optimisation des propriétés.

**Mots-clés:** Alliage à mémoire de forme Ni-Mn-Sn; Organisation de la martensite; Relation de maclage; Relation d'orientation; Cristallographie; Transformation martensitique; Self-accommodation.