

KfK 2879
Oktober 1979

Verhalten von kubisch-raumzentrierten technischen Supraleitern unter dynamischer mechanischer Belastung

G. Pasztor
Institut für Technische Physik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Technische Physik

KfK 2879

Verhalten von kubisch-raumzentrierten technischen
Supraleitern unter dynamischer mechanischer Be-
lastung ⁺

G. Pasztor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

⁺ Dissertation genehmigt von der Fakultät für
Physik der Universität Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Das Verhalten der krz. technischen Supraleiter NbTi, NbZr und Nb unter dynamischer mechanischer Belastung wurde mit Hilfe von zwei sich ergänzenden Meßmethoden untersucht. In "Trainingsexperimenten" an Kurzproben wurden die Zugspannungen gemessen, bei denen in sukzessiven Dehnungszyklen die von einem Transportstrom durchflossenen supraleitenden Drähte in die Normalleitung übergehen. Ergänzend dazu wurde die akustische Emission des Supraleiters während der Dehnung registriert.

Die Ursache für die vorzeitigen Normalübergänge des Supraleiters bei den Trainingsexperimenten ist in lokalen Energiefreisetzung bei Dehnung zu suchen, d.h. in der Umsetzung von Dehnungsenergie in Wärmepulse. Der dafür verantwortliche Mechanismus, dessen Intensität von der Mikrostruktur der Proben abhängig ist, ist dissipative Versetzungsbewegung. Für die Beteiligung von Versetzungsbewegung beim Prozess der Energieumsetzung sprechen u.a. Experimente an Nb-60%Ti, wo durch direkten Eingriff in den inneren Spannungszustand der Probe, nämlich durch Entfernen der oberflächennahen Schicht, der den Normalübergang auslösende Mechanismus reaktiviert werden konnte. Lokale Energiedissipation tritt bereits bei Dehnungen unterhalb 0.1% auf, also im sogenannten elastischen Bereich der Spannungs-Dehnungskurve und ist irreversibel, bei jedem Dehnungsversuch tritt Energiedissipation erst oberhalb der vorherigen Maximaldehnung auf. Die Mikrostruktur der Proben erholt sich oberhalb einer von der Legierungszusammensetzung abhängigen Temperatur. Bei NbTi mit $\leq 50\%$ Ti Gehalt liegt die Erholungstemperatur oberhalb Raumtemperatur, so daß durch zyklische Vordehnung des Supraleiters bei Raumtemperatur Training unterdrückt werden kann.

Bei der Registrierung der akustischen Emission ergab sich, daß neben Versetzungsgleitung in Supraleitern eine zweite Deformationsart auftritt, und zwar eine teilweise anelastische Schertransformation, wobei in kaltverformten Proben nur letztere eine nachweisbare Quelle für Schallemission bildet. Es zeigte sich weiter, daß zwischen akustischer Emission und vorzeitigem Normalübergang ein Zusammenhang besteht, obwohl Training und Emission auf gleiche metallurgische Behandlung des Leiters unterschiedlich reagieren. Um diesen Zusammenhang zu erklären, wurde ein Modell vorgeschlagen, nach dem die Schertransformation den Normalübergang indirekt auslöst, ohne selbst die notwendige Energie dazu zu liefern: Infolge der Spannungsrelaxation im gescherten Bereich tritt im restlichen Probenquerschnitt eine erhöhte Belastung auf, was dort mikroplastische Ereignisse hervorruft, die für den Normalübergang ausreichende Energien umsetzen können.

Abstract

Behavior of bcc technical superconductors under dynamic mechanical stress

The behavior of bcc technical superconductors NbTi, NbZr and Nb under dynamic mechanical stress was investigated using two measuring techniques. In short-sample training experiments the load was measured at which, in wire samples with a transport current applied, normal transitions occurred in successive straining cycles. Complementary, the acoustic emission from superconductors was monitored during strain at 4.2 K.

A mechanism based on the formation of a stress induced shear transformation was proposed to account for the training behavior. This partially reversible shearing of the lattice is not sufficient to furnish the required energy for transition in the normal state but it may be detected by means of acoustic emission. On the other hand, a time correlation between acoustic emission and normal transition was found although training behavior and emission responded differently to the same metallurgical treatment.

The experiments strongly indicate that the mechanism directly responsible for local energy release is microyielding, induced by the shear transformation. The stress relaxation which accompanies this transformation results in an increased load on the rest of the sample cross-section. Consequently microyielding caused by the transformation could occur in that region of the sample without being detected on the stress-strain curve. This would result in a sufficient release of energy to increase the sample temperature above its critical value.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	1
1.1 Ursachen mechanisch ausgelöster Instabilitäten in supraleitenden Magneten	1
1.2 Problemstellung	3
2. <u>Experimentelles</u>	7
2.1 Allgemeine Vorbemerkung	7
2.2 Charakterisierung der untersuchten Proben	7
2.3 Untersuchte Proben und ihre Präparation	11
2.4 Versuchsanordnung	15
2.5 Versuchsdurchführung	19
3. <u>Ergebnisse und Diskussion</u>	21
3.1 Das Trainingsverhalten von Supraleitern	21
3.1.1 Allgemeine Erscheinungen des Kurzprobentrainings	21
3.1.2 Kupferdeformation als mögliche Ursache der vorzeitigen Normalübergänge	28
3.1.3 Abhängigkeit des Trainings von der Legierungszusammensetzung und metallurgischen Vorgeschichte bei NbTi- und NbZr-Legierungen	33
3.1.4 Reaktivierung des zu vorzeitigen Normalübergängen führenden Mechanismus	41
3.1.5 Abbau des Kurzprobentrainings durch gezielte metallurgische Behandlung des fertigen Supraleiters	50
3.1.6 Untersuchung der Rolle der Wasserstoffdotierung auf das Trainingsverhalten von NbTi	53
3.1.7 Das Trainingsverhalten von Niob	54

	Seite
3.2 Untersuchung dynamischer Zustandsänderung in Supraleitern mit Hilfe akustischer Emission	58
3.2.1 Das Auftreten akustischer Emission bei mechanischer Beanspruchung von Supraleitern	59
3.2.2 Untersuchung der Korrelation zwischen akustischer Emission und Training	62
3.2.3 Die Quelle der akustischen Emission in mechanisch beanspruchten Supra- leitern bei 4.2 K	72
3.2.4 Einfluß der metallurgischen Vorge- schichte auf die Anelastizität von Niob bei 4.2 K	80
4. <u>Abschließende Bemerkungen</u>	83
Anhang I: Die Mikrostruktur stark verformter krz. Metalle	88
Anhang II: Mechanismen der Tieftemperaturver- formung bei krz. Metallen	90
Literaturverzeichnis	97

1. Einleitung

1.1 Ursachen mechanisch ausgelöster Instabilitäten in supra- leitenden Magneten

Die praktische Erfahrung mit supraleitenden Magneten zeigt, daß ihre Inbetriebnahme durch unerwartete Normalübergänge häufig erschwert wird. Der Magnet erreicht i.a. den Sollwert des Magnetfeldes erst nach wiederholten vorzeitigen Übergängen des Supraleiters in die Normalleitung. Dabei werden sukzessiv höhere Ströme erreicht, man sagt der Magnet "trainiert". Es besteht kein Zweifel, daß diese Normalübergänge durch die Freisetzung mechanischer Energie in Form von Wärmepulsen während des Auferregens infolge der elektromagnetischen Kräfte im Magneten ausgelöst werden.

In welcher Form ist mechanische Energie in einem supraleitenden Magneten gespeichert? Zum einen existieren mechanische Spannungen, die im supraleitenden Draht als Folge des Herstellungsprozesses und beim Magnetwickeln infolge des Wickelzugs entstehen. Zum anderen kommen während des Abkühlens von Raum- auf Heliumtemperatur die durch unterschiedliche thermische Kontraktion des Leiters, des Wickelkörpers und des Vergußmaterials entstehenden Spannungen hinzu.

Es gibt zwei mögliche Vorstellungen über die Ursachen, die zu vorzeitigen Normalübergängen in Magneten führen können. Einmal sind es Ursachen, die außerhalb des supraleitenden Materials liegen. Unter der Wirkung der Lorentzkraft können Teile der im Magnet gespeicherten mechanischen Energie freigesetzt werden. Dies kann durch Reibung bei plötzlicher Leiterbewegung¹ und/oder durch Rißausbildung im Vergußharz² erfolgen und zu lokaler Temperaturerhöhung im Supraleiter führen. Die zweite Ursache beruht auf Effekten, die im Supraleiter selbst bei mechanischer Beanspruchung infolge der elektromagnetischen Kraft auftreten. Dabei bildet die Deformationsenergie des Leiters die Quelle der vorzeitigen Normalübergänge.

Auf der einen Seite wurden zahlreiche Experimente mit Probespulen durchgeführt¹⁻⁸. Edwards et al³ haben am Beispiel von NbTi-Probespulen gezeigt, daß die Trainingsursache in der Leiterbewegung zu suchen ist. Eine Vorkomprimierung des Wickelpakets konnte zwar das Training in Probespulen eliminieren, jedoch brachte sie keinen Erfolg bei größeren Magneten⁴. Die Verwendung von Wachs oder Öl statt Harz als Imprägnierungsmittel konnte Training erheblich reduzieren². Die niedrige Streckgrenze dieser Imprägnierungsmaterialien verhindert die Speicherung von mechanischen Energien einer Größenordnung, wie sie zum Übergang in die Normalleitung notwendig ist.

Diese und weitere Experimente mit Probespulen⁵⁻⁸ konnten keine Aussagen über die genaue Natur des zum Training führenden Mechanismus in Magneten liefern. Auch können, wie von Edward et al. betont³, mehrere Ursachen am Trainingseffekt gleichzeitig beteiligt sein.

Auf der anderen Seite wurden eine Reihe von Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften technischer Supraleiter durchgeführt, um Effekte, die sich im Supraleiter selbst abspielen, zu untersuchen. Evans⁹ fand Unstetigkeiten (Serrations) in der Spannungs-Dehnungskurve von NbTi bei 4.2 K. Da sie von einem Temperaturanstieg begleitet werden¹⁰, sprach der Autor die Vermutung aus, daß Serrations die Ursache für Training supraleitender Magnete sein könnten. Allerdings treten Unstetigkeiten bei 4.2 K erst im plastischen Bereich der Spannungs-Dehnungskurve auf¹¹⁻¹³, bei NbTi also oberhalb von etwa 1 % Dehnung, während die in Magneten üblicherweise im Supraleiter auftretenden Dehnungen nur im Bereich von 0.1 % liegen. *) Easton und Koch vermuteten jedoch, daß sogenannte Mikroserrations in NbTi schon in diesem Dehnungsbereich auftreten könnten, auch wenn sie sich in der Spannungs-Dehnungskurve infolge ungenügender Auflösung nicht bemerkbar machen¹².

*) Von Evans und Colyer¹⁴ wurden Serrations bei NbTi-Leitern bereits bei Dehnungen von 0.014% gefunden, jedoch konnten diese Ergebnisse in eigenen Experimenten bei Verwendung des selben Leitertyps nicht reproduziert werden¹⁵.

Heim¹⁶ sah die Quelle der vorzeitigen Normalübergänge in Magneten in der inelastischen Deformation der Kupfermatrix von Verbundleitern. Danach soll die schrittweise Erhöhung des elastischen Bereichs von Kupfer bei jedem Zyklus zu sukzessiv späterem Einsetzen des Normalübergangs führen. Wie jedoch in einer früheren Arbeit gezeigt wurde, kann Training von supraleitenden Magneten nicht durch Kupferdeformation erklärt werden¹⁵. Es ließe sich nämlich dann durch genügend langsames Hochfahren des Transportstromes unterdrücken, was nicht der Fall ist.

Nachdem bei NbTi-Drahtproben ein Trainingseffekt gefunden wurde^{11,17}, gewann die Hypothese an Glaubwürdigkeit, daß Training in Magneten sich zumindest teilweise mit Effekten erklären läßt, die *im Supraleiter* selbst auftreten. Mit der Untersuchung dieser Effekte beschäftigt sich die vorliegende Arbeit.

1.2 Problemstellung

Bei den bisher durchgeführten mechanischen Untersuchungen an Supraleitern handelt es sich im allgemeinen um den Einfluß statischer mechanischer Beanspruchung auf die supraleitenden Eigenschaften¹⁸. Mit den *Kurzprobentrainingsexperimenten*¹¹ wurde erstmals eine Methode angewandt, die die Möglichkeit bot, während der Dehnung ablaufende mechanische Vorgänge in Supraleitern und damit die Ursache der vorzeitigen Übergänge in die Normalleitung zu untersuchen. Von dieser Möglichkeit macht bei der Untersuchung technischer kubisch-raumzentrierter (krz.) Supraleiter die vorliegende Arbeit Gebrauch.

Ausgangspunkt für ein Verständnis mechanischer Effekte in Supraleitern ist die Kenntnis ihrer *Mikrostruktur*, d.h. der Natur, Größe und Verteilung der Kristallfehler im Gitter. Bei den harten Supraleitern spielt die Mikrostruktur eine wichtige Rolle auch im Hinblick auf die kritische Stromdichte. Die in einem Typ II-Supraleiter eingedrungene Flußlinien werden an Gitter-

störungen verankert (gepinnt), solange die durch den Transportstrom auf die Flußlinien ausgeübte Lorentzkraft die Pinningkraft nicht überschreitet. Übersteigt die Lorentzkraft die Pinningkraft, kann sich der Flußwirbel bewegen und der Supraleiter kann den Transportstrom nicht mehr verlustfrei tragen.

Gemeinsamkeit aller pinningwirksamen Bereiche ist ihr Unterschied in den supraleitenden Eigenschaften (κ , H_c oder T_c) gegenüber denen des umgebenden Kristallgitters. Der Flußwirbel erfährt durch Wechselwirkung mit solchen Kristallfehlern eine Absenkung seiner freien Energie, was zur Verankerung führt. Dabei ist es wichtig, daß die Kristallfehler eine Ausdehnung nicht kleiner als eine Kohärenzlänge ξ haben, da die supraleitenden Eigenschaften sich erst über diese Länge ändern können. In den hier untersuchten Supraleitern kommen als wirksame Verankerungszentren vorwiegend *inhomogene Versetzungsstrukturen* und *normalleitende Ausscheidungen* infrage.

Bei Niob und seinen Legierungen NbTi und NbZr führen hohe Kaltverformungen zur Bildung von inhomogenen Versetzungsstrukturen in Form von Zellstrukturen¹⁹. Diese sind schlauchförmige Gebilde entlang der Drahtachse, deren Wände Versetzungsdichten von $\sim 10^{12}/\text{cm}^2$ aufweisen, während sich im Zellinneren um einen Faktor 100 weniger Versetzungen befinden. Die Flußverankerung erfolgt in den stark gestörten Bereichen der Zellwände, wo der κ -Wert gegenüber der Umgebung erhöht ist.

Das Pinningvermögen der supraleitenden Legierungen auf Niob-Basis kann man weiter verbessern, indem man die kaltverformte Probe einer Wärmebehandlung bei ca. 400°C unterzieht²⁰. Dies führt zu einer Abnahme der Zellwandstärke und gleichzeitiger Erhöhung der Versetzungsdichte in den Zellwänden durch Hineinwandern der noch im Zellinneren liegenden schwach verankerten Versetzungen²¹. Dies bewirkt eine weitere Erhöhung der Differenz im κ -Wert zwischen Zellwänden und Zellinnerem. Die

Wärmebehandlung kann aber auch die Ausscheidung neuer, bei 4.2 K normalleitenden Phasen bewirken, wenn dies entsprechend dem Phasendiagramm zu erwarten ist^{21,22}. Für die Erreichung hoher Pinningwirksamkeit läßt sich die Größe und Verteilung der Ausscheidungen durch eine Reihe von Wärmebehandlungen und Kaltverformungen steuern²².

Als nächstes stellt sich die Frage, welche mikroskopischen Vorgänge während der Deformation von krz. Supraleitern ablaufen können. Das Auftreten von lokalen Wärmepulsen in einem Kurzprobentrainingsexperiment bei sukzessiv höheren Belastungen weist auf die Existenz eines plastischen Vorganges während der Verformung von Supraleitern hin. Die Tatsache hingegen, daß das hier untersuchte Phänomen des Trainings mindestens in seinem Anfangsstadium von keiner meßbaren Plastizität der Proben begleitet wird^{*)}, deutet darauf hin, daß lokalisierte, mikroskopische Deformationsprozesse im Supraleiter eine Rolle spielen. Diese mikroskopische Plastizität, die mit irreversibler Versetzungsbewegung korreliert und die in der Spannungs-Dehnungskurve noch nicht sichtbar ist, wird im folgenden als *Mikroplastizität* bezeichnet.

Die starke Temperaturabhängigkeit der Fließspannung bei krz. Metallen weist darauf hin, daß hier thermisch-aktivierte Mechanismen die plastischen Vorgänge kontrollieren. Als zwei der wahrscheinlichsten Tieftemperatur-Versetzungsmechanismen, die auch im mikroplastischen Bereich auftreten können, werden die *Gitterverfestigung* und die *Fremdstoffverfestigung* angesehen²³. Im ersten Fall bildet die Periodizität der Gitterstruktur²⁴, im zweiten die Zwischengitterfremdatome²⁵ ein kurzreichweitiges Spannungsfeld für die Versetzungsbewegung. Eine kurze Beschreibung dieser Mechanismen erfolgt im Anhang II.

*) Die hier verwendete Apparatur erlaubt eine Auflösung im plastischen Anteil der Dehnung von $\epsilon_{pl} > 2.5 \cdot 10^{-5}$

Bei tiefen Temperaturen tritt in krz. Metallen neben der Versetzungsgleitung häufig *Zwillingsbildung* auf. Sie erfolgt durch eine homogene Scherung von aufeinanderfolgenden Atomebenen und zwar so, daß der verformte Kristallbereich symmetrisch zu dem unverformten Teil liegt. Da die Gitterscherung kristallographisch begrenzt und der Volumenanteil der Zwillinge i.a. gering ist, kann Zwillingsbildung nur wenig Beitrag zur gesamten plastischen Verformung leisten²⁶. Durch die lokale Orientierungsänderung des Kristalls kann jedoch Zwillingsbildung günstigere Bedingungen für Versetzungsgleitung schaffen und damit für weitere Verformung sorgen.

Welche Möglichkeiten bestehen nun, die aufgeführten Vorgänge experimentell nachzuweisen und sie mit vorzeitigen Normalübergängen in Verbindung zu bringen? Der Weg, Strukturuntersuchungen an den Proben ergänzend zu Trainingsexperimenten durchzuführen, ist in diesem Fall wenig hilfreich. Die Schwierigkeit rührt daher, daß Strukturuntersuchungen bei Raumtemperatur nach dem Trainingsexperiment statischer Natur sind und keine Information über den Ablauf des Mechanismus, der zum Normalübergang führt, liefern. Eventuelle spannungs- oder temperaturreversible Effekte können ebenfalls nicht erfaßt werden.

Für die Untersuchung *dynamischer Vorgänge* während der Deformation von Supraleitern und ihrer Korrelation mit dem Trainingseffekt bietet sich die Technik der *akustischen Emission* an, d.h. die Registrierung derjenigen Stoßwellen, die bei plötzlicher Spannungsrelaxation im Kristall entstehen. Aufgabenstellung dieser Arbeit war es, mit Hilfe der Untersuchungen des Kurzprobentrainings und der akustischen Emission von Supraleitern aus den möglichen Mechanismen diejenigen zu ermitteln, die zu vorzeitigen Normalübergängen führen. Das Ergebnis der Untersuchungen wird in einem Modell dargelegt.

2. Experimentelles

2.1 Allgemeine Vorbemerkung

Wegen ihrer hohen Stromtragfähigkeit und guten mechanischen Eigenschaften wird heute die krz. NbTi-Legierung am häufigsten beim Bau supraleitender Magneten eingesetzt. Dennoch ist über das Verhalten dieser Legierung bei dynamischer mechanischer Beanspruchung wenig bekannt. Eine systematische Untersuchung der dynamischen Vorgänge in NbTi-Supraleitern unter Belastung erschien daher notwendig.

Zur Ergänzung der an NbTi-Supraleitern gewonnenen Aussagen erschien es sinnvoll, NbZr Proben zu untersuchen und damit eine Möglichkeit zu gewinnen, technische Supraleiter, die auf Nb-Basis mit unterschiedlichen Übergangselementen legiert sind, zu vergleichen. Die gemeinsame Komponente der beiden Legierungen, Niob, wurde in das Meßprogramm ebenfalls aufgenommen, da hier zu erwarten war, daß die einfache Mikrostruktur die Interpretation der Messungen bei Legierungen erleichtern wird.

2.2 Charakterisierung der untersuchten Proben

Da durch Erzeugung bestimmter Defektstrukturen, die die kritische Stromdichte j_c bestimmen, auch die mechanischen Eigenschaften von Supraleitern beeinflusst werden, ist es zweckmäßig, die Herstellung von technischen NbTi- und NbZr-Supraleitern und die daraus resultierende Mikrostruktur zu betrachten.

Herstellung von technischen Supraleitern

Technisch reine Ausgangsmetalle werden unter Vermeidung der Aufnahme von Fremdstoffen homogen erschmolzen. Stäbe des supraleitenden Materials mit einem geeigneten Durchmesser werden mit hochleitfähigem Normalmetall (im allgemeinen Kupfer) zur Stabilisierung umhüllt. In einer Reihe von Schritten wird das Material mit Zwischenglühungen auf

den gewünschten Drahtdurchmesser heruntergezogen. Durch diese metallurgische Behandlung wird nicht nur die gewünschte Mikrostruktur des Leiters erreicht, sondern auch ein guter Kontakt zwischen Supraleiter und normalleitender Hülle hergestellt^{*)}. Im Falle von Mehrkernleitern werden mehrere kupferumhüllte Stäbe in ein gemeinsames Kupferrohr eingebettet und wie zuvor auf den gewünschten Durchmesser verformt. Die kommerziellen, kupferstabilisierten NbTi Drähte erhalten zuletzt eine kurzzeitige Wärmebehandlung bei ca. 250°C zur Ausheilung des stabilisierenden Kupfers.

Phasendiagramme

Titan und Zirkon sind Metalle mit allotroper Umwandlung, d.h. sie weisen bei hohen Temperaturen eine kubisch-raumzentrierte, bei niedrigen Temperaturen (<850°C) eine hexagonale Struktur auf. Mit Niob legiert bilden sie bei hohen Temperaturen einen krz. Mischkristall (β -Phase) der sich in dem Ti bzw. Zr reichen Konzentrationsbereich bei niedrigen Temperaturen in eine hexagonale Phase (α -Phase) umwandelt (Abb. 1). Im folgenden werden die Phasendiagramme getrennt diskutiert.

Im System *Niob-Zirkon* zerfällt bei Temperaturen unterhalb 900°C der krz. Mischkristall in einen Nb-reichen (β -Nb) und einen Zr-reichen (β -Zr) krz. Mischkristall (Zerfall der β -Phase). Unterhalb 610°C zerfällt der zirkonreiche Mischkristall in hexagonales α -Zr und wiederum β -Nb. Da diese Umwandlungen sich sehr träge vollziehen²⁷, liegt nach Glühungen zwischen 500°C und 700°C in der Praxis jedoch der Hochtemperaturzustand vor²⁸. Die Kinetik der Ausscheidungsprozesse läßt sich vom Gasgehalt beeinflussen, und zwar kann der Zerfall der β -Phase durch Begasen mit Stickstoff oder Sauerstoff induziert werden²⁷. Die Anwesenheit von Ausscheidungen spiegelt sich unmittelbar in der Erhöhung der kritischen Stromdichte wieder.

^{*)} Bei NbZr-Legierungen erfolgt die Umhüllung in der Endphase elektrolitisch.

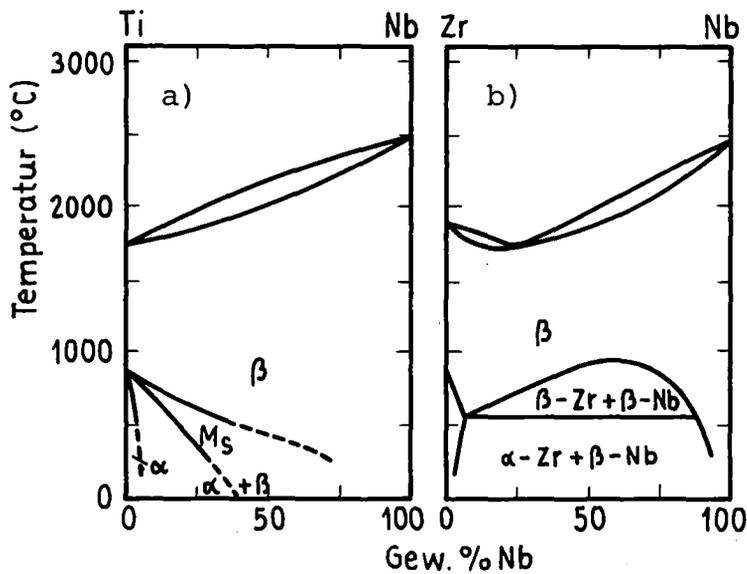


Abb. 1: Phasendiagramme von Niob-Titan und Niob-Zirkon

Im System *Niob-Titan* wird die Temperatur der $\beta \rightarrow \alpha$ Umwandlung des Titans durch Zulegieren von Nb erniedrigt, wie aus dem Verlauf der Phasengrenzlinie in Abb. 1a zu erkennen ist. Nach Zwicker²⁹ erfolgt die Umwandlung bei hohen Titangehalten diffusionslos, wobei die entstehende Martensitphase (α'') eine orthorombische, bei weniger als 9 % Nb aber eine hexagonale Struktur (α') hat³⁰. Bei Niobkonzentrationen zwischen 18 und 36 % kann Martensitbildung erfolgen, wobei das Volumenverhältnis α'' - zu β -Phase von der Geschwindigkeit der Abkühlung aus dem β -Gebiet stark abhängig ist. Liegt die Niobkonzentration oberhalb 36 %, so ist die β -Phase unabhängig von den Abkühlungsbedingungen vollständig auf Raumtemperatur unterkühlbar und keine Martensitphase ist mehr feststellbar. Der unterkühlte β -Kristall läßt sich im Bereich bis zu etwa 40 % Nb jedoch durch Raumtemperatur-Kaltverformung in die α'' -Phase umwandeln³¹. Koch und Easton³² haben versucht, die Martensittemperaturlinie zu tiefen Temperaturen zu extrapolieren und kamen auf Martensittemperaturen (M_s) um 4.2 K für Zusammensetzungen von etwa 50 % Nb. Nun liegt die höchste

Temperatur, bei der noch verformungsinduzierte Martensitumwandlung erfolgt (Md-Temperatur), allgemein höher als Ms. Es wurde daher von diesen Autoren auf die Möglichkeit einer spannungs-induzierten *Martensitumwandlung* bei Heliumtemperatur für NbTi-Legierungen um 50 % Nb hingewiesen.

Wärmebehandlung im Zweiphasengebiet führt zur Ausscheidung der α -Ti-Phase, wobei der Zerfall des β -Mischkristalls in die Gleichgewichtsphasen $\alpha+\beta$ über eine hexagonale Zwischenphase (ω) erfolgt²². Die Tendenz zur Bildung der α -Phase sinkt mit zunehmendem Niobgehalt, und bei Konzentrationen oberhalb 56 % Nb bleibt offenbar die Ausscheidung von Titanbereichen ganz aus²¹. Die Kinetik der Ausscheidung wird auch bei NbTi-Legierungen vom Gasgehalt beeinflusst. Als α -Stabilisatoren begünstigen Sauerstoff und Stickstoff die Bildung der α -Phase, ihr Gehalt muß jedoch auf möglichst kleine Mengen beschränkt werden, da beide eine Duktilitätssenkung verursachen. Wasserstoff zählt dagegen als β -Stabilisator, d.h. er löst sich vorzugsweise in dem β -Mischkristall und kann dabei den Zerfall $\beta \rightarrow \alpha+\beta$ verlangsamen³³.

Während die Bereiche der Titanausscheidungen als sehr effektive Haftzentren für Flußlinien gelten, führen die Martensit-Platten, offenbar wegen ungeeigneter Geometrie, zu einer Erniedrigung der Stromdichte in NbTi-Legierungen²². Auch wegen erhöhter Härte der α'' -Phase wird deshalb die Bildung von Martensiten möglichst vermieden. Durch eine Wärmebehandlung im Zweiphasengebiet zerfällt die α'' -Phase in die Gleichgewichtsphasen α und β .

Die im Abschnitt 1.2 erwähnten Zellstrukturen bilden in NbTi-Legierungen Keimstellen für die Ausscheidung der α -Ti-Phase²². In der Praxis der Hersteller wird, je nach Legierungszusammensetzung, durch alternierende Wärmebehandlung und Kaltverformung eine optimale Mikrostruktur hinsichtlich der Stromdichte entwickelt.

2.3 Untersuchte Proben und ihre Präparation

Die verwendeten Proben sind in der Tabelle I zusammengestellt. Es handelt sich um Leiter aus Entwicklungsstufen bei der Leiterentwicklung und um kommerzielle NbTi-Einkern- und Multifilamentdrähte. Die Legierungen einer Spezialfertigung von Nb-60%Ti^{*)} sind anhand der Tabelle II charakterisiert. Die Auswahl der NbZr-Proben enthält kommerzielle Zusammensetzungen zwischen 25 und 50% Zirkon (s. Tabelle III). Soweit bekannt, wird die metallurgische Behandlung geschildert, sowie die daraus resultierende charakteristische Mikrostruktur. Bei den Niobdrähten handelt es sich um Proben mit unterschiedlichem Kaltverformungsgrad (Tabelle IV). Tabelle V enthält die Analyse auf Gasgehalte der untersuchten Proben.^{**)}

Die Entfernung der Kupfermatrix bei stabilisierten Einkernleitern erfolgte, falls notwendig, chemisch in einer Lösung von 60% HNO₃. Anschließende Analysen stellten sicher, daß kein zusätzlicher Wasserstoff in die Proben eingedrungen war. Mit Ausnahme der Experimente in Abb. 5 und 6 wurde die Zeitspanne zwischen Abätzen und Trainingsuntersuchung möglichst konstant gehalten, um keine Effekte durch unterschiedliche Oxidation der Supraleiteroberfläche zu erhalten.

Zur Untersuchung der Rolle der Oberfläche in der Tieftemperaturplastizität (siehe Abschnitt 3.1.4) wurde bei einigen Proben die oberflächennahe Schicht chemisch entfernt. Dies geschah in einer Mischung 1:1 von ~50% HNO₃ und ~50% HF, was gleichzeitig eine Wasserstoffbeladung der Proben verursachte. Wie jedoch im Abschnitt 3.1.6 gezeigt wird, hat die dabei auftretende Wasserstoffkonzentration keinen Einfluß auf das Trainingsverhalten

*) Alle im folgenden angegebenen Legierungszusammensetzungen beziehen sich auf Gewichtsprozent, im obigen Fall also 60 Gew.%Titan.

***) Die Analysen wurden dankenswerterweise von Frau Dr. H. Schneider, IMF, durchgeführt.

Probe	Durchmesser (einschl. Cu-Matrix) (mm)	NbTi-Durchmesser (mm)	I_c (5T) (A)	I_c (0) (A)	Metallurgische Behandlung*)	Charakteristische Mikrostruktur
Nb-50%Ti	0.4	0.27	130	476	Stromoptimierung 4x(WB+KV)	Versetzungszellstruktur α -Ti Ausscheidungen
Nb-50%Ti (60 Filamente)	0.4	60x0.033	133	427	Stromoptimierung 4x(WB+KV)	"
Nb-39%Ti	0.4	0.33	48	313	Stromoptimierung 4x(WB+KV)	Versetzungszellstruktur
Nb-39%Ti	0.4	0.33	21	118	Kaltverformung	"
Nb-46.5%Ti	0.4	0.33	128	480	Stromoptimierung 2x(WB+KV)	Versetzungszellstruktur α -Ti Ausscheidungen
Nb-46.5%Ti	0.4	0.33	66	255	Kaltverformung	Versetzungszellstruktur
Nb-49.5%Ti	0.34	0.27	-	495	Stromoptimierung 3x(WB+KV)	Versetzungszellstruktur α -Ti Ausscheidungen
Nb-49.5%Ti	0.4	0.27	-	73	Kaltverformung	Versetzungszellstruktur
Nb-52%Ti	0.4	0.34	-	561	Stromoptimierung	Versetzungszellstruktur α -Ti Ausscheidungen
Nb-52%Ti	0.4	0.34	-	101	Kaltverformung	Versetzungszellstruktur
Nb-65%Ti	0.56	0.4	214	675	Stromoptimierung 2x(WB+KV)	Versetzungszellstruktur α -Ti Ausscheidungen

*) WB: Wärmebehandlung im Zweiphasengebiet
KV: anschließende Kaltverformung

Tabelle I: Untersuchte NbTi-Proben. Bei den Nb-50%Ti-Proben handelt es sich um kommerzielle Leiter, bei den übrigen Proben um Leiter aus Entwicklungsstufen. Alle Proben außer der zweiten Nb-50%Ti-Probe sind Einkernleiter.
Hersteller Vacuumschmelze Hanau.

Probe-Nr	Wärmebehandlung	Kaltverformungsgrad (%)	$j_c(B=0)$ (10^5 A/cm^2)
1	450°C/2h	75	5.3
2	"	86	5.2
3	"	91	5.0
4	450°C/2.5h	91	5.1
5	450°C/3.5h	91	5.4
6	450°C/2h	96.3	3.7
7	"	98.4	1.8

Tabelle II:

Spezialfertigung Nb-60%Ti mit unterschiedlicher metallurgischer Behandlung. NbTi-Durchmesser 0.38 mm. Hersteller Atomics Int. (USA).

Probe	Durchmesser (mm)	$j_c(B=0)$ (10^5 A/cm^2)	Hersteller
Nb-25%Zr	0.27	11.0	Vacuumschmelze
Nb-25%Zr	0.25	12.4	Westinghouse
Nb-33%Zr	0.25	3.7	Atomics Int.
Nb-50%Zr	0.3	8.7	Teledyne Wah Chang

Tabelle III:

Untersuchte NbZr-Einkernleiter.

Probe	Durchmesser (mm)	$j_c(B=0)$ (10^5 A/cm^2)	Metallurgische Behandlung
	0.51	1.6	Wärmebehandlung bei ca. 500°C
Nb	0.35	2.2	gezogen 0.51→0.35 mmØ
	0.27	2.4	gezogen 0.35→0.27 mmØ

Tabelle IV:

Nb-Probe, in 2 Schritten von 0.51 auf 0.27 mmØ verformt.

Probe	O ₂ Gew ppm	N ₂ Gew ppm	H ₂ Gew ppm
Nb-39%Ti optimiert	500	<100	21/24
Nb-46.5%Ti optimiert	1000	<100	20/30
Nb-50%Ti optimiert	300/400	<100	22/22
Nb-52%Ti optimiert	500/600	<100	20/30
Nb-60%Ti (Nr. 7)	300	<100	67/70
Nb-65%Ti optimiert	600	<100	17/22
Nb-25%Zr Westingh.	500	<100	40/50
Nb-33%Zr	500/600	<100	89/97
Nb-50%Zr	500/600	<100	60/80
0.51mm∅	300	<100	17/17
Nb 0.35mm∅	200	<100	10/16
0.27mm∅	200/300	<100	37/76

Tabelle V:

Gasgehaltanalysen einiger Proben. Teilweise wurden 2 Messungen pro Probe durchgeführt, deren beide Werte angegeben sind.

von NbTi-Supraleitern. Durch ständiges Umrühren der Mischung wurde für eine möglichst gleichmäßige Materialentfernung gesorgt.

Wasserstoffbeladung der Proben erfolgte durch Kathodenbeladung bei Raumtemperatur^{*)}. Als Elektrolyt diente eine 30% H₂SO₄ Lösung und als Anode wurde Platinlitze verwendet, die die Probe ringförmig umgab. Die aufgenommene Wasserstoffmenge kann bei konstanter Stromdichte durch Änderung der Beladungszeit variiert werden. Die beladenen und auf Trainingsverhalten untersuchten Proben wurden anschließend auf ihre Wasserstoffkonzentration analysiert.

*) Nach einem Vorschlag von Herrn Dr. P. Kneisel.

Die Wärmebehandlung *) der Proben bis $\sim 350^{\circ}\text{C}$ erfolgte in einem elektrisch geheizten Kammerofen, wobei die Probe in einem evakuierten Vakuumrohr von $\sim 10^{-3}$ Torr lag. Für höhere Temperaturen wurde ein Rohrofen verwendet, der selbst evakuiert war. Hier war das Vakuum besser als 10^{-5} Torr.

2.4 Versuchsordnung

Zur Trainingsuntersuchung der Proben wurde eine Apparatur³⁴ verwendet, in der drahtförmige Proben gedehnt werden können, während sie einem longitudinalen oder transversalen Magnetfeld ausgesetzt sind und von einem Transportstrom durchflossen werden. Abbildung 2 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau. Die drahtförmige Probe ist in zwei Halterungen eingelötet. In Experimenten mit blankem Einkern-Supraleiter wurde die Kupfermatrix nur über der Meßstrecke entfernt, damit das Einlöten der Probe in der Messinghülse der Probenhalterung möglich war. Die Zugkraft wird an der oberen Probenhalterung über eine Zugstange und eine Hebelübersetzung von einem Zugmagneten außerhalb des Kryostaten aufgebracht. Der Zugmagnet hat eine lineare Strom-Kraft-Charakteristik und ist für maximal 500 N ausgelegt. Bei linearem Anstieg des Stroms im Zugmagnet mit der Zeit steigt die Zugkraft proportional zur Zeit an. Die Änderungsgeschwindigkeit der mechanischen Spannung kann innerhalb eines Faktors 100 variiert werden. Die Kraftmessung erfolgt mit einem Piezokristall, montiert zwischen Probenhalterung und Zugstange. Seine Empfindlichkeit beträgt 45 pC/N, bei einer Einstellzeit von ~ 0.1 msec, die von der Eigenfrequenz bestimmt wird. Die Dehnung wird über die Auslenkung der oberen Probenhalterung bezüglich Tragkonstruktion gemessen, da eine direkte Ankopplung von Dehnungsmeßstreifen oder anderen Dehnungsmeßsonden an dünnen supraleitenden Drähten

*) Dies wurde von Herrn Mainzer, IMF, durchgeführt.

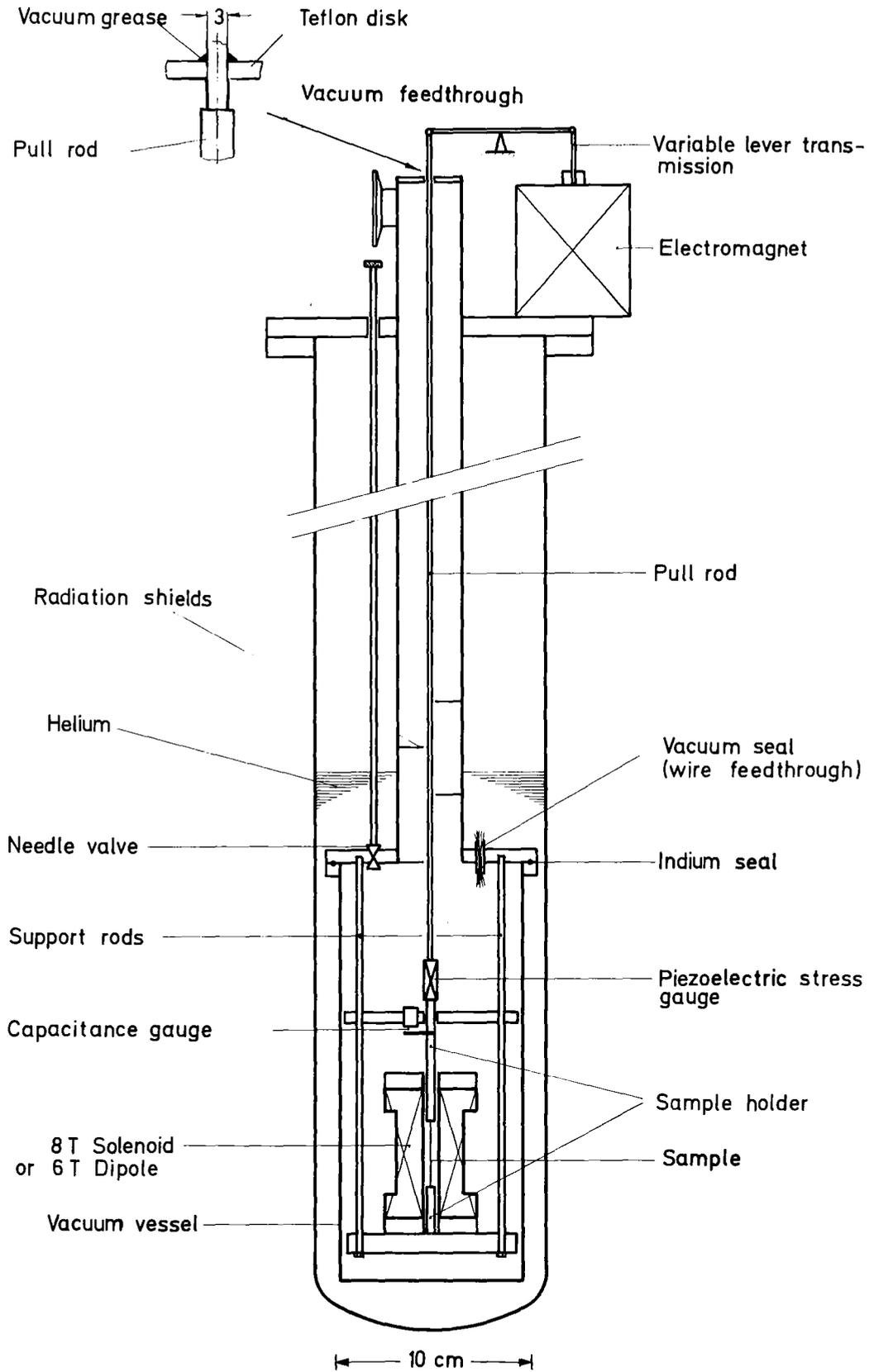


Abb. 2: Experimenteller Aufbau

als keine brauchbare Lösung erschien. Es wird ein kapazitiver Wegmesser mit einer Zeitauflösung besser als 1 msec und Empfindlichkeit von $0.1 \mu\text{m}$ verwendet. Die Eichung des Herstellers wurde durch Montieren der Sonde in einer Mikrometerschraube überprüft. Die Verwendung des Wegmessers in flüssigem Helium verlangt eine Korrektur von $\sim 4\%$ infolge der Änderung der Dielektrizitätskonstanten.

Ein piezoelektrischer Schallaufnehmer auf der Basis von Bleizirkontitan-Keramik mit einer Resonanzfrequenz von 150 kHz ist an der Probenhalterung mit Hilfe einer Feder mit Vakuumfett kontaktiert. Er registrierte die während der Dehnung entstehenden akustischen Signale im Supraleiter.

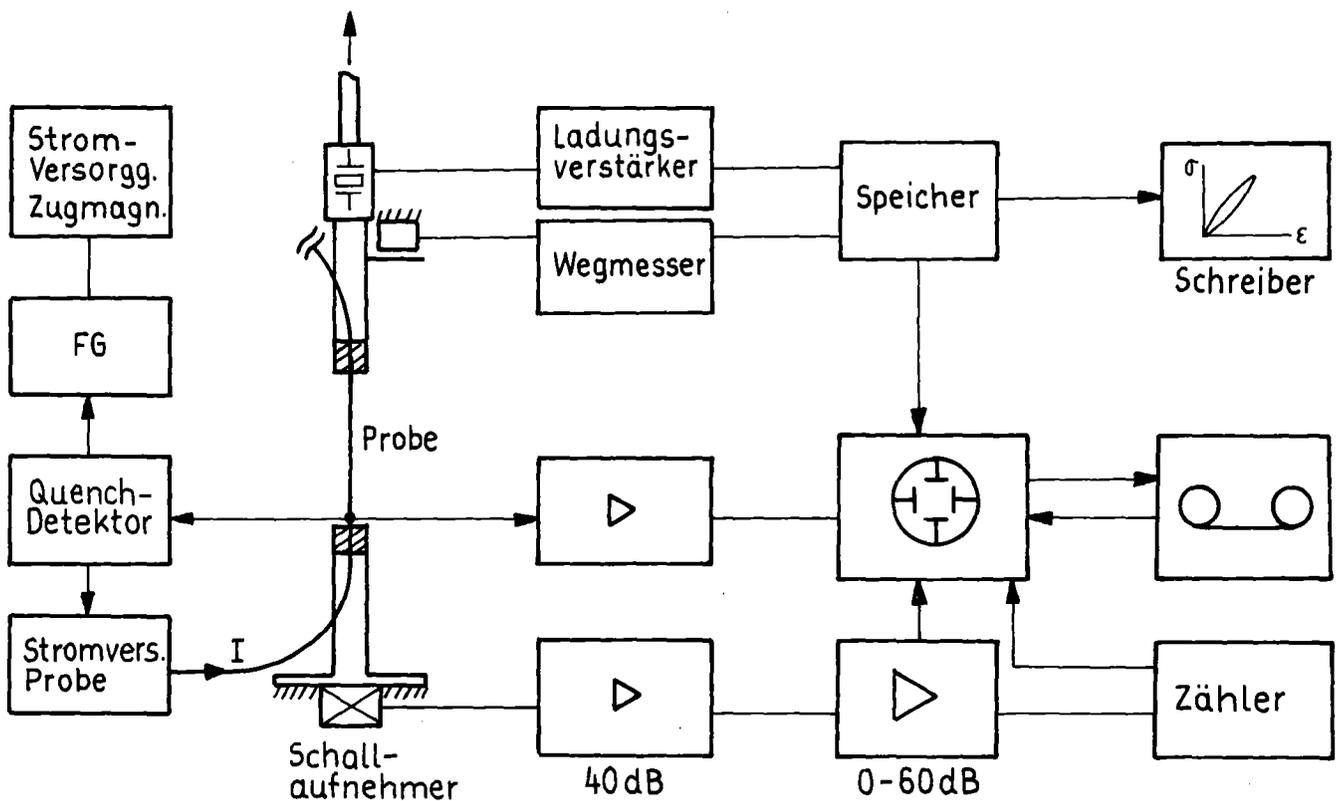


Abb. 3: Blockschaltbild der Meß- und Registriereinrichtung.

Seine Empfindlichkeit entspricht -75 dB bezüglich $1V/\mu\text{bar}$. Das akustische Signal wird zuerst vorverstärkt und über einen Frequenzfilter und Hauptverstärker den Registriereinrichtungen zugeführt. Ein elektronischer Zähler mit einstellbarer Schwelle kann die Zahl der Schwingungen des Schallwandlers messen. Die resultierende Zählrate wird zusammen mit der Kraft (Dehnung) in einem Speicheroszillografen mit 2048 Adressen pro Kanal gegeben. Eine Zwischenspeicherung der Meßdaten wird mit einem Zweikanal Digital-Speicher mit ebenfalls 2048 Adressen pro Kanal ermöglicht. Alle Meßdaten können für spätere, detaillierte Auswertung von einem Magnetbandgerät digital gespeichert werden. Das Blockschaltbild der Meß- und Registriereinrichtung zeigt Abb. 3.

Der Probenraum ist von einem Vakuumgefäß umgeben, um Experimente unter adiabatischen Kühlbedingungen zu ermöglichen. Über ein Kaltventil kann das Vakuumgefäß, falls notwendig, mit flüssigem Helium aus dem äußeren Heliumbad gefüllt werden. Die Stromzuführungen erlauben die Einspeisung von maximal 500 A in die Probe; für höhere Transportströme wird ein kleiner supraleitender Transformator mit einem Übersetzungsverhältnis von 6 verwendet. Die Probe wird an den Sekundärkreis des Transformators mit Indium verlötet. Die Zeitkonstante des Sekundärkreises beträgt etwa 500 - 1000 sec, entsprechend einer Induktivität von $\sim 50 \mu\text{H}$ und einem Übergangswiderstand der Lötstelle von $0.5-1 \cdot 10^{-7} \Omega$.

Zur Erzeugung des Magnetfeldes werden ein kleiner 8 Tesla-Solenoid mit 10 mm Bohrung und ein 6 Tesla Dipol mit 6 mm Spalt verwendet. Die Magnete sind innerhalb des Vakuumgefäßes untergebracht und können im Vakuum betrieben werden. Weitere Details der apparativen Anordnung sind in Ref. 34 beschrieben.

2.5 Versuchsdurchführung

Ein typisches Experiment zur Untersuchung des Kurzproben-
trainings verläuft folgendermaßen: Ein konstanter Trans-
portstrom, kleiner als der kritische Strom, wird an die
Probe angelegt, sodann die Probe mit einer konstanten
Dehnungsgeschwindigkeit gedehnt bis ein Normalübergang (Quench)
auftritt. Der Normalübergang wird durch das Auftreten
eines Spannungssignals an der Probe festgestellt. Unter
Normalübergang verstehen wir eine sich in axialer Richtung
ausbreitende Normalzone. Damit ergibt sich als Definition
des kritischen Stromes in dieser Arbeit der "take-off"-
Strom, d.h. der maximal erreichbare Strom.

Das auftretende Spannungssignal wird verstärkt und zur
Abschaltung des Probenstromes (innerhalb 1.5 msec) und
der Kraft benutzt. Die Kraft fällt mit der Zeitkonstante
des Zugmagnets (80 msec) auf Null. Die Probe wird also
nach dem Quench nicht weiter gedehnt. Nach Rückkehr der
Probe in den supraleitenden Zustand wird der Transport-
strom erneut angelegt und die Dehnung wiederholt. Die
mechanische Spannung, bei der die Probe in den normalei-
tenden Zustand übergeht, wird von Schritt zu Schritt
höher, d.h. es tritt ein Trainingseffekt auf. Der Unter-
schied dieses sogenannten "Kurzprobentrainings" zum
Magnettraining liegt darin, daß in einem Magneten Strom,
Feld und Kraft gemeinsam ansteigen, während hier Strom
und Feld konstant gehalten werden.

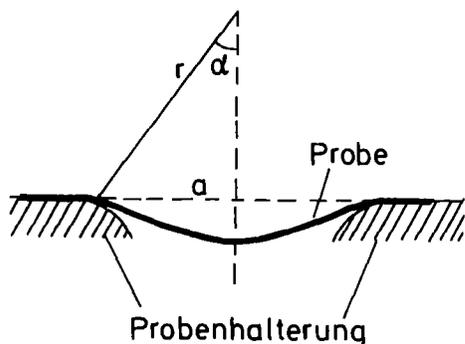


Abb. 4: Probe beim Trai-
ningsexperiment im trans-
versalen Magnetfeld
(schematische Darstellung).

Bei Experimenten im transversalen Feld ist das Verfahren etwas anders. Hier ist die Probe frei aufgespannt, nur die Enden sind an die Probenhalterung angelötet. In diesem Fall wird die Kraft nicht von außen aufgebracht, sondern der Transportstrom wird hochgefahren und die Probe durch die elektromagnetische Kraft zu einem Kreisbogen verformt (Abb. 4).

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Das Trainingsverhalten von Supraleitern

3.1.1 Allgemeine Erscheinungen des Kurzprobentrainings

Bevor man die Natur der "Energiequelle"*) , die zu vorzeitigen Normalübergängen führt, näher untersucht, sollen in diesem Abschnitt allgemeine Erscheinungen des Trainingsverhaltens von Supraleitern betrachtet werden.

Experimente im *longitudinalen* Magnetfeld zeigten keine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Sie bewiesen die Existenz des Kurzprobentrainings¹¹, werden aber hier nicht weiter diskutiert.

Weitere Experimente wurden im *transversalen* Magnetfeld durchgeführt. Die Abbildung 5a zeigt Trainingskurven für einen Einkernleiter ohne Kupfermatrix unter verschiedenen Kühlbedingungen. Aufgetragen ist der Strom, bei dem die Probe in die Normalleitung übergeht, über der Anzahl der Schritte. Die dem Strom entsprechende Kraft kann berechnet werden, wenn das E-Modul der Probe bekannt ist. Die Probe nimmt infolge der Wirkung der Lorentzkraft eine Kreisform an (s. Abb. 4), also gilt

$$\sigma = j \cdot r \cdot B \quad (1)$$

wobei B das konstante Feld, j die Stromdichte und r der momentane, von der Stromdichte abhängige Biegeradius ist. Mit a gleich halber Probenlänge gilt $(r \operatorname{arc} \alpha)/a = 1+\epsilon$ oder

$$r = \frac{a}{\operatorname{arc} \alpha} (1+\epsilon) = \frac{a(1+\epsilon)}{\operatorname{arc}(\sin^{-1} \frac{a}{r})} \quad (2)$$

*) Als "Energiequelle" verstehen wir hier und im folgenden die irreversible Umsetzung von mechanischer Dehnungsenergie in thermische Energie.

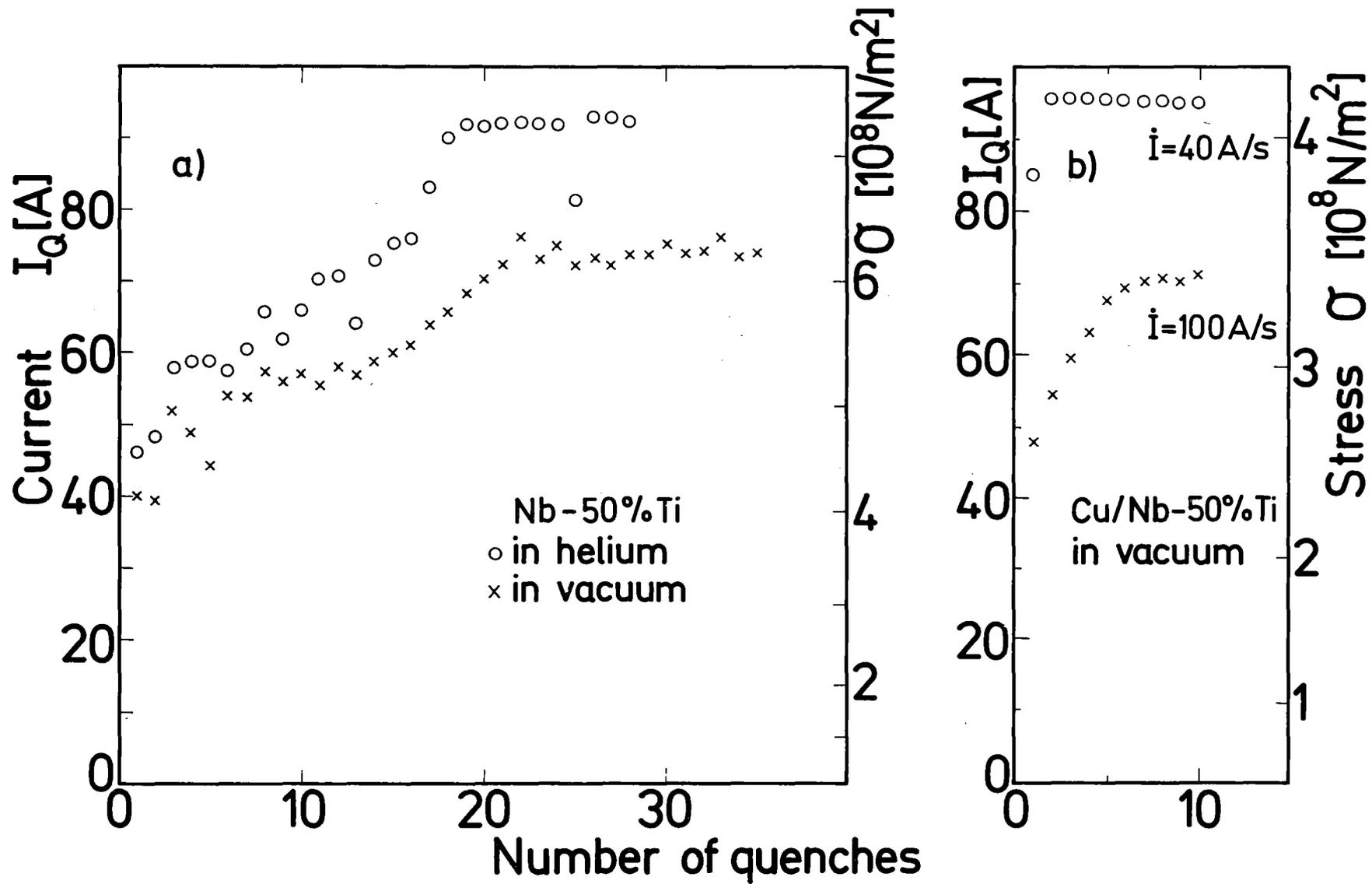


Abb. 5: Kurzprobentraining eines Nb-50%Ti-Einkernleiters im transversalen Magnetfeld. a) Probe ohne Kupfermatrix und b) mit Kupfermatrix. Die rechte Skala gibt die berechnete Zugspannung σ an.

Zusammen mit $E = \sigma/\epsilon$ und Gleichung (1) ergibt sich

$$\frac{\sigma}{jBa} \arccos \left| \sin^{-1} \left(\frac{jBa}{\sigma} \right) \right| - \left(1 + \frac{\sigma}{E} \right) = 0 \quad (3)$$

Aus (3) kann $\sigma(j)$ berechnet werden, wenn das E-Modul bekannt ist. Die rechte Skala in Abb. 5 gibt σ an. Die berechnete Kraft wurde in einem Experiment in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Kraft gefunden.

Kurzprobentraining im transversalen Feld beginnt erst bei relativ hohen Dehnungen. Das muß darauf zurückgeführt werden, daß bei diesen Experimenten der Strom zusammen mit der Kraft ansteigt und nicht von Anfang an einen konstanten Wert hat. Kurzprobentraining wird jedoch durch Erniedrigung des Transportstroms reduziert. Dafür bietet sich folgende qualitative Erklärung an: Der Normalübergang wird durch eine lokale Umsetzung mechanischer Energie in Wärme infolge der Deformation ausgelöst. Bei gegebener Größe eines Energiepulses ist ein bestimmter Transportstrom für die Entwicklung der Normalzone notwendig. Da die Größe der Energiepulse statistisch verteilt ist, wird die Anzahl der Ereignisse, die einen Quench auslösen können, mit steigendem Transportstrom größer. Abb. 5b zeigt die Ergebnisse für einen stabilisierten Einkernleiter im Vakuum. Hier tritt nur ein geringer Trainingseffekt auf, der zudem noch von der Dehnungsgeschwindigkeit abhängt.

Eine zweite Serie von Untersuchungen wurde *ohne Außenfeld* und unter Variation verschiedener Parameter durchgeführt. Hier wird der Supraleiter wie bei den Experimenten im longitudinalen Feld von einem konstanten Strom kleiner als I_c durchflossen und dann gedehnt.

Zunächst wurde die *Abhängigkeit des Trainings vom Transportstrom* untersucht. Abbildung 6a zeigt die Ergebnisse für einen Nb-50%Ti-Leiter für verschiedene Werte von j/j_c . Für j/j_c zwischen 75 und 97.5% liegen die Trainingskurven in einem relativ engen Bereich, eine systematische Stromab-

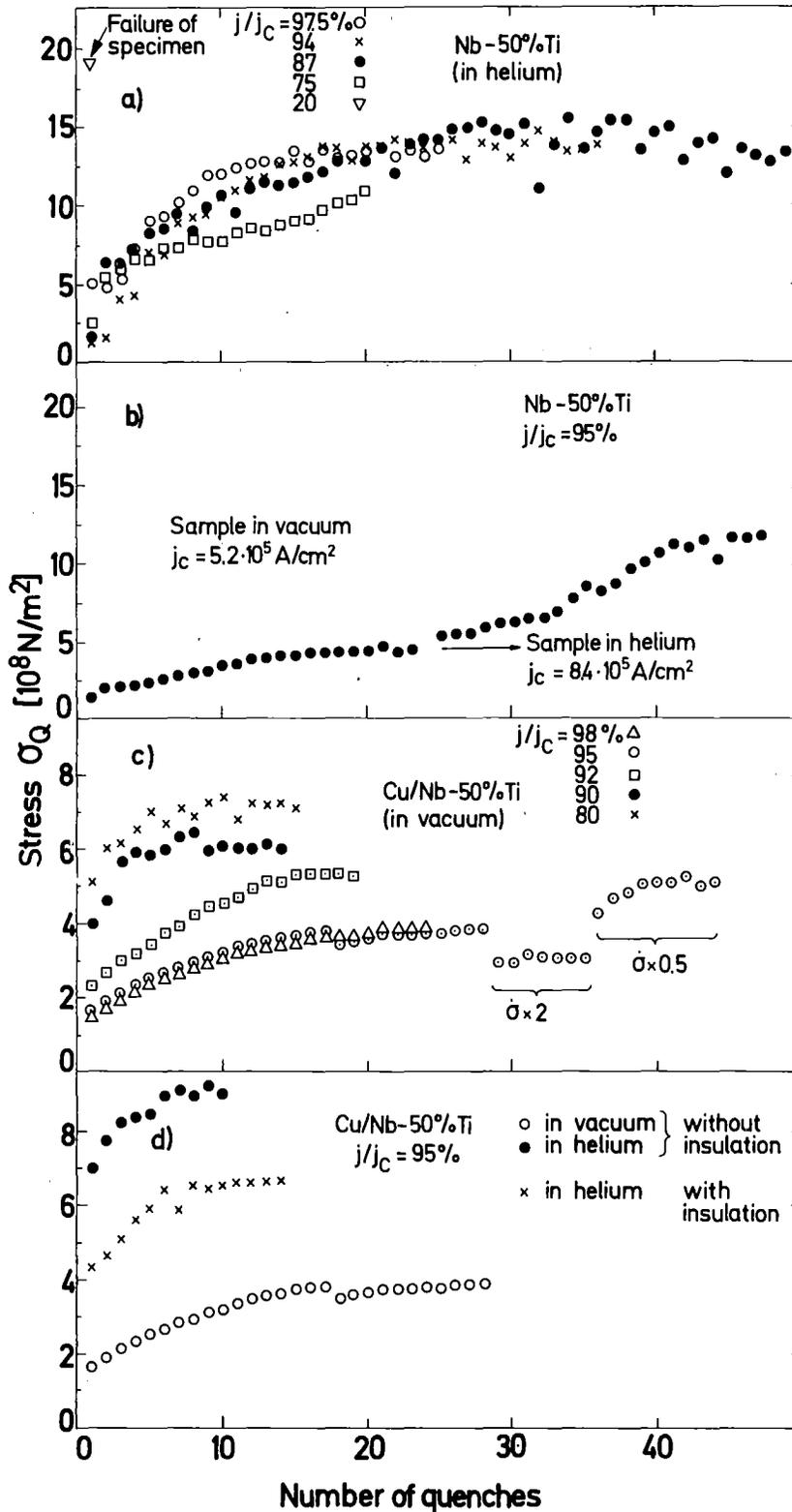


Abb. 6: Kurzprobentraining ohne Außenfeld. Aufgetragen ist die Zugspannung, bei der die Probe normalleitend wird, über der Anzahl der Trainingsschritte. j/j_c -Abhängigkeit (a) und Abhängigkeit von den Kühlbedingungen (b) eines Nb-50%Ti-Einkernleiters ohne Kupfermatrix. (c) und (d) selbe Abhängigkeiten für den Nb-50%Ti-Multifilamentleiter in Kupfermatrix.

hängigkeit ist nicht sichtbar. Erst bei einer starken Reduktion des Stroms tritt kein Training mehr auf: bei $j/j_c = 20\%$ riß die Probe beim ersten Zugversuch, ohne daß vorher ein Normalübergang auftrat. Experimente mit einem stabilisierten Multifilamentleiter zeigen dagegen eine starke Reduktion des Trainings mit abnehmendem Transportstrom (Abb. 6c), in Übereinstimmung mit einer früheren Berechnung der zur Quenchauslösung notwendigen Minimalenergie¹⁵.

Die Kühlbedingungen spielen eine wichtige Rolle beim Ablauf spannungsinduzierter Effekte in Supraleitern. Bei nicht stabilisierten Leitern ist die Wirkung einer anelastischen^{*)} Energiequelle wesentlich durch die Kühlung bestimmt. Sie zwingt die Trainingskurve in die Sättigung, wenn die erzeugte Wärme wegen schlechter Kühlung (Vakuum) nicht abgeführt werden kann (Abb. 6b). Das teilweise anelastische Verhalten von Supraleitern wird auch in Experimenten mit akustischer Emission im Abschnitt 3.2.1 bestätigt. Bei guter Kühlung (Probe im flüssigen Helium) läuft die Trainingskurve hoch bis zu Dehnungswerten, die weit im makroskopischen plastischen Bereich liegen.

Abb. 6d zeigt die Abhängigkeit von Kühlbedingungen für einen Multifilament-Leiter in Kupfermatrix bei $j/j_c = 95\%$. Die gute Wärmeleitfähigkeit von Cu sowie die große Enthalpie der Heliumschicht an der Leiteroberfläche führt zu einem sehr stabilen Verhalten, das vorzeitige Normalübergänge nahezu verhindert. Wird der Wärmeaustausch mit flüssigem Helium durch eine Lackschicht von 11 μm reduziert, so ergibt sich eine Trainingskurve, die zwischen der Kurve im Helium und im Vakuum liegt.

*) Unter Anelastizität verstehen wir einen Prozess, bei dem in einem Belastungs-Entlastungszyklus eine Energiedissipation auftritt, nach Entlastung jedoch keine bleibende Verformung der Probe zurückbleibt. (Die Belastungs- und Entlastungskurve in der Spannungs-Dehnungskurve fallen nicht zusammen, sondern schließen eine Fläche ein.)

Ein weiterer Punkt, der überprüft wurde, war die Abhängigkeit von der *Dehnungsgeschwindigkeit*. Werden vorzeitige Normalübergänge, wie angenommen, durch lokalisierte, dehnungs-induzierte Energieumsetzungen hervorgerufen, dann erwartet man keine Abhängigkeit, da die Anzahl der Ereignisse mit ausreichender Energie, die bis zu einer bestimmten Dehnung auftreten, von $\dot{\epsilon}$ nicht abhängig sein sollte. Dies gilt zumindest für nichtstabilisierte Proben. Experimentell zeigte sich, daß Kurzprobentraining von blanken NbTi-Drähten tatsächlich keine Abhängigkeit von der Dehnungsgeschwindigkeit zeigt, selbst bei einer Änderung von einem Faktor 10.

Ein letzter Punkt soll noch an dieser Stelle behandelt werden: wie verteilen sich die *Quenchorte* auf der Probenlänge innerhalb einer Kurzprobentrainings-Untersuchung? Zur Beantwortung dieser Frage wurde ein Experiment gemacht, bei dem die Probe mit zwei zusätzlichen Spannungssonden versehen wurde (s. Abb. 7). Die zeitliche Abfolge der Spannungssignale U_1 und U_2 erlaubt eine Lokalisierung des Quenchursprungs. Beim Auftreten des Quenches in den äußeren Dritteln der Probe kann der Bereich des Quenchortes direkt aus U_1 und U_2 abgelesen werden. Tritt der Quench im mittleren Drittel der Probe auf, so macht er sich durch eine geringe Störspannung in U_1 , U_2 infolge der beginnenden Stromumverteilung in dem Shuntwiderstand bemerkbar, so daß auch hier der Quenchzeitpunkt bestimmt ist. Abb. 7 zeigt die Spannungen U_1 und U_2 bei fünf aufeinander folgenden Normalübergängen bei dem Experiment $j/j_c = 80\%$ aus Abb. 6c. Nullpunkt der Zeitskala ist jeweils der Quenchzeitpunkt. Die Ergebnisse zeigen, daß der Normalübergang statistisch an verschiedenen Stellen auftritt. Alle weiteren Quenche zeigen dieselben Spannungssignale wie Quench 5. Hier ist die Probe austrainiert und der Normalübergang erfolgt in der Mitte der Probe infolge der Erwärmung der Kupfermatrix. Auf diesen Punkt wird im nächsten Abschnitt noch eingegangen.

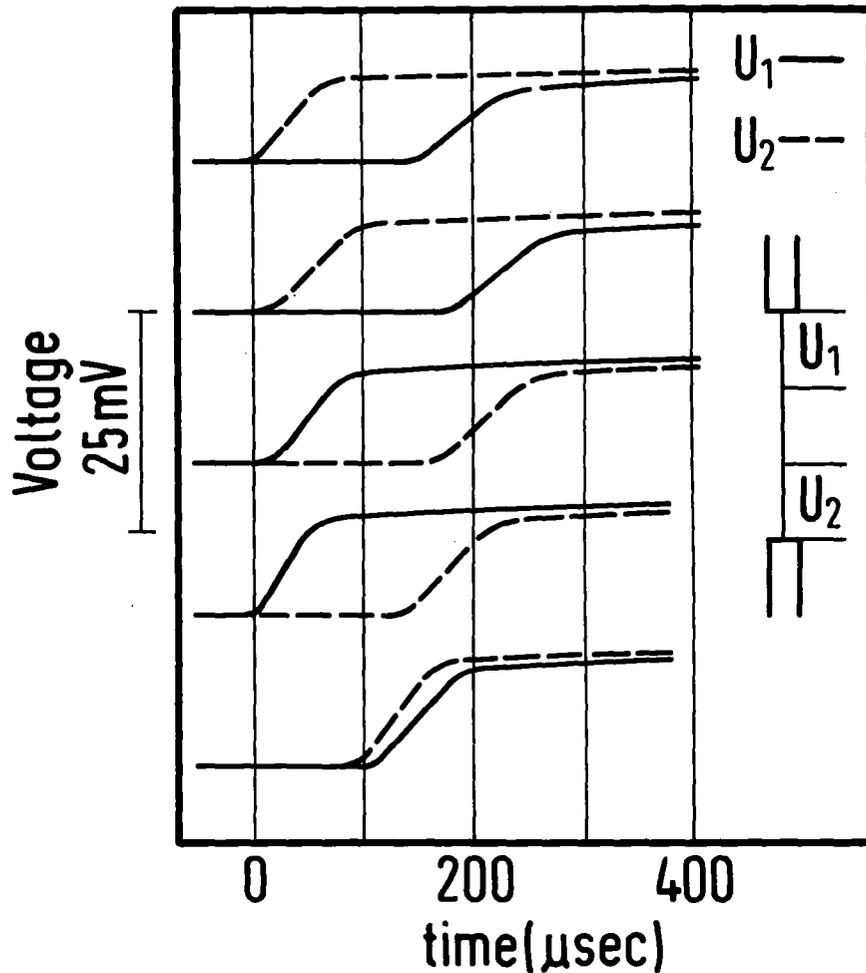


Abb. 7: Lokalisierung des Quenchursprungs auf der Probenlänge durch zeitliche Abfolge der Spannungssignale U_1 und U_2 bei fünf aufeinander folgenden Normalübergängen.

Auf Grund der relativ guten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sowie Einfachheit wurde das Experiment ohne angelegtes äußeres Magnetfeld für eine systematische Untersuchung des Kurzproben Trainings gewählt. Alle im folgenden beschriebenen Trainingsexperimente erfolgen durch Dehnung der Drahtproben mit einer Geschwindigkeit von etwa $3 \cdot 5 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2 \text{ sec}$ und bei einem Probenstrom von typischerweise $95\% j_c$ und $B = 0$.

3.1.2 Kupferdeformation als mögliche Ursache der vorzeitigen Normalübergänge

Als eine mögliche Ursache für Magnettraining wurde unter anderem auch die Erwärmung des Leiters infolge plastischer Deformation der Kupfermatrix vorgeschlagen^{4 6}. Infolge der unterschiedlichen thermischen Kontraktion von Kupfer, 0.33%^{3 5} und von NbTi, 0.16%^{3 6} bei Abkühlung von Raumtemperatur auf 4.2 K, steht die Kupfermatrix beim abgekühlten Leiter unter einer Vorspannung von 0.17% relativ zum NbTi. Die tatsächliche Vordehnung des Kupfers hängt vom Verhältnis NbTi:Cu sowie von der Vorgeschichte des Leiters ab, im Magneten zudem von der Wickelspannung und der thermischen Kontraktion und Steifigkeit des Wickelkörpers. Infolge der geringen Streckgrenze von Kupfer kann die elastische Grenze der Kupfermatrix bei dem abgekühlten Leiter in Magneten bereits erreicht sein. Beim Hochfahren des Magneten wird dann durch die elektromagnetischen Kräfte die Kupfermatrix von Anfang an plastisch verformt und die dabei freiwerdende Wärmeenergie kann zum vorzeitigen Quench führen. Durch die plastische Verformung der Kupfermatrix wird jedoch beim nächsten Zyklus der elastische Bereich zu größeren Dehnungen verschoben, und zwar aus zwei Gründen: (1) Die vorher vorhandene Vorspannung wird ganz oder teilweise abgebaut; bei genügend großer Dehnung kann sogar eine Vorspannung in entgegengesetzter Richtung (Stauchung) während der Entlastung aufgebaut werden, da das NbTi eine hohe Streckgrenze hat (~1%) und bei Entlastung die Kupfermatrix stauchen kann. (2) Der elastische Bereich wird durch Verformungshärtung größer. Der nächste vorzeitige Quench wird also, folgt man dieser Erklärung^{1 6}, erst bei größeren Dehnungen auftreten.

Abb. 8 zeigt die ersten zwei Spannungs-Dehnungskurven für einen NbTi-Leiter in Kupfermatrix. Der erste Zyklus zeigt eine große Hystereseis und eine bleibende plastische Verformung. Die bleibende Dehnung resultiert aus dem Abbau

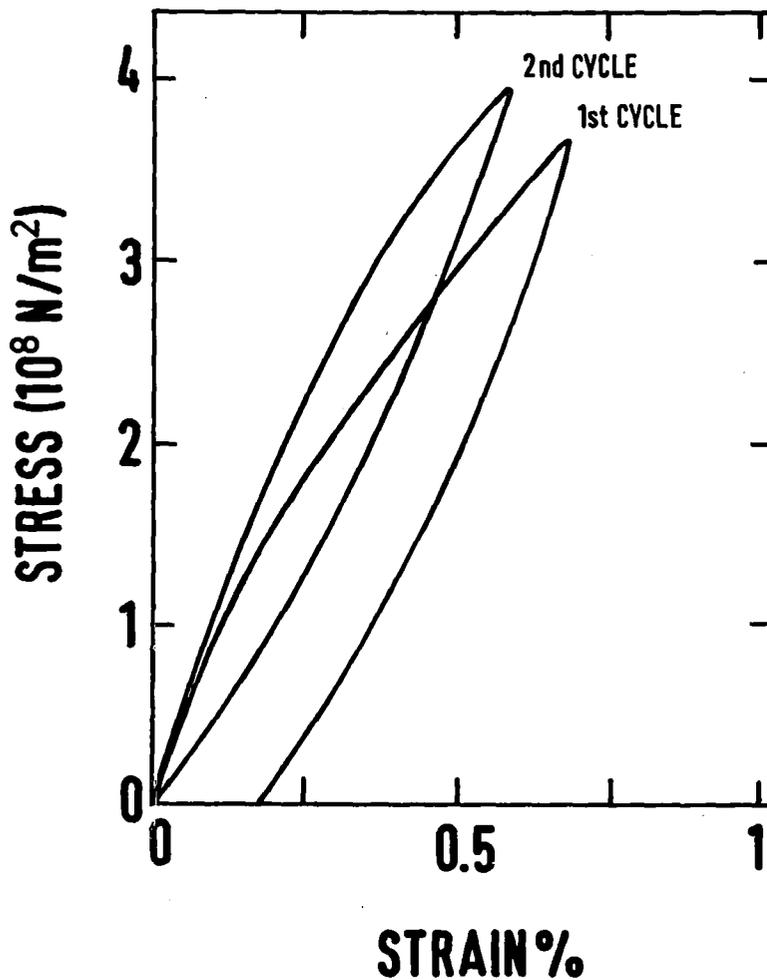


Abb. 8: Die beiden ersten Spannungs-Dehnungskurven eines kupferstabilisierten Nb-50%Ti-Einkernleiters bei 4.2 K.

der Vorspannung des Kupfers während der Dehnung und dem Aufbau einer entgegengesetzten Vorspannung während der Entlastung. Beim zweiten Zyklus ist die Hysterese wesentlich reduziert, und es bleibt keine bleibende Verformung, da das NbTi den Leiter auf die ursprüngliche Länge zurückbringt. Alle weiteren $\sigma(\epsilon)$ -Kurven fallen nahezu mit der Kurve 2 zusammen, erst nach einer großen Zahl von Zyklen bewirkt die Verformungshärtung eine Abnahme der Hysterese³⁷.

Wir diskutieren die Frage, ob Kurzprobentraining auf Kupferdeformation zurückgeführt werden kann. Die Antwort lautet "nein" aus folgenden Gründen:

(1) Kurzprobentraining findet auch, und zwar weitaus intensiver, in blanken NbTi-Drähten statt, ein Hinweis darauf, daß die Ursache im NbTi liegen muß.

(2) Wenn vorzeitige Normalübergänge eines Compoundleiters durch Erwärmung der Probe infolge plastischer Deformation der Matrix hervorgerufen würden, müßte der Quench an der wärmsten Stelle, d.h. bei einem Experiment im Vakuum in der Mitte der Probe, erfolgen. Experimentell wurde jedoch gezeigt, daß der Quench während des Trainings statistisch an beliebigen Stellen der Probe auftritt (s. Abb. 7) und erst nach beendetem Training erfolgt der Normalübergang infolge Erwärmung durch Kupferdeformation in der Mitte der Probe.

Allerdings ist die maximal erreichbare Spannung σ_m bei Compoundleiter durch die Wärmeerzeugung durch Kupferdeformation und die Wärmeabfuhr längs des Drahtes begrenzt. Damit ergibt sich eine j/j_c - und $\dot{\sigma}$ -Abhängigkeit, wie aus Abb. 6c ersichtlich ist. Für eine quantitative Diskussion von $\dot{\sigma}_m(j/j_c, \sigma)$ gehen wir den Weg einer stationären Betrachtung, da die Temperaturerhöhung infolge der Kupferdeformation eine sich langsam ändernde Funktion der Zeit ist¹⁵. Eine einfache Abschätzung zeigt uns, daß dies eine gute Näherung des Problems ist: wir vergleichen die erzeugte Wärmeenergie mit der Energie, die nötig ist, um den Leiter zu erwärmen. Die dissipierte Energie pro Volumeneinheit W ist jeweils die halbe von der Spannungsdehnungskurve eingeschlossene Fläche. Abb. 9 zeigt $W(\sigma)$. Wir nähern die Kurve an durch

$$W(\sigma) = A\sigma^4 \quad (4)$$

wobei $A = 3.85 \cdot 10^{-30} \text{ m}^6/\text{N}^3$. Der Bruchteil von $W(\sigma)$, der zur Erwärmung der Probe verbraucht wird, ist $\delta W = fC\Delta T$, wobei C die spezifische Wärme des Leiters pro Volumeneinheit ist und der Faktor f berücksichtigt, daß die gesamte

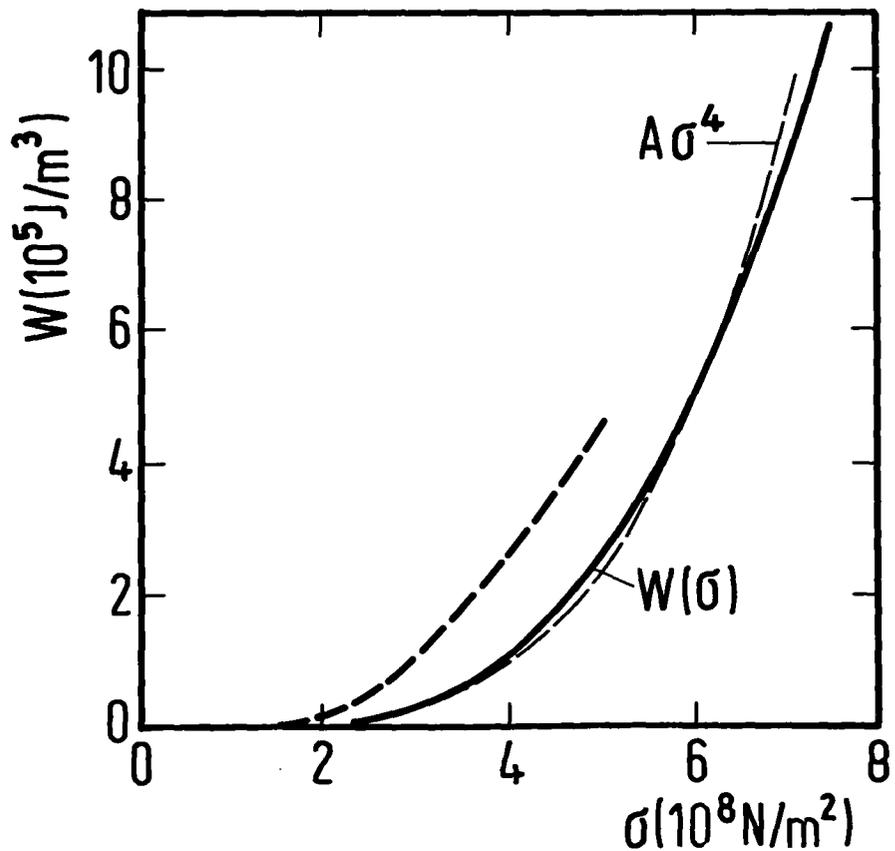


Abb. 9: Dissipierte mechanische Energie pro Volumeneinheit eines Nb-50%Ti-Multifilamentleiters in Kupfermatrix bei 4.2 K. Gestrichelte Linie: erste Belastung; volle Kurve: nach einigen Belastungs-Entlastungszyklen zusammen mit einer Fitkurve $\propto \sigma^4$.

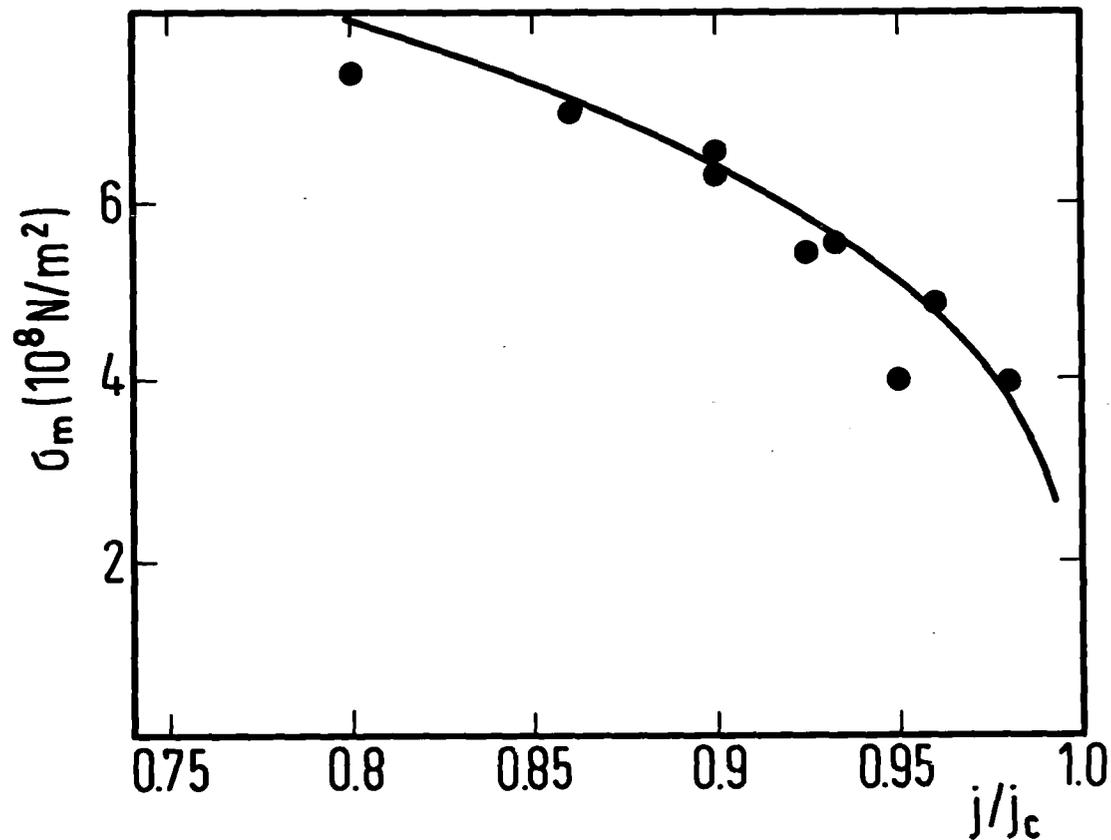


Abb. 10: Die maximale mechanische Spannung σ_m bei austrainierten Nb-50%Ti-Multifilamentleitern in Kupfermatrix in Abhängigkeit von j/j_c . (Daten aus Abb. 6c). Die volle Kurve ist ein Fit mit der Gleichung $\sigma_m \propto |(1-j/j_c)/\dot{\sigma}|^{1/3}$.

Drahtlänge, einschließlich des Teils zwischen Probenhalterungen und Heliumbad erwärmt wird, während die Wärmeerzeugung nur im Bereich des gedehnten Drahtes von ~ 3 cm erfolgt. Eine Abschätzung zeigt, daß f kleiner als 10 ist.

Von Abb. 6c erhalten wir für $j/j_c = 0.95$ $\sigma_m \sim 4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$, was zu $W(\sigma_m) = 9 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ führt. Zwischen kritischer Temperatur und Stromdichte wird ein linearer Zusammenhang

$$u_c(j) = u_{c0}(1-j/j_c) \quad (5)$$

angenommen^{*)}, wobei eine Verschiebung $u_c(j) = T_c(j) - T_0$ der Temperaturskala mit $T_0 = 4.2$ K vorgenommen wurde. Hier ist $u_{c0} = T_c(0) - T_0$ und j_c die kritische Stromdichte bei T_0 . Mit $\Delta T = u_c(j) = 0.27$ K und $C = 1.35 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3 \text{ K}^{1.5}$ ergibt sich $\delta W = 3.6 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$, d.h. $\sim 4\%$ von W . Es wird also nur ein kleiner Teil der während der Deformation erzeugten Energie dazu verwendet, die Probe zu erwärmen, so daß die folgende stationäre Betrachtung des Problems in guter Näherung gültig ist.

Wir gehen davon aus, daß die vom Draht durch Wärmeleitfähigkeit und durch das Restgas ins Helium abgeführte Wärme $Q(t)$ der Temperaturerhöhung $u(t) = T(t) - T_0$ proportional ist. Da im Experiment die Kraft linear mit t anwächst, gilt

$$u(\sigma) \propto Q(\sigma). \quad (6)$$

σ_m erhalten wir aus der Beziehung $u(\sigma_m) = u_c(j)$. Ferner ist

$$Q(\sigma) = \frac{dW(\sigma)}{dt} = 4 A \sigma^3 \dot{\sigma} \quad (7)$$

wobei $\dot{\sigma}$ die konstante Änderungsgeschwindigkeit der mechanischen Spannung ist.

Aus der Kombination von (5), (6) und (7) ergibt sich

$$\sigma_m \propto [(1-j/j_c) \dot{\sigma}^{-1}]^{1/3}. \quad (8)$$

*) Die lineare Abhängigkeit $T(j)$ wurde experimentell im Temperaturbereich 4.2 bis 4.8 K bei $B=0$ überprüft.

Abb. 10 zeigt das experimentell bestimmte $\sigma_m(j/j_c)$ zusammen mit der nach Gl. (8) berechneten Abhängigkeit. Die Abhängigkeit $\sigma_m(\dot{\sigma})$ geht ebenfalls aus Gl. (8) hervor. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist gut, da eine Erhöhung von $\dot{\sigma}$ durch einen Faktor 4 die Abnahme von σ_m in Abb. 6c durch einen Faktor 1.7 bewirkt, während Gl. (8) einen Faktor 1.6 voraussagt.

Halten wir abschließend fest, daß Kurzprobentraining nicht auf Kupferdeformation zurückgeführt werden kann und die Ursache im Supraleiter selbst zu suchen ist. Wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde¹⁵, kann auch Training von supraleitenden Magneten nicht durch Kupferdeformation erklärt werden.

3.1.3 Abhängigkeit des Trainings von der Legierungszusammensetzung und metallurgischen Vorgeschichte bei NbTi und NbZr-Legierungen

Diese Experimente wurden durchgeführt, um den Einfluß der Mikrostruktur auf die Energiequelle^{*)}, die zu vorzeitigen Normalübergängen führt, zu untersuchen. Während die Legierungszusammensetzung die Voraussetzung für das Erreichen einer bestimmten Phasenzusammensetzung schafft, hängt das wirkliche Gefüge des supraleitenden Drahtes entscheidend von der metallurgischen Behandlung ab. So kann bei den technisch meistverwendeten NbTi-Legierungen im Bereich von 44 bis 52%Ti, wo nach dem Phasendiagramm eine zweiphasige Struktur vorliegt, die Ausscheidung von α -Titan ausbleiben, wenn keine entsprechende metallurgische Behandlung, in diesem Fall Ausscheidungsglühung erfolgt. Im folgenden werden daher sowohl stromoptimierte Proben (durch Wärmebehandlung erzielt) verschiedener NbTi-Zusammensetzungen wie auch solche, die keine Wärmebehandlung erhielten, auf ihr Trainingsverhalten untersucht. Anschließend wird der Effekt der metallurgischen Vorgeschichte auf das Trainingsphänomen am Beispiel der Legierung Nb-60%Ti ausführlich untersucht.

*) Siehe Fußnote Seite 21.

Abb. 11 zeigt typische Trainingskurven von *optimierten NbTi-Einkernleitern* ohne Cu-Matrix mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Diese Proben stammen alle aus Entwicklungsserien der Vacuumschmelze Hanau. Insbesondere erhielten die Drähte mit 49.5, 46.5 und 39% Titan identische metallurgische Behandlung (siehe Tabelle I), was sie geeignet für einen Vergleich bezüglich ihres Trainingsverhaltens macht. Obwohl die Proben erwartungsgemäß Unterschiede in j_c aufweisen, ist ein Vergleich zulässig, da die minimale Energie für Quenchauslösung in der ersten Näherung unabhängig vom absoluten Wert der kritischen Stromdichte ist¹⁵. Auf der oberen Skala ist die Zahl der Trainingsschritte bezogen auf die Volumeneinheit der Proben aufgetragen. Man erkennt deutlich die Abnahme des Trainingseffektes bei Proben mit Zusammensetzungen von $\leq 50\%Ti$ im Vergleich zur Nb-65%Ti-Probe. Während die Trainingskurven der Proben mit 65, 52 und 49.5%Ti eine Sättigungstendenz zeigen, endete das Training der Nb-46.5%Ti und Nb-39%Ti-Legierungen meistens mit dem Bruch des Leiters. Zu bemerken bleibt, daß die Reproduzierbarkeit der Experimente in dieser Untersuchungsreihe recht unterschiedlich war. Es stellte sich jedoch eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung heraus. Das Trainingsverhalten von Nb-65%Ti-Proben war sehr gut reproduzierbar, was sich auch bei Leitern von einem anderen Hersteller (Atomics Int.) bestätigt hat. Bei Zusammensetzungen von $\leq 50\%Ti$ hält sich die Streuung innerhalb $\pm 10\%$ und schließlich streuen die Meßpunkte bei Nb-39%Ti-Proben maximal $\pm 25\%$ gegenüber den aufgetragenen Kurven in Abb. 11.

Das Trainingsverhalten von *NbTi-Legierungen, ohne α -Titan Ausscheidungen*, ist dem der stromoptimierten Leiter in Abb. 12 gegenübergestellt. Man erkennt die starke Abnahme des Trainings bei den Proben, die keiner Ausscheidungsglühung unterzogen wurden. Die damit entstehende Vermutung, daß α -Teilchen an dem Mechanismus des Trainings beteiligt sein könnten, ist leicht zu widerlegen, da im Falle von Nb-39%Ti keine Ausscheidung von α -Titan auftritt, die Wärmebehandlung

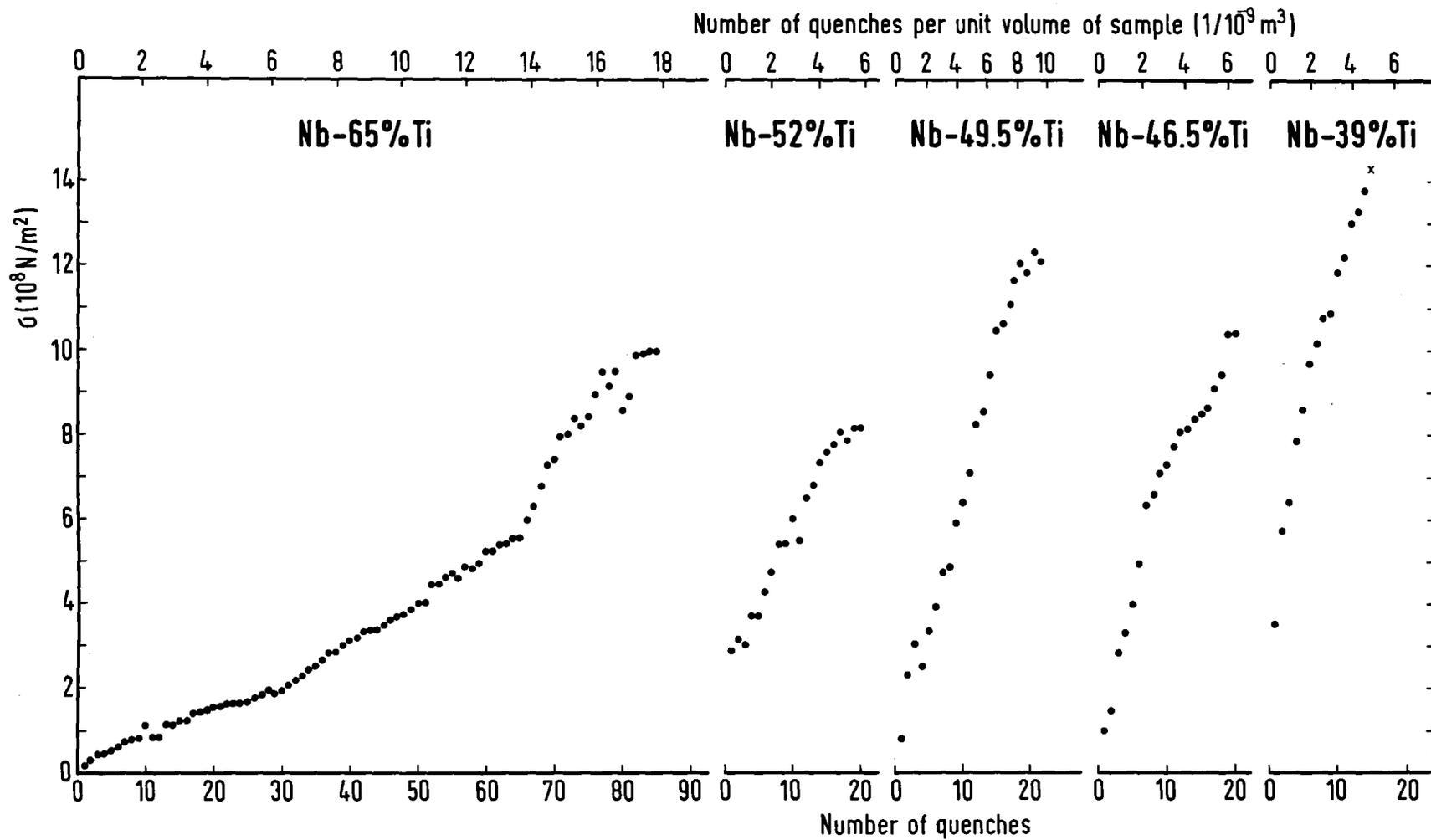


Abb. 11: Kurzprobentraining von optimierten NbTi-Einkernleitern ohne Kupfermatrix in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung bei $j=95\% j_c$ und $B=0$; Messung in flüssigem Helium (x bedeutet Probe reißt).

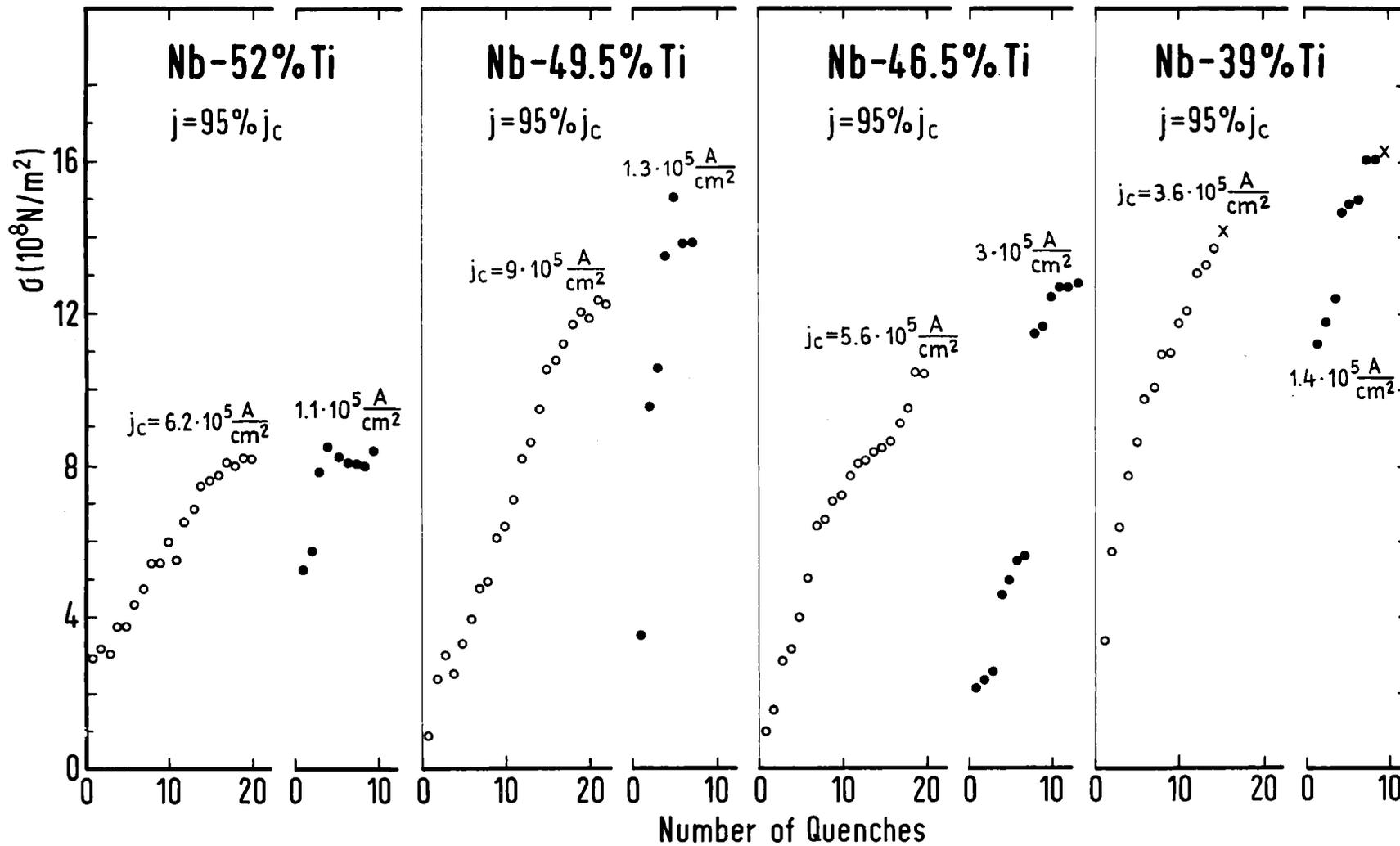


Abb. 12: Kurzprobentraining von optimierten (O) und kaltverformten (●) NbTi-Einkernleitern ohne Kupfermatrix in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung bei $B = 0$; Proben in flüssigem Helium (x bedeutet Probe reißt).

dient hier lediglich der Optimierung der Zellstruktur. Die Ursachen für unterschiedliches Trainingsverhalten dürften deshalb viel mehr auf versetzungsbedingte Abweichungen in der Mikrostruktur der beiden Proben zurückgeführt werden.

Die Rolle der Mikrostruktur wurde näher mit einer Serie von Nb-60%Ti-Proben untersucht, die unterschiedliche metallurgische Behandlungen erhielten. Diese Legierung ist in der Abb. 11 nicht enthalten, da sie durch ihre metallurgische Vorgeschichte (siehe Tabelle II und Ref. 38) ungeeignet für einen Vergleich mit den übrigen Legierungen ist. Das wesentliche Merkmal dieser Legierung ist, daß sie ohne Zwischenwärmebehandlung auf den Durchmesser, bei dem die Ausscheidungsglühung bei 450°C erfolgte, heruntergezogen und anschließend auf einen einheitlichen Durchmesser von 0.48 mm endverformt wurde. Bei den hier untersuchten Proben wurden zwei Parameter gezielt variiert, nämlich die Dauer der Ausscheidungsglühung und der Grad der Endverformung. So wurden Proben einer Glühdauer von 2, 2.5 und 3.5 Stunden ausgesetzt bei konstanter Endverformung (91 %), während eine zweite Gruppe von Proben nach einer Glühdauer von 2 Stunden Verformungsgrade zwischen 75 und 98.4 % erhielt. Die Abb. 13a zeigt die Abhängigkeit des Trainingseffektes von der Dauer der Ausscheidungsglühung. Die Abnahme der Glühdauer bewirkt eine starke Reduzierung der Intensität der zum Training führenden Energiequelle, jedoch nur eine leichte Senkung in der kritischen Stromdichte (siehe Tabelle II). Der Effekt der Endverformung auf das Training ist in Abb. 13b dargestellt. Die Kurven zeigen, daß hohe Endverformungsgrade wiederum die Intensität der Energiequelle des Trainings abschwächen. Man erkennt gleichzeitig aus Abb. 13a und 13b, daß die metallurgische Behandlung, die zur Optimierung der Stromtragfähigkeit der Supraleiter führt, ein verstärktes Training hervorruft.

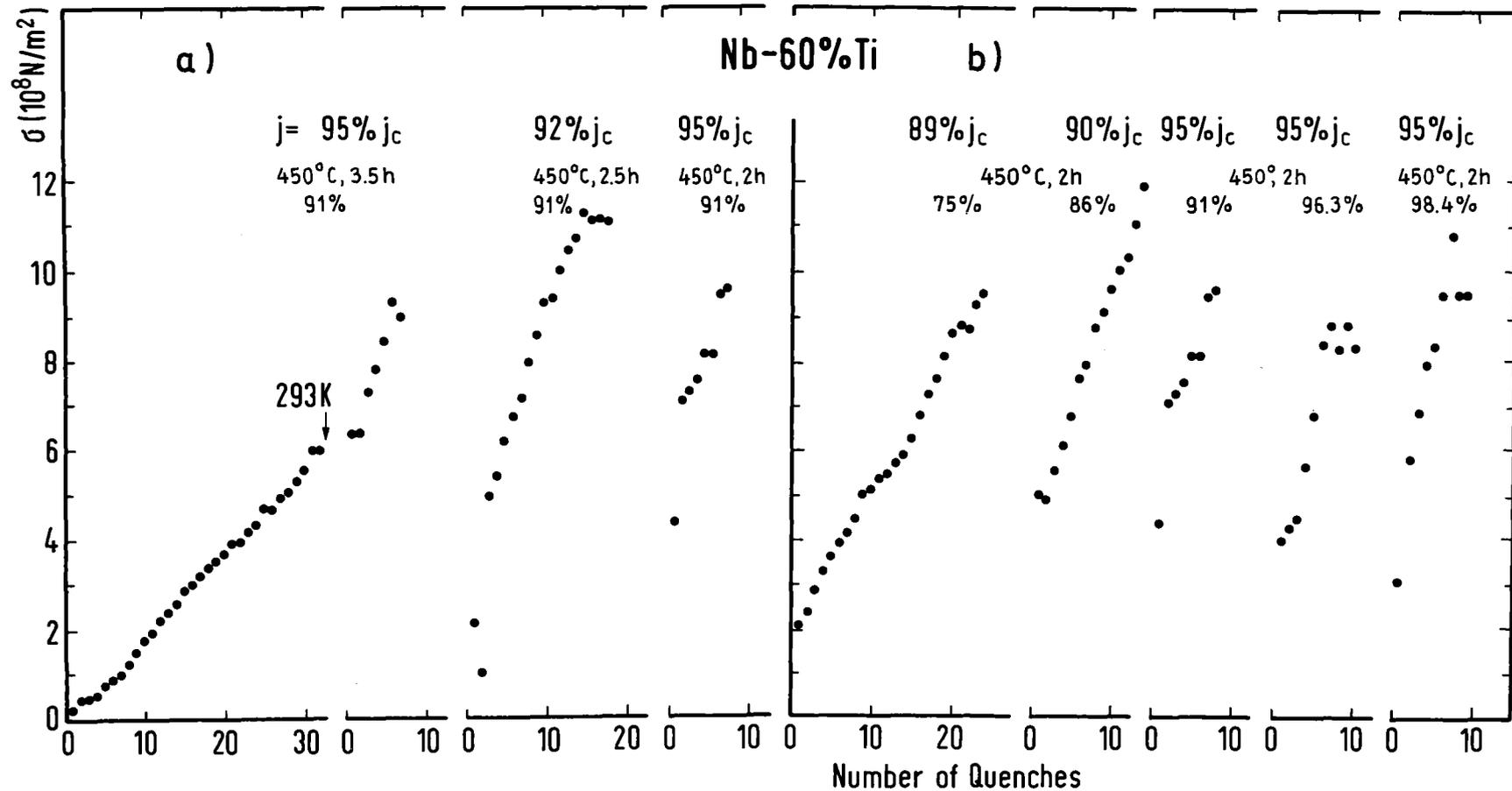


Abb. 13: Einfluß der metallurgischen Vorgeschichte auf den Verlauf des Kurzprobenstrainings von nichtstabilisierten Nb-60%Ti-Einkernleitern bei $B = 0$. a) Abhängigkeit von der Dauer der Ausscheidungsglühung bei konstanter Endverformung (91 %); b) Effekt der Endverformung bei konstanten Glühbedingungen (450°C, 2h). (Die Experimente mit 75 % und 91 % Endverformung wurden früher unterbrochen.)

In Abschn. 1.2 wurde ausgeführt, daß Wärmebehandlung und Kaltverformung hauptsächlich Änderungen in der Versetzungs-konfiguration hervorrufen, wenn man von Ausscheidungsprozessen absieht. Diese Änderungen führen u.a. dazu, daß die Überwindung kurzreichweitiger Hindernisse durch Versetzungen bei tiefen Temperaturen unter geänderten Bedingungen abläuft. Die Frage ist daher berechtigt, ob Versetzungen am Trainings-effekt direkt beteiligt sind oder ob sie nur den Ablauf anderer Deformationsvorgänge bei 4.2 K beeinflussen. Auf diese Frage versuchen wir mit Hilfe von weiteren experimen-tellen Beobachtungen in den nächsten Abschnitten eine Antwort zu finden.

Trainingsverhalten von NbZr-Legierungen

Untersucht wurden Zusammensetzungen mit 25, 33 und 50 % Zirkon. Es stellte sich interessanterweise heraus, daß ein Trainings-effekt nur bei der Nb-33%Zr-Legierung auftrat (Abb. 14),

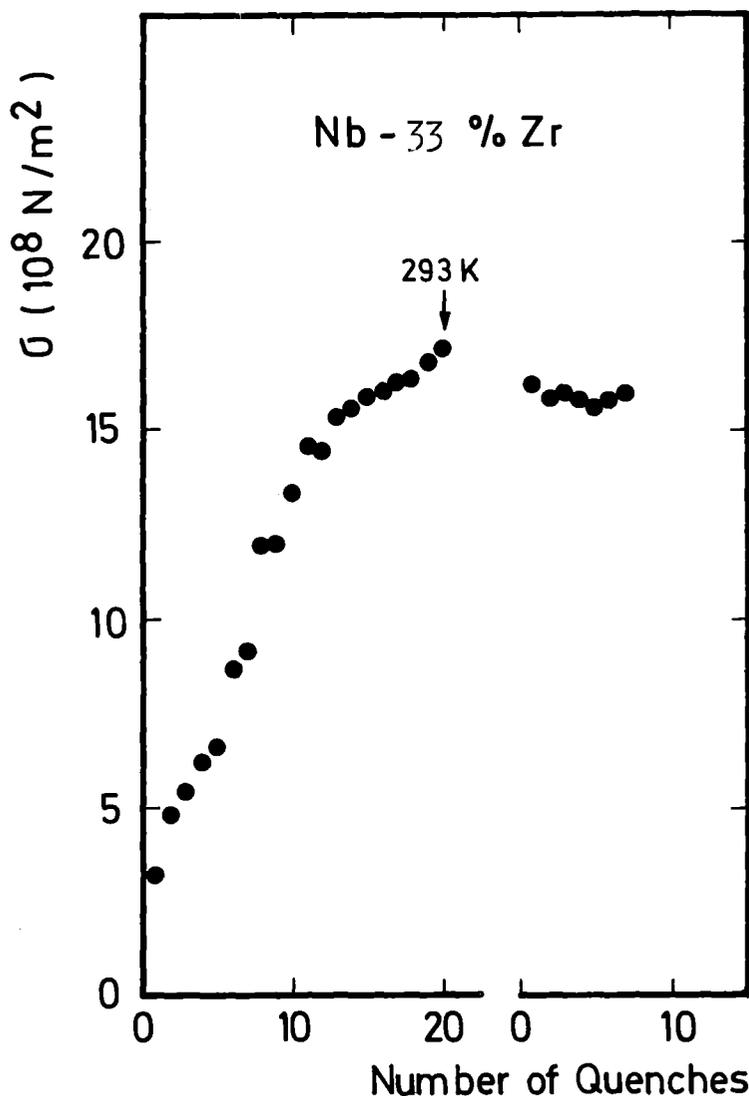


Abb. 14:
Kurzproben training eines nichtstabilisierten Nb-33%Zr-Einkernleiters bei $j = 95 \% j_c$ und $B = 0$. Nach ca. 20 Schritten Probe auf 293 K aufgewärmt und erneut untersucht. Experimente in flüssigem Helium.

bei allen anderen Proben wurde kein Übergang in die Normalleitung festgestellt, selbst bei Dehnungen von $\sim 2.5\%$. Eine Erhöhung des Transportstromes auf $98\% j_c$ konnte dieses Verhalten nicht ändern.

Obwohl die metallurgische Vorgeschichte der untersuchten NbZr-Legierungen uns unbekannt ist, können wir versuchen, uns mit den gegebenen Daten darüber ein Bild zu verschaffen. Ein Blick in die Tabelle III zeigt, daß alle Legierungen mit Ausnahme von Nb-33%Zr sehr hohe kritische Stromdichten im Nullfeld haben. Das ist ein eindeutiger Hinweis auf die unterschiedliche Mikrostruktur der Legierungen, die keinen Trainingseffekt zeigen gegenüber der Nb-33%Zr Probe.

Im Abschnitt 2.2 wurde angedeutet, daß der Zerfall der β -Phase in NbZr-Legierungen sich sehr träge vollzieht und vom Gasgehalt beeinflusst wird. Die chemische Analyse unserer Proben hat jedoch praktisch keine Unterschiede in den Gasgehalten ergeben (siehe Tabelle V). Elektronenmikroskopische Untersuchungen^{*)} ergaben keinen Beweis für die Anwesenheit von Ausscheidungen, in Übereinstimmung mit einer Untersuchung an Nb-25%Zr mit vergleichbarem Gasgehalt^{2 8}. Es ist daher anzunehmen, daß der Hauptunterschied zwischen Nb-33%Zr und dem Rest der NbZr-Legierungen in der Versetzungsconfiguration besteht. Anhand dieser recht bescheidenen Hinweise ist es sicher schwer eine Interpretation des Verhaltens der NbZr-Legierungen zu erhalten und wird deshalb auch nicht angestrebt. Das Beispiel zeigt jedoch den überwiegenden Einfluß der Mikrostruktur gegenüber der Stromtragfähigkeit auf das Trainingsverhalten von Supraleiter.

*) Die TEM-Untersuchungen wurden dankenswerterweise von Frau Dr. I. Pfeiffer, Metallurgisches Laboratorium Vacuumschmelze Hanau, durchgeführt.

Fassen wir abschließend die in diesem Abschnitt erzielten Ergebnisse zusammen. Nb-65%Ti trainiert wesentlich mehr als NbTi-Legierungen mit höherem Niobgehalt. Anders als bei NbZr-Legierungen wirkt eine Stromoptimierung der NbTi-Proben in Richtung Intensivierung der zum Training führenden Energiequelle. Eine direkte Beteiligung der α -Ti Ausscheidungen am Trainingseffekt ist höchst unwahrscheinlich.

3.1.4 Reaktivierung des zu vorzeitigen Normalübergängen führenden Mechanismus

Der den vorzeitigen Normalübergang auslösende Vorgang wird durch mechanische Beanspruchung des Supraleiters bei 4.2 K abgebaut. Wir wollen uns mit der Frage beschäftigen, wie man in austrainierten Proben den Prozeß der Energieumsetzung reaktivieren kann. Dabei wird versucht, die Reaktivierung sowohl durch Zufuhr thermischer Energie wie durch direkten Eingriff in den inneren Spannungszustand der Proben herbeizuführen.

Wärmebehandlung

Zuerst untersuchen wir das Trainingsverhalten der NbTi-Legierungen nach Erwärmung der Probe auf Raumtemperatur. Als Maß für die Reversibilität des Trainings wurde das Verhältnis der Anzahl der Trainingsschritte nach und vor einem Temperaturzyklus gewählt. Die Abb. 15 zeigt die Ergebnisse für die untersuchten NbTi-Zusammensetzungen. Während Nb-65%Ti dasselbe

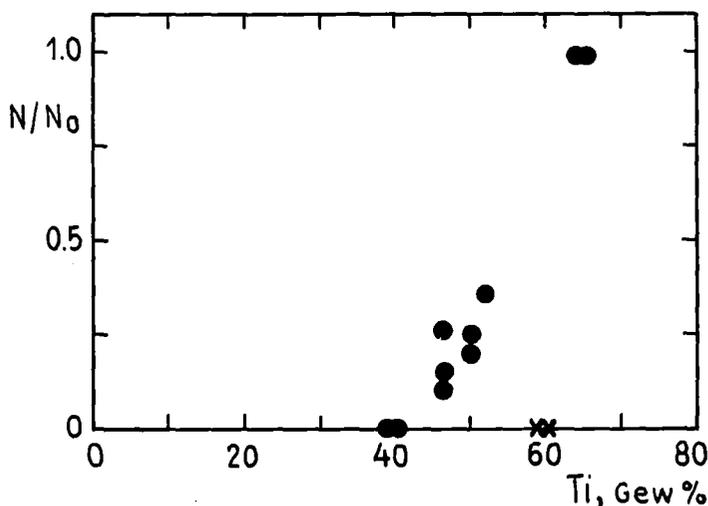


Abb. 15:

Reversibilität des Kurzprobentrainings von NbTi nach Zyklen auf 293 K in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung. (N_0 , N sind die Zahl der Trainingsschritte im ersten Versuch bzw. nach Aufwärmen der Probe auf 293 K).

Trainingsverhalten wie vor dem Temperaturzyklus aufweist, reicht bei Legierungen mit $\leq 50\% \text{Ti}$ die Temperaturerhöhung auf 293 K nicht, um den trainingsinduzierenden Vorgang vollständig zu reaktivieren. Mit sinkendem Titangehalt ist also eine größere Irreversibilität des Trainings zu beobachten. Aus der Reihe fällt Nb-60%Ti, das völlige Irreversibilität zeigt. Darauf wird im folgenden noch eingegangen.

Wir interpretieren die Reversibilität des Trainings bei Nb-65%Ti als einen Beweis der völligen Erholung des durch Dehnung bei 4.2 K abgebauten Mechanismus, der zu Energiefreisetzen führt. Der Erholungsbereich der Mikrostruktur dieser Legierung liegt oberhalb 77K, da das Aufwärmen auf Stickstofftemperatur keine Reversibilität des Trainings verursacht. Natürlicherweise stellte sich die Frage, ob durch Wärmebehandlung oberhalb 293 K die Erholung der Mikrostruktur in Legierungen mit $\leq 50\% \text{Ti}$ und dadurch ein reversibles Trainingsverhalten auch hier erreicht werden könnte. Das wurde am Beispiel der Legierung Nb-46.5%Ti untersucht (Abb. 16). Nach ca. 20 Schritten (Kurve 1) wurde das Training unterbrochen und die Probe auf Raumtemperatur gebracht. Die wieder abgekühlte Probe zeigt die aus Abb. 15 bekannte Trainingsirreversibilität (Kurve 2). Der Trainingsprozess wurde wieder unterbrochen und die Probe 15 Minuten auf 350°C erhitzt. Die nach dieser Behandlung erzielte Trainingskurve (Kurve 3) zeigt, daß völlige Reversibilität erreicht und sogar die Energiequelle des Trainings intensiviert wurde. Nach ca. 60 Trainingsschritten wurde die Probe auf 293 K erwärmt, erneut abgekühlt und untersucht (Kurve 4). Wie die Ergebnisse weiter erkennen lassen (Kurve 5), hängt der Erholungsgrad stark von der Temperatur der Nachbehandlung ab.

Die Reversibilität des Trainingsverhaltens bei NbTi-Legierungen der Abb. 15 spiegelt sich auch in den makroskopischen Verformungskurven wieder. Das zeigt Abb. 17a und b, wo sich die ersten zwei Spannungs-Dehnungskurven vor und nach einem Temperaturzyklus auf 293 K bei Nb-65%Ti sehr gut überlappen,

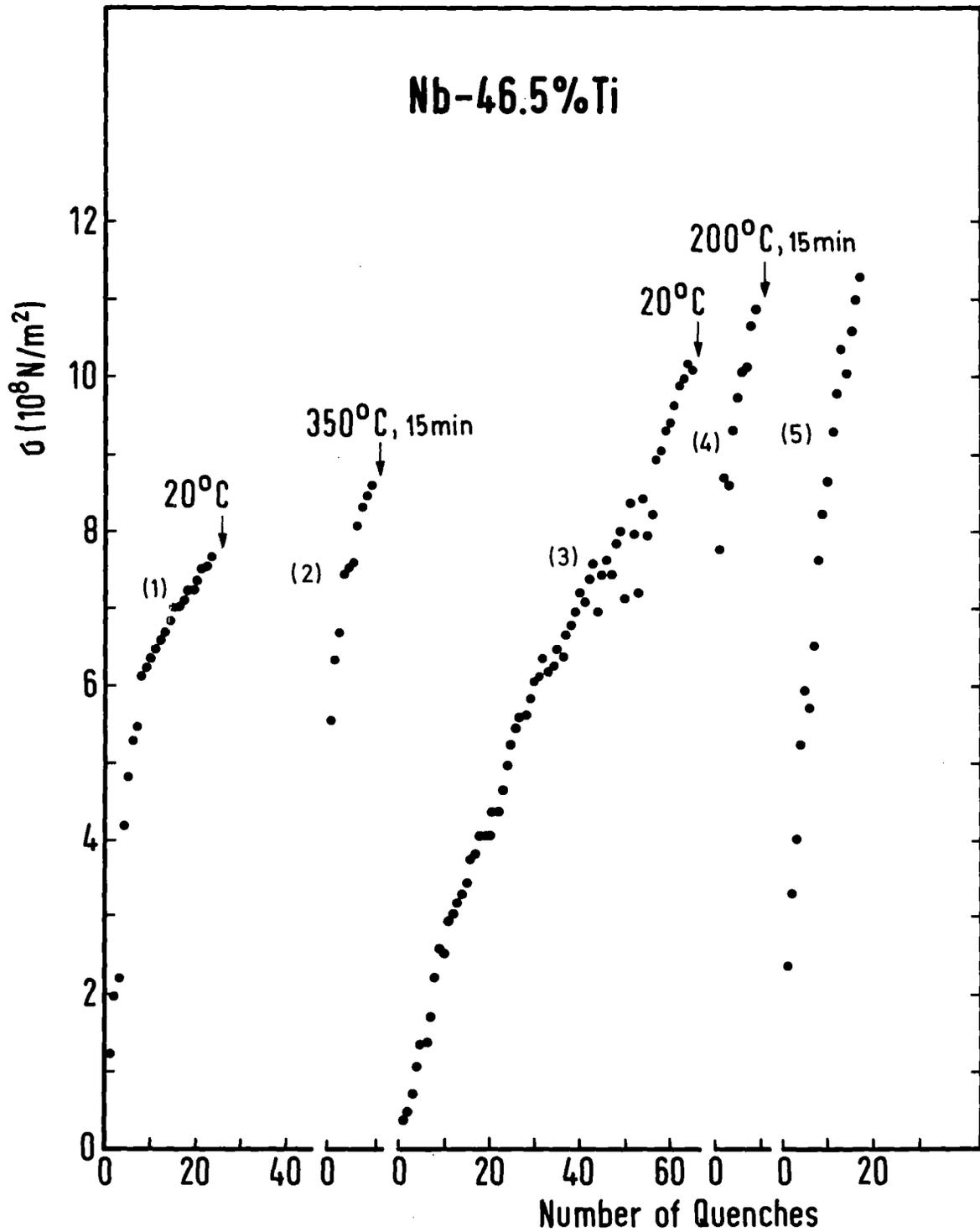


Abb. 16: Reaktivierung der Energiequelle des Trainings eines nichtstabilisierten Nb-46.5%Ti-Einkernleiters in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung. $j = 95 \% j_c$, $B = 0$, Experimente in flüssigem Helium.

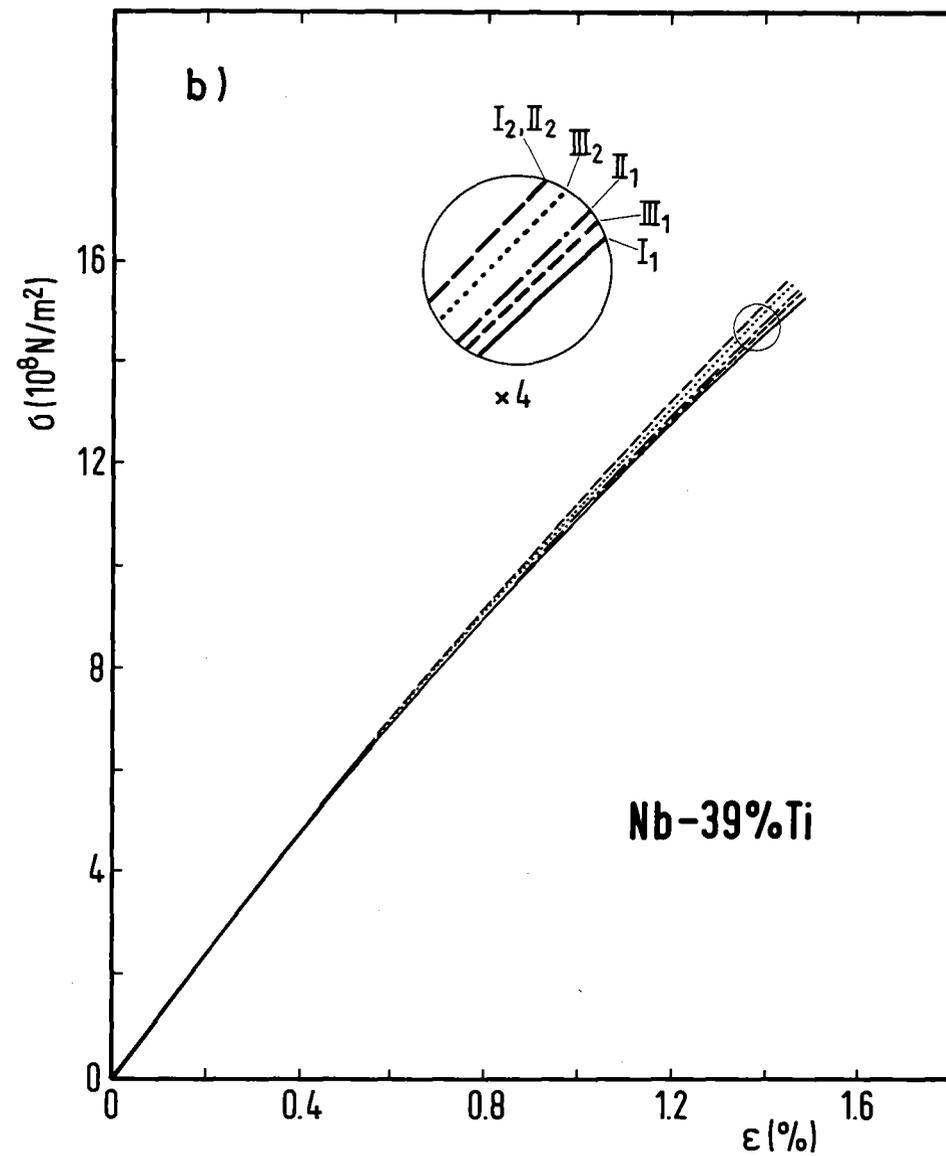
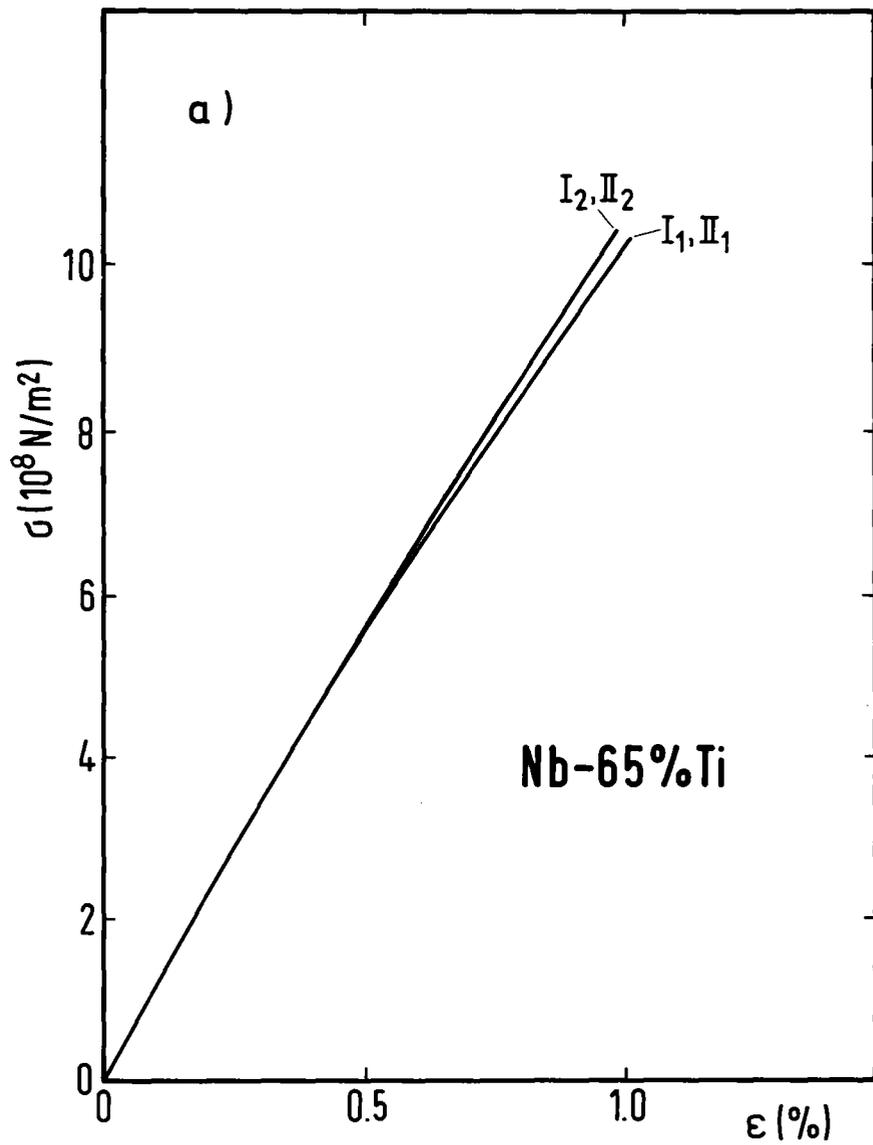


Abb. 17: Erste (1) und zweite (2) Spannungs-Dehnungskurven bei 4.2 K nach dem ersten (I) und dem zweiten (II) Abkühlen (dazwischen Aufwärmen auf 293 K) bei dem reversiblen Nb-65%Ti und dem irreversiblen Nb-39%Ti-Einkernleiter ohne Kupfermatrix. Im Falle von Nb-39%Ti erfolgte noch eine dritte (III) Abkühlung.

anders als bei der Nb-39%Ti-Probe, die irreversibles Trainingsverhalten zeigt.

Wir stellen also fest, daß thermische Aktivierung die Ausheilung der Gitterfehler, die durch die Dehnung beim Trainingsexperiment entstanden sind, bewirkt. Während bei Nb-65%Ti die Erholung der Mikrostruktur schon bei 293 K vollendet ist, benötigen Legierungen mit weniger als 52%Ti Temperaturen oberhalb 293 K.

Entfernung einer oberflächennahen Schicht

Wie aus der Literatur bekannt ist³⁹, führt die Entfernung einer Schicht von der Oberfläche einer Probe, die im unteren Bereich der Verfestigung verformt wurde, dazu, daß die Probe bei anschließender Belastung dieselbe Fließspannung wie im ersten Verformungszyklus zeigt. Anders ausgedrückt, die Probe verhält sich so, als ob sie gar nicht vorverformt wäre. Diese experimentelle Beobachtung gab den Anstoß, supraleitende Proben auf dieses Verhalten hin zu untersuchen. Herauszufinden war, ob bei austrainierten Proben, möglichst mit irreversiblen Trainingsverhalten, durch Entfernung einer Oberflächenschicht der zu vorzeitigen Normalübergängen führende Prozeß reaktiviert werden kann.

Untersucht wurden mit Ausnahme von Nb-39%Ti (wegen schlechter Reproduzierbarkeit) und Nb-65%Ti (wegen vorhandener Reversibilität) alle NbTi-Einkernleiter und die Nb-33%Zr-Probe. Die Entfernung des supraleitenden Materials erfolgte chemisch wie im Abschnitt 2.3 beschrieben. In Kontrollexperimenten (Abschnitt 3.1.6) wurde bestätigt, daß die Wasserstoffmengen, die durch diese Operation in die Proben eindiffundierten, keinen Effekt auf das Trainingsverhalten der jeweiligen Proben hatten.

Abb. 18 zeigt das Verhalten von austrainierten Proben, die einer Oberflächenentfernung zwischen 20 und 45 μm unterzogen wurden. Ein ausgeprägter Effekt tritt nur bei der Spezialfertigung Nb-60%Ti auf, wo die trainings-auslösende Energiequelle durch eine Entfernung von 22.5 μm völlig reaktiviert wird.

Zu einer Erklärung der möglichen Ursache dieses Effektes können Vorstellungen herangezogen werden, die die Rolle der Oberfläche in der plastischen Verformung der Metalle behandeln. Eine solche Vorstellung⁴⁰ beruht darauf, daß während der plastischen Verformung sich eine defektreiche Schicht von typischerweise 40-100 μm an der Probenoberfläche bildet, die als Hindernis für die weitere Versetzungsbe-
wegung wirkt. Mit anderen Worten entwickelt sich eine der außen angelegten Kraft entgegengerichtete Spannung. Das Modell setzt voraus, daß die Versetzungen im Probeninneren erzeugt werden und sie sich in Richtung Oberfläche bewegen. Entfernt man nun die oberflächennahe Schicht, so verschwinden auch die rücktreibenden Kräfte und das Probeninnere befindet sich im ursprünglichen Spannungszustand. Es muß jedoch betont werden, daß es sich hier im Gegensatz zu technischen Supraleitern um Proben handelte, die zum erstenmal einer plastischen Verformung unterzogen wurden.

Daß dieser allgemein erwartete Effekt nur an Nb-60%Ti auftritt, liegt vermutlich an Besonderheiten der Mikrostruktur, die die inneren Spannungen, die durch die Verformung bei 4.2 K entstehen, bis zur Oberfläche der Probe reichen läßt. Diese Annahme wird von elektronenmikroskopischen Untersuchungen unterstützt. Wir vergleichen die TEM-Aufnahmen von Nb-60%Ti mit denen von Nb-65%Ti, da im letzten Fall von der Zusammensetzung her vergleichbare Voraussetzungen für das Erreichen einer bestimmten Mikrostruktur vorliegen (Abb. 19). Die Versetzungszellstruktur in Nb-60%Ti ist nicht nur inhomogener verteilt, sie ist auch breiter und weniger ausgeprägt als bei Nb-65%Ti. Das kann zur Folge haben,

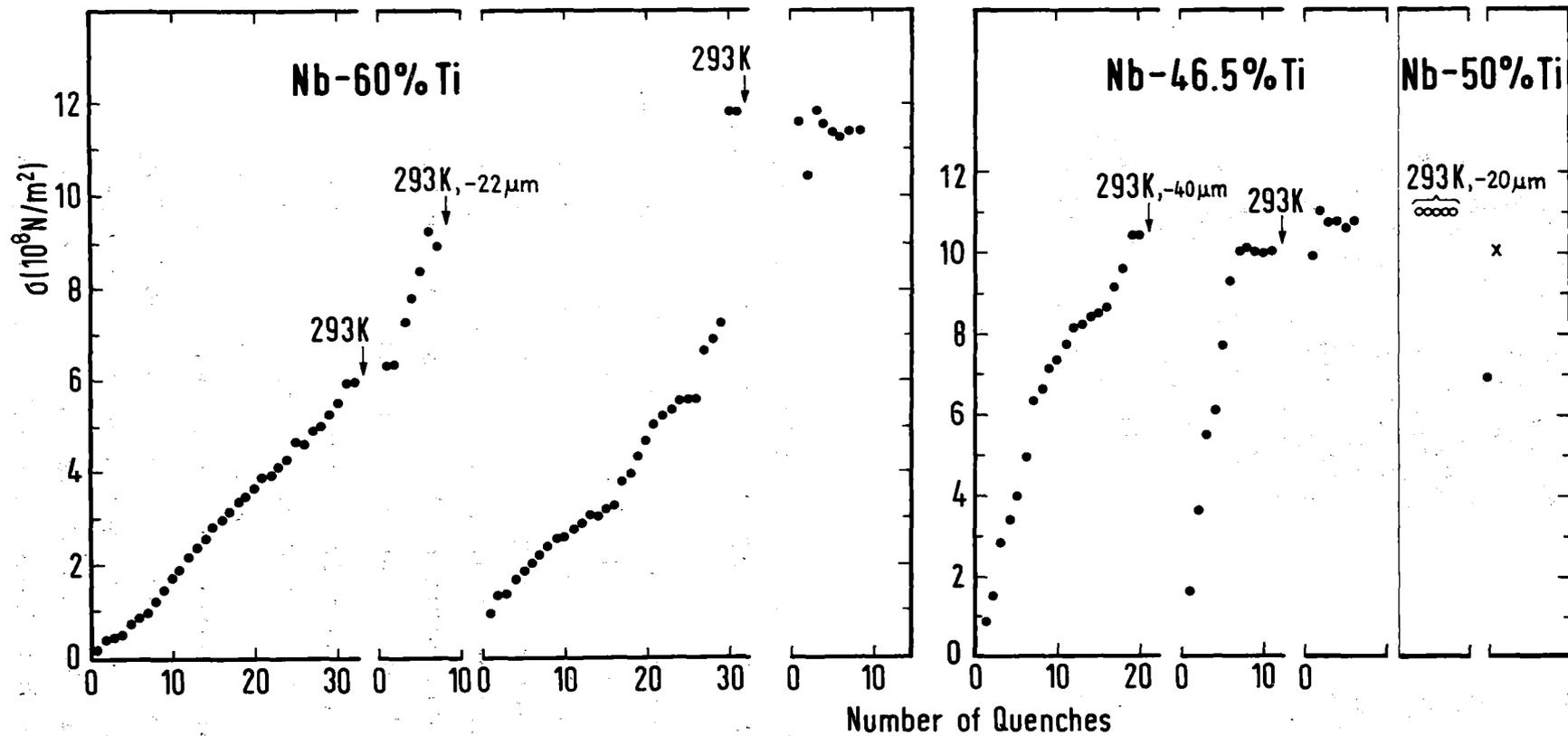


Abb. 18: Effekt einer Entfernung der oberflächennahen Schicht auf das Trainingsverhalten von nichtstabilisierten NbTi-Einkernleitern bei $j=95\% j_c$ und $B=0$. Mit Ausnahme der Nb-50%Ti-Probe, wo die Entfernung von 20μ nach Vordehnung bei 293 K erfolgte, wurde diese Operation bei austrainierten und auf 293 K erwärmten Proben durchgeführt. Experimente in flüssigem Helium. ("293K, -22 μm " bedeutet Probe auf 293 K erwärmt und anschließend 22 μm -Schicht entfernt; x bedeutet Probe reißt).

x 40 000



Nb-60%Ti

x 40 000



Nb-65%Ti

Abb. 19: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Subbandstruktur an Nb-60%Ti und Nb-65%Ti-Einkernleitern.

daß sich Versetzungsgleitung bei 4.2 K auf größere Bereiche ausdehnen kann und sich damit bis zur Oberfläche reichende Spannungsfelder bilden. Das irreversible Trainingsverhalten von Nb-60%Ti nach Aufwärmen auf Raumtemperatur scheint dieser Vorstellung entgegenzukommen: durch größere Laufwege der Versetzungen und damit erhöhte Verankerungsmöglichkeiten werden Erholungsvorgänge erschwert.

Aus dem Verhalten von Nb-60%Ti ist implizit zu entnehmen, daß Versetzungsmechanismen am Trainingseffekt beteiligt sein müssen. Die niedrige Erholungstemperatur der durch Verformung bei 4.2 K erreichten Mikrostruktur bei NbTi-Legierungen ist zunächst unerwartet, da eine Rückbildung der durch Verformung hervorgerufenen Änderung der Versetzungsanordnung unterhalb $\sim 250^{\circ}\text{C}$ i.a. nicht angenommen wird⁴¹. Allerdings wird bei dieser Betrachtung von einer Deformation bei Raumtemperatur ausgegangen. Bei Berücksich-

tigung der Verformungstemperatur (4.2 K) und der starken Kaltverformung der untersuchten Supraleiter ergibt sich jedoch ein anderes Bild: eine durch einen Tieftemperaturversetzungsmechanismus hervorgerufene Umbildung der Mikrostruktur ist bei 4.2 K noch stabil. Eine Erholung durch thermische Aktivierung erfolgt dann, wenn die thermische Aktivierungsenergie zur Rückbildung der Struktur ausreicht.

Die Umordnung der Versetzungsstruktur kann z.B. durch Diffusion von punktförmigen Defekten hervorgerufen werden. Die durch eine Verformung bei 4.2 K entstehenden Leerstellen können durch Zufuhr thermischer Energie zu Stufenversetzungen diffundieren und den Atomen der eingeschobenen Halbebene zum Übergang auf normale Gitterplätze verhelfen. Die entsprechende Temperatur ist abhängig von der Legierungszusammensetzung und der metallurgischen Vorgeschichte. Da von allen Gitterfehlern punktförmige Defekte die kleinste Aktivierungsenergie besitzen, kann die Erholungstemperatur auch unterhalb Raumtemperatur liegen. Dazu trägt auch das hohe interne Spannungsfeld der NbTi-Proben bei, das durch Kaltverformung entstanden ist. Es führt zum Auftreten von Instabilitäten bei relativ niedrigen Temperaturen gegenüber einem nicht kaltverformten Draht.

Wichtiges Ergebnis der in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen ist der Hinweis auf die Beteiligung von Versetzungen am Trainingseffekt supraleitender Kurzproben. Der durch eine Verformung bei 4.2 K entstehende Zustand wird durch Zufuhr thermischer Energie instabil. Die Höhe der entsprechenden Temperatur richtet sich nach dem Titan-gehalt und der metallurgischen Behandlung der NbTi-Legierungen.

3.1.5 Abbau des Kurzprobenstrainings durch gezielte metallurgische Behandlung des fertigen Supraleiters

Aus dem Verhalten der austrainierten NbTi-Supraleiter nach thermischen Zyklen wird erwartet, daß bei Legierungen mit stabiler Mikrostruktur bei Raumtemperatur eine Dehnung des fertigen Leiters bei dieser Temperatur vor dem Trainingsexperiment dazu führen kann, den trainingsauslösenden Mechanismus abzubauen.

Zunächst wurde der kommerzielle Nb-50%Ti-Einkernleiter (ohne Cu-Matrix), dessen Trainingsverhalten und Irreversibilität uns aus Abb. 6a bzw. 15 bekannt ist, untersucht. Der Supraleiter wurde bei 293 K fünfmal bis zu einer Gesamtdehnung von 1.4 % gedehnt und wieder entspannt; dadurch wurde eine bleibende Verformung von 0.06 % hervorgerufen. Es zeigte sich, daß das Training gedehnter Leiter gegenüber dem nicht gedehnten Leiter reduziert war und zwar setzte Training beim vorgedehnten Leiter erst bei Dehnungen von 1.4 % ein (Abb. 20b). Anders ausgedrückt, es spielt für den Abbau der Energiequelle bei diesem Leiter keine Rolle, ob die Dehnung bei 4.2 oder 293 K durchgeführt wird. Ein ähnlicher Effekt trat für den stabilisierten Nb-50%Ti-Mehrkernleiter aus Abb. 6c auf (Abb. 20a). Inzwischen wurde bestätigt, daß auch in Probespulen Training durch geeignetes Vordehnen des Supraleiters vor dem Wickeln reduziert werden kann^{4 2}

Wie die in 3.1.4 beschriebenen Experimente gezeigt haben, wird durch Zufuhr thermischer Energie die Reaktivierung des zu vorzeitigen Normalübergängen führenden Vorgangs erreicht. Ein bei 293 K wie oben vorgedehnter Nb-50%Ti-Einkernleiter, der anschließend einer 30 minütigen Wärmebehandlung bei 250°C unterzogen wurde, trainierte erwartungsgemäß wie ein nicht vorbehandelter Leiter. Da bei der Kaltverformung technischer Supraleiter auf den Enddurchmesser nur geringe axiale Zugspannungen auftreten, ist dieser Prozeß nicht mit der hier durchgeführten zyklischen Vordehnungs-

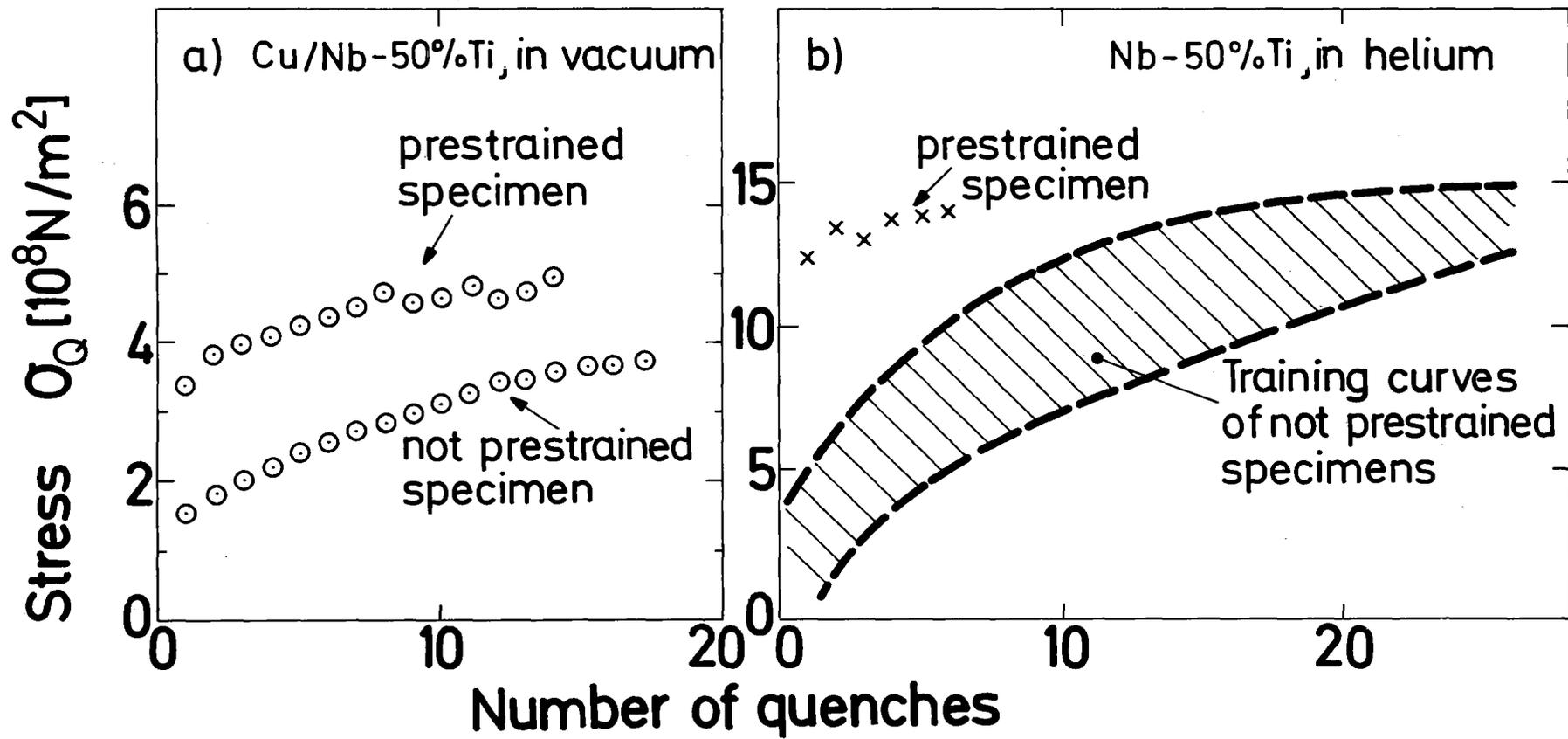


Abb. 20: Abbau des Kurzprobentrainings durch zyklische Vordehnung bei Raumtemperatur.
 a) Nb-50%Ti-Multifilamentleiter in Kupfermatrix und b) nichtstabilisierter Nb-50%Ti-Einkernleiter. $j = 95\% j_c$, $B = 0$.

behandlung zu vergleichen. Daher erwartet man auch bei in der Endstufe kaltverformten Drähten ein gewisses Training. Zudem wird bei kommerziellen Supraleitern i.a. eine Wärmebehandlung bei etwa 250°C durchgeführt, um das Restwiderstandsverhältnis der Kupfermatrix zu erhöhen.

Die Wirkung einer kleinen plastischen Dehnung bei 293 K auf die Quelle der vorzeitigen Normalübergänge hängt entscheidend von der Stabilität der Versetzungsstruktur bei Raumtemperatur ab. Bei NbTi-Zusammensetzungen, bei denen der traininginduzierende Vorgang sich unterhalb von 293 K erholt, kann die Vordehnung kein wirksames Mittel gegen das Auftreten vorzeitiger Normalübergänge darstellen. Dies wurde am Beispiel der Nb-65%Ti-Legierung bestätigt: eine Dehnung bei 293 K von 1 % in vier Zyklen brachte keine Änderung des in Abb. 11 gezeigten Trainingsverhaltens.

An dieser Stelle soll noch erwähnt werden, daß die Effektivität der Vordehnung bei einer gegebenen Legierungszusammensetzung von der Phasenzusammensetzung abhängt. Dies wurde anhand einer hochoptimierten Nb-50%Ti-Probe untersucht, die gegenüber den in Abb. 20 gezeigten Proben einen wesentlich höheren Anteil an α -Ausscheidungen hatte. Die vermutlich weniger stabile Struktur dieser Legierung bei 293 K führte dazu, daß die Vordehnung das Trainingsverhalten in geringerem Maße beeinflusste.

Der Effekt der Dehnung bei Raumtemperatur auf das Trainingsverhalten von NbTi-Supraleitern kann als eine Bestätigung der Annahme von der Beteiligung von Versetzungen am Training gelten. Unserer Vorstellung legen wir die im Anhang II aufgeführten Kenntnisse über Versetzungsbewegung zugrunde, wonach bei tiefen Temperaturen nur eine begrenzte Zahl von Mechanismen möglich sind. Hingegen überwinden während einer Verformung bei 293 K Versetzungen graduiert kurzreichweitige Hindernisse, bevor die makroskopische plastische Verformung beginnt. Anders gesagt kann die Dehnung bei

Raumtemperatur vor dem Experiment die dissipativen mikroplastischen Vorgänge verbrauchen, die bei 4.2 K die Energiequelle des Trainings bilden. Der Effekt der Vordehnung auf die Versetzungsbewegung wird auch in Experimenten mit akustischer Emission in Abschn. 3.2.3 untersucht.

Halten wir abschließend fest, daß im Fall von stabilen Deformationsstrukturen bei Raumtemperatur eine kleine zyklische Dehnung bei 293 K vor dem Trainingsexperiment ein wirksames Mittel gegen das Auftreten frühzeitiger Normalübergänge in NbTi-Supraleitern darstellt, ein Verhalten, das auch bei Probespulen nachgewiesen wurde.

3.1.6 Untersuchung der Rolle der Wasserstoffdotierung auf das Trainingsverhalten von NbTi

Ausgehend von dem Modell der Fremdstoffverfestigung in der Tieftemperaturplastizität wurden Trainingsexperimente an mit Wasserstoff dotierten NbTi-Proben durchgeführt. Die Wahl von Wasserstoff als Einlagerungsatom erfolgte aufgrund der bei Raumtemperatur durchführbaren, relativ einfachen Dotierung, was für die Erhaltung der Versetzungsstruktur wichtig ist. Andererseits wirkt die große Beweglichkeit von Wasserstoff bei 293 K im Gegensatz zu O, N und C-Atomen in den krz. Metallen die Frage auf, inwieweit dies bei NbTi-Legierungen bei 4.2 K für zusätzliche Effekte wie z.B. Snoek Effekt oder Umorientierung bzw. Bildung von Hydriden unter mechanischer Spannung sorgen kann. Obwohl bei Niob noch eine endliche, wenn auch sehr kleine Beweglichkeit von Wasserstoff bei 4.2 K zu erwarten ist⁴³, wird sie bei NbTi-Legierungen auf einen vernachlässigbaren Wert schrumpfen aufgrund der als Haftzentren für Wasserstoff wirkenden Substitutionstitanatome⁴⁴. In der folgenden Untersuchung an NbTi-Proben wird deshalb Wasserstoff ausschließlich als kurzreichweitiges Hindernis für die Versetzungsbewegung betrachtet.

Zum Vergleich sind die Ergebnisse der Trainingsuntersuchungen an Nb-50%Ti und Nb-39%Ti Proben, die einer Wasserstoffbeladung unterworfen wurden, in Abb. 21 dargestellt. Die erste Kurve entspricht immer der undotierten Probe. Eine Zulegierung von einigen Hundert Gew.-ppm Wasserstoff hat keinen signifikanten Effekt auf das Trainingsverhalten; erst Wasserstoffkonzentrationen von 0.25 % bringen eine Änderung im Trainingsverhalten der Nb-50%Ti Probe.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen der Oberflächenplastizität wurden Kontrollexperimente durchgeführt: aus-trainierte Proben wurden mit denselben Wasserstoffmengen dotiert, die sie während der chemischen Entfernung der Oberflächenschicht durch die Einwirkung des Ätzmittels erhalten haben, und anschließend auf ihr Trainingsverhalten geprüft. Alle Proben zeigten die aus Abb. 15 bekannte Reversibilität, d.h. die Wasserstoffbeladung zeigte keinen Einfluß.

Das unveränderte Training bei mittleren Dotierungen deutet darauf hin, daß sich Wasserstoff nicht an der Mikroplastizität von NbTi beteiligt. Die drastische Zunahme der Zahl der Trainingsschritte bei der hohen Wasserstoffkonzentration von 0.25 % kann auf Wasserstoffversprödung zurückgeführt werden.

3.1.7 Das Trainingsverhalten von Niob

Die bisher untersuchten Substitutionsmischkristall-Supra-leiter weisen eine recht komplexe Mikrostruktur auf, was die Deutung der Ergebnisse erschwert. Wir wollen uns deshalb mit der Frage beschäftigen, wie sich ein krz. Metall verhält, dessen mechanische Eigenschaften nur von der Ver-setzungsstruktur und der Konzentration der gelösten Fremdatome abhängen. Als Untersuchungsobjekt diente Niob, die gemeinsame Komponente der Legierungen NbTi und NbZr.

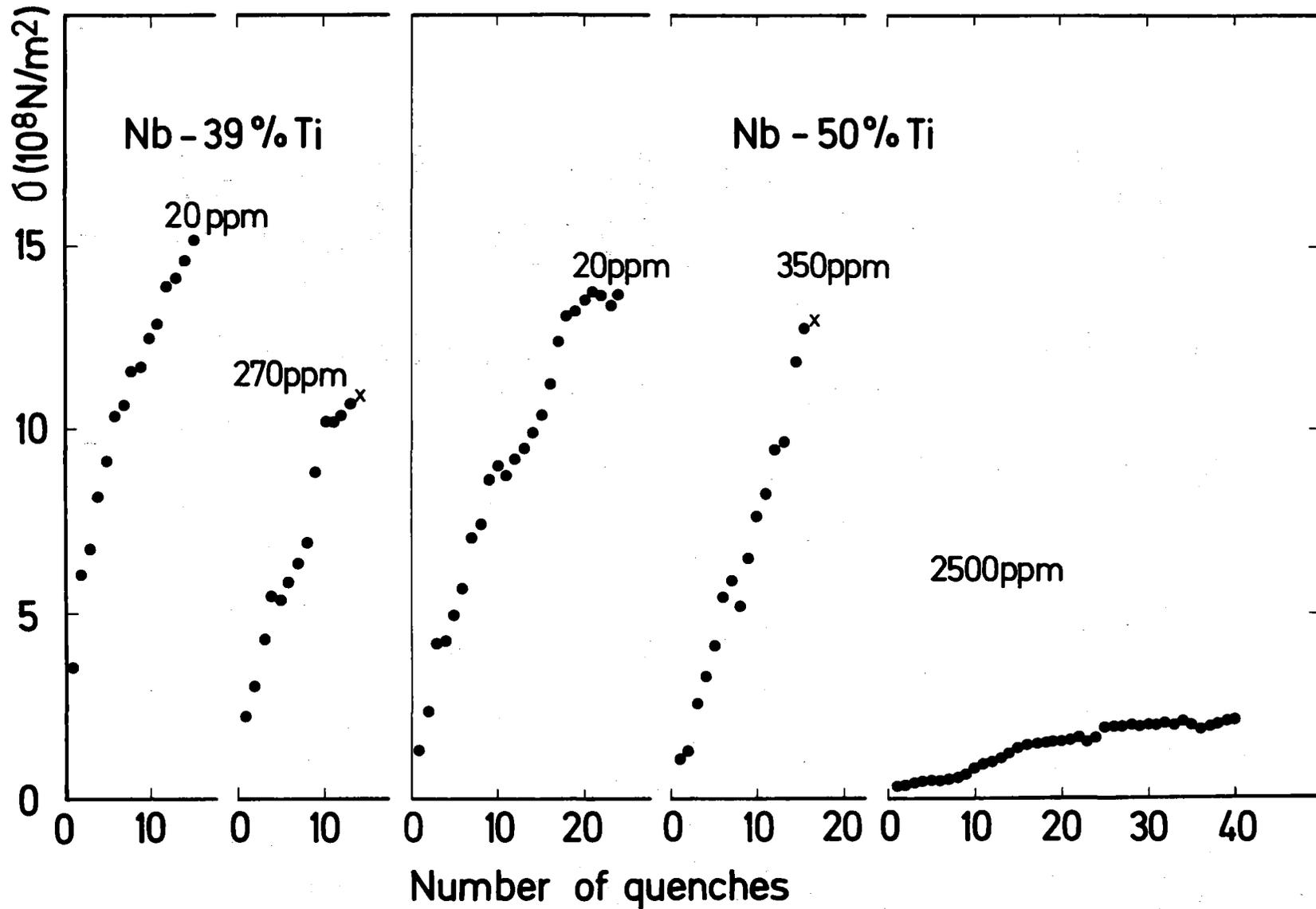


Abb. 21: Einfluß der Wasserstoffbeladung auf den Verlauf der Trainingskurven bei nicht-stabilisierten Nb-39%Ti- und Nb-50%Ti Proben. $j = 95\% j_c$, $B = 0$. x bedeutet Probe reißt.

Als erstes war zu klären, ob die Energieumsetzung bei mechanischer Beanspruchung auch hier stattfindet, und wenn ja, in welcher Weise sie durch die Mikrostruktur beeinflusst werden kann.

Untersuchungen an einem kaltverformten Niobdraht (Vacuumschmelze) ergaben einen qualitativ ähnlichen Effekt, wie er in NbTi-Proben auftrat. Nach einem thermischen Zyklen auf Raumtemperatur beginnen die Proben erst bei höheren Kräften, als im ersten Versuch erreicht wurden, zu trainieren (irreversibles Training). Allerdings zeigen die Trainingskurven schlechte Reproduzierbarkeit.

Nachdem festgestellt wurde, daß in Niobproben dehnungsinduzierte Energieumsetzung auftritt, war von Interesse, welchen Einfluß auf die Intensität der zum Training führenden Energiequelle die metallurgische Vorgeschichte hat. Von Vorteil erwies sich hier die Möglichkeit, gezielt nur die Versetzungsstruktur ändern zu können, im Gegensatz zu NbTi-Legierungen, wo durch Kaltverformung nach vorangehender Wärmebehandlung zusätzlich mit Änderungen von α -Teilchengrößen und deren Verteilung zu rechnen ist. Für die Untersuchung wurde ein Niobdraht (ORNL) gewählt (s. Tabelle IV), der nach einer Wärmebehandlung von 0.51 mm Durchmesser auf 0.35 bzw. 0.27 mm heruntergezogen wurde. In Abb. 22 sind die Ergebnisse der Trainingsuntersuchung an dem ursprünglichen 0.51 mm-Draht sowie den kaltverformten Drähten dargestellt. Man erkennt, daß die Zunahme der Kaltverformung die Reduzierung der Intensität der Energiequelle bewirkt, ähnlich wie in den Experimenten an Nb-60%Ti. Wenn auch kein direkter Beweis möglich ist, veranlaßt uns dieses Verhalten doch, einen ähnlichen Vorgang als Ursache des Trainings in Niob- und NbTi-Proben zu vermuten.

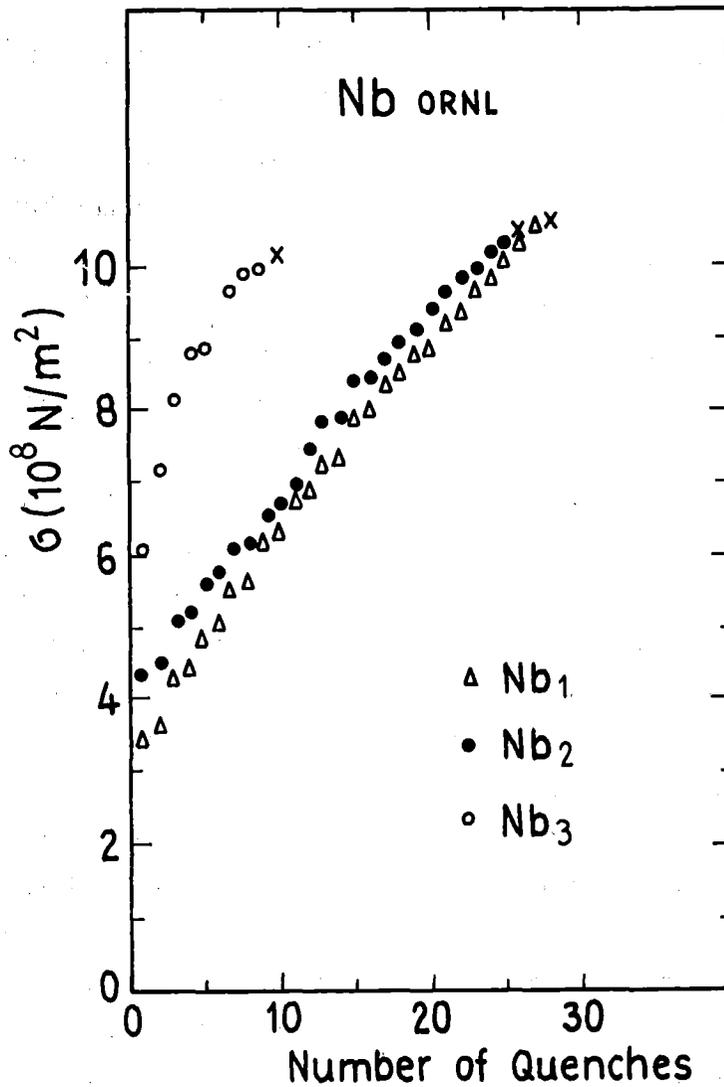


Abb. 22: Einfluß der Kaltverformung auf das Trainingsverhalten eines Niobdrahtes (ORNL) bei $j=95\% j_c$ und $B=0$. Nb₁: ursprünglicher 0.51 mm-Draht, Nb₂: kaltverformt auf 0.35 mm, Nb₃: weiterverformt auf 0.27 mm. Experimente in flüssigem Helium (x bedeutet: Probe reißt im letzten Schritt).

3.2 Untersuchung dynamischer Zustandsänderung in Supraleitern mit Hilfe akustischer Emission

In den voranstehenden Abschnitten konnten wir nur begrenzt Aussagen über die Natur der Vorgänge in einem mechanisch beanspruchten Supraleiter machen. Eine wirkungsvolle Ergänzung zur Untersuchung *dynamischer Prozesse* bietet die Registrierung derjenigen elastischen Stoßwellen, die bei plötzlicher Spannungsrelaxion im Material entstehen. Die an der Probenoberfläche gemessenen akustischen Signale, deren Frequenz bis in den Ultraschallbereich hineinreicht, bezeichnet man als *akustische Emission*^{4 5}. Akustische Signale können nicht nur in Begleitung einer mechanischen Deformation entstehen, sondern auch während anderer dynamischer Prozesse wie z.B. thermischer Phasenumwandlung^{4 6} oder magnetischer Flußbewegung in technischen Supraleitern^{4 7}. Zu den häufigsten Ursachen der akustischen Emission in mechanisch beanspruchten Metallen zählen Versetzungsbe-
wegung, Zwillingsbildung, Mikrorißbildung sowie Phasenumwandlung^{4 8}. Die Umwandlung der mechanischen Schwingungen in elektrische Signale erfolgt wie schon erwähnt in einem piezoelektrischen Wandler, der aber keine Information über die Frequenz oder Amplitudenverteilung der ursprünglichen Schallquelle gibt. Zudem empfängt der Wandler selbst schon infolge von Dämpfung und mehrfachen Reflexionen ein verändertes Signal. Trotz dieses Nachteils der Meßmethode, der es uns nicht erlaubt, eine Korrelation zwischen gemessenem Signal und einem Modell, das die Signalform und das Frequenzspektrum von einem bestimmten Mechanismus voraussagt, herzustellen, wollen wir versuchen, mit Hilfe der akustischen Emission Aussagen über Vorgänge in mechanisch beanspruchten Supraleitern zu gewinnen.

3.2.1 Das Auftreten akustischer Emission bei mechanischer Beanspruchung von Supraleitern

Mit der im Abschnitt 2.4 beschriebenen Versuchsanordnung wurden blanke NbTi-Proben schrittweise zu höheren Dehnungen beansprucht und auf ihre akustische Aktivität bei 4.2 K geprüft. Abb. 23 zeigt die Zählrate der Emission bei Belastung und Entlastung einer Nb-50%Ti-Probe. Aufgetragen

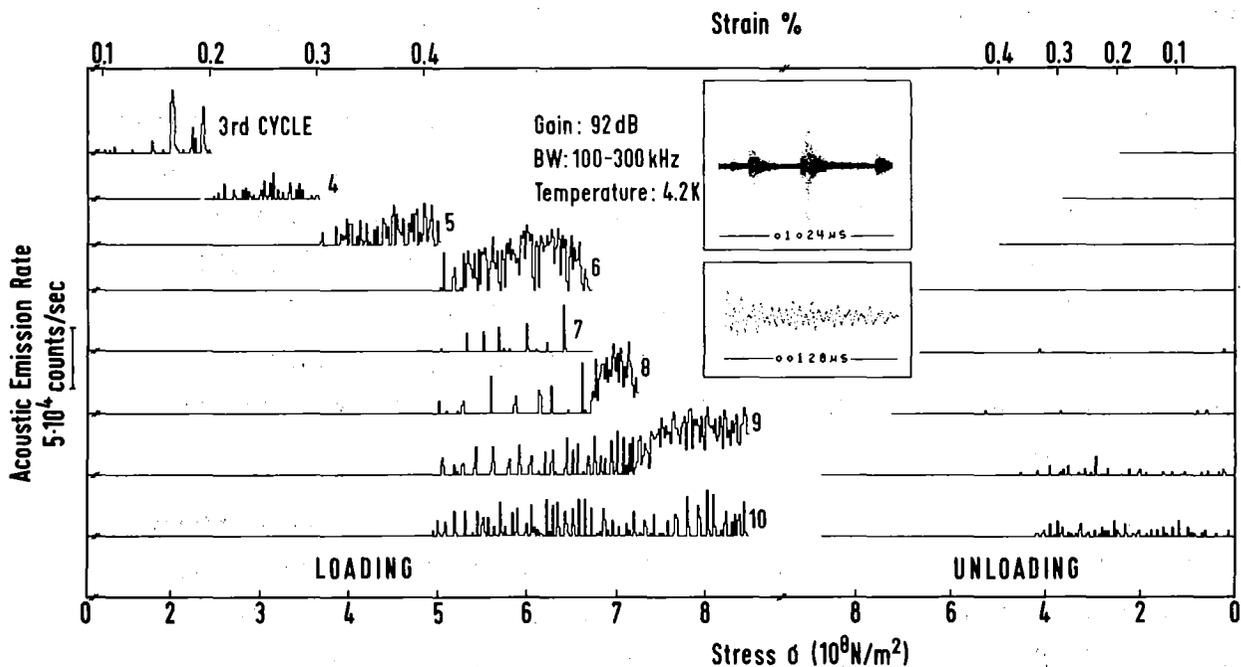


Abb. 23: Zählrate der akustischen Emission eines nicht-stabilisierten Nb-50%Ti-Einkernleiters als Funktion der Spannung in 8 Belastungs-Entlastungszyklen bei 4.2 K. Die obere Skala gibt die entsprechende Dehnung.

wurde die Anzahl der Schwingungen pro Zeiteinheit für Intervalle von jeweils 2 msec Länge. Die Emission erfolgt in Form von diskreten Einzelimpulsen wie aus dem Einschub in Abb. 23 ersichtlich ist; bei besserer Zeitauflösung erkennt man, daß die Impulse aus Schwingungen mit einer typischen Frequenz von ~ 150 kHz bestehen, was der Eigenfrequenz des piezoelektrischen Kristalls entspricht.

Die akustische Aktivität setzt sofort beim Anlegen der Kraft ein und verhält sich *spannungsirreversibel*, d.h. Emission tritt immer erst dann auf, wenn die vorherige maximale Belastung überschritten wird (Kaiser-Effekt). In einem bestimmten Dehnungsbereich ist jedoch auch ein *spannungsreversibler* Anteil während der Belastung sowie Entlastung vorhanden (ab Zyklus 7 in Abb. 23). Die Dehnung, bei der reversible Emission einsetzte, schwankte jedoch stark, sogar bei Proben vom selben Typ, was zumindest teilweise auf unterschiedliche Ankopplung der Proben zurückgeführt werden kann. Die Irreversibilität der Signale bei Belastung deutet darauf hin, daß schon im sogenannten elastischen Bereich plastische Vorgänge auftreten. Bei höheren Dehnungen (ab Zyklus 7 in Abb. 23) treten zusätzlich anelastische^{*)} Vorgänge auf. Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß NbTi-Supraleiter eine Hysterese im Spannungs-Dehnungsdiagramm bei 4.2 K ab einer bestimmten Dehnung zeigen.

Mit derselben Verstärkung wie in Abb. 23 war dagegen keine Emission bei Raum- und Stickstofftemperatur zu erkennen. Bei maximaler Empfindlichkeit des Verstärkers (100 dB) wurde jedoch bei 293 K eine akustische Aktivität gemessen (siehe Abb. 24). Auffallend ist, daß kurzen Bereichen pulsförmiger Emission längere Pausen folgen und keine akustische Emission aufgrund anelastischer Prozesse auftritt, was auf einen veränderten Deformationsvorgang bei Raumtemperatur hinweist.

In zwei Kontrollexperimenten wurde bestätigt, daß die Schallemission kein fehlerhafter Effekt der Meßapparatur ist. Zunächst wurde ein Kupferdraht technischer Reinheit unter denselben experimentellen Bedingungen bei 4.2 K gemessen (Abb. 25). Die Emission beginnt erst bei einer

*) Ein anelastisches Verhalten äußert sich in der akustischen Emission durch Auftreten von Signalen während der Belastung *und Entlastung*, als Folge der Rückbildung des verformten Zustandes bei Entlastung. Im folgenden wird die akustische Emission infolge anelastischer Vorgänge auch als anelastische Emission bezeichnet.

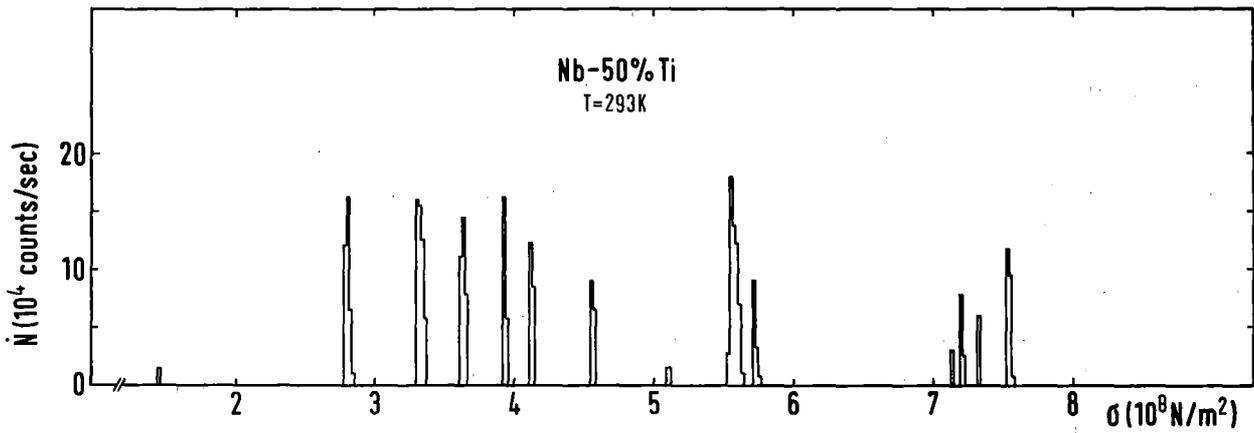


Abb. 24: Zählrate der akustischen Emission eines nicht-stabilisierten Nb-50%Ti-Einkernleiters über der Spannung während einer Belastung bei 293 K. Keine Emission während der Entlastung. Verstärkung 100 dB.

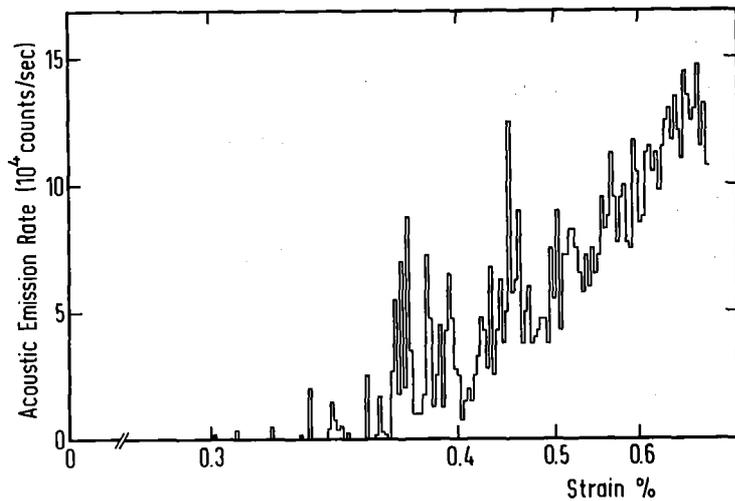


Abb. 25: Zählrate der akustischen Emission eines Kupferdrahtes (OFHC Kupfer technischer Reinheit, Restwiderstandsverhältnis ca. 50) als Funktion der Dehnung während einer Belastung bei 4.2 K. Die Nichtlinearität der Dehnungsskala resultiert aus der nichtlinearen $\sigma(\epsilon)$ -Kurve. σ wurde linear mit der Zeit variiert, aufgetragen ist eigentlich die Zählrate über der Zeit. Keine Emission bei Entlastung. Verstärkung 95 dB.

Dehnung von ~ 0.3 % entsprechend der Streckgrenze von Kupfer bei 4.2 K und hat keine anelastische Komponenten. Um die Lötstellen der Probe in der Halterung als mögliche Quelle der Schallemission auszuschließen, wurde ein Nb-50%Ti-Draht gemessen, dessen Befestigung in der Probenhalterung durch mechanische Einspannung erfolgte. Es wurde eine ähnliche Emission wie im Falle von gelöteten Proben beobachtet.

In weiteren Experimenten wurden NbZr-Proben auf ihre akustische Aktivität bei 4.2 K geprüft. Abb. 26 zeigt die Zählrate während der Belastung und Entlastung einer Nb-25%Zr-Probe. Im Unterschied zu NbTi ist der Ablauf der Schallemission bei NbZr durch eine ausgeprägte Anelastizität gekennzeichnet. Die Intensität der reversiblen Emission nimmt mit der Temperatur ab, jedoch ist auch bei 77 K noch ein schwacher Anteil vorhanden, der dann bei Raumtemperatur endgültig verschwindet.

Eine ähnliche akustische Emission wie bei NbTi-Drähten läßt sich auch an Niob-Proben nachweisen. Dies wird in Abschn. 3.2.4 näher untersucht.

3.2.2 Untersuchung der Korrelation zwischen akustischer Emission und Training

Das Auftreten einer irreversiblen akustischen Aktivität bei mechanisch beanspruchten Supraleitern wirft die Frage auf, inwieweit ein Zusammenhang zwischen den Schallsignalen zugrundeliegenden Vorgängen und dem Training von Kurzproben besteht. Wie kann man eine solche Korrelation experimentell nachweisen? Wir beginnen mit *indirekten* Hinweisen, nämlich mit der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Reversibilität der akustischen Aktivität und der des Trainings nach (1) einem Zyklus auf Raumtemperatur und (2) nach einer Raumtemperaturdehnung des Supraleiters vor dem Experiment.

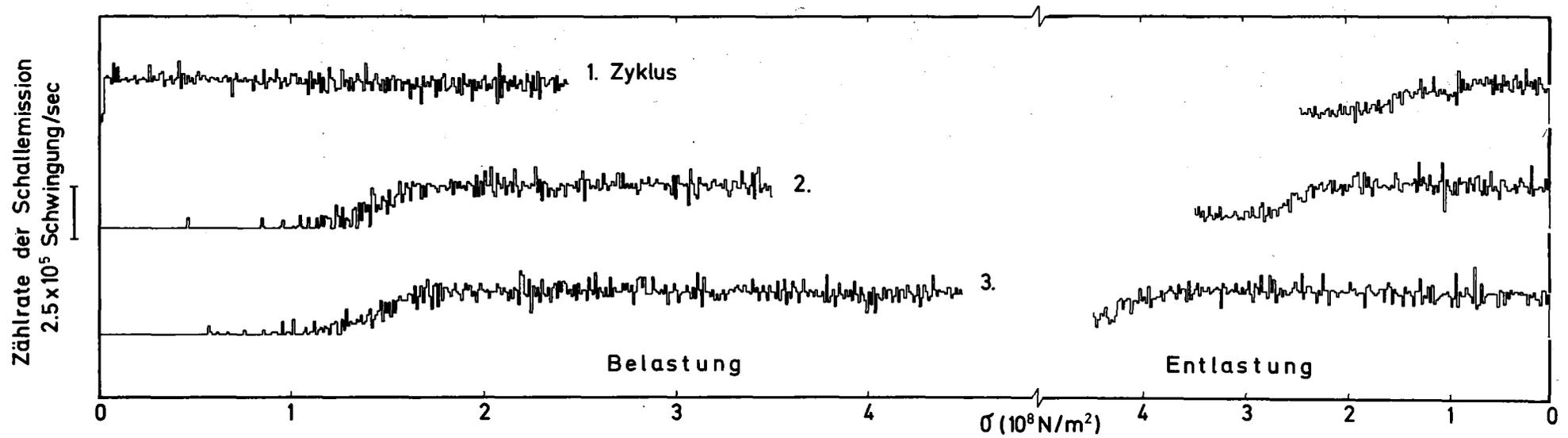


Abb. 26: Zählrate der Schallemission eines Nb-25%Zr-Einkernleiters über die Spannung in 3 Belastungs-Entlastungszyklen bei 4.2 K; Verstärkung 98 dB.

Wie die in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen Experimente an NbTi-Legierungen gezeigt haben, hängt die Reaktivierung des trainingauslösenden Mechanismus durch Zufuhr thermischer Energie von der Legierungszusammensetzung ab. Wir untersuchen zunächst, wie sich die Schallemission bei 4.2 K nach einem Aufwärmen auf 293 K ändert und vergleichen dieses Verhalten mit der Reversibilität des Trainings nach Erwärmung auf Raumtemperatur für die jeweiligen Legierungen. Die Ergebnisse der akustischen Messungen an Nb-65%Ti und Nb-40%Ti-Proben, die ein reversibles bzw. irreversibles Trainingsverhalten zeigten (s. Abb. 15), sind in Abb. 27a und b dargestellt. Die aufgetragene Summe der Impulse vermittelt ein anschauliches Bild der akustischen Aktivität und ist für einen Vergleich besser als die Zählrate geeignet. Die Abnahme der akustischen Emission bei Nb-65%Ti nach einem thermischen Zyklus auf 293 K entspricht nicht dem Verhalten der trainingauslösenden Energiequelle dieser Legierung, die unverändert bleibt (reversibles Training). Die reduzierte Schallemission nach einem Zyklus auf Raumtemperatur ist wie die Experimente hier zeigen, eine allgemeine Erscheinung, die auch in Messungen an Niob-Proben mit irreversiblen Trainingsverhalten bestätigt wird (Abb. 27c).

Zu einem qualitativ ähnlichen Ergebnis führen auch Messungen an Proben, die bei Raumtemperatur vorgedehnt wurden. Untersucht wurde eine Nb-50%Ti-Probe, bei der die Dehnung den völligen Abbau des Trainingsvorganges bewirkt, sowie eine Nb-65%Ti-Probe, bei der kein Effekt der Vordehnung auf den Prozeß der Energieumsetzung nachgewiesen wurde (Abschnitt 3.1.5). Abb. 28a und b zeigt die Ergebnisse, wobei für Nb-65%Ti die Summe der Emission nur nach Raumtemperaturdehnung dargestellt ist und die Referenzkurven aus Abb. 27a zu entnehmen sind. Man erkennt, daß die akustische Aktivität der Proben nicht den gleichen Gesetzmäßigkeiten folgt wie der die vorzeitigen Normalübergänge auslösende Vorgang.

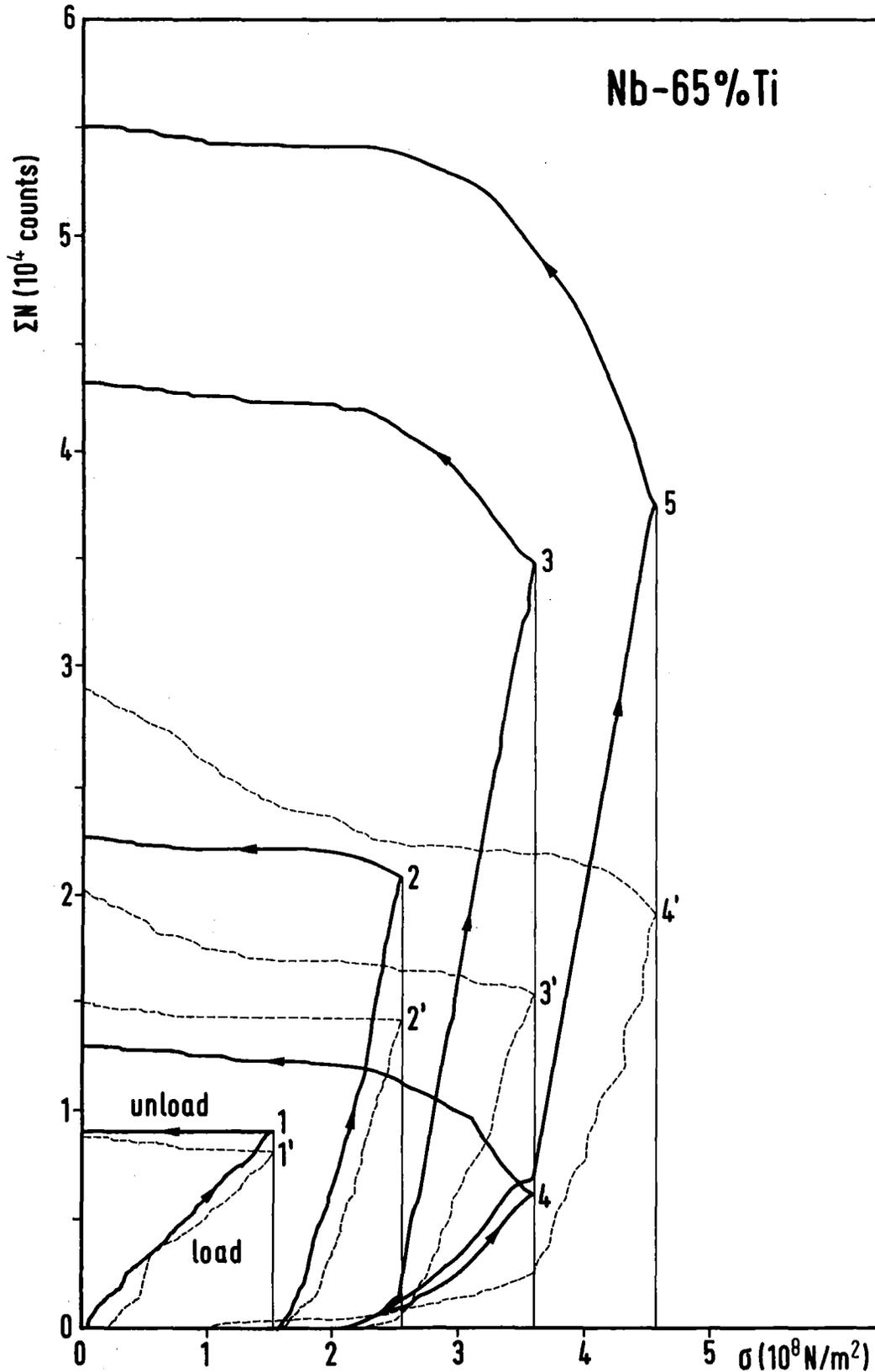


Abb. 27a: Reversibilität der Schallemission bei 4.2 K nach Aufwärmen auf 293 K und wieder Abkühlen für a) Nb-65%Ti-, b) Nb-39%Ti-, c) Niob-Einkernleiter. Aufgetragen ist die Gesamtzahl der Impulse bei Belastung und Entlastung über der Spannung. Volle Kurve: Summe der Impulse beim ersten Versuch, gestrichelte Kurve: nach einem Zyklus auf 293 K. Verstärkung 98 dB.

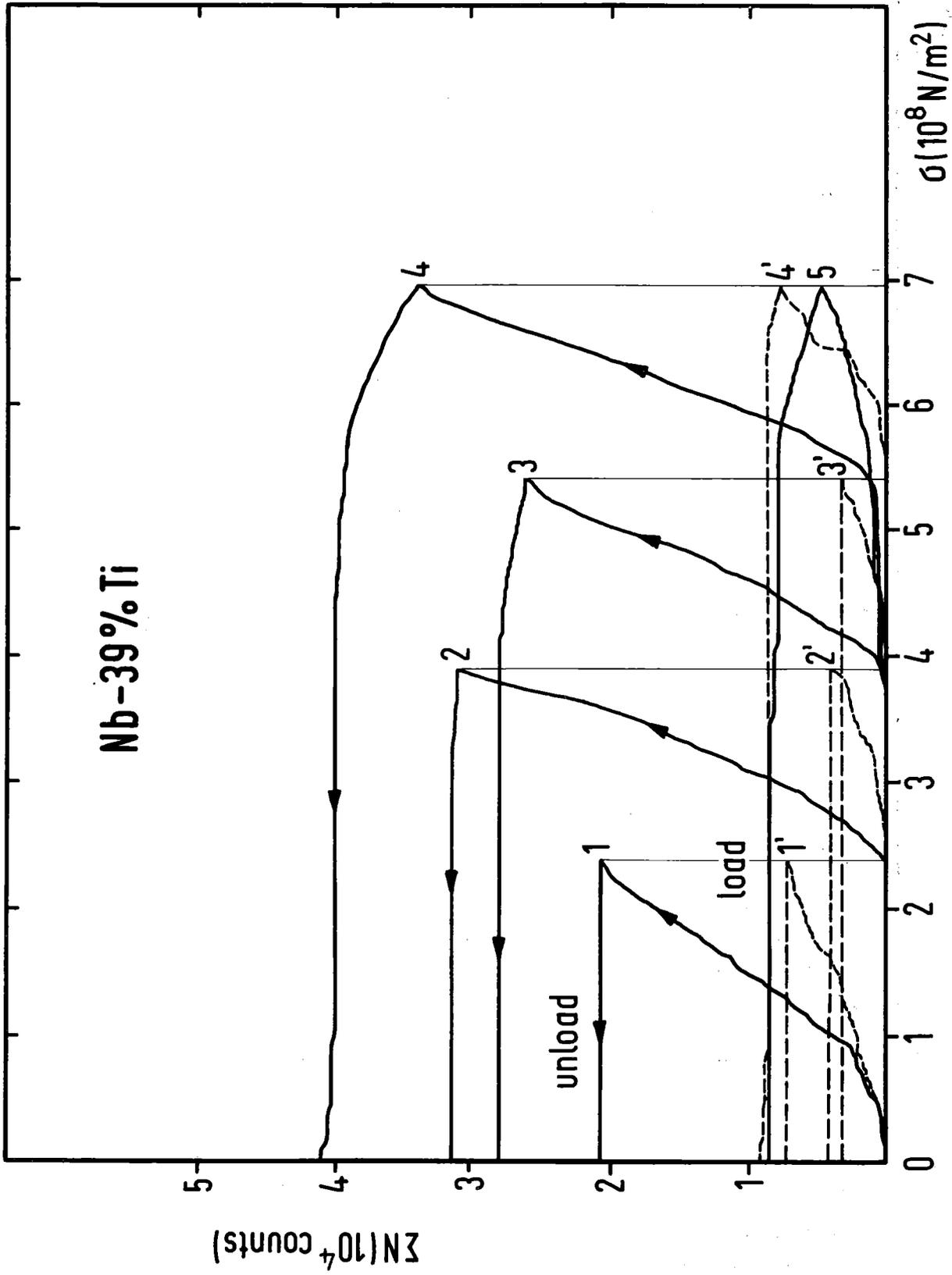


Abb. 27b

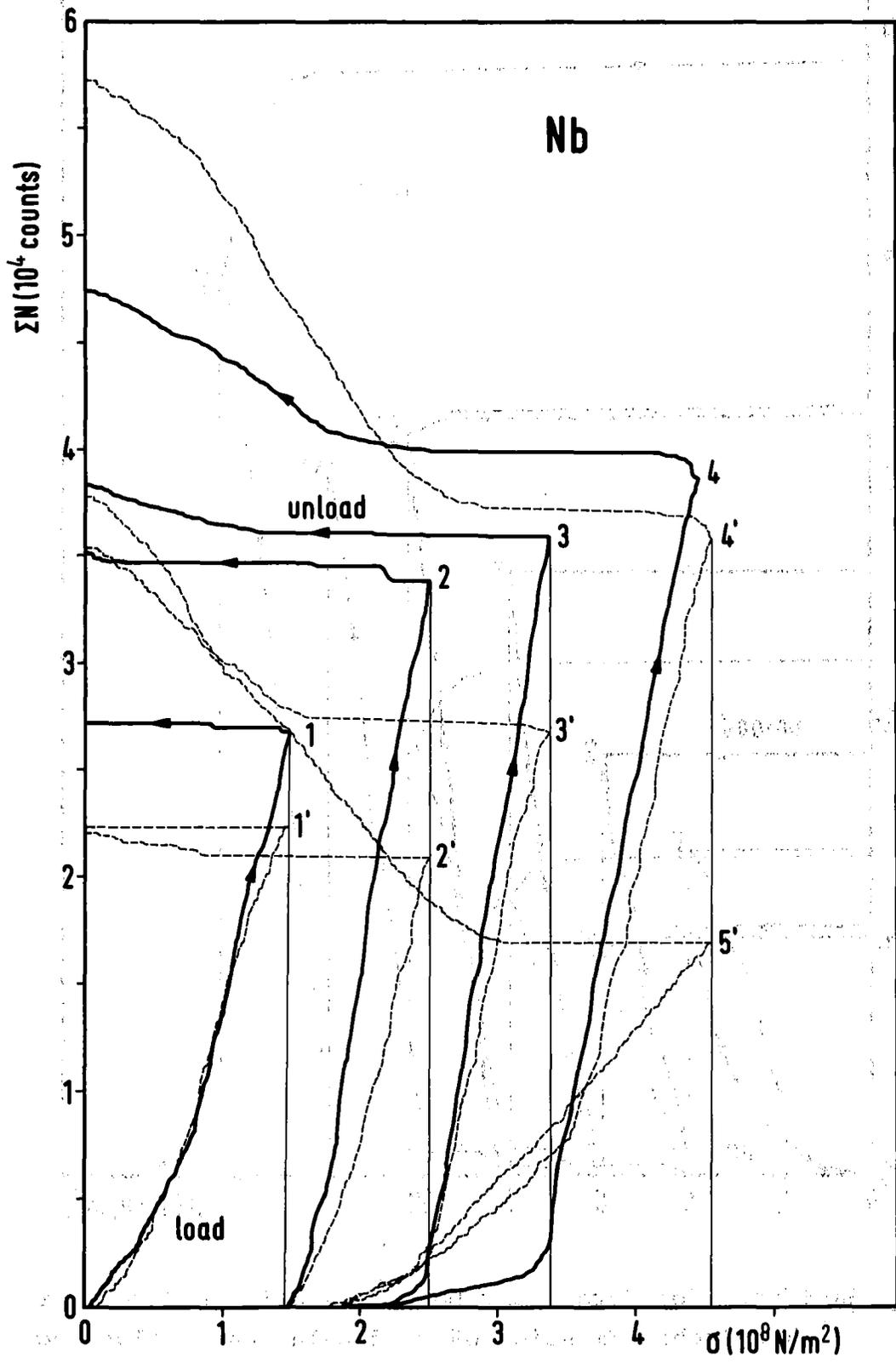


Abb. 27c

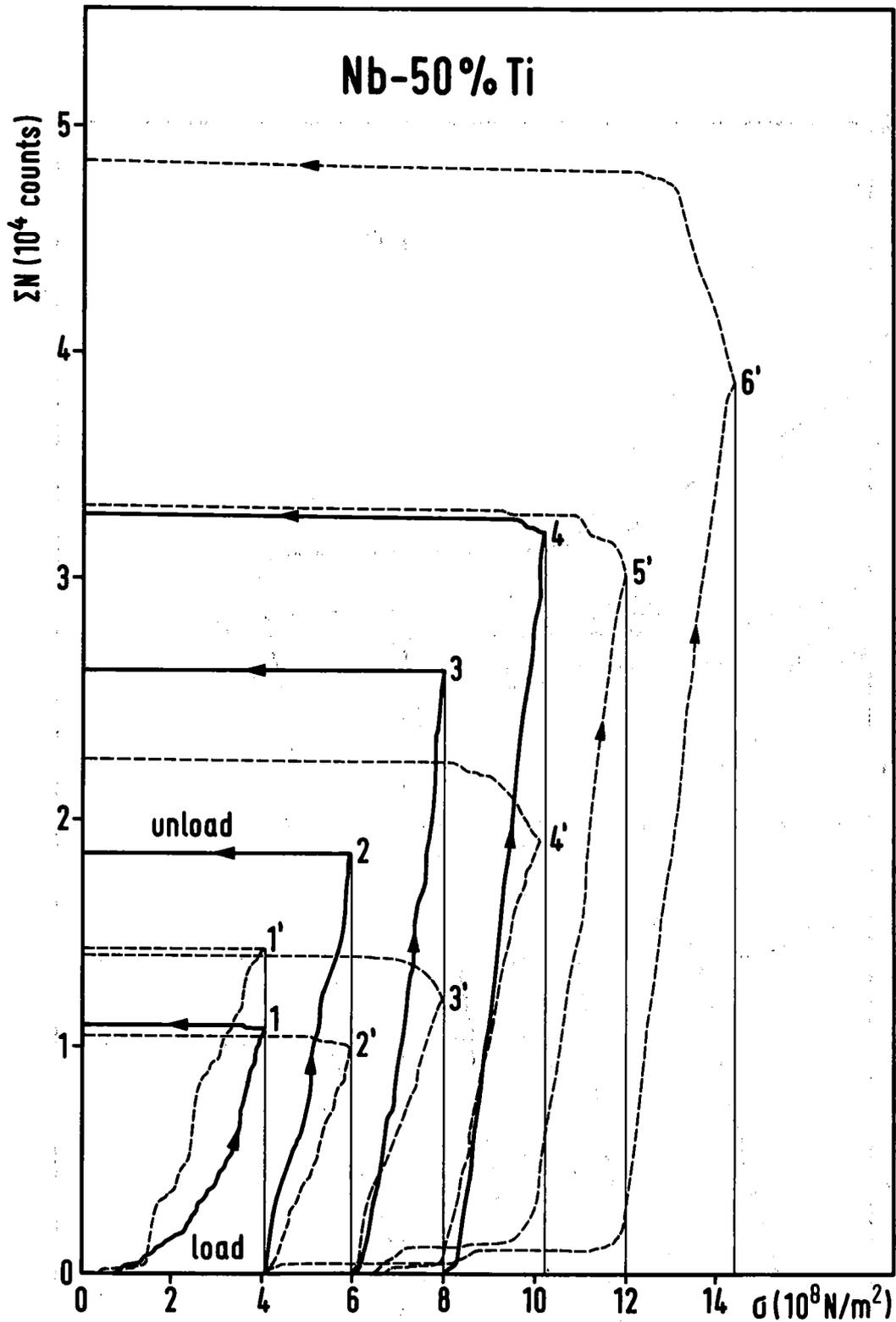


Abb. 28a: Effekt der Vordehnung bei 293 K auf die Summe der akustischen Emission während Belastung-Entlastung bei 4.2 K für a) Nb-50%Ti-Einkernleiter; Volle Kurve: Emission der jungfräulichen Probe, gestrichelte Kurve: nach einer Raumtemperaturdehnung mit $12 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$ in vier Zyklen. b) Nb-65%Ti-Einkernleiter, Emission nach Dehnung bei 293 K (Referenzkurve in Abb. 27a). Verstärkung 98 dB.

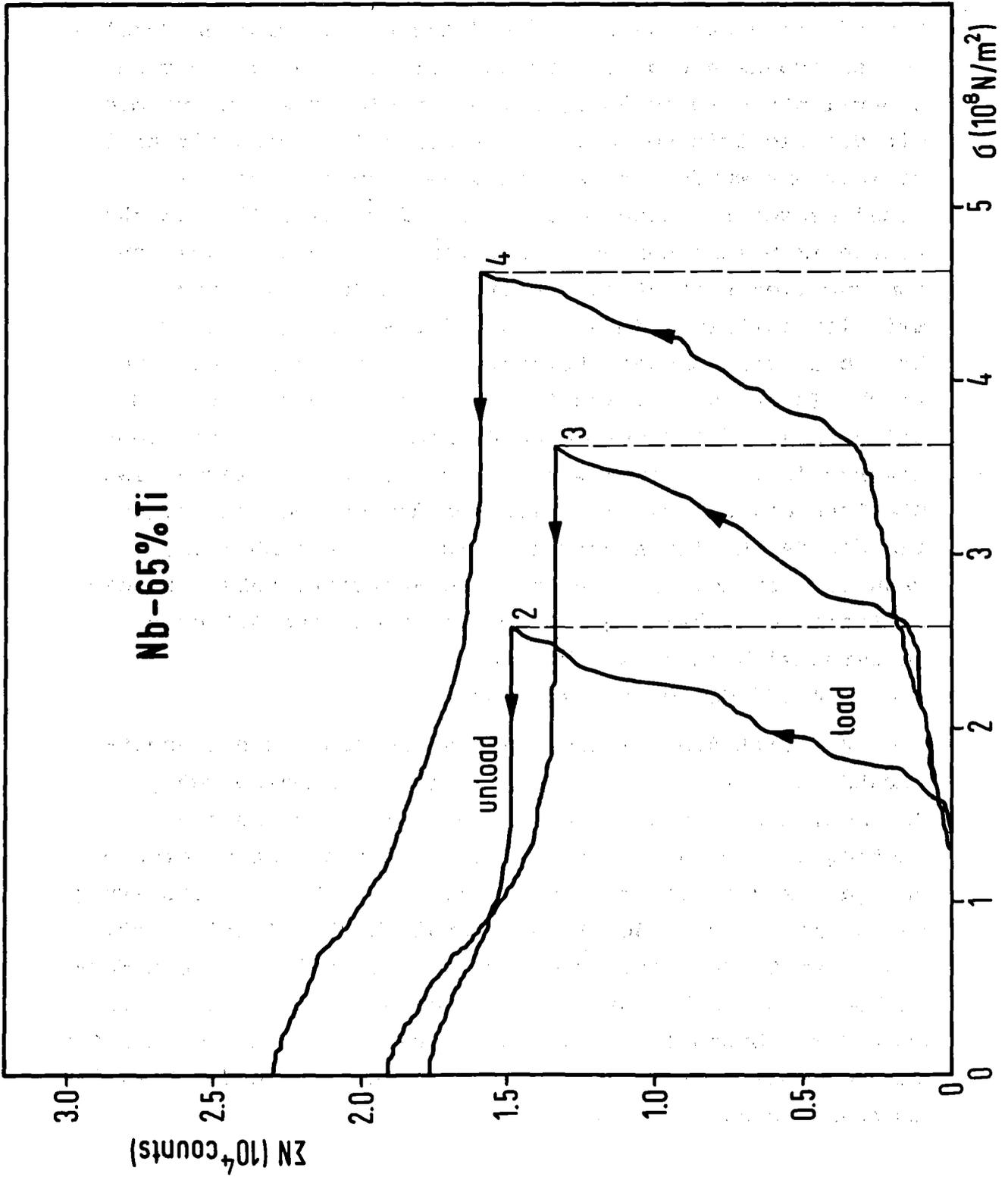


Abb. 28b

Zur direkten Untersuchung der Korrelation zwischen Schallemissionspulsen und vorzeitigen Normalübergängen wurden Experimente durchgeführt, bei denen die Emission zusammen mit dem elektrischen Spannungsanstieg im Quenchzeitpunkt registriert wurde. In verschiedenen Experimenten mit immer besserer Zeitauflösung wurde festgestellt, daß für Zeiten im Millisekundenbereich vor dem Quench, abgesehen von zuweilen statistisch auftretenden Pulsen, keine Emission auftritt. Im Zeitpunkt des Spannungsanstiegs trat bei ausreichender Verstärkung in allen Fällen eine starke Emission auf, wobei jedoch zu beachten ist, daß Emission als Folge des Normalübergangs infolge der Flußumverteilung und der Erwärmung der Probe zu erwarten ist. Die Aussage, daß die Emission von dem den Normalübergang auslösenden Ereignis herrührt, ist nur dann möglich, wenn sie vor dem Spannungsanstieg auftritt. Dabei ist die Laufzeit des Schallsignals von der Probe zum Aufnehmer zu berücksichtigen, sie beträgt

$$t \sim 0.04 \text{ m} / (5000 \text{ m/sec}) = 8 \text{ } \mu\text{sec}.$$

Abb. 29 zeigt die Emission (Signal am Ausgang des Hauptverstärkers) für 3 aufeinanderfolgende Normalübergänge. Der Nullpunkt der Zeitskala liegt bei 8 μsec nach dem Anstieg des Spannungssignals, das für den ersten Normalübergang zusätzlich gezeigt wird, wodurch die Verzögerung durch die Laufzeit des Schallsignals berücksichtigt ist. Man erkennt, daß bereits einige Mikrosekunden vor dem Normalübergang ein kleines akustisches Signal auftritt, das über dem Störpegel liegt. Einige μsec nach dem Quench setzt eine größere Schallemission ein, die als Folge des Normalübergangs anzusehen ist.

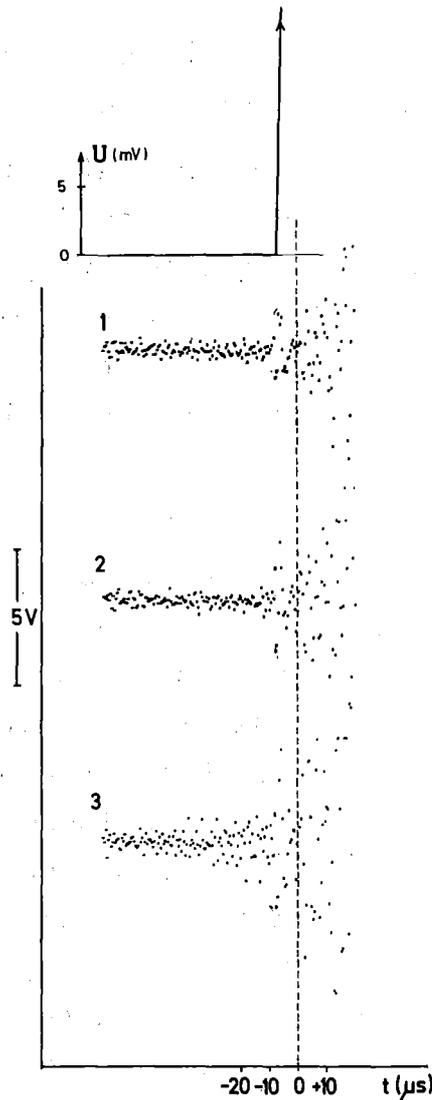


Abb. 29:

Schallimpulse im Zeitpunkt des Spannungsanstiegs für drei aufeinanderfolgende Normalübergänge in einem Trainingsexperiment an einem nichtstabilisierten Nb-50%Ti-Einkernleiter. Verstärkung 90 dB.

Es zeigt sich also, daß zwischen akustischer Emission und vorzeitigem Normalübergang ein Zusammenhang besteht, obwohl Training und Emission auf gleiche metallurgische Behandlung des Leiters unterschiedlich reagieren, wie wir zuvor gesehen haben. Auf diesen scheinbaren Widerspruch wird in Abschnitt 3.2.3 noch näher eingegangen.

3.2.3 Die Quelle der akustischen Emission in mechanisch beanspruchten Supraleitern bei 4.2 K

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, auf welchen mechanischen Vorgängen während der Deformation die Emission von akustischen Signalen beruht. Da die plastische Verformung in Metallen hauptsächlich durch die Bewegung von Versetzungen erfolgt, stellt sich zunächst die Frage, inwieweit Versetzungsbewegung in technischen Supraleitern Schallemission hervorruft.

Schallemission durch Versetzungsbewegung

Die Behinderung der Versetzungsbewegung durch die vorhandene Hindernisstruktur spielt beim Verformungsprozeß der Metalle eine wichtige Rolle. Beim Aufstau der Versetzungen an Hindernissen wird lokal die Energie erhöht. Nach Vorstellungen von Engle⁵⁰ kann die bei der plötzlichen Ablösung aufgestauter Versetzungen freigesetzte Linienenergie Gitterschwingungen anregen, die sich als pulsförmige Schallsignale bemerkbar machen. Allerdings ist eine minimale freie Versetzungslänge notwendig, um Schallemission nachweisen zu können⁵¹. Diese untere Grenze ist nach diesem Modell durch die Empfindlichkeit des Sensors bestimmt, d.h. durch den kleinsten Gleitweg, der eine vom piezoelektrischen Wandler nachweisbare Auslenkung erzeugt. Eine Abschätzung für Aluminium mit einer Versetzungsdichte von $10^6/\text{cm}^2$ brachte eine minimale Versetzungslänge von $10\ \mu\text{m}$ in Übereinstimmung mit Experimenten⁵¹. Da die freie Versetzungslänge mit dem Kaltverformungsgrad abnimmt, ist nicht zu erwarten, daß Versetzungsbewegung in technischen Supraleitern mit Versetzungsdichten von $\sim 10^{12}/\text{cm}^2$ zu Schallemission führt.

Wenn hohe Versetzungsdichten in technischen Supraleitern den Nachweis der akustischen Emission infolge Versetzungsbewegung verhindern, dann sollte es möglich sein, durch gezielte metallurgische Behandlung eine ausreichend niedrige Versetzungsdichte zu erreichen, bei der nachweisbare Emission abgestrahlt wird. Dies wurde anhand eines rekristallisierten Nb-52%Ti-Drahtes geprüft. Die Probe wurde 4 Stunden bei 800°C geglüht und anschließend in fünf Dehnungszyklen auf ihre akustische Aktivität bei 293 K geprüft. Danach wurde die Probe auf Heliumtemperatur abgekühlt und erneut die Schallemission gemessen. Abb. 30 zeigt die Ergebnisse. Bei Raumtemperatur zeigt der Leiter im Gegensatz zu der nicht wärmebehandelten Probe eine starke spannungsirreversible Emission. Bei der anschließenden Dehnung bei 4.2 K weist der Leiter dagegen dieselbe teils-irreversible, teils anelastische Emission wie die übrigen Proben auf.

Das Auftreten einer akustischen Aktivität bei 293 K bei diesem Leiter kann als Bestätigung der Annahme über die Existenz einer minimalen freien Versetzungslänge bei NbTi-Legierungen gelten. Durch die Abnahme der Versetzungsdichte infolge der Wärmebehandlung wurde die Schwelle erreicht, bei der nachweisbare Emission durch Versetzungsbewegung abgestrahlt werden kann. Das Auftreten einer Emission bei der anschließenden Dehnung bei 4.2 K ist zu erwarten, da wir schon gesehen haben, daß eine Vordehnung bei Raumtemperatur die akustische Emission bei 4.2 K nur reduziert. Aufgrund dieser Beobachtungen liegt der Schluß nahe, daß in NbTi zwei Deformationsarten wirken, nämlich Versetzungsgleitung und ein weiterer teilweise anelastischer Tieftemperatur-Vorgang, wobei jedoch in kaltverformten Proben nur der letzte eine nachweisbare Quelle für Schallemission bildet.

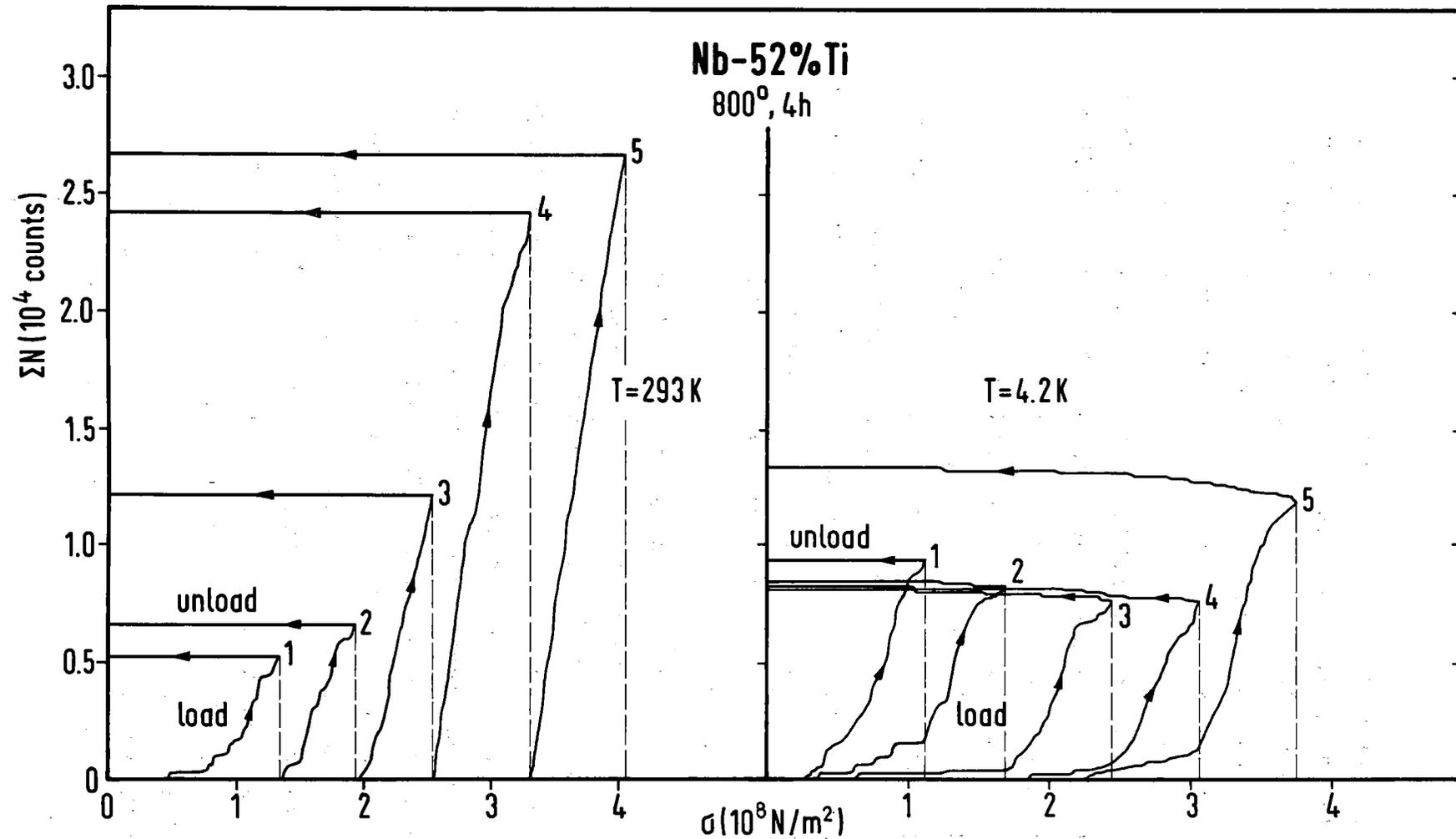


Abb. 30: Summe der akustischen Emission eines rekristallisierten Nb-52%Ti-Einkernleiters ohne Kupfermatrix bei a) 293 K, b) anschließender Messung bei 4.2 K, während 5 Belastungs-Entlastungszyklen. Verstärkung 98 dB.

Schallemission infolge anelastischer Vorgänge

Das Auftreten eines anelastischen Verhaltens bei NbTi bei 4.2 K wurde im Laufe dieser Arbeit bereits angesprochen. Im folgenden soll diese Frage näher untersucht werden. Die bisherigen, noch unvollständigen mechanischen Untersuchungen an NbTi deuten darauf hin, daß eine spannungsinduzierte Gittertransformation bei 4.2 K stattfindet^{52, 53}. Hierfür kommt vor allem Martensit- oder Zwillingsbildung infrage. Wir diskutieren diese zwei Möglichkeiten anhand der Ergebnisse der akustischen Emission.

Wie schon in Abschnitt 2.2 erwähnt, läßt sich die β -Phase bei der NbTi-Legierung im Bereich ab etwa 60% Ti durch Raumtemperaturdeformation in die α' -Martensitphase umwandeln. Von Koch und Easton³² wurde auf die Möglichkeit einer spannungsinduzierten, reversiblen Umwandlung bei 4.2 K für Zusammensetzungen um die 50% Ti hingewiesen. Da die Tendenz zur Bildung der α -Phase und damit auch der Martensitphase mit der Ti-Konzentration wächst, sollte man dieselbe Abhängigkeit auch für die Stärke der akustischen Aktivität erhalten, wenn diese die die Martensitbildung begleitende Gitterscherung als Quelle hat. Von dieser Testmöglichkeit können wir jedoch nicht Gebrauch machen, da ein Vergleich der Absolutwerte der Emission von Proben mit unterschiedlichem Volumen mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Ein Umgehen dieses Problems bietet die Untersuchung von geometrisch identischen Proben, jedoch mit unterschiedlicher metallurgischer Behandlung: Die Unterschiede in der Mikrostruktur können nämlich die Bildung der Martensitphase beeinflussen. Man muß davon ausgehen, daß Proben, bei denen eine Ausscheidung der α -Phase vermieden wird, eher zu spannungsinduzierter Martensitbildung neigen, als Proben derselben Zusammensetzungen mit Zweiphasen-Struktur.

(α und β -Phase). Im ersten Fall kann die Martensitbildung ungehindert stattfinden, während bei Anwesenheit der α -Phase der Phasenraum bereits größtenteils besetzt ist. In Abb. 31 ist die akustische Emission einer stromoptimierten Nb-52%Ti-Probe der Emission einer Probe, die keiner Ausscheidungsglühung unterworfen wurde, gegenübergestellt. In beiden Fällen ist die Summe der Impulse vergleichbar. Das spricht gegen Martensitbildung in mechanisch beanspruchten NbTi-Proben bei 4.2 K.

Aus diesem Ergebnis folgt, daß die Quelle der akustischen Emission in NbTi und umsomehr in NbZr und Nb unter mechanischer Belastung in erster Linie in Zwillingsbildung zu suchen sein dürfte. Es muß jedoch betont werden, daß man aus der Signalform der Emission nicht zwischen Zwillingsbildung und Martensitumwandlung unterscheiden kann, es handelt sich hier lediglich um einen indirekten Beweis. Die Entstehung der elastischen Stoßwellen beruht bei Zwillings-, ähnlich der Martensitbildung auf einer plötzliche Scherung des Kristallgitters, deren Wachstum mit nahezu Schallgeschwindigkeit erfolgt. Der Vorgang ist i.a. lawinenartig, da die Bildung von Zwillingen oder Martensitnadeln die Scherung benachbarter Bereiche triggern kann²⁶. Zur Zeit sind elektronenmikroskopische Untersuchungen bei 4.2 K im Gange, um den direkten Beweis zu erbringen⁵⁴.

Eine spannungsinduzierte, reversible Zwillingsbildung wurde auch bei den krz. TiMo- und FeBe-Legierungen beobachtet^{55, 56}. Es ist bekannt, daß bei der Verformung von Nb und NbZr bei tiefen Temperaturen Zwillingsbildung^{57, 58} auftritt, und bei Nb-25%Zr wurde aus der Form des Spannungs-Dehnungsdiagramms auf ein anelastisches Verhalten geschlossen⁵². Niobkristalle weisen zwar bei 4.2 K ebenfalls eine mechanische Hysterese auf⁵⁹, jedoch wurde über das Auftreten reversibler Zwillingsbildung bisher nicht berichtet.

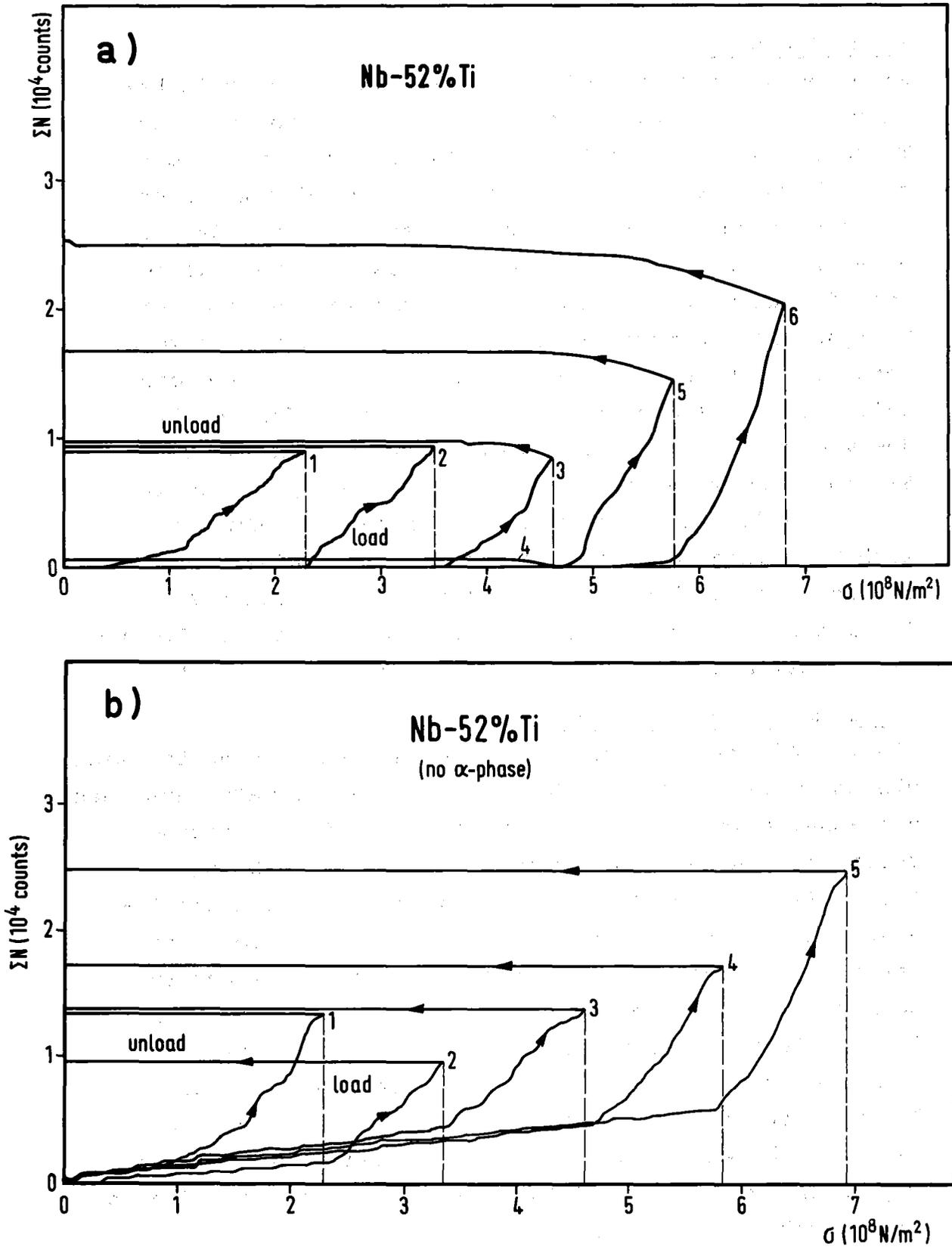


Abb. 31: Summe der akustischen Emission über der Spannung in Abhängigkeit von der Mikrostruktur eines Nb-52%Ti-Einkernleiters bei 4.2 K. a) Stromoptimierte Probe, b) kaltverformte Probe. Verstärkung 98 dB.

Energiedissipation

Eine wesentliche Frage bei der Zwillingsbildung in krz. Supraleitern ist die nach der Energiedissipation. Die Tatsache, daß akustische Emission und Training unterschiedlichen Gesetzmäßigkeiten bezüglich der metallurgischen Vorgeschichte gehorchen, bestätigt die Existenz eines zweiten Deformationsmechanismus, der zwar keine Emission abstrahlt, jedoch die notwendige Energie zum Übergang in die Normalleitung aufbringen kann. Es wurde vorgeschlagen, daß die Versetzungsgleitung, die gleichzeitig mit reversibler Zwillingsbildung auftritt, die überwiegende Rolle in der Energiedissipation spielt⁶⁰. Als mögliche Mechanismen für Wärmeerzeugung gelten die Umsetzung der kinetischen Bewegungsenergie beim plötzlichen Anhalten der Versetzungen an Hindernissen und die sogenannten "Strahlungsverluste" die durch die Schwingung der Versetzungen z.B. in einem Peierls Potential entstehen⁶¹.

Modell zur Erklärung der Trainingsursache

Ein Modell, das Trainingsverhalten und akustische Emission gleichermaßen erklärt, könnte also folgendermaßen aussehen: die Schallemission wird von Zwillingsbildung hervorgerufen, die in Bereichen makroskopischer Ausdehnung auftritt. Zwillingsbildung breitet sich mit nahezu Schallgeschwindigkeit aus und führt also in dem betroffenen Bereich in Bruchteilen einer Mikrosekunde zu einer Entspannung des Materials, da die Gesamtdehnung der Probe infolge ihrer Massenträgheit der schnellen lokalen Deformation nicht folgen kann. Die Spannungsrelaxation äußert sich in einer Stoßwelle, die mit dem akustischen Sensor nachgewiesen wird. Allerdings setzt sie nicht genügend Energie frei, um einen vorzeitigen Normalübergang des Supraleiters auszulösen.

Die Relaxation des zwillingsbildenden Bereiches führt jedoch dazu, daß der restliche Probenquerschnitt durch die an die Probe angelegte äußere Kraft plötzlich einer erhöhten Belastung ausgesetzt ist. Bei ausreichender Größe des zwillingsbildenden Bereiches kann diese erhöhte Belastung des nichtzwillingsbildenden Probenquerschnitts dort zu mikroplastischen Vorgängen führen, die zur Auslösung des Normalübergangs genügend thermische Energie freisetzen. Zwillingsbildung löst also in diesem Modell den Normalübergang indirekt aus, ohne selbst die notwendige Energie dazu zu liefern.

So läßt sich auch erklären, warum thermisches Zyklen und Vordehnung unterschiedlich auf akustische Emission und Training wirken. Ist z.B. die Emission, also die Zwillingsbildung, nach thermischem Zyklen teilweise reversibel, so kann dennoch Training irreversibel sein, wenn mikroplastische Prozesse durch Verformungshärtung unterdrückt werden. Ebenso versteht man, daß Training durch Vordehnung bei Raumtemperatur für bestimmte Legierungen verhindert werden kann, während die Emission nur wenig reduziert wird: Zwillingsbildung ist wenig abhängig von der Vordehnung, kann aber infolge von Verformungshärtung keine mikroplastischen Prozesse mehr auslösen.

Halten wir abschließend folgende Ergebnisse fest:

In krz. technischen Supraleitern tritt eine teilweise anelastische Schertransformation auf, die als Quelle für die Schallemission bei 4.2 K wirkt. Die gleichzeitig induzierte Versetzungsmikroplastizität bildet zwar keine nachweisbare Quelle für akustische Emission, bringt jedoch die notwendige Energie zum Übergang in die Normalleitung auf.

3.2.4 Einfluß der metallurgischen Vorgeschichte auf die Anelastizität von Niob bei 4.2 K

Mit Hilfe der Schallemission untersuchen wir in diesem Abschnitt die Gesetzmäßigkeiten der Anelastizität von Niob bei 4.2 K, der mit großer Wahrscheinlichkeit Zwillingsbildung zugrunde liegt. Als Untersuchungsobjekte dienten die Niob-Proben, die im Abschnitt 3.1.7 bereits auf Trainingsverhalten untersucht wurden; nach einer Wärmebehandlung wurde ein Draht von 0.51 mm Durchmesser auf 0.35 mm und dann weiter auf 0.27 mm heruntergezogen.

Die Summe der akustischen Emission während 5 aufeinanderfolgenden Belastungs-Entlastungszyklen ist für die verschiedenen Kaltverformungsstufen in Abb. 32 dargestellt. Man erkennt eindeutig, daß die Kaltverformung einen Anstieg des anelastischen Anteils der Emission bewirkt. Nach einer Querschnitts-Reduktion von 50% verhält sich die Probe voll anelastisch (Nb3).

Wir stellen also fest, daß die Rückbildung der Scherung bei Entlastung durch eine Vorverformung der Probe begünstigt wird. Zu einer Erklärung der möglichen Ursache dieses Verhaltens können die im Anhang I aufgeführten Kenntnisse über die Mikrostruktur der kaltverformten krz. Metalle herangezogen werden. Die Verformung führt zur Bildung von Versetzungsknäueln und später einer Zellstruktur längs des Drahtes, deren Wand hohe Versetzungsdichten aufweist. Diese Struktur wirkt nach unserer Vorstellung nicht nur als geometrisches Hindernis in der Ausbreitung der Gitterscherung, sie sorgt durch die hohen Spannungsfelder auch für die Rückbildung dieser Scherung. Durch Wärmebehandlung

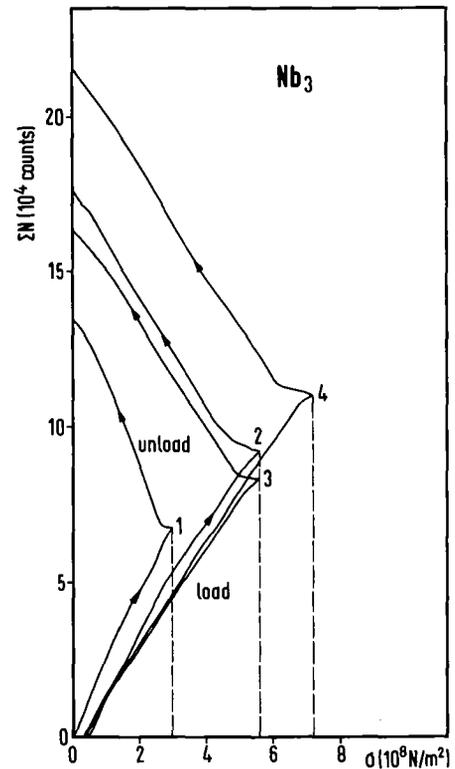
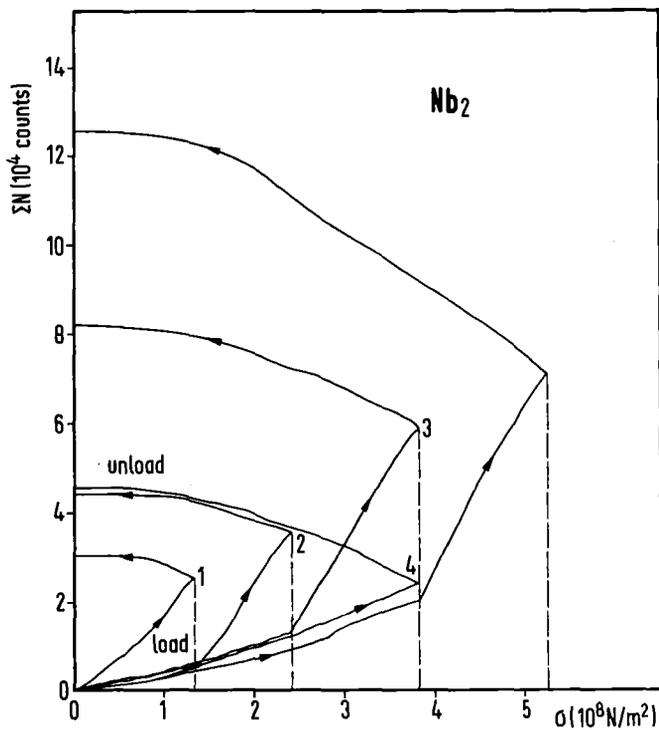
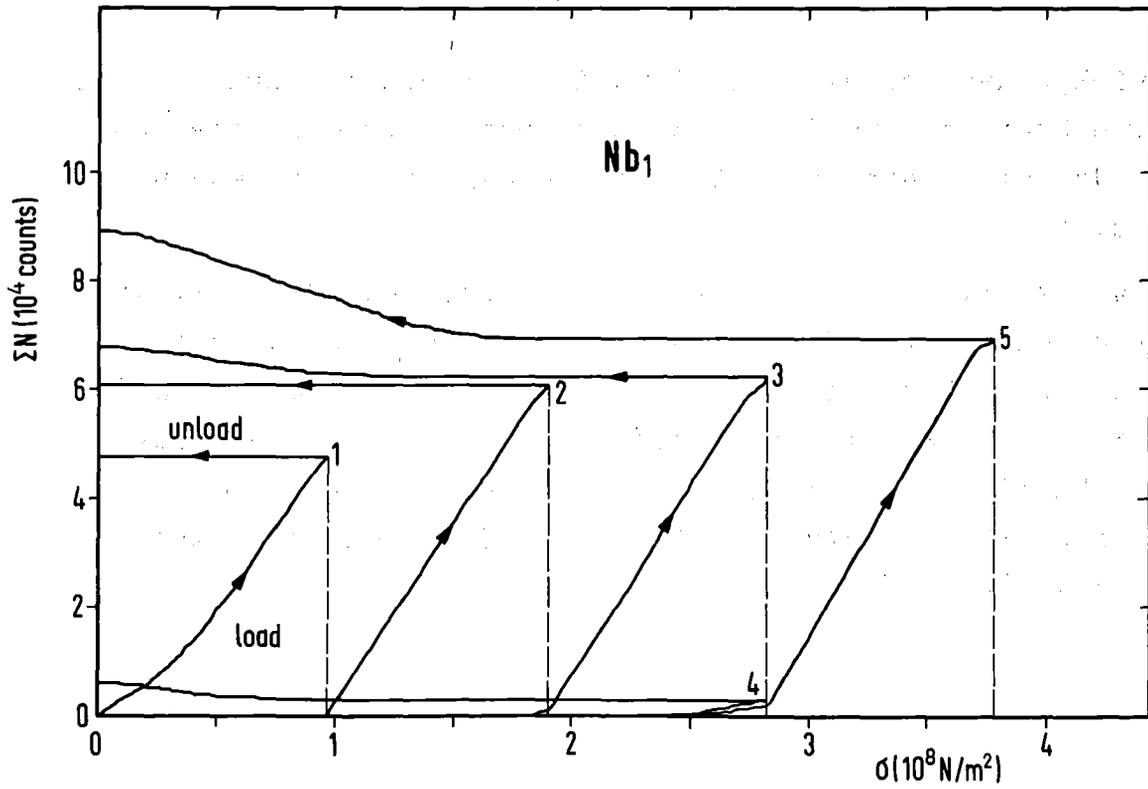


Abb. 32: Einfluß der Kaltverformung auf die Summe der akustischen Emission einer Niob-Probe (QRNL) bei 4.2K. Nb₁: ursprünglicher 0.51 mm ϕ -Draht. Nb₂: kaltverformt auf 0.35 mm. Nb₃: weiterverformt auf 0.27 mm. Verstärkung 98 dB.

erfolgt dagegen eine Erholung der Versetzungsstruktur und eine Erniedrigung der rücktreibenden Kraft der Scherung, so daß diese auch nach Entlastung der Probe vorhanden bleibt.

Ein anelastisches Verhalten tritt bei Niob also erst ab einem bestimmten Kaltverformungsgrad auf und ist nur durch eine "in situ" Untersuchung, wie es hier der Fall war, feststellbar. Das erklärt die Tatsache, daß dieser Effekt bisherigen Experimentatoren verborgen blieb, da die Mikrostruktur der Proben erst bei Raumtemperatur untersucht wurde.

4. Abschließende Bemerkungen

In der vorliegenden Arbeit wurde über Untersuchungen zum Verhalten von krz. technischen Supraleitern unter dynamischer mechanischer Belastung berichtet. Das experimentelle Programm umfaßte (1) Trainingsexperimente an Kurzproben, d.h. die Messung der Zugspannungen in sukzessiven Dehnungszyklen, bei denen die von einem Transportstrom durchflossenen drahtförmigen Proben in die Normalleitung übergehen und (2) die Registrierung der bei Dehnung von Supraleitern abgestrahlten akustischen Signale. Die zwei Meßmethoden ergänzen sich und ermöglichen Aussagen über die Natur der Vorgänge, die zu vorzeitigen Normalübergängen in Kurzproben und supraleitenden Magneten führen.

Die Untersuchungen an NbTi und Nb-Proben zeigen, daß das Trainingsverhalten empfindlich von der metallurgischen Vorgeschichte, d.h. von der Mikrostruktur der Proben abhängig ist. Da die in bestimmten NbTi-Legierungen vorhandenen α -Titan-Ausscheidungen sich am Trainingseffekt nicht beteiligen, sind die Ursachen für die unterschiedliche Intensität der Energiequelle in den versetzungsbedingten Unterschieden der Mikrostruktur der Proben zu suchen. Wichtig scheint hier die Beobachtung, daß hohe Endverformungsgrade die Intensität der trainingsverursachenden Energiequelle abschwächen und daß hinsichtlich der Stromdichte optimierte NbTi-Mikrostrukturen ein verstärktes Training hervorrufen. Dies ist für die praktische Anwendung von Nachteil, jedoch haben die Untersuchungen gezeigt, daß eine zyklische Dehnung des fertigen Leiters bei Raumtemperatur vor dem Experiment Training von NbTi-Supraleitern reduzieren kann.

Allerdings stellt die Vordehnung bei Raumtemperatur ein wirksames Mittel gegen das Auftreten vorzeitiger Normalübergänge nur für NbTi-Legierungen mit einer bei 293 K stabilen Deformationsstruktur dar, d.h. für Proben, bei denen eine Aufwärmung auf diese Temperatur keine Reaktivierung des zum Training führenden Prozesses bewirkt; andere Supraleiter trainieren nach einem Zyklus auf Raumtemperatur erneut, wie z.B. Nb-65%Ti. Hier kann ein Abbau des den vorzeitigen Normalübergang auslösenden Vorgangs durch Vordehnung bei 293 K nicht erzielt werden.

Das reversible Trainingsverhalten von Nb-65%Ti-Proben nach Aufwärmen auf Raumtemperatur ist auf die völlige Erholung der durch Dehnung bei 4.2 K erzielten Mikrostruktur zurückzuführen. Dagegen liegen für Legierungen mit $\leq 50\%$ Ti die Erholungstemperaturen oberhalb von 293 K.

Am Beispiel einer Spezialfertigung der Legierung Nb-60% Ti konnte der Prozeß der Umsetzung von Dehnungsenergie in Wärme durch direkten Eingriff in den inneren Spannungszustand der Probe, nämlich durch Entfernung einer oberflächennahen Schicht von 22 μm reaktiviert werden. Nach Vorstellungen über die Rolle der Oberfläche in der Kristallplastizität bildet sich an der Probenoberfläche während der Deformation eine an Gitterstörungen reiche Schicht, die als Hindernis für weitere Versetzungsbewegung wirkt. Entfernt man diese Schicht, so verschwinden auch die rücktreibenden Kräfte und das Probeinnere befindet sich im ursprünglichen Spannungszustand. Die Probe verhält sich so, als ob sie zum erstenmal einem Trainingsexperiment unterworfen würde.

Die Kurzprobentrainingsexperimente gaben bereits einen Hinweis auf die Beteiligung von Versetzungen am Trainingseffekt. Im weiteren Verlauf der Experimente wurde sodann die akustische Emission als empfindliche Methode zur Untersuchung der Verformungsprozesse in Metallen herangezogen.

Dabei stellte sich heraus, daß in krz. Supraleitern zwei Deformationsarten wirken, nämlich Versetzungsgleitung und ein weiterer, teilweise anelastischer Tieftemperatur-Vorgang, wobei in kaltverformten Proben nur letzterer eine nachweisbare Quelle für Schallemission bildet. Hierfür kommt eine spannungsinduzierte Schertransformation, vor allem Zwillingsbildung (bei NbTi evtl. Martensitumwandlung) infrage. Die Bildung von Zwillingen in einem bestimmten Bereich ist ein lawinenartiger Prozeß, der sich mit Schallgeschwindigkeit ausbreitet, wobei die Auslösung von Zwillingsbildung in Nachbarbereichen möglich ist. Die plötzliche Scherung des Kristallgitters führt zu einer Relaxation des Materials, was sich in einer Stoßwelle äußert, die mit dem piezoelektrischen Wandler nachgewiesen wird.

Um den Zusammenhang zwischen der die akustische Emission hervorrufenden Zwillingsbildung und dem Training von Kurzproben zu erklären, wurde ein Modell vorgeschlagen, nach dem Zwillingsbildung den Normalübergang indirekt auslöst, ohne selbst die notwendige Energie dazu zu liefern: Infolge der Spannungsrelaxation im gescherten Bereich tritt im restlichen Probenquerschnitt eine erhöhte Belastung auf, was dort Versetzungsmikroplastizität hervorruft. Diese bildet zwar keine nachweisbare Quelle für akustische Emission, bringt jedoch genügend Energie zur Auslösung des Normalübergangs auf.

In Niobproben wurde mit den beschriebenen akustischen Messungen erstmals ein anelastisches Verhalten bei 4.2K nachgewiesen, das eine empfindliche Abhängigkeit von der Kaltverformung zeigt. Als dafür verantwortlicher Mechanismus wird ebenfalls Zwillingsbildung angesehen, obwohl die Möglichkeit einer spannungsinduzierten Umorientierung bzw. Bildung von Hydriden nicht ganz ausgeschlossen werden darf.

Untersuchungen an NbZr-Supraleitern zeigten, daß stromoptimierte Proben stabil gegenüber dem Auftreten vorzeitiger Normalübergänge sind, während eine Probe mit niedrigerem j_c Training zeigte. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Mikrostruktur der Proben, wobei die Unterdrückung mikroplastischer Prozesse durch hohe Kaltverformungsgrade der stromoptimierten Proben als am wahrscheinlichsten erscheint. Da Zwillingsbildung die wichtigste Deformationsart in NbZr-Legierungen bei tiefen Temperaturen ist^{5,8}, bestätigt die Abwesenheit des Kurzproben Trainings bei bestimmten Proben die Annahme, daß Zwillingsbildung allein die notwendige Energie zum Normalübergang nicht aufbringen kann. Eine Möglichkeit, das in dieser Arbeit vorgeschlagene Modell zu überprüfen, wäre die gezielte Wärmebehandlung der Proben, die kein Training zeigen. Diese Behandlung sollte die Mikrostruktur erholen und ähnlich wie in NbTi die durch Zwillingsbildung ausgelöste Versetzungsmikroplastizität ermöglichen.

Als weitere Aufgabe für künftige Untersuchungen kann die Messung der Schallemission als Funktion der Probentemperatur einen definitiven Aufschluß geben, ob die Quelle der Emission in NbTi Zwillings- oder Martensitbildung ist. Die Abhängigkeit der höchsten Temperatur, bei der noch verformungsinduzierte akustische Emission registriert wird (Md-Temperatur), von der Legierungszusammensetzung muß nämlich einen ähnlichen Verlauf wie die Martensittemperaturlinie (Ms) zeigen (Abb. 1a), wenn die Emission in NbTi als Folge von Martensitbildung auftritt.

Schließlich würden Experimente an Nb-65%Ti-Probespulen Schlüsse über die Rolle der Wickeltechnik und Imprägnierung beim Magnettraining ermöglichen, da hier vom Supraleiter her mit einer reversiblen Energiequelle des Trainings zu

rechnen ist. Derartige Spulen sollten nach Aufwärmen auf Raumtemperatur reversibles Training zeigen, wenn die Haupttrainingsursache im Supraleitungsmaterial liegt. Irreversibles oder teilweise irreversibles Training wäre dagegen ein Beweis für (teilweise) andere Ursachen für Training.

Anhang I

Die Mikrostruktur stark verformter kubisch-raumzentrierter
(krz.) Metalle

Die *Verformungsstruktur* der krz. Metalle bei Raumtemperatur ist aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen bekannt^{19, 62}. Im folgenden sind die Ergebnisse am Beispiel von gezogenem polykristallinem Niob zusammengefaßt⁶².

Bis zu einer Querschnittsreduktion von etwa 20% zeigen Proben allgemein eine Zunahme der Versetzungsdichte mit Auftreten von Versetzungssprüngen sowie Dipol- und ausgedehnten Ringversetzungen. Bei Verformung oberhalb 20% werden die sekundären Gleitsysteme betätigt und durch die Wechselwirkung zwischen den primären und sekundären Versetzungen eine weitere Verfestigung des Materials erreicht. Versetzungen werden von Bereichen mit erhöhten Versetzungsdichten aufgefangen und wirken selbst als Hindernisse für die weitere Versetzungsbewegung. Die so entstehenden Versetzungsknäuel neigen schließlich dazu, sich zusammenzuschließen und eine Art Zellstruktur zu bilden. Diese besteht aus schlauchförmigen Gebilden, auch Verformungsbänder genannt, entlang der Drahtachse, deren Wände eine hohe Versetzungsdichte aufweisen, während sich im Zellinneren um einen Faktor 100 weniger Versetzungen befinden. Verformt man die Proben weiter, so nimmt die Breite der Verformungsbänder bis zu einem charakteristischen Wert ab. In der Versetzungskonfiguration ist keine Änderung mehr festzustellen, lediglich lagern sich neuerzeugte Versetzungen an der Zellwand an.

Es gibt eine Reihe von Faktoren, die die Bildung dieser Mikrostruktur beeinflussen können¹⁹, u.a. sei erwähnt, daß hohe Stapelfehlerenergien die inhomogene Verteilung von Versetzungen und damit die Zellstrukturbildung begünstigen. Außerdem tragen eine homogene Verteilung von Punkt-

defekten oder feinen Ausscheidungsteilchen zur Bildung von Zellstrukturen bei.

Als nächstes stellt sich die Frage, welcher Einfluß die *Wärmebehandlung* auf die Verformungsstruktur haben kann. Die Wärmebehandlung stark kaltverformter krz.-Metalle in einem Temperaturbereich zwischen 300 und 400°C verursacht generell eine Abnahme der Zellwandstärke und gleichzeitig eine Erhöhung der Versetzungsdichte in den Zellwänden durch Hineinwandern der noch im Zellinneren liegenden schwach verankerten Versetzungen⁴¹. Oberhalb von ~450°C beobachtet man dagegen eine Absenkung der Versetzungsdichte durch Anihilation, Quergleitung und Klettern der Versetzungen mit der Folge einer Zunahme der Zellgröße.

Diese Vorgänge dürften jedoch von eingelagerten Zwischen-gitterfremdatomen beeinflusst werden. Nach Cottrell⁶³ erniedrigt die elastische Wechselwirkung zwischen interstitialen Fremdatomen und Versetzungen die Linienenergie, wodurch sich ein an Fremdatomen reicher Bereich um die Versetzungen entwickelt. Diese sogenannte "Cottrell-Wolke" erhöht die zur Loslösung der Versetzungen erforderliche Spannung und beeinflusst dadurch die Umordnungskinetik von Versetzungen.

Die Wärmebehandlung kann aber auch die Ausscheidung neuer Phasen bewirken, wenn dies entsprechend dem Phasendiagramm zu erwarten ist. Die Bildungsenergie einer Ausscheidung innerhalb der Wirtsphase sinkt in Anwesenheit von Keimstellen. Als Keimstellen können inhomogene Versetzungsstrukturen sowie Cluster von eingelagerten Fremdatomen dienen. Die Kinetik des Ausscheidungsprozesses und damit die resultierende Phasenzusammensetzung kann von der Konzentration von im Metall gelösten Gasen (z.B. Sauerstoff und Stickstoff) stark beeinflusst werden.

Halten wir aus dieser Darstellung den vielseitigen Effekt der metallurgischen Behandlung auf die Mikrostruktur krz. Metalle fest. Die an eine Kaltverformung anschließende Wärmebehandlung kann u.a. die Umbildung der Versetzungsstruktur, sowie die Ausscheidung einer neuen Phase bewirken, wobei beide Prozesse durch die Anwesenheit von Zwischengitterfremdatomen beeinflusst werden.

Anhang II

Mechanismen der Tieftemperaturverformung bei krz. Metallen

Allgemein stellt die Versetzungsgleitung den wichtigsten Verformungsprozeß dar. Bei tiefen Temperaturen kann in krz. Metallen Zwillingsbildung auftreten, wenn Gleitung behindert ist.

Versetzungsbewegung

Plastische Verformung durch Gleitung erfolgt in krz. Metallen entlang der $\langle 111 \rangle$ dicht-gepackten Richtungen, der Burgersvektor ist vom Typ $\vec{b} = \left(\frac{a}{2}\right) \langle 111 \rangle$. Bei tiefen Temperaturen werden hauptsächlich Gleitebenen vom Typ $\{110\}$ beobachtet.

Obwohl eine meßbare Formänderung häufig als einziges Zeichen für eine plastische Verformung angesehen wird, kann Versetzungsbewegung für lokalisierte mikroskopische Deformation der Probe sorgen. Diese mikroskopische Plastizität, die mit irreversibler Versetzungsbewegung korreliert und im Spannungs-Dehnungsdiagramm noch nicht sichtbar ist, wird im folgenden als *Mikroplastizität* bezeichnet. Wir konzentrieren uns auf Versetzungsmechanismen, die hauptsächlich im sogenannten elastischen Bereich der Spannungs-Dehnungskurve auftreten können.

Ausgangspunkt für ein Verständnis der mechanischen Eigenschaften von Metallen ist die Kenntnis der vorhandenen Hindernisstruktur sowie der Art der Wechselwirkungen zwischen Versetzungen und Hindernissen. Dabei ist von Bedeutung, welche Rolle der thermischen Energie bei der Überwindung der Hindernisse zugeschrieben wird. Dementsprechend unterscheidet man zwischen zwei Arten von Hindernissen bei der Bewegung von Versetzungen. Bei den sogenannten *thermischen Hindernissen* handelt es sich um Spannungsfelder kurzer Reichweite, wo thermische Fluktuation die notwendige Energie für ihre Überwindung liefern kann. Zu diesen thermisch aktivierbaren Hindernissen gehören u.a. Peierls Spannungsfelder, Fremdatome, Waldversetzungen, die Bewegung der Sprünge in Schraubenversetzungen. Daneben existieren diejenigen Hindernisse, bei denen die thermische Energie keine oder nur eine geringe Rolle für ihre Überwindung spielt. Als solche *athermischen Hindernisse*, die durch weitreichende Spannungsfelder charakterisiert sind, zählen große Ausscheidungen, sowie Versetzungslinien in parallelen oder durchkreuzenden Gleitebenen⁶⁴.

Die starke Temperaturabhängigkeit der Fließspannung bei krz. Metallen weist darauf hin, daß hier thermisch-aktivierte Mechanismen die plastischen Vorgänge kontrollieren. Bei 4.2 K, wo nur eine sehr geringe thermische Energie vorhanden ist und die Diffusion von punktförmigen Defekten sehr erschwert ist, erwartet man eine Begrenzung der Zahl der möglichen Mechanismen. Daher werden im folgenden nur zwei der wahrscheinlichsten Möglichkeiten von Tieftemperatur-Versetzungsmechanismen kurz dargestellt, nämlich die Gitterverfestigung²⁴ und die Fremdstoffverfestigung²⁵.

Der Mechanismus der *Gitterverfestigung* geht von der Annahme aus, daß die Periodizität der Gitterstruktur ein kurzreichweitiges Spannungsfeld für die Versetzungsbewegung bildet. In Abwesenheit einer äußeren Kraft streben die Versetzungen Lagen des Energieminimums in Tälern längs einer dicht-gepackten Richtung anzunehmen. Eine Versetzungslinie kann gleichzeitig in mehreren Tälern liegen, wenn unter Mithilfe von thermischen Schwankungen das Spannungsfeld der Gitterstruktur, auch Peierls-Potential erster Art genannt, überwunden werden kann. Eine Ausbeulung in der Versetzungslinie bezeichnet man als eine *Doppelkinke*. Abb. 33 stellt schematisch eine Versetzungslinie in einem Peierls-Potential erster Art mit einer Doppel-Kinke-Konfiguration dar.

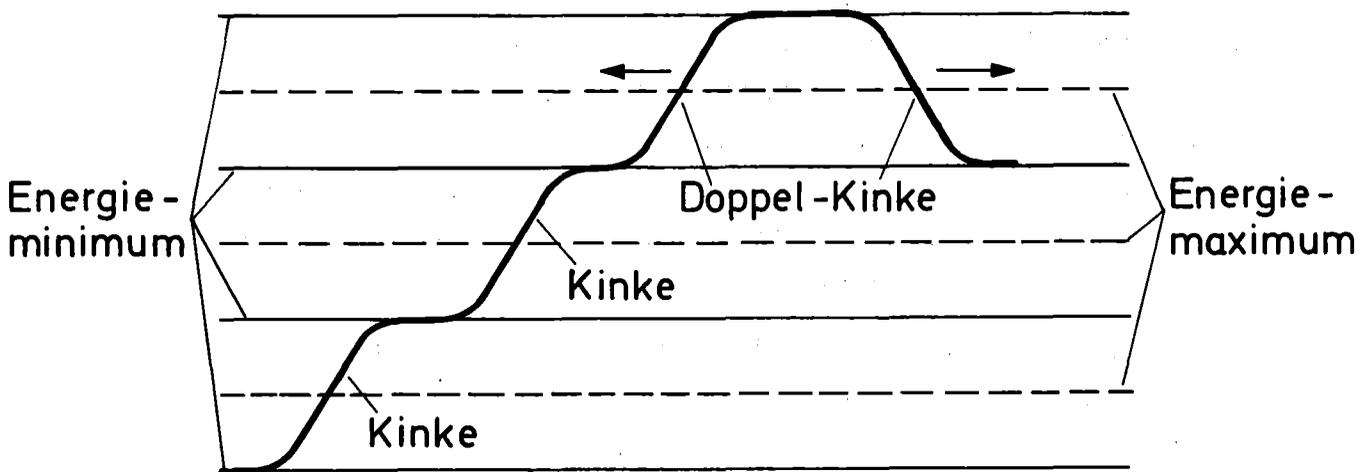


Abb. 33: Schematische Darstellung der Bewegung einer Schraubenversetzung mit Bildung von Kinken und einer Doppel-Kinke.

Die mikroplastische Verformung erfolgt nach diesem Modell durch Bildung von Doppelkinke-Anordnungen und anschließendem Auseinanderlaufen der zwei Kinken längs der Versetzungslinie unter der Wirkung einer äußeren Kraft. Bei dieser seitlichen Fortbewegung muß die Versetzung das sogenannte Peierls-Potential zweiter Art überwinden, das allerdings

kleiner als das erster Art ist, da die Bewegungsrichtung jetzt in einer dicht-gepackten Richtung liegt.

Nach Hirsch besitzen $(a/2) \langle 111 \rangle$ Schraubenversetzungen in krz. Gitter eine räumliche Struktur mit dreifacher Symmetrie, welche durch eine dreizellige Aufspaltung veranschaulicht werden kann^{6 5}. Da die Schraubenversetzungen im aufgespaltenen Zustand weniger gleitfähig sind, wird die Verformung im *mikroplastischen* Bereich hauptsächlich von Stufenversetzungen getragen. Der Ablauf der Versetzungsbewegung bei Tieftemperatur-Dehnung nach dem Modell der Gitterverfestigung könnte also folgendermaßen aussehen^{6 6}: Zuerst bilden sich Kinken und anschließend Doppel-Kinken in den Stufenversetzungen. Da im mikroplastischen Bereich keine Versetzungsquellen betätigt werden, nimmt die Zahl der beweglichen Stufenversetzungen rapide ab. Bei ~10% der makroskopischen Fließspannung, wo auch die Schraubenversetzungen genügend beweglich sind, bilden sich dann Doppel-Kinke Konfigurationen in den Schraubenversetzungen.

Das Modell der *Fremdstoffverfestigung* von Fleischer^{2 5} geht davon aus, daß Zwischengitterfremdatome als kurzreichweitige Hindernisse bei der Versetzungsbewegung wirken. In krz. Metallen erzeugen Zwischengitteratome Volumenausdehnungen, die mit tetragonalen Verzerrungen^{6 7} im Gitter verknüpft sind. Diese asymmetrische Dehnung kann mit dem Spannungsfeld der Versetzungen stark wechselwirken und zur Behinderung ihrer Bewegung (Verfestigung) führen. Die Wirkung der Fremdstoffverfestigung in einem Metall läßt sich durch die Messung der Fließspannung unterschiedlich dotierter Proben feststellen. So zeigt Niob z.B. eine starke Verfestigung mit zunehmender Konzentration von Zwischengitteratomen eines anderen Elements^{6 8}.

Schwieriger ist es dagegen, eine Aussage über die Wirkung der Fremdstoffverfestigung im Bereich unterhalb der makroskopischen Fließspannung zu erhalten. Messungen an polykristallinem Niob haben gezeigt, daß eine Erhöhung der Konzentration von Fremdatomen von 160 auf ~800 ppm zu einer Verminderung des Anteils der plastischen Dehnung im makroskopischen elastischen Bereich führt^{2 3}.

Extrapoliert man nun die Temperaturabhängigkeit der Fließspannung zu 0 K und vergleicht man den erzielten Wert mit der nach dem Modell von Fleischer berechneten Fließspannung bei 0 K, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die erhöhte Fremdatomkonzentration Mikroplastizität bei 4.2 K nur im Bereich sehr kleiner plastischer Dehnungen ($<10^{-5}$) erklären kann. Daraus folgt, daß die Zwischengitterfremdatome nicht nur über das Modell von Fleischer wirken, sie können z.B. auch durch Verankern der Versetzungen die Zahl der beweglichen Versetzungen vermindern^{2 3}.

Halten wir aus der bisherigen Diskussion fest, daß sowohl Gitterverfestigung wie auch Fremdstoffverfestigung mögliche Erklärungen für das mikroplastische Verhalten von krz. Metallen bei 4.2 K sein können. Während bei der Gitterverfestigung die Behinderung der Versetzungsbewegung durch die innere Struktur des Gitters bestimmt wird, werden Versetzungen nach dem Fremdstoffverfestigungsmodell durch Zwischengitterfremdatome blockiert.

Zwillingsbildung

Wie zu Beginn dieses Abschnitts schon erwähnt, kann im krz. Gitter Zwillingsbildung bei tiefen Temperaturen auftreten. Die Zwillingsbildung erfolgt durch eine homogene Scherung von aufeinanderfolgenden Atomebenen in einer Weise, daß der verformte Bereich die Ausgangsstruktur des Kristalls reproduziert. Da die entstehende Gitterscherung kristallographisch begrenzt ist, kann Zwillingsbildung nur begrenzt

zur gesamten plastischen Verformung beitragen. Sie kann jedoch durch die lokale Orientierungsänderung des Kristalls günstigere Bedingungen für weitere Versetzungsgleitung schaffen.

In krz. Strukturen beobachtet man Zwillingsbildung in Ebenen vom Typ $\{112\}$ und in $\langle 111 \rangle$ -Richtungen. Die Scherung kann durch jeweils eine Verschiebung der Größe von $a/6 |111|$ in jeder sukzessiven $\{112\}$ Ebene der Stapelfolge auftreten, was zu der Vorstellung führt, daß Zwillinge durch Bewegung von Teilversetzungen mit dem Burgersvektor $\vec{b} = a/6 |111|$ entstehen²⁶. Die Bildung solcher Teilversetzungen erfolgt möglicherweise durch Aufspaltung vollständiger Versetzungen, wenn dies sich energetisch als günstig erweist. Untersuchungen an Niob deuten darauf hin, daß die Aufspaltung von Schraubenversetzungen bei oder unterhalb der Spannung, bei der diese in Bewegung kommen, ein möglicher Keimbildungsmechanismus für Zwillinge ist⁵⁷.

Durch Vordehnung bei Raumtemperatur wird Zwillingsbildung bei Niob bis oberhalb Stickstofftemperatur, jedoch nicht darunter, unterdrückt; eine homogene Versetzungsverteilung ist dabei Voraussetzung für eine effektive Unterdrückung⁵⁷. Ebenso behindert wird die Bildung von Zwillingen bei 77 K durch die Anwesenheit von aufgelösten Gasatomen, wenn diese bestimmte Konzentrationen überschreiten⁶⁹.

Abweichungen von dem Zwillingssystem vom Typ $\{112\} \langle 111 \rangle$ wurden bei TiMo- und FeBe-Legierungen festgestellt^{55 56}. In beiden Fällen wurde außerdem eine Rückbildung der Zwillingsstruktur bei Entlastung der Probe beobachtet. Einen Beweis für eine partielle Zwillingsrückbildung während Erwärmung auf Raumtemperatur liefern auch Experimente mit NbZr-Legierungen, die bei 77 K verformt wurden⁵⁸.

Abschließend soll die Aufmerksamkeit darauf gelenkt werden, daß Verformung selten nur von Zwillingsbildung getragen wird: Die plötzliche Scherung des Kristallgitters erfolgt meistens in Abwechslung mit Versetzungsgleitung.

Literaturverzeichnis

- ¹ Smith, P.F., Wilson, M.N., Spurway, A.H.: J. Phys. D3, 1561 (1970)
- ² Smith, P.F., Colyer, B.: Cryogenics 15, 201 (1975)
- ³ Edwards, V.W., Scott, C.A. and Wilson, M.N.: IEEE Trans. Magn., MAG-11, 532 (1975)
- ⁴ Edwards, V.W., Scott, C.A. and Wilson, M.N.: Proc. 6th Int. Cryog. Eng. Conf., Grenoble, ed. K. Mendelssohn (IPC Science and Techn. Press), 477 (1976)
- ⁵ Kuroda, K.: Cryogenics 15, 675 (1975)
- ⁶ Kuroda, K., Kudo, M., Kimura, H., Hara, N.: Proc. 5th Int. Cryog. Eng. Conf., Kyoto, ed. K. Mendelssohn (IPC Science and Techn. Press), 500 (1974)
- ⁷ Anashkin, O.P., Varlakhin, V.A., Keilin, V.E., Krivikh, A.V., Lykov, V.V.: IEEE Trans. Magn. MAG-13, 673 (1977)
- ⁸ Sytnikov, V.E., Svalov, G.G., Radchenko, I.P., Slonimskaya, I.N.: Proc. 6th Int. Conf. Magn. Techn., Bratislava (Alfa Press), 765 (1978)
- ⁹ Evans, D.: Rutherford Laboratory Report RL-73-092 (1973)
- ¹⁰ Basinski, Z.S.: Proc. Roy. Soc. London A 240, 229 (1957); Basinski, Z.S., Aust. J. Phys. 13, 354 (1960)
- ¹¹ Schmidt, C.: Appl. Phys. Lett., 28, 463 (1976)
- ¹² Easton, D.S., Koch, C.C.: "Shape Memory Effects in Alloys", ed. J. Perkins (Plenum Press, New York, 1975), 431
- ¹³ Albert, H., Pfeiffer, I.: Z. Metallkunde, 67, 356 (1976)
- ¹⁴ Evans, D., Colyer, B.F.: Proc. 6th Int. Cryog. Eng. Conf., Grenoble, ed. K. Mendelssohn (IPC Science and Techn. Press), 473 (1976)
- ¹⁵ Pasztor, G., Schmidt, C.: J. Appl. Phys. 49, 886 (1978)

- ¹⁶ Heim, J.R.: Fermi National Accelerator Lab. Report No. TM-334-B (1974)
- ¹⁷ Anashkin, O.P., Keilin, V.E., Lykov, V.V.: Appl. Superc. Conf., Alushta, USSR 1975 (Engl. Übersetzung: Brookhaven National Laboratory Report BNL-TR-624)
- ¹⁸ Ekin, J.W., Fickett, R.F., Clark, A.F.: Adv. Cryog. Eng., 22, 449 (1977);
Ekin, J.W., Clark, A.F.: AIP Conf. Proc. (Intermag Conf., Pittsburgh 1976) S. 81 und Ekin, J.W.: IEEE Trans. on Magn. MAG-13, 127 (1977)
- ¹⁹ Narlikar, A.V., Dew-Hughes, D.: J. Mat. Science 1, 317 (1966)
- ²⁰ Dew-Hughes, D.: Rep. Prog. Phys., 34, 821 (1971)
- ²¹ Neal, D.F., Barber, A.C., Woolcock, A., Gidley, A.F.: Acta Metall., 19, 143 (1971)
- ²² Pfeiffer, I., Hillmann, H.: Acta Metall., 16, 1429 (1968)
- ²³ Arsenault, R.J., Crowe, C.R., Carnahan, R.D.: Proc. Third Intern. Symp. Reinstoffe in Wissenschaft und Technik, Dresden (Akademie Verlag, Berlin, 1972), S. 345
- ²⁴ Seeger, A.: Phil. Mag., 1, 651 (1956)
- ²⁵ Fleischer, R.L.: J. Appl. Phys., 33, 3504 (1962)
- ²⁶ Mahajan, S., Williams, D.F.: Int. Metall. Rev., 18, 43 (1973)
- ²⁷ Hillmann, H., Pfeiffer, I.: Z. Metallkunde, 58, 129 (1967)
- ²⁸ Santhanam, A.T., Moon, D.M., Mathur, M.P., Ashkin, M., Deis, D.W.: J. Appl. Phys. 46, 4951 (1975)
- ²⁹ Zwicker, U.: Metall, 18, 941 (1964)
- ³⁰ Brown, A.R.G., Jepson, K.S.: Mém. Sci. Rev. Metallurg., 63, 575 (1966)
- ³¹ Berger, L.W., Williams, D.N., Jaffee, R.I.: Trans. of ASM 50, 384 (1958)

- ^{3 2} Easton, D.S., Koch, C.C.: Adv. Cryog. Eng. 22, 453 (1977)
- ^{3 3} Böhm, W.: Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1975)
- ^{3 4} Schmidt, C.: Rev. Sci. Instrum. 48, 597 (1977)
- ^{3 5} Rubin, T., Altman, H.W., Johnston, H.L.: J. Am. Chem. Soc., 76, 5289, 1954
- ^{3 6} Material for Use in SC Magnet Construction, GESSS-3, Rutherford Laboratory, England, 1974
- ^{3 7} Fisher, E.S., Kim, S.H., Linz, R.J.: Adv. Cryog. Eng. 22, 477 (1977)
- ^{3 8} McInturff, A.D., Chase, G.G.: J. Appl. Phys., 44, 2378 (1973)
- ^{3 9} Kramer, I.R., Demer, L.J.: Trans. Metall. Soc. of AIME, 221, 780 (1961)
- ^{4 0} Kramer, I.R.: Trans. Metall. Soc. of AIME, 227, 1003 (1963)
- ^{4 1} Witcomb, M.J., Dew-Hughes, D.: J. Mat. Science 8, 1383 (1973)
- ^{4 2} Schmidt, C., Turck, B.: Cryogenics 17, 695 (1977);
Dustmann, C.H., Köfler, H.: ibid S. 667
- ^{4 3} Hanada, R.: Proc. Int. Conf. "Effect of Hydrogen on Behavior of Materials", AIME, 1976, S. 676
- ^{4 4} Canelli, G., Cantelli, R.: Proc. 2th Int. Congress on Hydrogen in Metals, Paris, 1977; Vortrag 1B2.
- ^{4 5} Kaiser, J.: Dissertation, Technische Hochschule München, 1950
- ^{4 6} Speich, G.R., Fisher, R.M.: ASTM STP 505, 140 (1972);
Speich, G.R., Schwoeble, A.J.: ASTM STP 571, 40 (1975)
- ^{4 7} Pasztor, G., Schmidt, C.: wird veröffentlicht

- ⁴⁸ Lord, A.E., Jr.: "Physical Acoustics", ed. Mason, W.P., Thurston, R.N. (Academic Press, New York, 1975) 11, S. 289
- ⁴⁹ Schmidt, C., Pasztor, G.: IEEE Trans. Magn. MAG-13, 116 (1977)
- ⁵⁰ Engle, R.B.: Ph. D. Thesis, Michigan State University, Ann Arbor, 1966
- ⁵¹ Agarwal, A.B.L., Frederick, J.R., Felbeck, D.K.: Met. Trans. 1, 1069 (1970)
- ⁵² Koch, C.C., Easton, D.S.: Cryogenics, 17, 391 (1977)
- ⁵³ Read, D.T.: Cryogenics, 18, 579 (1978)
- ⁵⁴ Obst, B., D. Pattanayak: wird veröffentlicht
- ⁵⁵ Blackburn, M.J., Feeney, J.A.: Journ. Inst. Met. 99, 132 (1971)
- ⁵⁶ Richman, R.H.: "Deformation Twinning" (Gordon and Breach, New York, 1964, S. 237)
- ⁵⁷ Boucher, N.A., Christian, J.W.: Acta Metall. 20, 581 (1972)
- ⁵⁸ Flewitt, P.E., Palmer, D.E.B.: J. Less-Common Met. 32, 57 (1973)
- ⁵⁹ Boudet, A., Kubin, L.P.: J. Phys. (Paris) 36, 823 (1975)
- ⁶⁰ Bolling, G.F., Richman, R.H.: Acta Metall. 13, 709 (1965)
- ⁶¹ Nabarro, F.R.N.: "Theory of Crystal Dislocations", (Clarendon, Oxford, 1967), S. 691
- ⁶² Thompson, S.J., Flewitt, P.E.J.: J. Less-Common Met., 40, 269 (1975)
- ⁶³ Cotrell, A.H.: "Report on Strength of Solids" (Phys. Soc., London), p. 30 (1948)
- ⁶⁴ Kula, E.B., DeSisto, T.S.: "Behavior of Materials at Cryogenic Temperatures", ASTM STP 387, 3 (1966)
- ⁶⁵ Sestak, B., Seeger, A.: Z. Metallkunde, 69, 355 (1978)

- ⁶⁶ Arsenault, R.J.: "Microplasticity", ed. C.J. McMahon (Interscience, New York, 1968), S. 91
- ⁶⁷ Cochardt, A.W., Schoeck, G., Wiedersich, H.: Acta Metall. 3, 533 (1955)
- ⁶⁸ Ultichny, M.G., Gibala, R.: J. Less-Common Met. 33, 105 (1973)
- ⁶⁹ McHargue, C.J., McCoy, H.E.: Trans. Met. Soc. AIME 227, 1170 (1963)