

**MICROSTRUCTURAL AND FRACTOGRAPHIC STUDY
OF THE $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ ALLOY AFTER LOW-TEMPERATURE
LONG-TERM AGING***Elena Sergeevna Belosludtseva^a, Daniil Evgenyevich Vinokurov*

M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 18 Sofia Kovalevskaya st., Ekaterinburg, 620108, Russia

^a ebelosludceva@mail.ru

ABSTRACT

Recently interest has arisen in alloys based on the NiMn binary system as alloys with magnetically controlled thermoelastic transformation and therefore magnetically controlled shape memory effects due to which they can be used as solid-state coolant elements [1, 2]. Films based on the antiferromagnetic alloy NiMn [3–6] are also being studied, since they have a high potential for practical application in the field of spintronics [7–11]. The microstructure of a binary equiatomic alloy of nominal composition $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ after long-term storage at room temperature is investigated. It has been established that phase stratification occurs in the alloy caused by the disintegration of the lamellar martensitic structure with the formation of micro- and nanoscale regions. A fractographic analysis of the fractures of the samples of the alloy under study was carried out. It was found that in the initial state (homogenizing annealing and quenching), the nature of the fractures is brittle. The fracture after aging is not only fragile in nature, but there are also viscous areas corresponding to the disintegrated parts. The microhardness of the alloy in two states was measured. The microhardness of the martensite alloy decreases by about 25% after aging. The microstructure of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ alloy was studied by scanning electron microscopy (SEM).

KEYWORDS

Decomposition; low-temperature aging; phase transformations; martensite; alloys with shape memory effects.

**МИКРОСТРУКТУРНОЕ И ФРАКТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СПЛАВА $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ ПОСЛЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ДЛИТЕЛЬНОГО СТАРЕНИЯ***Елена Сергеевна Белослудцева^а, Даниил Евгеньевич Винокуров*

Институт физики металлов УрО РАН им. М.Н. Михеева, 620108, Россия, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18

^a ebelosludceva@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В последнее время возник интерес к сплавам на основе бинарной системы NiMn как к сплавам с магнитоуправляемым термоупругим превращением, а следовательно, магнитоуправляемыми эффектами памяти формы, за счет которых могут применяться в качестве элементов твердотельных хладагентов [1, 2]. Также исследуются пленки на основе антиферромагнитного сплава NiMn [3–6], поскольку имеют высокий потенциал практического применения в сфере спинтроники [7–11]. В работе исследована микроструктура бинарного эквиатомного сплава номинального состава Ni₅₀Mn₅₀ после длительного хранения при комнатной температуре. Установлено, что в сплаве происходит фазовое расслоение, вызванное распадом пластинчатой мартенситной структуры с образованием областей микро- и нанозерен. Проведен фрактографический анализ изломов образцов исследуемого сплава. Установлено, что в исходном состоянии (гомогенизирующий отжиг и закалка) характер изломов хрупкий. Излом после старения представлен не только хрупким характером, но также присутствуют вязкие участки, соответствующие распавшимся частям. Измерена микротвердость сплава в двух состояниях. Микротвердость мартенсита сплава после старения уменьшается примерно на 25%. Микроструктуру сплава Ni₅₀Mn₅₀ изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Распад; низкотемпературное старение; фазовые превращения; мартенсит; сплавы с эффектами памяти формы.

Введение

Сплавы на основе бинарной системы Ni–Mn представляют интерес для науки и техники ввиду их вероятных технологических применений в качестве магнитоуправляемых твердотельных хладагентов [1, 2] и устройств с магнитным приводом. Кроме того, данные сплавы потенциально могут найти применения как устройства для спинтроники, поскольку в них наблюдается эффект обменного смещения, реализуемый между антиферромагнитным и ферромагнитным слоями [7–11].

Функционирование магнитоуправляемых технических устройств в данном случае реализуется посредством контроля над термоупругим мартенситным превращением и, как следствие, над магнитоуправляемым эффектом памяти формы [12–14].

Поскольку от любых функционирующих изделий требуется долговечность применения, необходимо проанализировать устойчи-

вость сплава Ni₅₀Mn₅₀ к различным изменениям. Ранее не встречались исследования данного сплава на предмет структурной и фазовой стабильности.

1. Методика исследований

Для исследования был выбран бинарный эквиатомный сплав Ni₅₀Mn₅₀ после закалки и естественного старения.

Сплавы синтезировали в отделе прецизионных сплавов ИФМ УрО РАН из высокочистых компонентов: электролитического никеля и марганца (чистотой 99,99%). Сплавы выплавляли методом электродуговой плавки в атмосфере очищенного аргона. Для гомогенизации сплавы подвергали многократным переплавам (не менее трех раз) с последующим длительным отжигом в вакууме при температуре 1173 К. Слитки разрезали на электроискровом станке на пластины, которые затем подвергали отжигу в состоянии β (B2)-фазы при температуре 1173 К в течение 30 мин с последующей закалкой в воду.

Аттестацию химического состава на шлифах проводили на растровых электронных микроскопах FEI Quanta-200 Pegasus, оборудованном рентгеновским энергодисперсионным анализатором фирмы EDAX и системой EBSD (ДОРЭ) для структурного и текстурного анализа, MIRA Tescan, оборудованном рентгеновским энергодисперсионным анализатором фирмы Oxford Instruments и системой EBSD для структурного и текстурного анализа, расположенных в ЦКП ИФМ УрО РАН, и Carl Sigma Zeiss VP, расположенном в НОЦ УрФУ.

Электрохимическое травление с целью устранения механического наклепа и электрополировку сплавов производили в хлорно-уксусном электролите (80% – уксусная кислота CH_3COOH , 20% – хлорная кислота HClO_4) при температуре плюс 2–5 °С и напряжении 34–36 В в течение 10–20 с в зависимости от площади поверхности образца. Катод был выполнен из титановой фольги.

2. Результаты и их обсуждение

В работах [15–17] показано, что в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ при длительном хранении происходит изменение микроструктуры, связанное с нарушением мартенситной пластинчатодвойниковой пакетной морфологии, вызванное, вероятно, старением сплава. Старение обусловлено термодинамической неравновесностью исходного мартенситного состояния и приближением структуры к равновесному состоянию в условиях длительной выдержки и достаточной диффузионной подвижности атомов [18].

На рис. 1, *a* показано образование второй фазы (размер областей второй фазы составляет 50–150 мкм) внутри мартенситной матрицы, состоящее из сформировавшихся зерен разного размера. Ширина межфазной границы на отдельных участках может составлять до 3 мкм (рис. 1, *б*). На рис. 1, *б* показан процесс разрушения мартенситных пластин межфазной границей с образова-

нием отдельных кристаллитов. Также наблюдается формирование новой фазы на границе мартенситных зерен. На рис. 1, *в* показана типичная для данного сплава при комнатной температуре структура с первичными пластинами мартенсита, двойникованными по отношению друг к другу, и внутренними вторичными нанодвойниками [19–21], которые ориентированы друг к другу под углом $\sim 70^\circ$ в данной области исследуемого образца. Несмотря на близость к фазовой границе, не наблюдается заметных морфологических изменений в теле мартенситного зерна. На рис. 1, *г* показана область с вновь сформировавшейся зеренной структурой при большем увеличении. Межзеренные границы узкие, на отдельных участках наблюдаются «ступеньки». Также внутри зерен наблюдаются полосы – следы от предшествующих мартенситных пластин, угол между которыми также составляет $\sim 70^\circ$.

ДОРЭ – анализ (рис. 2) показал, что от мартенситных областей практически не формируются линии Кикучи и принимаются нулевые решения (обозначены черным). Это связано как с напряженным состоянием кристаллической решетки мартенситной фазы, так и со структурой мартенситных пластин, которые не только двойникованы друг по отношению к другу, но также внутренне двойникованы. Такая иерархия продолжается до размеров пропорциональных нескольким периодам кристаллической решетки. Поэтому отражение электронного пучка происходит от недостаточного количества кристаллографических плоскостей для формирования картин Кикучи в детекторе ДОРЭ [22]. Напротив, от областей образца, претерпевших переход, получают четкие картины Кикучи (рис. 2, *a*) и идентифицируются фазы (в основном, $L1_0$). Кристаллическая решетка в результате перехода не изменяется, но при этом изменяется морфология. Фазовый состав подтверждается данными рентгеноструктурного анализа [15].

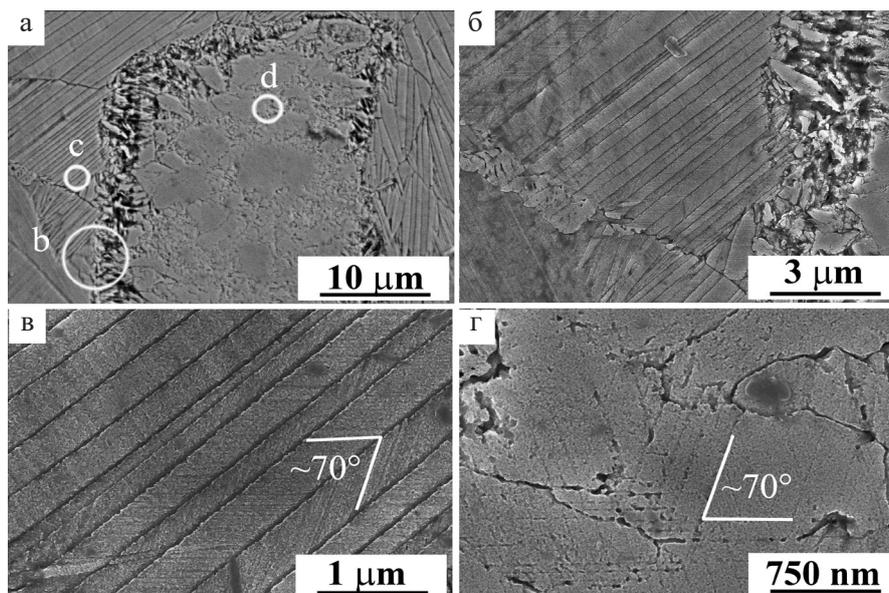


Рис. 1. Типичные СЭМ-изображения микроструктуры сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$, образовавшейся в результате длительного хранения при комнатной температуре

Fig. 1. Typical SEM images of the microstructure of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ alloy formed as a result of long-term storage at room temperature

Ориентационный анализ недвойникованных областей показал, что образовавшиеся зерна разориентированы по отношению друг к другу с большеугловыми границами. При этом, в некоторых случаях сохраняется вытянутая форма и наследуется двойниковое положение между соседними кристаллитами. Текстура в них не наблюдается.

Данный факт показывает, что появляются объемы материала, в которых произошло структурное превращение, вызванное, вероятно, релаксацией внутренних напряжений за весьма значительный временной отрезок. В результате чего образовались недвойникованные зерна с решеткой $L1_0$.

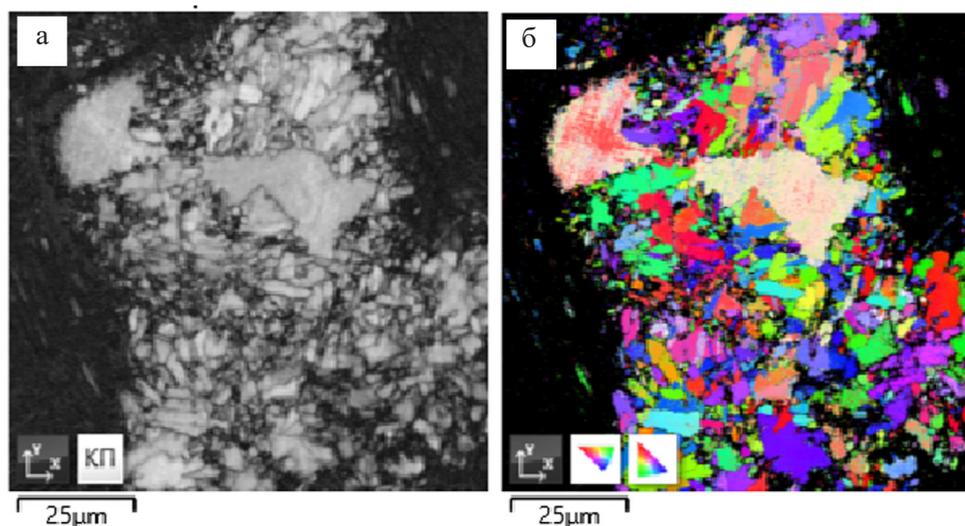


Рис. 2. ДОРЭ-картины микроструктуры сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$, образовавшейся в результате длительного хранения при комнатной температуре: *а* – в режиме контраста полос, *б* – в режиме кристаллографических ориентировок

Fig. 2. EBSD pictures of the microstructure of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ alloy formed as a result of long-term storage at high temperatures: *a* – in the band contrast mode, *б* – in the crystallographic orientation mode

Изменения структурного состава также наблюдаются на фрактографических изображениях (рис. 3). Показано, что в исходном состоянии (рис. 3, а, б) характер излома хрупкий. Разрушение происходит как по границам зерен, так и по мартенситным пластинам. На изломах образцов после структурного расслоения наблюдаются не только рельеф от хрупкого разрушения мартенситных пластин, но также обнаруживаются области с вязким характером разрушения, которые соответству-

ют объемам сплава, испытывшим переход. В работе [15] показано, что после длительного хранения твердость мартенситной матрицы понизилась на 25%. При этом твердость распавшихся областей практически не изменилась по сравнению с микротвердостью мартенсита в исходном состоянии (рис. 4, табл. 1). Предполагается, что расслоение произошло в результате перераспределения никеля и марганца и, как следствие, нарушения стехиометрии.

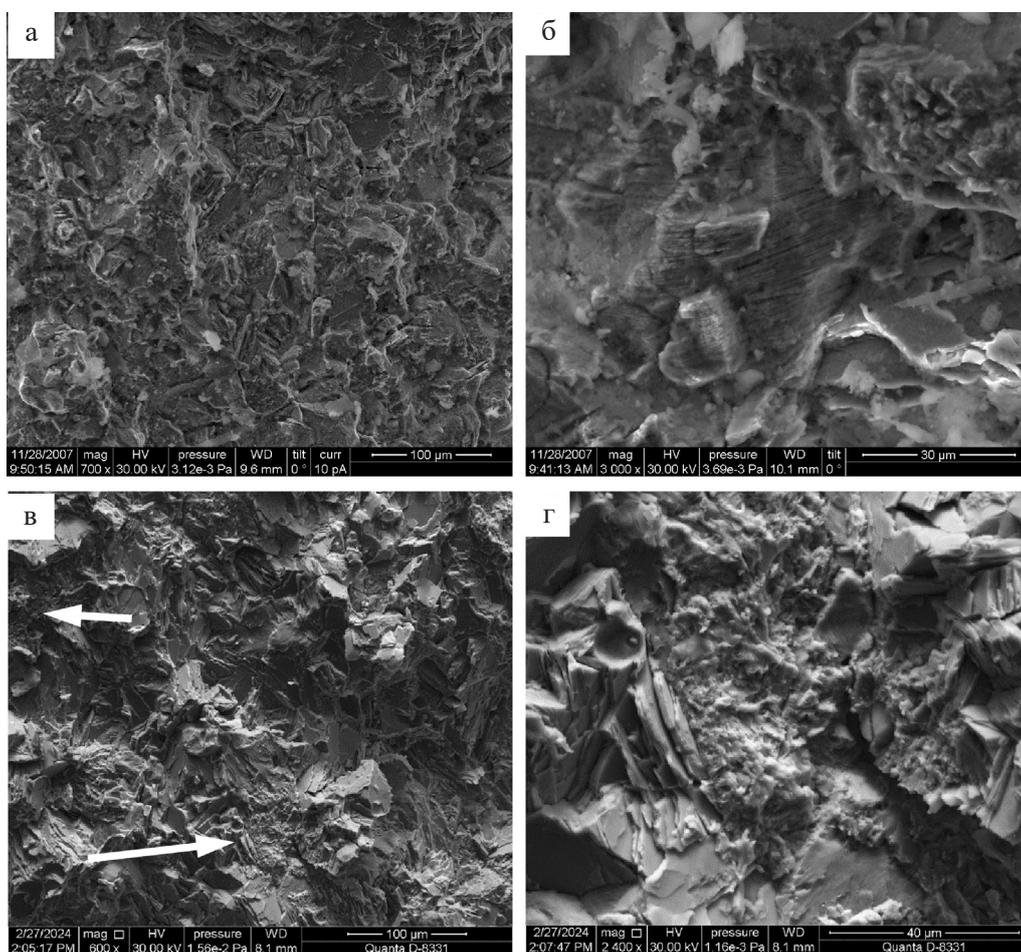


Рис. 3. Фрактографическое изображение сплава $Ni_{50}Mn_{50}$ до (а, б) и после (в, г) естественного старения

Fig. 3. Fractographic image of the $Ni_{50}Mn_{50}$ alloy before (a, b) and after (c, d) natural aging

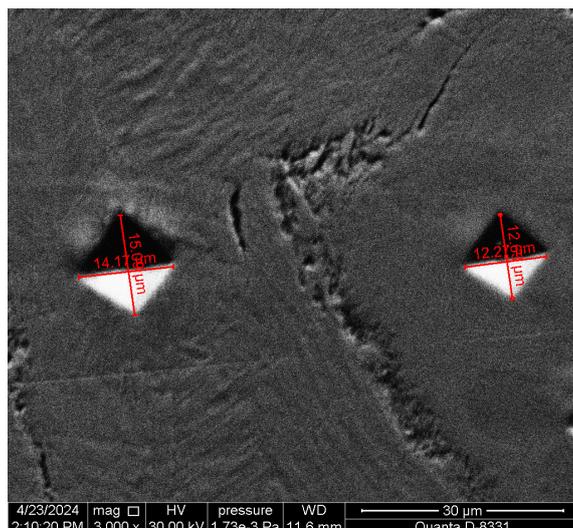


Рис. 4. СЭМ-изображение микроструктуры сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ после низкотемпературного старения с отпечатками микротвердости

Fig. 4. SEM image of the microstructure of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ alloy after low-temperature aging with microhardness imprints

Таблица 1. Распределение микротвердости в зависимости от фазового состава сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$

Table 1. Microhardness distribution depending on the phase composition of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ alloy

Фазовый состав / Phase composition	Значения микротвердости, ГПа / Microhardness values, GPa
Мартенсит, исходное состояние / Martensite, initial state	4,30
Мартенсит, после естественного старения сплава / Martensite, after natural aging	3,13
Вторая фаза, после естественного старения сплава / Second phase, after natural aging	4,38

Выводы

В данной работе установлено, что в результате длительного хранения при комнатной температуре в бинарном эквиатомном сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ произошел диффузионный процесс перераспределения химических элементов, в результате чего произошло локальное нарушение стехиометрии, послужившее причиной частичного распада мартенситных пластин с последующим образованием зеренной структуры. При этом образовавшиеся области более твердые и пластичные по отношению к окружающей мартенситной матрице.

Благодарности / Acknowledgments

Коллектив авторов выражает благодарность Вохминцеву А.С. за проведение СЭМ исследований на микроскопе Carl Sigma Zeiss VP (НОЦ УрФУ).

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (Шифр «Структура» Г.р. № 122021000033-2). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

The team of authors expresses gratitude to A.S. Vokhmintsev for conducting SEM studies on

the Carl Sigma Zeiss VP microscope (Scientific and Educational Center of Ural Federal University).

The work was performed within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Code "Structure" G.R. No. 122021000033-2). The work was performed using the equipment of the Center for Collective Use "Testing Center for Nanotechnology and Advanced Materials" of the Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ma S., Zhang X., Zheng G., Qian M., Geng L. Toughening of Ni-Mn-Based Polycrystalline Ferromagnetic Shape Memory Alloys // *Materials*. 16 5725-1 – 5725-20 (2023). DOI: 10.3390/ma16165725
2. Dadda K., Alleg S., Saurina J., Escoda L., Suñol J.-J. Structure, Microstructure, and Magnetic Properties of Melt Spun $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ Ribbons // *Magnetochemistry*. 7 63 (2021). <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7050063>
3. Kasper J.S., Kouvel J.S. The antiferromagnetic structure of NiMn // *J. Phys. Chem. Solids*. 11 231-238 (1959). DOI:10.1016/0022-3697(59)90219-7
4. Krasevec V. The complex martensite in quenched NiMn alloy // *Phys. stat. sol. (a)*. 30 241- 250 (1975).
5. Pilyugin V.P., Babanov Yu.A., Miyanaga T., Ryagkin A.V., et al. Atomic structure and magnetic properties of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ alloy disordered by shear deformation under pressure // *Phys. Met. and Metallography* 98 2 139-144 (2004) [Пилюгин В.П., Бабанов Ю.А., Миняга Т., Ряжкин А.В. Атомная структура и магнитные свойства разупорядоченного сдвигом под высоким давлением сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ // *ФММ* 98 2 29-34 (2004)]
6. Viala B., Visentin G., Gaud P. AF-Biased CoFe Multilayer Films With FMR Frequency at 5 GHz and Beyond // *Transactions on magnetics*. 40 4 1996 -1998 (2004)
7. Çakır, A., Acet, M. & Farle, M. Shell-ferromagnetism of nano-Heuslers generated by segregation under magnetic field. *Sci Rep* 6, 28931 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep28931>
8. Vas'kovskiy V. O., Moskalev M. E., Lepalovskij V. N., Svalov A. V., Larrañaga A., Balymov K. G., Kulesh N. A. Crystal structure and exchange bias of Ni-Mn-based films // *Journal of Alloys and Compounds*. 777 264-270 (2019). (in Russian) [Васьковский В.О., Москалев М.Е., Лепаловский В.Н., Свалов А.В., Ларраньяга А., Балымов К.Г., Кулеш Н.А. Кристаллическая структура и обменное смещение пленок на основе Ni-Mn // *Журнал сплавов и соединений*. 777 264–270 (2019)]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.016
9. Moskalev M. E., Kudryukov E. V., Lepalovskij V. N. & Vas'kovskiy V. O. Tuning of Exchange-Biased Ni-Mn/Fe-Ni Films with High Blocking Temperatures // *IEEE Magnetics Letters*. 10 (6106705) 5 (2019). (in Russian) [Москалев М.Е., Кудюков Е.В., Лепаловский В.Н., Васьковский В.О. Настройка обменно-смещенных пленок Ni-Mn/Fe-Ni с высокими температурами блокировки // *IEEE Magnetics Letters*. 10 (6106705) 5 (2019)]. DOI:10.1109/LMAG.2019.2943132
10. Moskalev M. E., Lepalovsky V. N., Naumova L. I. and Vaskovsky V. O. Influence of a permalloy buffer layer on the structural state and hysteresis properties of multilayer FeNi/NiMn/FeNi films // *Izvestia Russian Academy of Sciences. Physics Series*. 83 (7) 953-955 (2019). (in Russian) [Москалев, М. Е., Лепаловский, В. Н., Наумова, Л. И. & Васьковский, В. О. Влияние буферного слоя пермаллоя на структурное состояние и гистерезисные свойства многослойных пленок FeNi/NiMn/FeNi // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 83 (7) 953-955 (2019)]. DOI:10.1134/S0367676519070275
11. Moskalev M. E., Lepalovskij V. N., Yushkov A. A., Kolosov V. Y., Vas'kovskiy V. O. Structural investigation of magnetron sputtered Ta/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{100-x}$ /Ta thin films // *Physics, Technologies and Innovation: Proceedings of the V International Young Researchers' Conference*. American Institute of Physics Inc. 2015 (1) 020062 (2018). (in Russian) [Москалев М.Е., Лепаловский В.Н., Юшков А.А., Колосов В.Ю., Васьковский В.О. Структурное исследование магнетронно напыленных тонких пленок Ta/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{100-x}$ /Ta // *Физика, технологии и инновации: Материалы V Международной конференции молодых ученых*. Американский институт физики 2015 (1) 020062 (2018)].
12. Pushin V. G., Belosludtseva E. S., Marchenkova E. B. Multicomponent Metallic Ni–Mn-Based Alloys with Thermally, Mechanically, and Magnetically Controlled Shape Memory Effects // *Physics of Metals and Metallography*. 119 1191-1195 (2018)/ (in Russian) [Пушин В.Г., Белослудцева Е.С., Марченкова Е.Б. Многокомпонентные интерметаллические сплавы на основе Ni–Mn с термо-, механо- и магнитоуправляемыми эффектами памяти формы // *Физика металлов и металловедение*. 119 1255-1260 (2018)]. DOI: 10.1134/S0031918X18120165
13. Vasiliev A.N., Buchelnikov V.D., Tagaki T., Khovaylo V.V., Estrin E.I. Ferromagnets with shape memory // *Advances in Physical Sciences*. 173 (6) 577-606 (2003) (in Russian) [Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Тагаки Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И. Ферромагнетики с памятью формы // *Успехи физических наук*. 173 (6) 577-606 (2003)].

14. Pushin V.G., Marchenkova E.B., Korolev A.V., Kourov N.I., Belosludtseva E.S., Pushin A.V., Uksusnikov A.N. Magnetically controlled thermoelastic martensitic transformations and properties of fine-grained $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ alloy // *Solid State Physics*. 59 1297-1307 (2017) (in Russian) [Пушин В.Г., Марченкова Е.Б., Королев А.В., Коуров Н.И., Белослудцева Е.С., Пушин А.В., Уксусников А.Н. Магнитоуправляемые термоупругие мартенситные превращения и свойства мелкозернистого сплава $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ // *Физика твёрдого тела*. 59 1297-1307 (2017)]. DOI: 10.21883/FTT.2017.07.44591.396
15. Belosludtseva E.S., Vinokurov D.E. Study of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ alloy after low-temperature long-term aging // *Materials. Technologies. Design*. 6 16-25 (2024). (in Russian) [Белослудцева Е.С., Винокуров Д.Е. Исследование сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ после низкотемпературного длительного старения // *Materials. Technologies. Design*. 6 16-25 (2024)]. DOI 10.54708/26587572_2024_621716
16. Belosludtseva E.S., Pushin V.G., Kuranova N.N., Vinokurov D.E., Gusev O.A. Study of phase transformations of the microstructure of alloys based on a binary alloy of stoichiometric composition Ni-Mn // *Collection of articles of the int. scientific and technical. conf. "XXII Ural School-Seminar of Metallurgists - Young Scientists"*. 311 (2023). (in Russian) [Белослудцева Е.С., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Винокуров Д.Е., Гусев О.А. Исследование фазовых превращений микроструктуры сплавов на основе бинарного сплава стехиометрического состава Ni-Mn // *Сборник статей междунаучно-технической конференции «XXII Уральская школа-семинар металлургов – молодых ученых»*. 311 (2023)].
17. Belosludtseva E.S., Vinokurov D.E., Tsarigorodtseva A.A. Study of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ alloy after low-temperature aging // *Physical mesomechanics. Materials with multi-level hierarchically organized structure and intelligent manufacturing technologies*. 368 2024 (in Russian) [Белослудцева Е.С., Винокуров Д.Е., Царигородцева А.А. Исследование сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ после низкотемпературного старения // *Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии*. 368 (2024)].
18. Self-Diffusion in Nickel-Manganese Alloys, S. Peteline, H. Mehrer, M.-L. Huang and Y.A. Chang *Defect and Diffusion Forum Vols 237-240 (2005) pp 352-357 (2005) Trans Tech Publications, Switzerland DOI:10.4028/www.scientific.net/DDF.237-240.352*
19. Pushin V.G., Belosludtseva E.S., Kazantsev V.A., Kourov N.I. Features of martensitic transformation and fine structure of the intermetallic compound $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ // *Materials Science*. 11 3–10 (2012). (in Russian) [Пушин В.Г., Белослудцева Е.С., Казанцев В.А., Коуров Н.И. Особенности мартенситного превращения и тонкая структура интерметаллического соединения $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ // *Материаловедение*. 11 3–10 (2012)].
20. Saburi T., Wayman C.M. Crystallographic similarities in shape memory martensites // *Acta Metallurgica*. 27 979-995 (1979).
21. Khlebnikova Yu.V., Egorova L.Yu., Rodionov D.P., Belosludtseva E.S., Kazantsev V.A. Crystallographic features of the structure of a martensite packet of the NiMn intermetallic compound // *Journal of Technical Physics*. 61 (6) 887-897 (2016). (in Russian) [Хлебникова Ю.В., Егорова Л.Ю., Родионов Д.П., Белослудцева Е.С., Казанцев В.А. Анализ кристаллографических закономерностей формирования структуры мартенситного пакета интерметаллического соединения NiMn // *Журнал технической физики*. 86 99-110 (2016)]. DOI:10.1134/S1063784216060104
22. Lobanov M.L., Yurovskikh A.S., Kardonina N.I., Rusakov G.M. Methods for studying textures in materials: textbook - method manual // *Ekaterinburg: UrFU*. (2013) P. 113 (in Russian) [Лобанов М.Л., Юровских А.С., Кардонина Н.И., Русаков Г.М. Методы исследования текстур в материалах: учеб. – метод. пособие // *Екатеринбург: УрФУ*. (2013) 113 с.]. DOI: https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/28791/1/978-5-7996-1107-1_2014.pdf?ysclid=m2umebk8n116828301