

KfK 3141
Juli 1981

NbTi65 — Strukturelle Instabilitäten und Training

P. Hochstuhl
Institut für Technische Physik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Technische Physik

KfK 3141

NbTi65 - Strukturelle Instabilitäten und Training⁺)

P. Hochstuhl

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

⁺) Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe
genehmigte Diplomarbeit.

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Es wurden Trainingsmessungen an NbTi65-Kurzproben bei 4 K durchgeführt sowie Messungen des elektrischen Widerstands und des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens im Temperaturbereich zwischen 4 K und 300 K.

Die Widerstandsmessungen lassen auf das Auftreten metastabiler Phasen in dieser Legierung schließen. In Verbindung mit Spannungs-Dehnungs-Messungen wird die Existenz von spannungs-induziertem Martensit (α'' -Phase) in NbTi65 nachgewiesen. Diese Martensit-Phase beeinflusst die mechanischen Eigenschaften der Probe (Pseudoelastizität und Formgedächtnis).

Überlegungen zum Einfluß dieser spannungsinduzierten Phasenumwandlung auf das Verhalten von NbTi als Supraleiter führen zum Vorschlag eines neuen Trainingsmodells. Dieses Modell ist in der Lage, mit einem einzigen Mechanismus sämtliche Beobachtungen zum Trainingsverhalten von NbTi widerspruchsfrei zu erklären.

NbTi65 - Structural Instabilities and Training Behaviour

Abstract

The training behaviour of Nb-65wt%Ti short-samples was studied at 4 K in addition to measurements of the electrical resistivity and the stress-strain behaviour in the temperature range from 4 K to 300 K.

From the resistivity measurements the existence of metastable phases in this alloy could be deduced, and in connection with the investigations of the stress-strain behaviour, the formation of a strain-induced martensite (α'' -phase) in NbTi65 was established. This second phase strongly influences the mechanical properties of the samples (Pseudoelasticity and Shape Memory Effect).

With regard to this strain-induced phase-transformation, a new training model is proposed for NbTi superconductors. In this model the training behaviour and related observations can be ascribed to a single fundamental mechanism.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
<u>1. Einleitung</u>	
1.1 Einführung in das Problem <<Training>>	1
1.2 Bisherige Überlegungen zum Training	2
1.3 Kriterien für einen Trainingsmechanismus	9
1.4 Motivation für die neuen Untersuchungen	10
<u>2. Probenwahl</u>	12
<u>3. Meßergebnisse</u>	
3.1 Trainingsmessungen	13
3.2 Messungen des elektrischen Widerstands und des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens	15
3.3 Weitere Beobachtungen	29
<u>4. Diskussion</u>	
4.1 Mikrostruktur von NbTi (Kristallgitter und Phasendiagramm)	32
4.2 Auftreten der vormartensitischen ω -Konfiguration	41
4.3 Auftreten der α'' -Phase (Martensit)	48
4.4 Pseudoelastizität und Formgedächtnis von NbTi 65	53
4.4.1 Pseudoelastizität	53
4.4.2 Formgedächtnis	57
4.5 Bedeutung des Kristallgitters für das Pinning	61
4.6 Training in NbTi	65
4.6.1 Was bewirkt Pinning in NbTi?	65
4.6.2 Strukturelle Instabilitäten \rightarrow Magnetische Instabilitäten	66
4.6.3 Training und Formgedächtnis	69
<u>5. Schlußbemerkungen</u>	72
Anhang: Experimentelles	73
Literaturverzeichnis	81

1. Einleitung

1.1 Einführung in das Problem <<Training>>

Die Inbetriebnahme supraleitender Magnete wird häufig durch zwei Phänomene beeinträchtigt, die unter den Bezeichnungen "Degradation" und "Training" bekannt geworden sind. Diese Phänomene sind eine Folge der beim Auferregen der Spule stetig anwachsenden Lorentzkraft |1|:

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

(B = externes Feld bzw. Eigenfeld der Spule, j = Stromdichte, R = Radius der Leiterschleife).

Auf dieses kontinuierliche Anwachsen der Zugkräfte auf den Leiter reagiert eine supraleitende Spule beim (ersten) Hochfahren ihres Betriebsstroms i.a. in diskontinuierlicher Weise: Es kommt zu Degradation bzw. Training.

- 1) Man spricht von DEGRADATION eines supraleitenden Magneten, wenn die supraleitende Spule beim Hochfahren des Stroms vor dem Erreichen des Design-Wertes (u.U. Kurzprobenwert) vorzeitig in die Normalleitung übergeht. Das kann schon bei einem Drittel des kritischen Stromwerts der Fall sein.
- 2) Wenn beim wiederholten Auferregen der supraleitenden Spule die erreichbare Stromstärke (Feldstärke) zunimmt, bezeichnet man dieses Verhalten als TRAINING.

Training ist damit gleichbedeutend mit einer Abnahme der Degradation, man muß deshalb beide Phänomene als Einheit betrachten |2,3|.

Diese beiden Erscheinungen sollten beim Einsatz großer supraleitender Magnete und Magnetsysteme wegen der großen gespeicherten Energie vermieden werden. Deswegen konzentrierten sich viele Untersuchungen darauf, die Ursache von Degradation und Training zu klären. Einige bisher in der Literatur diskutierte Überlegungen dazu werden im ersten Kapitel vorgestellt, anschließend wird eine Motivation für die eigenen Untersuchungen gegeben.

1.2 Bisherige Überlegungen zum Training

Wilson|4|gibt ein Diagramm an, das die Verknüpfung zweier grundlegender Eigenschaften von TypII-Supraleitern darstellt (Abb. 1a):

- Die Bewegung von Flußlinien in einem TypII-Supraleiter ist ein dissipativer Prozess, der Wärme erzeugt |5|.
- Mit steigender Temperatur nimmt aber die kritische Stromdichte (bzw. die Pinningstärke) ab, was eine weitere Flußbewegung zur Folge hat.

Beide Effekte wirken in dieselbe Richtung, und es kann deshalb durch gegenseitige Beeinflussung zu einem katastrophalen Aufschaukeln der Instabilität kommen.

Wilson verwendet dieses Diagramm zur Beschreibung von magnetischen Instabilitäten des Supraleiters. Prinzipiell ist eine Auslösung einer Instabilität durch verschiedene Ursachen denkbar: über Flußbewegung, Erwärmung des Supraleiters oder Änderung der Stromtragfähigkeit.

Den Überlegungen zu Degradation und Training, die man in der Literatur findet, liegt ein gemeinsamer Gedanke zugrunde: Die Auslösung der Instabilität erfolgt über eine Erwärmung des Supraleiters (entsprechend einem Einstieg in den Zyklus 1a am Punkt " ΔQ ").

Dazu muß dem Supraleiter eine so ausreichende Wärmemenge zugeführt werden, daß - unter Berücksichtigung seiner spezifischen Wärme und der Wärmeableitung - eine Instabilität auftritt, die ihn lokal in die Normalleitung treibt. Die so entstandene normalleitende Zone muß sich dann unter dem Einfluß des Transportstroms ausbreiten (MPZ, minimal propagating zone). Man kann aber bis zu diesem Punkt mit diesen Instabilitäten erst eine Degradation der Spulen erklären. Um vom Degradationseffekt zum Training zu kommen, braucht man einen Mechanismus, der eine schrittweise Blockierung ("Verriegelung") der Degradationsursache bewirkt und so ein Trainieren erklärt (Abb. 1b).

Es werden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen, die über eine Energiefreisetzung zu Instabilitäten des Supraleiters führen sollen:

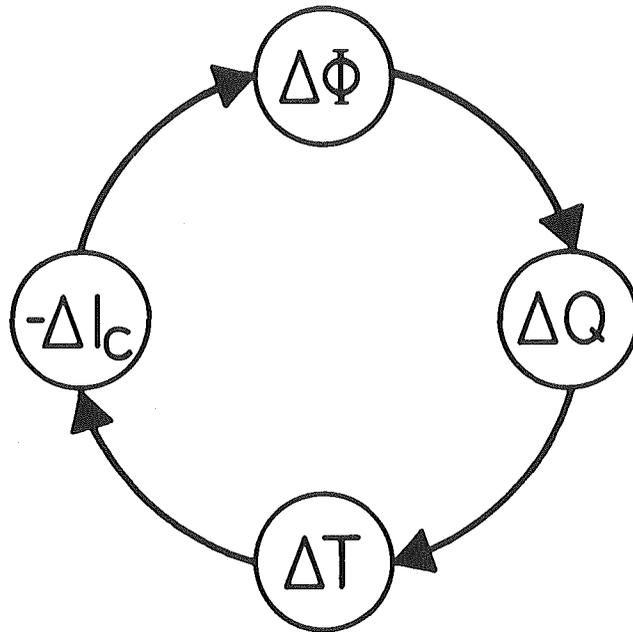


Abb. 1a: Entwicklung einer Instabilität im TypII-Supraleiter aus einer Störung (nach Wilson [4]):
Flußsprung ($\Delta\Phi$), oder Wärmezufuhr (ΔQ), oder Änderung der Stromtragfähigkeit (ΔJ_c).

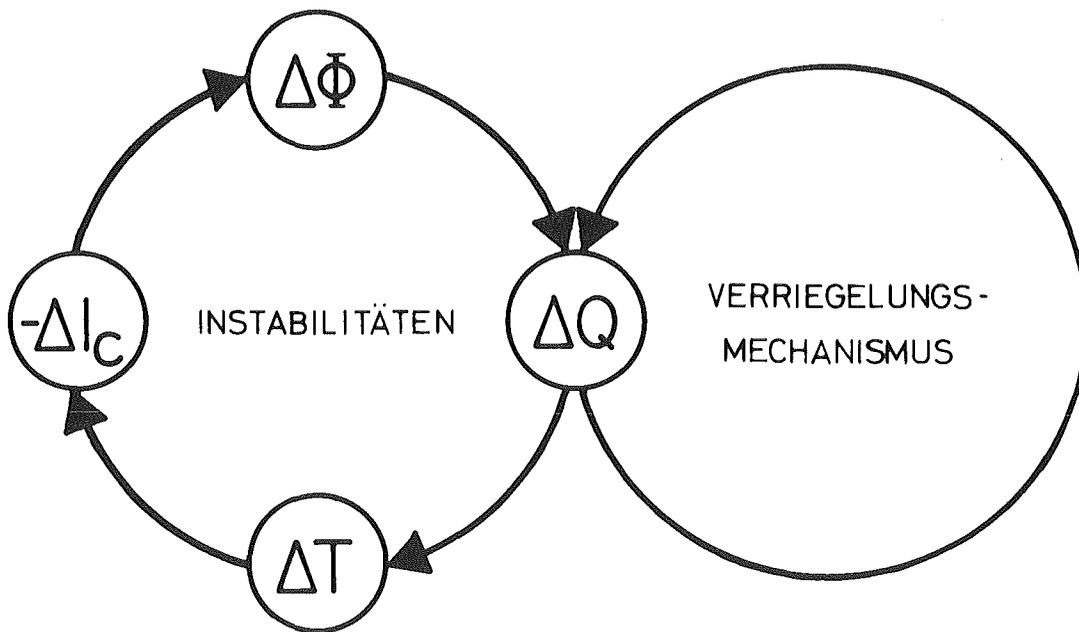


Abb. 1b: Schematischer Vorgang des Trainierens:
Der eine Instabilität auslösende Mechanismus wird durch einen Verriegelungsmechanismus schrittweise blockiert, so daß eine Instabilität dann erst wieder bei höheren Strömen (Kräften) auftritt. Im angegebenen Beispiel werden die Instabilitäten durch Erwärmung des Supraleiters ausgelöst (ΔQ , vgl. dazu Abb. 26).

- 1) Leiterbewegung (hauptsächlich bei unvergossenen Spulen)
(Smith et al. |6|, Edwards et al. |7|)
- 2) Rißbildung im Vergußmittel (Epoxid)
(Edwards et al. |7|, Smith und Colyer |8|, Ekin et al. |1,9|)
- 3) Plastisches Fließen der Cu-Matrix (Serrated Yielding)
(Heim |10|)
- 4) Plastisches Fließen des (NbTi)-Supraleiters (Serrated Yielding)
infolge Versetzungsbewegung gemäß dem "thermischen Modell"
von Basinski |11| (Evans |12|)

Die Punkte 1 bis 3 beschreiben periphere Einflüsse auf die Stabilität des Supraleiters. Es soll darauf im einzelnen nicht mehr eingegangen werden, diese Aspekte des Trainings wurden im Rahmen einer Arbeit über das Kurzprobentraining von NbTi |13| bereits ausführlich diskutiert. Da ein Supraleiter auch ohne Kupfermatrix und Vergußmittel trainiert, ist Training jedenfalls auch eine Eigenschaft des reinen Supraleiters. Evans |12| hat als erster angenommen, daß Training aus dem Supraleiter selbst kommen kann. Auch Easton und Koch |15|, Pasztor und Schmidt |16,17|, sowie Anashkin et al. |3| schreiben eine Trainingsursache dem Supraleiter selbst zu. Pasztor |17| stellt in seinen Kurzproben-tests eine systematische Abhängigkeit des Trainings vom Legierungsgehalt des NbTi fest, sowohl in der Zahl der auftretenden Trainingsschritte (Abb. 2) als auch im Erholungsgrad des Trainings beim Aufwärmen der Proben auf Raumtemperatur (Abb. 3). Die Annahme, daß eine Ursache des Trainings im Supraleiter selbst gesucht werden muß, wird gestützt durch die Beobachtung an NbTi-Magneten, wonach das Training dieser Spulen proportional zum NbTi-Volumen ist |18|. Auch die Tatsache, daß eine (zyklische) Vordehnung des Leiters bei Raumtemperatur in der Lage ist, das Training zu reduzieren |1,19,20|, spricht für eine Trainingsursache im Leiter selbst.

In den Modellen, die Training als Eigenschaft des Supraleiters ansehen |3,12,15,17|, wird Mikroplastizität als Ursache des Trainings angenommen. Dieser zentrale Punkt soll im folgenden näher betrachtet werden.

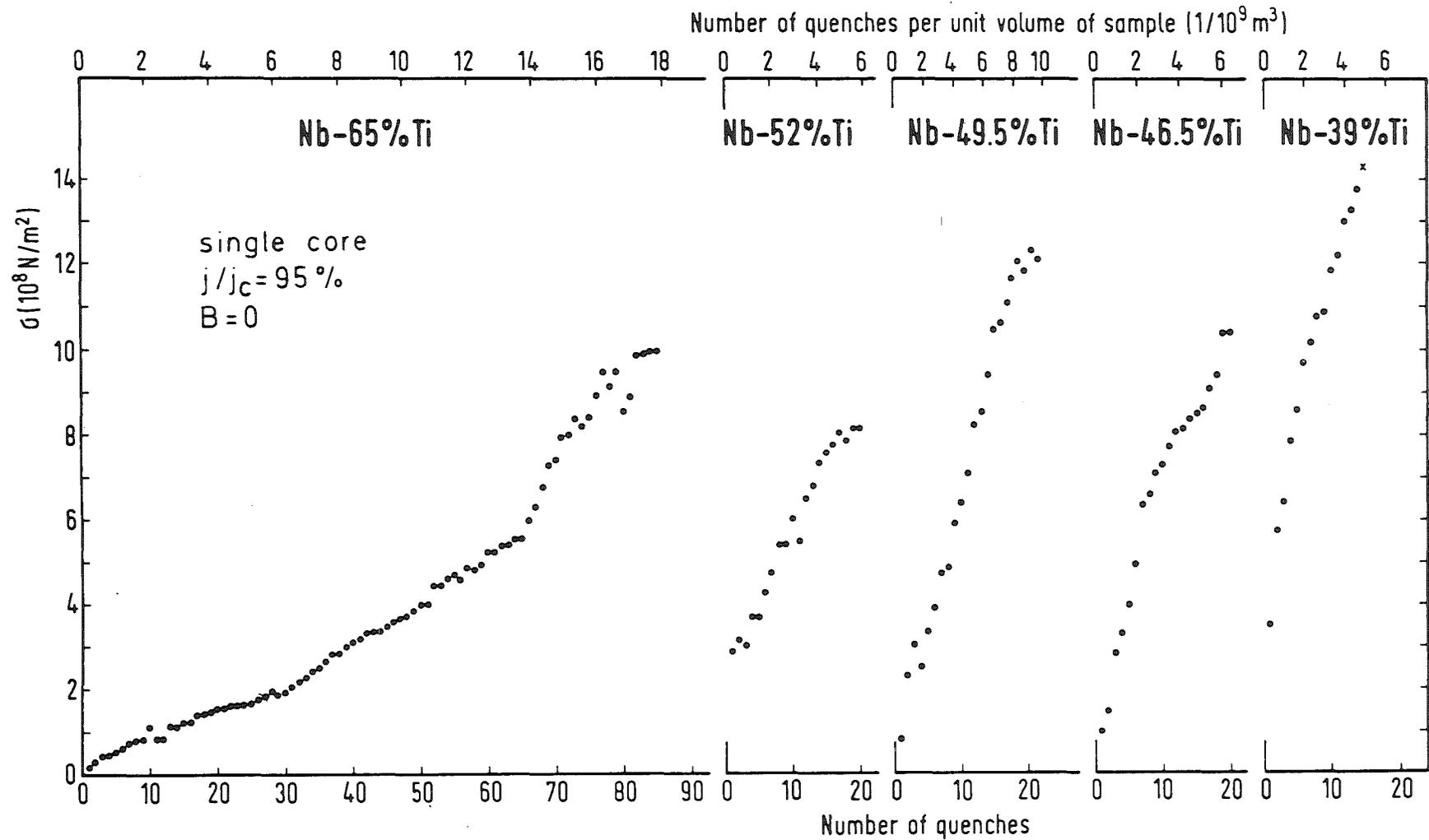


Abb. 2: Einfluß der Legierungszusammensetzung auf das Trainingsverhalten von NbTi-Kurzproben: Mit fallendem Ti-Gehalt der Proben nimmt die Zahl der Trainingsschritte systematisch ab (Pasztor [17]).

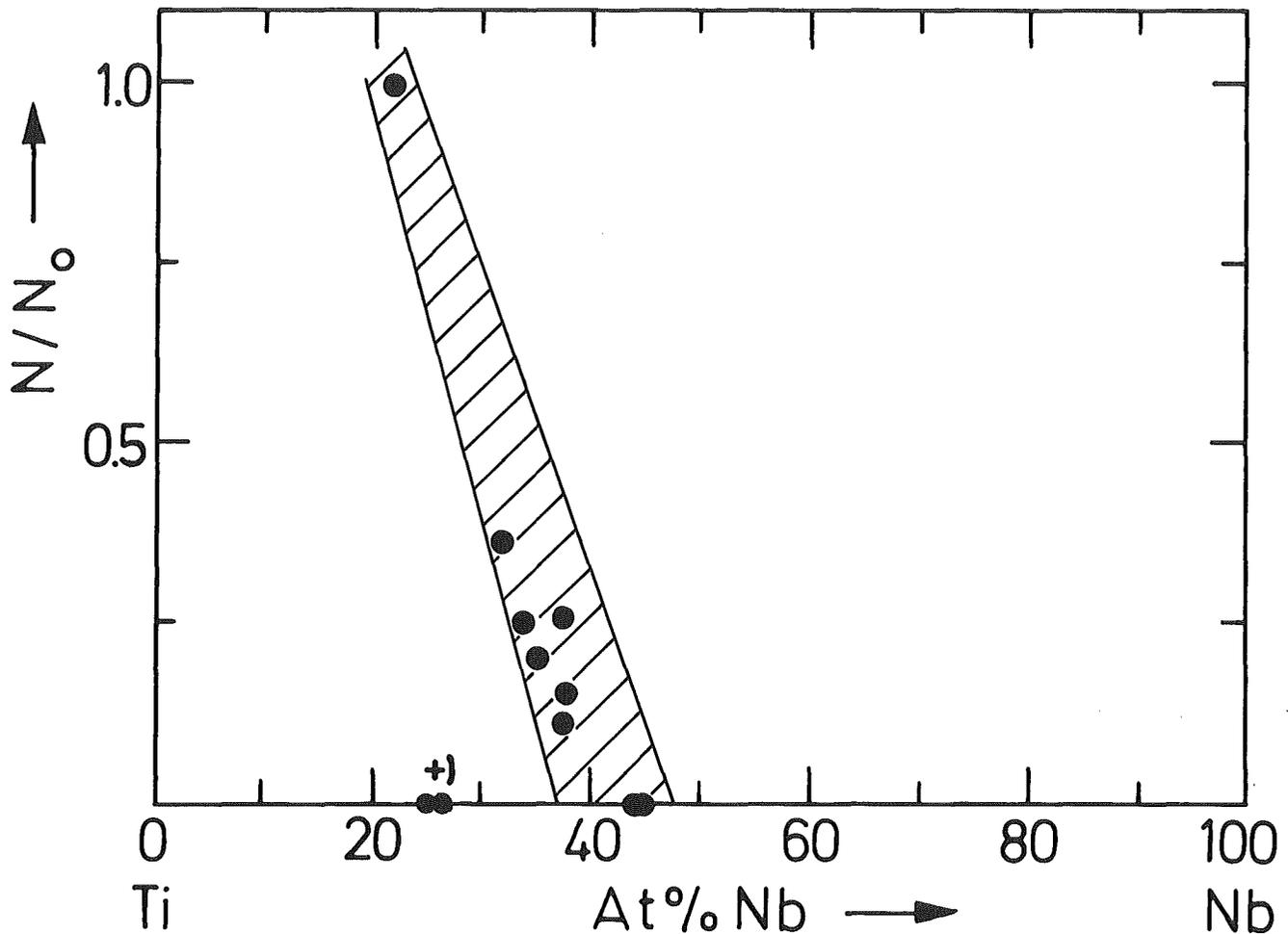


Abb. 3: Erholungsvermögen des Kurzprobentrainings von NbTi-Leitern beim Aufwärmen der Proben auf Raumtemperatur (nach Pasztor [17]): Der Erholungsgrad nimmt mit fallendem Ti-Gehalt ab.

Die mit +) bezeichneten Punkte entsprechen einer NbTi60-Probe. Diese Legierung ist in der Abb. 2 nicht enthalten, "da sie durch ihre metallurgische Vorgeschichte ungeeignet für einen Vergleich mit den übrigen Legierungen ist" [17].

(N_0 , N = Zahl der Trainingsschritte im ersten Versuch bzw. nach Aufwärmen der Probe auf RT = 293 K).

Kann Mikroplastizität Ursache des Trainings sein?

Unter Mikroplastizität versteht man die Plastizität, die über Versetzungsmechanismen im Mikrodehnungsbereich ($\epsilon=10^{-4}$ bis 10^{-6}) auftritt. Unter dem Einfluß einer äußeren Kraft soll Mikroplastizität die Energie zum Übergang des Supraleiters in die Normalleitung liefern. Aufgrund der Beobachtung von Schallemission (Akustische Emission, AE [21]) während des Trainings-experiments schließt Pasztor [17] auf das Vorliegen eines weiteren Mechanismus außer dem der Versetzungsbewegung. Pasztor schreibt diese akustische Emission der in den krz Legierungen NbTi und NbZr bei Tieftemperatur auftretenden mechanischen Zwillingsbildung zu: die dabei auftretenden Gitterscherungen äußern sich in Schallemission (im Ultraschallbereich). Die mit der Zwillingsbildung verbundene Energiefreisetzung reicht jedoch nicht aus, um den Supraleiter in die Normalleitung zu bringen.

Eine Kombination von Mikroplastizität und Zwillingsbildung führt zum Pasztor'schen Trainingsmodell: Die Mikroplastizität löst infolge von Wärmezeugung den Übergang des Supraleiters in die Normalleitung aus. Die Zwillingsbildung bei der mechanischen Beanspruchung des Supraleiters reduziert schrittweise den Leiterquerschnitt. Damit wird eine lokale Spannungsüberhöhung erreicht, und es können dann dort erneut mikroplastische Vorgänge ablaufen. Der Verriegelungsmechanismus, der zum Trainieren führt, ist die Zwillingsbildung. Damit sind an diesem Trainingsmodell zwei Mechanismen beteiligt.

Der vorgeschlagene Trainingsmechanismus muß aber zumindest deshalb scheitern, weil er keine Erholung des Trainings über eine Temperaturerhöhung beinhaltet: Die Zwillingsstruktur läßt sich nicht durch eine einfache Temperaturerhöhung - z.B. auf Raumtemperatur - zurückbilden. Bildung oder Rückbildung von Zwillingen über einen Temperaturzyklus ist nicht möglich (das chemische Potential μ beim Übergang vom Ausgangsgitter zum Zwilling ist Null, die Kristallstruktur wird reproduziert, damit enthält die treibende Energie für eine Rückwandlung keinen temperaturabhängigen Term). Eine Erholung des Trainings bei Temperaturerhöhung wird aber von verschiedenen Autoren berichtet [13,7,22],

insbesondere von Pasztor selbst |17|. Dieser Erholungsprozess des Trainings von NbTi, der außerdem noch mit dem Ti-Gehalt variiert (Abb. 3), kann in keinem der bisherigen Modelle widerspruchsfrei erklärt werden.

Geht man vom Pasztor'schen Modell ab, wo eine Erholung der Zwillingsbildung angenommen wird, und betrachtet den allgemeinen Fall der Mikroplastizität mit einer Erholung der Versetzungsanordnung, so kommt man ebenfalls zu einem prinzipiellen Widerspruch zwischen Experiment und Modellen:

Erholung einer Versetzungsanordnung erfolgt entweder über den Prozeß der Quergleitung von Schraubenversetzungen oder das Klettern von Stufenversetzungen.

Die für Quergleitprozesse nötige Energie

$$U_{\text{Quer}} = - \frac{E_Q^2}{\gamma} \cdot \ln(\tau/\tau_Q) \quad (2)$$

ist umgekehrt proportional zur Stapelfehlerenergie γ |23|.

Die Stapelfehlerenergie wird aber in NbTi-Legierungen kleiner mit zunehmendem Ti-Gehalt (und fällt mit sinkender Temperatur). Die mit kleiner Stapelfehlerenergie verbundene weite Aufspaltung der Versetzungen erschwert eine Erholung, da vor einer Versetzungsbewegung erst einmal die Partialversetzungen rekombinieren müssen. Damit wird die Tendenz zur Erholung der Versetzungsanordnung über Quergleitung mit zunehmendem Ti-Gehalt abnehmen, was im Gegensatz zum beobachteten Erholungsverhalten des Trainings steht. Eine Erholung des Trainings ist in diesen "mikroplastischen Modellen" nicht erklärbar, der Versuch der Deutung führt sogar zu einem prinzipiellen Widerspruch.

Von Ekin |24| stammt ein grundlegendes Experiment, das Mikroplastizität als Ursache für Degradation und damit definitionsgemäß auch für Training ausschließt. Ekin führte an kommerziellen NbTi-Multifilamentleitern mit Cu-Matrix Kriechexperimente bei 4 K durch. Nach seinen Untersuchungen lassen die Größe und Zeitinvarianz vermuten, daß die beobachtete (in diesen Experimenten stationäre) J_c -Degradation nicht durch

spannungsinduzierte Erwärmung des Leiters bedingt sein kann. Da also Mikroplastizität Degradation nicht erklären kann, kann sie auch das Training (= Abnahme der Degradation bei wiederholten Versuchen) nicht erklären.

Ekin findet außerdem eine starke Abhängigkeit des Degradationseffekts von der Stärke des Magnetfelds. Er schließt daraus, daß zur Deutung dieses Effekts das Flußliniengitter in die Überlegungen mit einbezogen werden muß (spannungsinduzierte Änderung der Pinningstruktur?).

Andere Autoren berichten von einer Feldabhängigkeit des Trainings, es tritt im niedrigen Feldbereich verstärkt auf [17]. Training kann auch abhängig sein von der Stromrichtung, was LeBlanc [25] von Kurzproben berichtet.

Wenn Training und Degradation rein durch mikroplastische Vorgänge bestimmt wären, sollten Magnetfeldstärke und Stromrichtung keine Rolle spielen. Außerdem gibt es Beobachtungen, wonach das Kurzprobentraining unabhängig von der Verformungsgeschwindigkeit $d\varepsilon/dt$ [17] und das Training supraleitender Spulen unabhängig von der Erregungsgeschwindigkeit dj/dt [3] ist. Diese sogenannte "Impulsnatur" des Trainings läßt sich mit bisherigen Modellen nicht befriedigend erklären.

1.3 Kriterien für einen Trainingsmechanismus

Ein neuer Trainingsmechanismus muß die Abhängigkeit des NbTi-Trainings vom Ti-Gehalt, den legierungsabhängigen Erholungseffekt bei Temperaturerhöhung, die Impulsnatur, sowie die Magnetfeld- und Stromrichtungsabhängigkeit des Trainings widerspruchsfrei erklären können. Aus den bisherigen Ausführungen sind die folgenden Ergebnisse und Forderungen festzuhalten:

- Da Training bei der mechanischen Beanspruchung des Leiters auftritt, muß der Trainingsmechanismus auf Spannung oder Dehnung empfindlich sein.
- Mikroplastizität spielt dabei nicht die entscheidende Rolle, wie die Kriechexperimente von Ekin (und bedingt die beobachtete Impulsnatur des Trainings) beweisen.

- Die Abhängigkeit des Trainings in NbTi-Legierungen von der Ti-Konzentration deutet auf eine metallurgische Ursache des Trainings hin.
- Der Einfluß von Richtung und Größe eines äußeren Magnetfelds sowie der Stromrichtung auf das Training zeigt, daß in einem Trainingsmechanismus das Flußliniengitter berücksichtigt werden muß.

1.4 Motivation für die neuen Untersuchungen

Instabilitäten des Supraleiters lassen sich - gemäß der Abb. 1a - auch durch eine plötzliche (u.U. transiente) Änderung der Stromtragfähigkeit j_c auslösen. Die Folge davon ist eine Beeinflussung des Flußliniengitters, der Supraleiter wird instabil. Dabei kann eine Änderung der Pinningstruktur (siehe Abschnitt 4.5) für die Änderung der Stromtragfähigkeit verantwortlich sein. Die Abhängigkeit des NbTi-Trainings und seines Erholungsvermögens von der Legierungszusammensetzung (Abb. 2 und 3) deutet auf einen strukturellen Mechanismus hin [2].

Gesucht ist also ein mikrostruktureller Mechanismus, der im NbTi Pinning bewirkt und der gleichzeitig empfindlich ist auf die trainingsrelevante Größe Spannung (bzw. Dehnung). Zur Erklärung des Trainierens muß dieser Effekt von Schritt zu Schritt verriegelbar sein (Abb. 1b), zur Deutung des Erholungsverhaltens muß u.U. eine Entriegelung über eine geeignete Temperaturerhöhung möglich sein.

Untersuchungen an NbTi65-Kurzproben sollen Aufschluß geben über die Existenz von spannungsinduzierbaren Änderungen der Mikrostruktur (Pinningstruktur) in NbTi-Supraleitern. Nach Anashkin [26] zeigen Kurzproben und supraleitende Spulen prinzipiell die gleichen Trainingseffekte, jedoch reagieren Spulen sehr viel empfindlicher auf die mechanische Beanspruchung als Kurzproben. So treten z.B. Serrations⁺ bei Spulen bei sehr viel kleineren Kräften und schon bei höheren Temperaturen auf als bei Kurzproben. Da also Kurzprobentraining repräsentativ

⁺) Serrations: "Sägezahnartiger Verlauf" der Spannungs-Dehnungs-Kurve, Unstetigkeiten (Lastabfälle) auf dem $\sigma(\epsilon)$ -Verlauf.

ist für das gesamte Training, kann sich diese Arbeit auf Untersuchungen an Supraleiter-Kurzproben beschränken.

Eine Separation der einzelnen Effekte, die zum Training beitragen können, ist durch Trainingsmessungen allein nicht möglich. Um Aussagen über den Trainingsmechanismus selbst machen zu können, muß man auf Meßgrößen zurückgreifen, die auf einen solchen - strukturellen - Mechanismus empfindlich sein können.

Geeignete Maßnahmen zum Nachweis mikrostruktureller Vorgänge können sein:

- Röntgenbeugung
- Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)
- Dilatometrie
- Messungen der spez. Wärme
- Messungen des elektr. Widerstands
- Messungen des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens

In dieser Arbeit wurde versucht, mit Hilfe der beiden letztgenannten Methoden Aufschluß über den Trainingsmechanismus in NbTi zu gewinnen.

Es wurden der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur ($3.5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$) und das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Proben bei konstanter Temperatur aufgenommen. In Kombination dieser beiden Messungen war es möglich, den Widerstandsverlauf bei Zugbelastung der Probe zu verfolgen.

Im folgenden soll - nach einer Übersicht über die Meßergebnisse - auf die Mikrostruktur von NbTi und zu erwartende mikrostrukturelle Effekte eingegangen werden. Es wird dann eine Analyse der Messungen im Hinblick auf solche mikrostrukturelle Vorgänge durchgeführt. Eine Diskussion der möglichen Auswirkungen eines strukturellen Mechanismus auf die supraleitenden Eigenschaften der Probe führt zu einem neuen Trainingsmodell für NbTi.

2. Probenwahl

Die Messungen wurden an NbTi65-Drahtproben durchgeführt (Nb-65Gew%Ti = Nb-78At%Ti). Nähere Angaben zum Probenmaterial finden sich im Anhang AI.

- NbTi: Was ist charakteristisch für dieses System?

NbTi-Legierungen jener Zusammensetzungen, die als technische Supraleiter Verwendung finden, gehören zur Gruppe der Legierungen, die sich bei RT und darunter aufgrund ihrer metallurgischen Vorgeschichte (Herstellung) immer im Nichtgleichgewichtszustand befinden. Es liegen darin metastabile Phasen (Nichtgleichgewichtsphasen) vor, die einen mehr oder weniger starken Einfluß auf das Pinning haben.

Auf die Gründe für dieses Verhalten wird später ausführlich eingegangen.

- NbTi65: Weshalb Untersuchung dieser Zusammensetzung?

Die Legierungszusammensetzung mit 65 Gewichtsprozenten Titan wurde aus den folgenden Gründen für diese Untersuchungen ausgewählt:

- 1) Aus der Intensität des Trainings⁺⁾ bei den Messungen von G. Pasztor [17] ist erkennbar, daß der Trainingseffekt - von allen zur Verfügung stehenden kommerziellen NbTi-Supraleitern - beim NbTi65 am stärksten ausgeprägt ist (Abb. 2).
- 2) Die Messungen von G. Pasztor zeigen außerdem, daß sich der Trainingsmechanismus im NbTi65 beim Aufwärmen der Proben auf Raumtemperatur bereits weitgehend erholt (Abb. 3).

Der Mechanismus, der in NbTi das Training verursacht, sollte demnach experimentell am leichtesten beim NbTi65 nachzuweisen sein.

⁺⁾ hohe Intensität des Trainings: = große Zahl von Trainings-schritten

3. Meßergebnisse

3.1 Trainingsmessungen

Es wurden zunächst Trainingsmessungen an Kurzproben durchgeführt. Die Kurzproben stammten von einem kommerziellen NbTi65-Einkernleiter, nach Angaben des Herstellers war der letzte Arbeitsgang bei der Fertigung eine Kaltverformung(→Anhang). Die Proben wurden keiner zusätzlichen Vorbehandlung unterzogen.

Zur Messung des Kurzprobentrainings wird eine Supraleiter-Kurzprobe mit einem Transportstrom knapp unterhalb ihres kritischen Stromes (z.B. $j/j_c = 95\%$) stationär beaufschlagt. Dann wird sie mit einer zunehmenden Zugkraft dynamisch belastet, bis ein vorzeitiger Übergang in die Normalleitung ("Quench") erfolgt. Die dabei erreichte Kraft F_Q (bzw. Spannung σ_Q) wird registriert. Wenn bei wiederholten Versuchen der Übergang in die Normalleitung bei immer höheren Zugkräften auftritt, spricht man vom "Training" der Kurzprobe |16|. Für ausführliche Angaben zum Kurzprobentraining und seiner Meßmethode sei auf die Arbeiten von Pasztor |17| sowie Pasztor und Schmidt |13| verwiesen.

In der Abb. 4 ist eine Folge von Trainingsexperimenten an einer NbTi65-Probe dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine Versuchsreihe mit vier Trainingsexperimenten an ein und derselben Kurzprobe. Zwischen den einzelnen Experimenten wurde die Probe jeweils auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die Messungen bestätigen im wesentlichen die Aussagen von G. Pasztor |17| zum Kurzprobentraining dieser Legierung: NbTi65 trainiert stark (viele Trainingsschritte) und zeigt eine starke Neigung zur Erholung des Trainings beim Aufwärmen der Probe auf Raumtemperatur.

Die Kurven zeigen aber auch, daß die Aussage relativiert werden muß, wonach sich eine NbTi65-Probe beim Aufwärmen auf Raumtemperatur zu 100% erholt |17|. Nach unseren Messungen an NbTi65-Kurzproben ist die RT-Erholung einer bei 4.2 K trainierten Probe mit einem Zeiteffekt verbunden (→ siehe Abb. 4): Läßt man die Probe nach einem Trainingsexperiment über mehrere Stunden langsam auf Raumtemperatur aufwärmen und wiederholt danach das Experiment umgehend, so kann eine Erholung des Trainings von 50-60% beobachtet

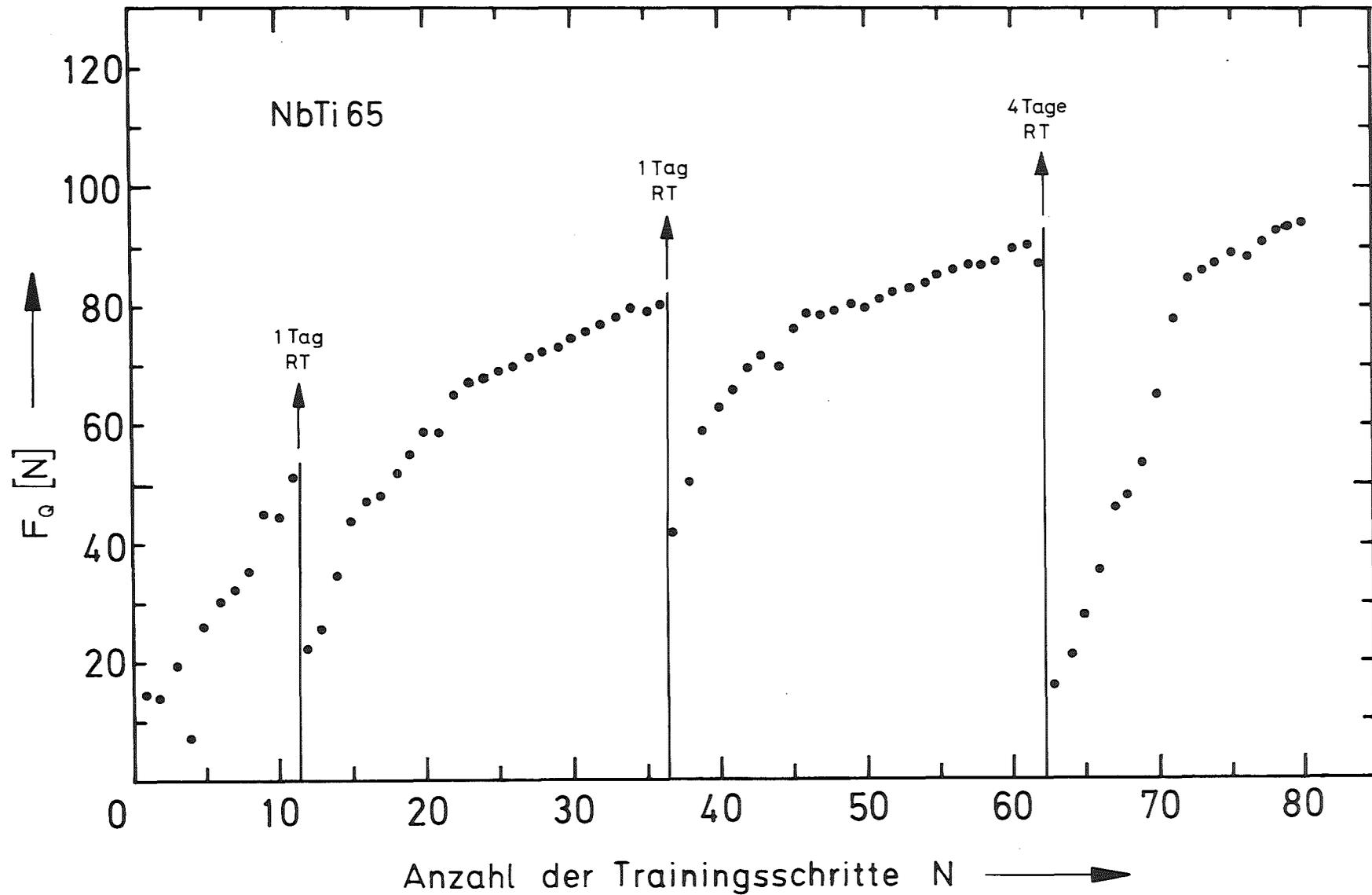


Abb. 4: Kurzprobentraining in NbTi65:

Dargestellt sind vier aufeinanderfolgende Trainingsexperimente an der identischen Probe. Zwischen den einzelnen Experimenten befand sich die Probe jeweils auf Raumtemperatur. Der Grad der Erholung ist dabei abhängig von der Erholungsdauer.

werden (gemessen am Einsatzpunkt des Trainings im Vergleich zur erreichten Kraft im vorangegangenen Experiment). Nach längeren Pausen bei Raumtemperatur (einige Tage) hat sich die Probe vollkommen erholt, sie zeigt wieder volles Training:

Die erholte Probe verhält sich weitgehend wie eine neue Probe, ihr Training beginnt wieder bei vergleichbaren Kräften F_Q wie im ersten Experiment.

Es fällt jedoch auf, daß bei einem Wiederholungsexperiment jeweils weniger Trainingsschritte zum Erreichen vergleichbarer Kraftwerte erforderlich sind als im vorhergehenden Versuch (→ Abb. 4): Der Kraftbereich, in dem die Probe einmal trainiert wurde, wird im Wiederholungsexperiment mit wenigen Schritten überwunden. Die Probe scheint - trotz "Erholung" - ein Gedächtnis für den Trainingsvorgang behalten zu haben.

3.2 Messungen des elektrischen Widerstands und des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens

a) Zunächst wurde der Verlauf des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 3.5 K und 300 K untersucht. Die Messungen wurden an abgeschreckten NbTi65-Drahtproben durchgeführt. Durch die Verwendung eines Verdampferkryostaten waren kontinuierliche $R(T)$ Messungen möglich (→ siehe Anhang: Beschreibung der Apparatur).

Als Ergebnis dieser Leitfähigkeitsmessungen sind besonders zwei Punkte festzuhalten:

1. Es fällt auf, daß die untersuchten Proben bei Raumtemperatur einen ungewöhnlich hohen elektrischen Widerstand besitzen: Die abgeschreckten Proben (2h bei 850°C , dann in Wasser abgeschreckt) zeigen im Vergleich zu Widerstandsmessungen vor der Rekristallisation ⁺⁾ eine Zunahme ihres RT-Widerstands um $20 \pm 0.5\%$.

⁺⁾ Ausgangszustand: "stromoptimiert" nach Angaben des Herstellers, der letzte Arbeitsgang bei der Fertigung war eine Kaltverformung.

Die langsam abgekühlten Proben (2h bei 850°C, dann über ca. 12 Std. langsam im Ofen abgekühlt) zeigen eine RT-Widerstandserhöhung um $25 \pm 1\%$ im Vergleich zum Ausgangszustand.

2. Der Widerstand zeigt auch in seinem Verlauf über der Temperatur eine Anomalie: Zwischen Raumtemperatur und rund 80K besitzen diese NbTi-Proben im elektrischen Widerstand einen negativen Temperaturkoeffizienten (\rightarrow siehe Abb. 5a, Ordinate stark gespreizt):

$$d\rho/dT < 0 \quad \text{für} \quad 80\text{K} < T < 300\text{K}$$

Zwischen Raumtemperatur und LN₂-Temperatur nimmt der Widerstand stetig zu. Unterhalb von ca. 70K geht der Kurvenverlauf in eine normale $\rho(T)$ -Abhängigkeit über mit $d\rho/dT > 0$. Das Restwiderstandsverhältnis dieser Proben ist kleiner als eins ($RRR = \frac{R_{273\text{K}}}{R_{10\text{K}}} \approx 0.97$).

Beim Übergang dieser Proben in die Supraleitung fällt auf, daß die Sprungtemperatur T_c relativ hoch liegt ($T_c = 9.2\text{K}$, $\Delta T_c = 0.56\text{K}$ ^{+) im Vergleich zum Leiter im kaltverformten Zustand und zu Literaturangaben von T_c für NbTi65 (T_c rund 7K nach [27]).}

Zum Widerstandsverlauf $\rho(T)$ läßt sich im einzelnen feststellen: Abgeschreckte und langsam abgekühlte Proben verhalten sich ähnlich, beide zeigen eine Zunahme des elektrischen Widerstands mit fallender Temperatur über einen weiten Temperaturbereich. Die langsam abgekühlten Proben starten bei Raumtemperatur von einem höheren Widerstandswert als die abgeschreckten Proben und sie zeigen in ihrem Widerstandsverlauf einen etwas geringeren Temperaturkoeffizienten als diese, $d\rho/dT$ ist aber immer noch negativ.

^{+) Die T_c -Messungen wurden freundlicherweise von Fr. Rüntsch durchgeführt.}

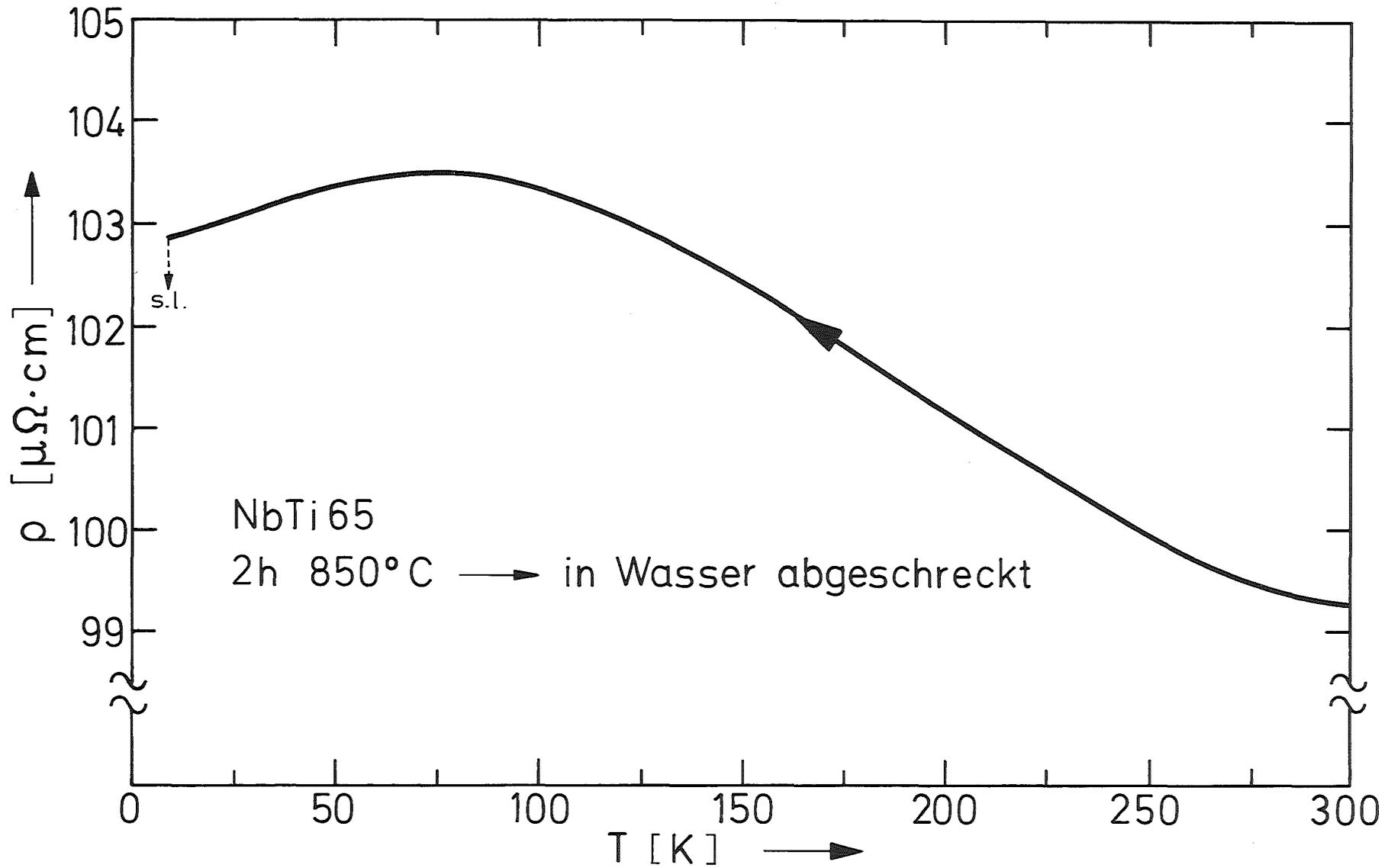


Abb. 5a: Elektrischer Widerstand einer abgeschreckten NbTi65-Probe in Abhängigkeit von der Temperatur: Im Vergleich zur kaltverformten Probe liegt der RT-Widerstandswert deutlich höher und der Temperaturkoeffizient ist im Bereich zwischen 300 K und ca. 80 K negativ.

Die $\rho(T)$ -Kurven sind weitgehend reversibel zu durchfahren. Beim Durchlauf eines Zyklus $RT \rightarrow 4K \rightarrow RT$ ergibt sich eine kleine Hysterese, die aber in keiner der Messungen 50K überschritt. Die Abb. 5b zeigt einen solchen Kurvenverlauf mit extrem gespreizter Ordinate. Hierbei übersteigt der Widerstand zu Beginn des rücklaufenden Asts zwischen 4K und rund 70K den Verlauf des abfallenden Asts. Erst bei ca. 80K setzt eine Abnahme des Widerstands ein, $d\rho/dT$ wird wieder negativ. Oberhalb von ca. 260K nimmt der Widerstandswert wieder zu, verbunden mit einem Zeiteffekt⁺). Auf diese Weise entsteht ein relatives Minimum im $\rho(T)$ -Verlauf (Abb. 5b). Beim wiederholten Abkühlen der identischen Probe (thermisches Zyklen) verschiebt sich dieses Minimum zu tieferen Temperaturen, oberhalb des Minimums wird der Kurvenverlauf normal ($d\rho/dT > 0$). Es liegt demnach ein Mechanismus vor, der auf Temperaturänderungen empfindlich ist.

- b) Um beim Training eine Rolle spielen zu können, muß dieser Effekt über eine mechanische Spannung beeinflussbar sein, zumindest bei Tieftemperatur. Daher wurde auch der Verlauf des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der Dehnung der Probe bei konstanter Temperatur gemessen.

Es wurden Messungen an abgeschreckten NbTi65-Proben durchgeführt, bei denen die Kraft-Dehnungs-Kurve und die Widerstands-Dehnungs-Kurve jeweils simultan aufgezeichnet wurde.

⁺) Die Gesamtzeit für die Messung eines vollen Zyklus betrug typischerweise zwischen 12 und 36 Stunden, je nach Abkühl- und Aufwärmgeschwindigkeit.

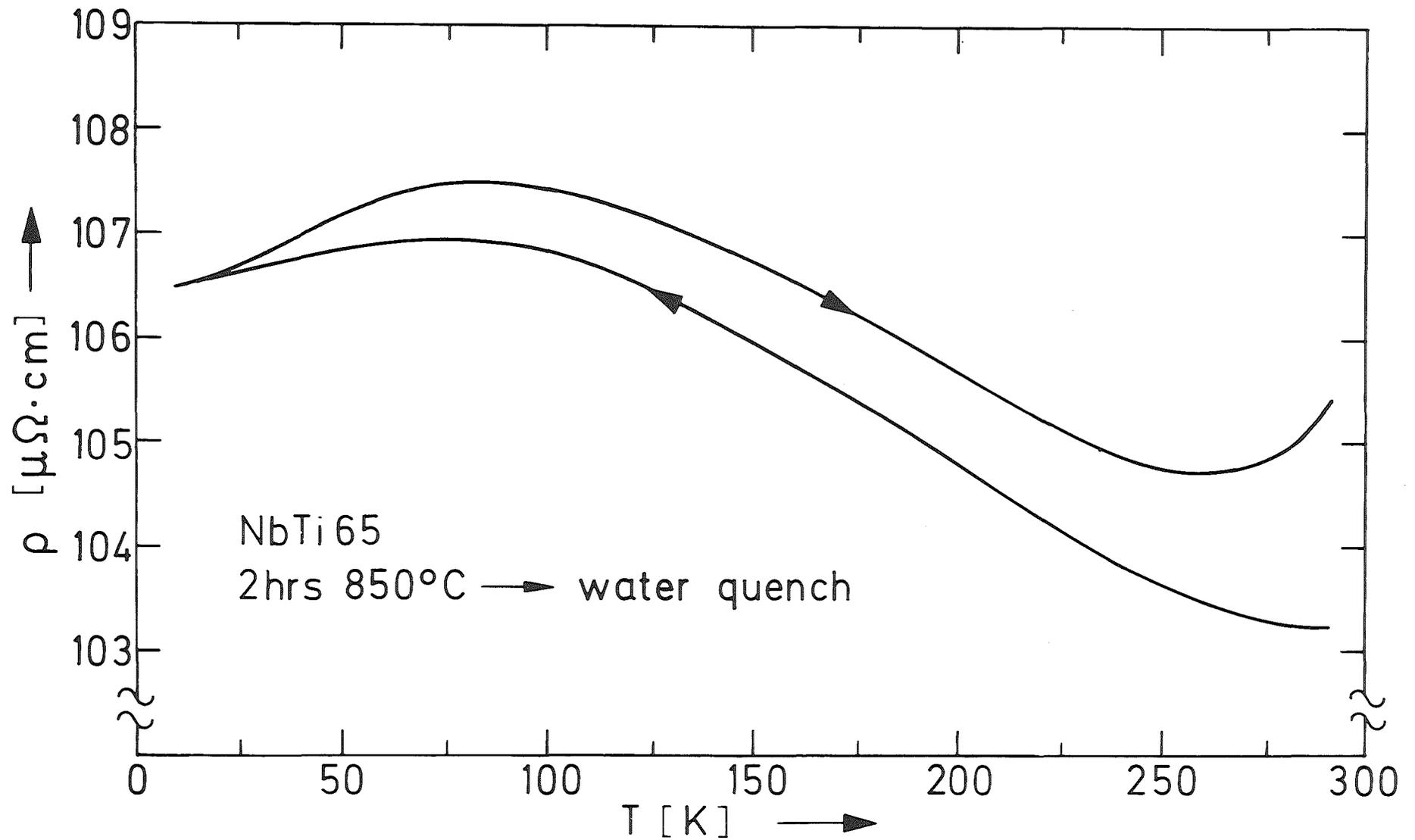


Abb. 5b: Elektrischer Widerstand einer abgeschreckten NbTi65-Probe in Abhängigkeit von der Temperatur: Beim Durchlaufen eines Zyklus RT → 4 K → RT ergibt sich eine Hysterese, wobei typischerweise die beim Aufwärmen gemessene $\rho(T)$ -Kurve stets oberhalb der fallend gemessenen Kurve verläuft.

Solche bei 77K durchgeführten Messungen an abgeschreckten NbTi65-Proben zeigen unterhalb einer kritischen Dehnung Hystereseeffekte, sowohl in $F(\epsilon)$ als auch in $\rho(\epsilon)$. In der Abb. 6 ist eine Reihe solcher Zyklen dargestellt.^{+) Die Spannungs-Dehnungs-Kurve $F(\epsilon)$ weist eine für Anelastizität typische Form auf, während sich im Widerstandsverlauf $R(\epsilon)$ eine Abweichung vom Geometrieeffekt zeigt. Unter dem Geometrie-effekt versteht man den Einfluß der Geometrieänderung auf den elektrischen Widerstand: Bei Zugbeanspruchung wird die Probe länger und dünner, der gemessene Widerstand nimmt aufgrund dieses Effekts linear mit der Dehnung zu. In der Abbildung 6 ist der gemessene Widerstandsverlauf in Abhängigkeit von der Dehnung (bzw. Längenänderung der Probe) wiedergegeben, der Geometrieeffekt wurde dabei nicht separiert.}

Der Umlaufsinn der $\rho(\epsilon)$ -Kurve läßt auf eine Absenkung des Widerstands bei Zugbeanspruchung schließen. Im ersten und zweiten Zyklus der Abb. 6 ist nach dem Entlasten eine plastische Remanenz im Spannungs-Dehnungs-Verlauf vorhanden (untere Kurven). Es fällt auf, daß dabei in den gleichzeitig aufgenommenen $\rho(\epsilon)$ -Kurven (Abb. 6 oben) eine bleibende Widerstandsabsenkung registriert wird (bezogen auf den Widerstand der Probe vor dem Zugversuch). Beim weiteren Zyklen der Probe mit gleicher Spannungsamplitude verschwindet die plastische Remanenz, man erhält eine geschlossene $F(\epsilon)$ -Hysterese. Dabei ergibt sich mit einer geschlossenen $F(\epsilon)$ -Hysterese auch eine geschlossene $\rho(\epsilon)$ -Kurve. Die Hystereseefläche nimmt von Zyklus zu Zyklus ab.

^{+) In den folgenden Spannungs-Dehnungs-Diagrammen ist statt der üblichen prozentualen Dehnung ($\Delta L/L_0$) meist die Längenänderung ΔL aufgetragen. Der Grund dafür ist, daß nur diese Größe korrekt angegeben werden kann. L_0 kann nicht präzise bestimmt werden, wenn auf der Zugstrecke noch Potentialabgriffe angebracht sind. Als Anhaltspunkt sei angegeben: 100 μm Dehnung $\hat{=}$ ca. 0.25%.}

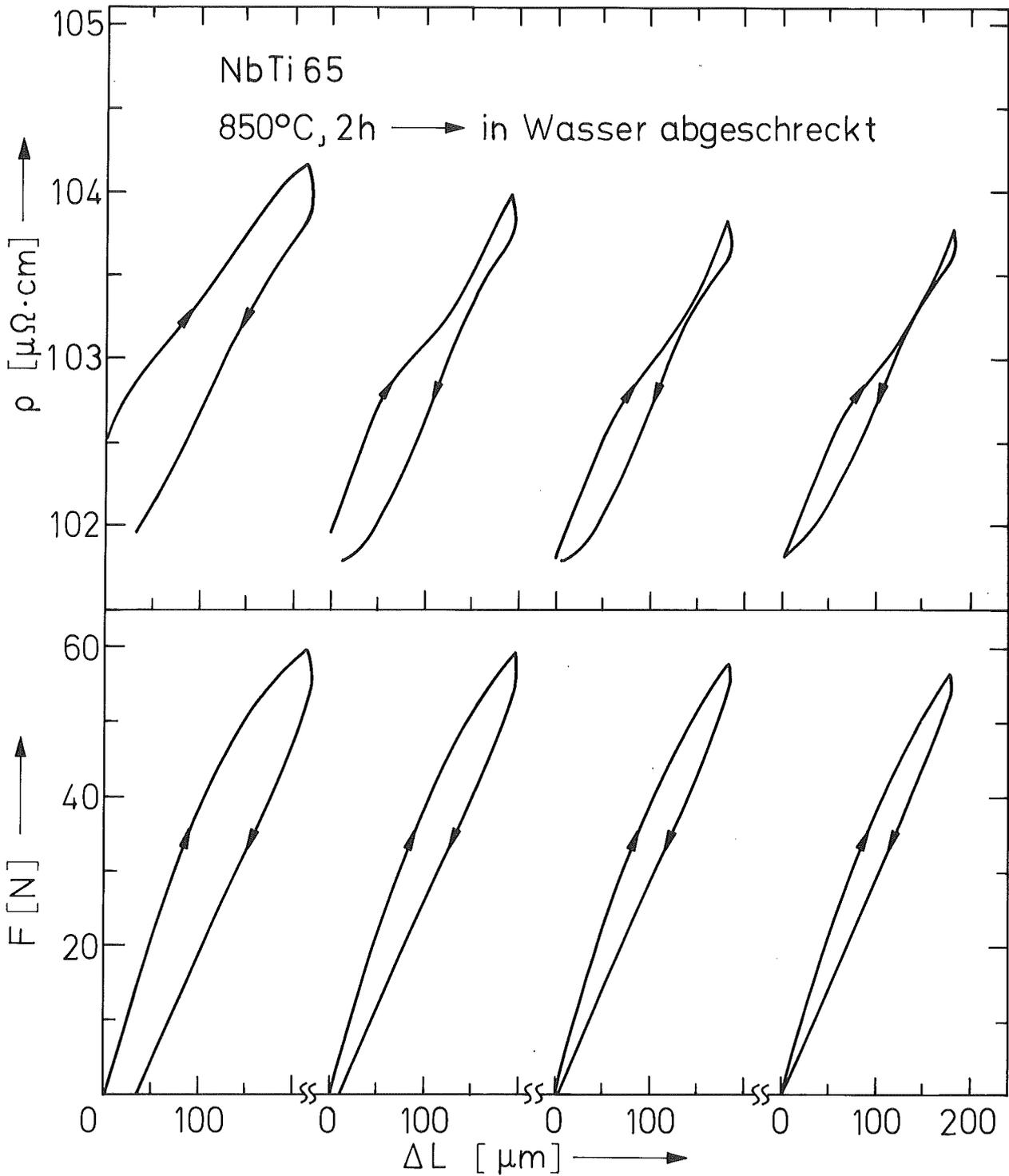


Abb. 6: Folge von Spannungsdehnungszyklen mit gleichzeitig gemessenem elektrischem Widerstand, aufgenommen bei 77 K: Mit einer geschlossenen Spannungs-Dehnungs-Kurve ergibt sich eine geschlossene Widerstands-Dehnungs-Hysteresese, bei plastischer Remanenz der Probe wird eine bleibende Abnahme des Widerstands im Vergleich zum Ausgangswert registriert. Die Hystereseseffläche nimmt von Zyklus zu Zyklus ab.

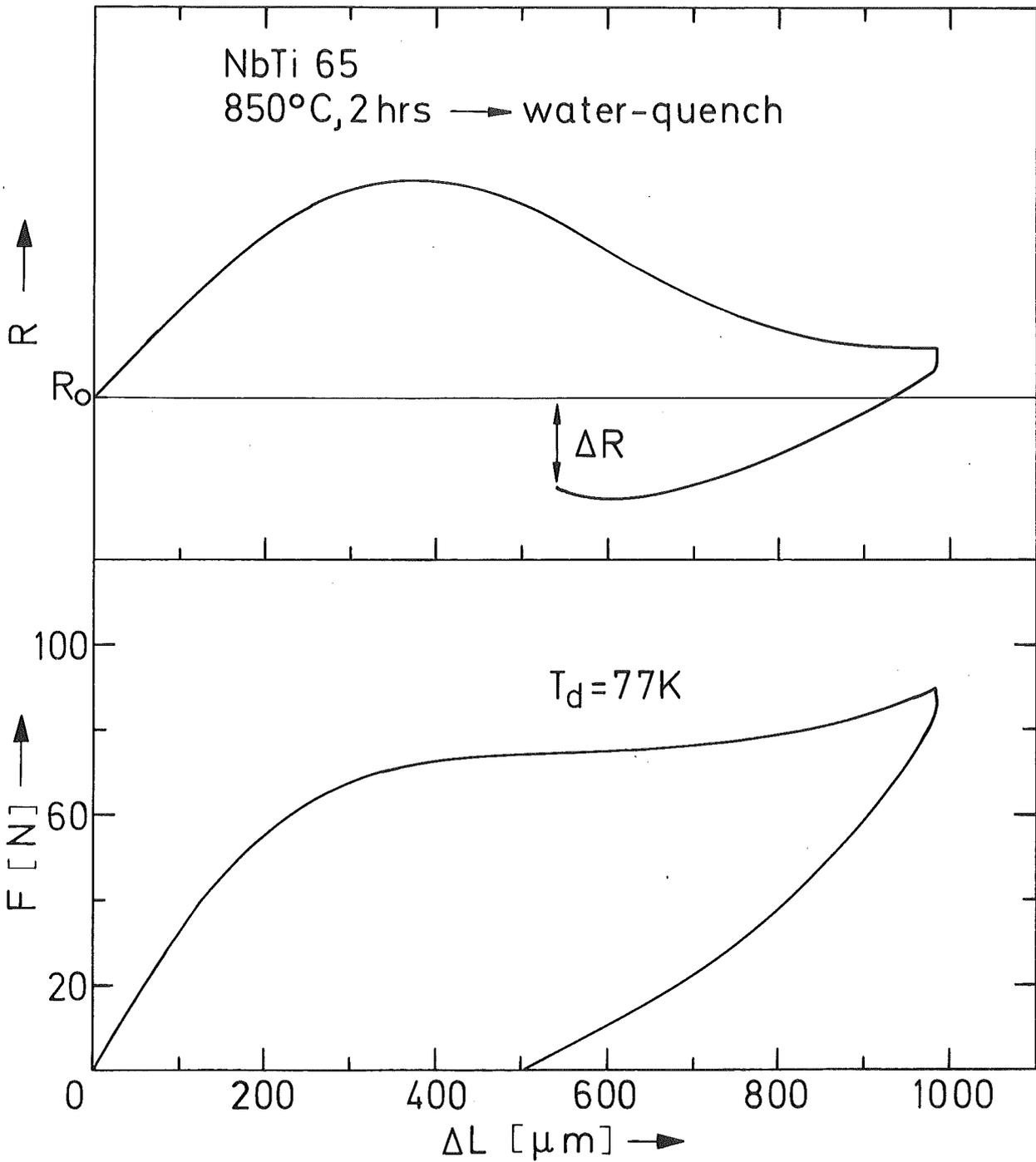


Abb. 7: Verformung einer abgeschreckten NbTi65-Probe bei 77 K: Mit dem plastischen Fließen der Probe ist eine Abnahme ihres elektr. Widerstands verbunden. Neben einer plastischen Remanenz (unten) zeigt die Probe nach dem Entlasten einen niedrigeren elektrischen Widerstand (oben) als zu Beginn des Experiments. Die geometriebedingte Widerstandsänderung wurde dabei nicht separiert.

Beim Überschreiten einer "kritischen Spannung" setzt plastisches Fließen der Probe ein, was sich in der Last-Verlängerungskurve (\rightarrow Abb. 7) als Abnahme der Verfestigung zeigt. Dieses Fließen der Probe ist verbunden mit einer deutlichen Abnahme des elektrischen Widerstands.

Nach Wegnahme der Last bleibt im Spannungs-Dehnungs-Diagramm eine große plastische Remanenz und im elektrischen Widerstand ein negatives ΔR gegenüber dem Ausgangswert R_0 bestehen.

Die Abb. 7 zeigt ein Beispiel einer solchen Messung bei 77K: Während im Last-Verlängerungs-Diagramm (= untere Kurve) eine Remanenz von ca. 50% der Gesamtdehnung sichtbar ist, zeigt der gleichzeitig dazu aufgenommene Widerstandsverlauf über der Probenverlängerung nach dem völligen Entlasten eine bleibende Widerstandsabnahme ($-\Delta R$).

Wenn man den Einfluß des Geometrieeffektes (Probe wird länger und dünner) in der graphischen Darstellung berücksichtigt und die Differenz ΔR zwischen der gemessenen Kurve und einem ideal verlaufenden Geometrieeffekt aufträgt, zeigt sich der Effekt deutlicher (\rightarrow Abb. 8). Mit Beginn des plastischen Bereichs nimmt der Widerstand stetig ab:

$$d\rho/d\varepsilon < 0 .$$

In weiteren Messungen zeigte sich, daß bei Dehnungen der Probe über 1000 μm wieder eine Zunahme der Verfestigung auftritt, wobei die Widerstandsänderung ΔR in eine Sättigung übergeht.

Beim Entlasten der Probe bleibt eine große plastische Verformung bestehen und die Änderung des elektrischen Widerstands geht nur zu einem geringen Teil zurück: In dem in Abb. 8 dargestellten Verformungsexperiment bei 77 K beträgt die plastische Remanenz ca. 50% der Maximaldehnung und die dehnungsinduzierte Widerstandsabnahme bleibt nach dem Entlasten zu rund 70% bestehen.

Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur und erneutem Abkühlen der Probe ließ sich dieses Verhalten wiederholen, allerdings trat beim wiederholten Beanspruchen eine Erschöpfung dieses Effekts auf.

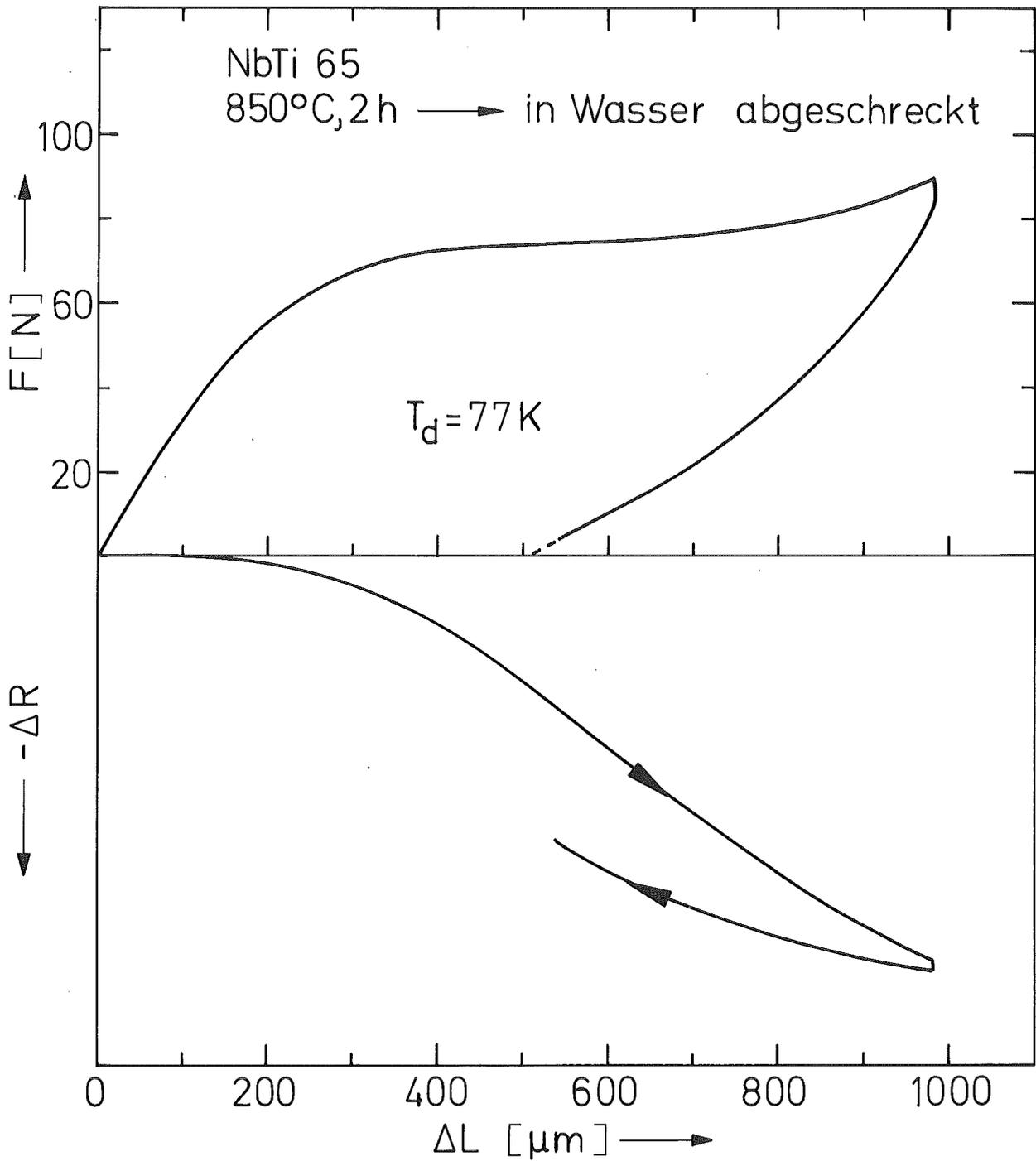


Abb. 8: Meßergebnis von Abb. 7, nach Separation des Geometrieeffekts: Man erkennt deutlich, wie mit Beginn des plastischen Fließens der Probe eine Abnahme ihres elektr. Widerstands einsetzt. Der Remanenz in der Dehnung entspricht ein gegenüber dem Ausgangswert niedrigerer elektr. Widerstand.

Ein bei 77K durchgeführtes Verformungsexperiment bringt also bei einer bleibenden Verformung der Probe eine bleibende Abnahme des elektrischen Widerstandes. Die Abnahme des Widerstands beginnt mit dem Einsetzen des plastischen Bereichs in der Spannungs-Dehnungs-Kurve.

Messungen derselben Art bei Raumtemperatur brachten nur geringe Abweichungen des elektrischen Widerstands vom Geometrieeffekt, d.h. kleine Änderungen der Steigung $dR/d\epsilon$. Das Vorzeichen dieser Widerstandsänderung entspricht dabei aber dem bei Tieftemperatur beobachteten Verhalten.

Experimente mit langsam abgekühlten Proben führten zu etwas anderen Ergebnissen. In Messungen bei 77 K zeigten solche Proben im Spannungs-Dehnungs-Verhalten bis zum Bruch (bei ca. 110 N) nur eine geringe Abnahme der Verfestigung (wohingegen bei den abgeschreckten Proben ab etwa 60 N eine starke Abnahme der Verfestigung beobachtet worden war). Es ergaben sich Spannungs-Dehnungs-Kurven mit pseudoelastischer^{+) Form bzw. nur geringer plastischer Remanenz nach dem Entlasten. Der elektrische Widerstand der langsam abgekühlten Proben zeigte jedoch dieselbe Tendenz wie der abgeschreckter Proben: Es wurden Hystereseeffekte im $\rho(\epsilon)$ -Verlauf beobachtet, verbunden mit einer deutlichen Absenkung des Widerstands nach dem Entlasten der Probe.}

^{+) Von einem pseudoelastischen Verhalten spricht man dann, wenn die Formänderung der angelegten Spannung nicht mehr proportional ist, jedoch mit dem Entlasten der Probe wieder völlig verschwindet. In der Regel tritt dabei eine Hysterese auf.}

c) Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von NbTi65 wurde außer bei 77K auch bei Raumtemperatur untersucht. Die dabei auftretenden Kurvenverläufe entsprechen nicht dem gewohnten Bild "normaler" Spannungs-Dehnungs-Kurven. Bei abgeschreckten Proben wurden nacheinander mehrere $\sigma(\epsilon)$ -Zyklen mit jeweils höherer Dehnungsamplitude durchfahren, ein typisches Ergebnis einer solchen Messung ist in der Abb. 9 dargestellt. Schon bei relativ kleinen Dehnungen (ca. 0.2%) gibt es meßbare Abweichungen vom linearen Verlauf (Hookesche Gerade): es tritt eine Art von plastischem Bereich auf, mit dessen Beginn auch der Einsatz einer Schallemission im Ultraschallbereich (akustische Emission, AE [21], mit Frequenzfenster 100-300 kHz gemessen) registriert wird. Bis zu Gesamtdehnungen von ca. 1% verläuft die $F(\epsilon)$ -Kurve "pseudoelastisch": Beim Entlasten der Probe verschwindet die "plastische" Dehnung wieder (stetig mit der Entlastung) und nach dem völligen Entlasten ist fast keine Remanenz der Dehnung mehr meßbar.

Beim darauffolgenden 2. Zyklus zeigt die Probe ein Gedächtnis für den ersten Zyklus: Die $\sigma(\epsilon)$ -Kurve verläuft jetzt etwas tiefer als der vorherige hochlaufende Ast, aber höher als der rücklaufende des ersten Zyklus. Entsprechendes gilt für alle weiteren Zyklen.

Die akustische Emission setzt dabei jeweils erst bei Dehnungswerten (ϵ) ein, die höher liegen als die im vorhergehenden Zyklus erreichten (Kaiser-Effekt [21]).

Jetzt, wo größere Dehnungen erreicht werden, ist die Remanenz nach dem Entlasten nicht mehr Null, sie ist aber immer noch sehr gering. Im abgebildeten zweiten Zyklus der Abb. 9 beispielsweise beträgt die plastische Remanenz ca. 10% der Gesamtdehnung, d.h. rund 90% der aufgebrauchten Dehnung sind reversibel bzgl. Entlastung. Mit zunehmender Amplitude der Dehnungen wird jedoch der nach Entlastung irreversible Anteil der Dehnung größer.

Es wurde aber die Beobachtung gemacht, daß sich dieser - bei fester Versuchstemperatur irreversible - Anteil der Dehnung bei einer Erwärmung der Probe über ca. 200°C weitgehend rückbilden läßt.

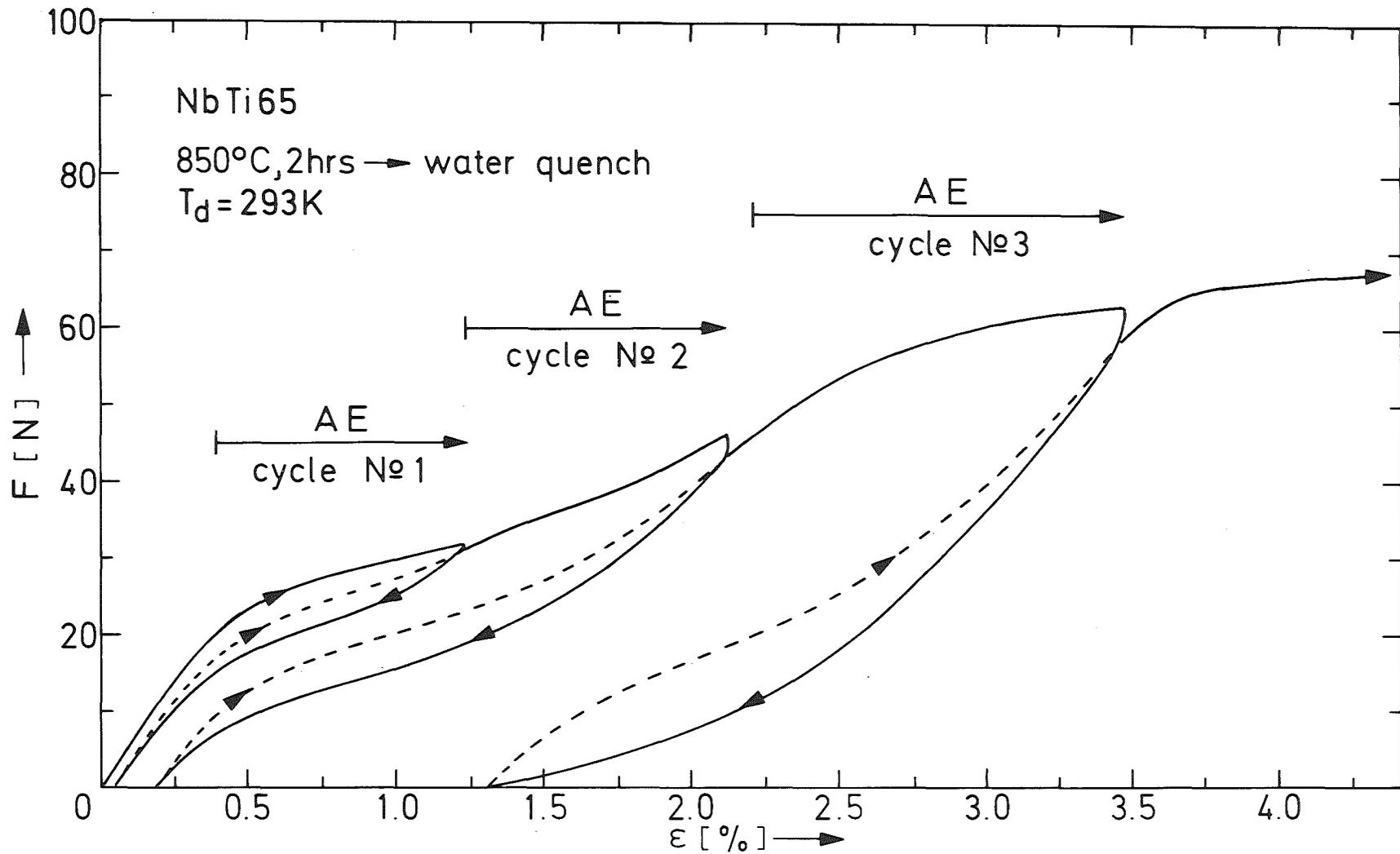


Abb. 9: Bei Raumtemperatur gemessene Folge von Spannungs-Dehnungs-Zyklen einer abgeschreckten NbTi65-Probe. Mit dem Fließen der Probe beobachtet man eine akustische Emission, die in jedem Zyklus erst dann einsetzt, wenn die Dehnung den im vorhergehenden Zyklus erreichten Maximalwert überschreitet (Kaiser-Effekt).

In den Messungen des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens bei verschiedenen Temperaturen stellt man außerdem fest, daß die Remanenz in der Dehnung nicht nur eine Funktion der Dehnungsamplitude, sondern auch der Versuchstemperatur ist. Der beim Entlasten irreversible Anteil der Dehnung nimmt in Experimenten bei tieferer Temperatur zu im Vergleich zu den Messungen bei Raumtemperatur (\rightarrow Abb. 10).

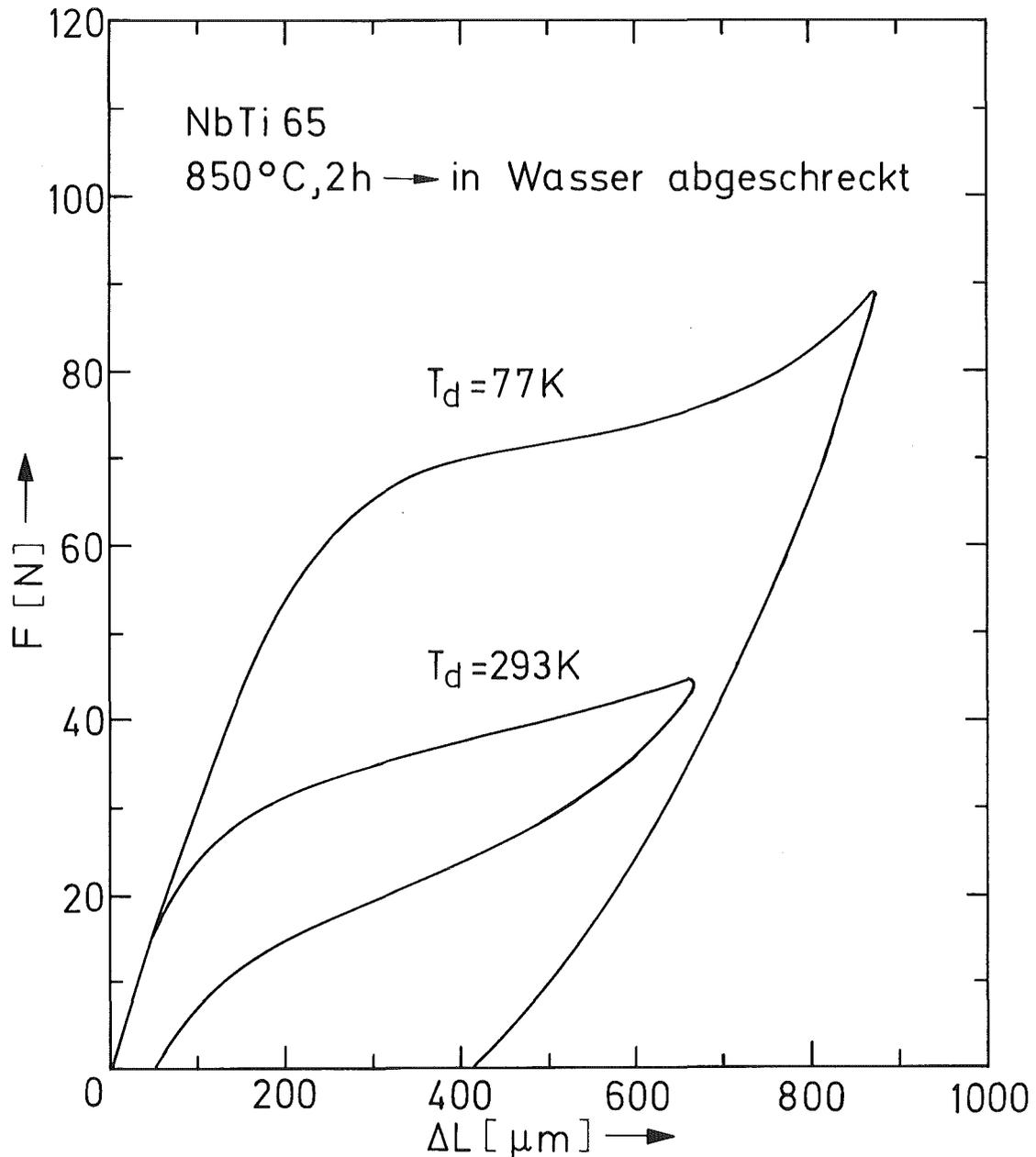


Abb. 10: Typische Spannungs-Dehnungs-Verläufe, wie sie für abgeschreckte NbTi65-Proben bei RT und Tieftemperatur beobachtet werden: Bei 293 K verhält sich dieses Material weitgehend pseudoelastisch, während bei 77 K die plastische Remanenz bei vergleichbarer Dehnungsamplitude viel größer ist.

Die Abbildung 10 zeigt ein Beispiel typischer Spannungs-Dehnungskurven, wie sie für abgeschreckte Proben bei Raumtemperatur und Tieftemperatur beobachtet werden. Dabei verschwindet im Raumtemperatur-Experiment bei einer Dehnungsamplitude von rund 2% die Verformung beim Entlasten wieder bis auf eine kleine Remanenz von ca. 0.2% (Pseudoelastisches Verhalten). Dagegen bleibt in dem bei 77 K durchgeführten Experiment von rund 2.5% Maximaldehnung fast die Hälfte nach dem Entlasten als plastische Verformung bestehen. Gleichzeitig steigt die Fließspannung mit fallender Temperatur stark an.

3.3 Weitere Beobachtungen

Im folgenden sollen noch einige Beobachtungen aufgeführt werden, die nicht Gegenstand systematischer Untersuchungen waren, die aber Hinweise zur Interpretation der Ergebnisse liefern können:

- Die langsam abgekühlten Proben waren im Vergleich zu den abgeschreckten sehr spröde.
- Die bei 77K zugverformten Proben wiesen nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur eine sehr wellige Oberfläche auf, es traten regelrechte Einschnürungen bzw. Knoten und Bäuche auf.
- Die bis zum Bruch verformten Proben zeigen unabhängig von ihrer Vorgeschichte (kaltverformt, getempert oder abgeschreckt) eine um ca. 45° zur Probenachse geneigte Bruchfläche (Abb. 11).
- Die Bruchflächen der abgeschreckten Drahtproben zeigen im Rasterelektronenmikroskop (REM) eine ausgeprägte Schuppenstruktur, was auch Pattanayak [28] an abgeschreckten NbTi65-Zugproben (mit 2 mm Durchmesser) beobachtet (Abb. 12).
- An einer bis zum Bruch verformten NbTi65-Drahtprobe (2h 850°C + in Wasser abgeschreckt) wurden Untersuchungen mit Hilfe eines Raster-Elektronenmikroskops (REM) durchgeführt. Die Probe wurde dazu elektrolytisch poliert und anschließend geätzt. In den einzelnen Körnern sind charakteristische Streifenmuster sichtbar (Abb. 13). Bei stärkerer Vergrößerung erkennt man in den einzelnen "Nadeln" eine feine Unterstruktur (Abb. 14).

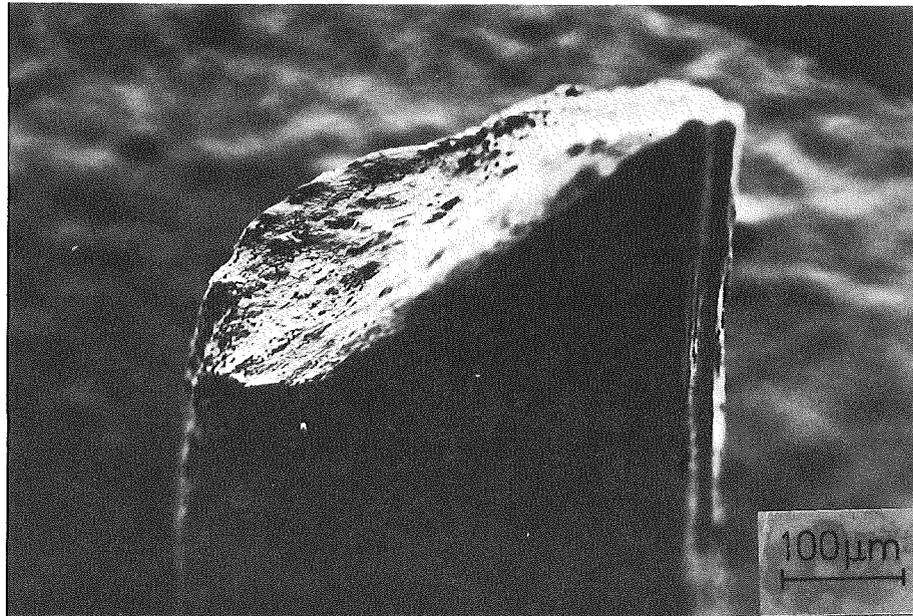


Abb. 11: REM-Aufnahme einer bis zum Bruch verformten NbTi65-Probe: Unabhängig von ihrer Vorgeschichte zeigen die NbTi65-Proben eine um ca. 45° zur Probenachse geneigte Bruchfläche (hier: RT-Scherbruch).

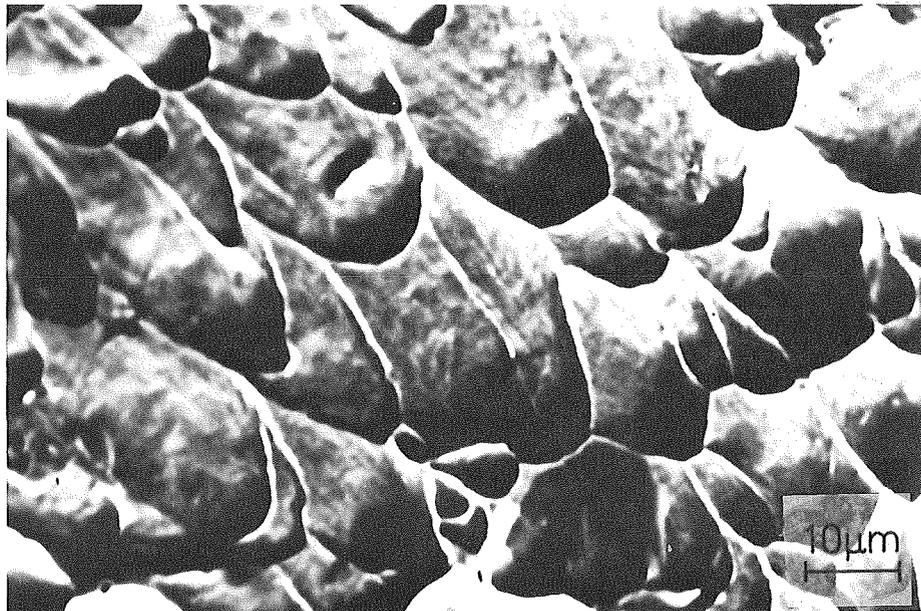


Abb. 12: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer abgeschreckten NbTi65-Drahtprobe. Die ausgeprägte Schuppenstruktur könnte auf ein inhomogenes Fließen hindeuten.

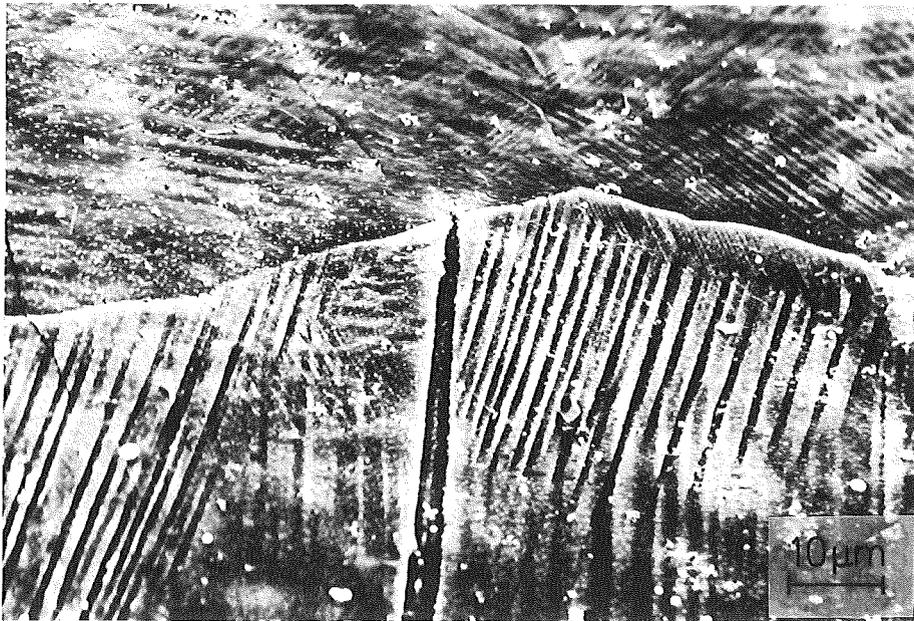


Abb. 13: REM-Aufnahme der Seitenfläche einer bis zum Bruch verformten NbTi65-Probe (2h 850°C → in Wasser abgeschreckt): Solche charakteristische Streifenmuster, wie sie typisch für Martensitstrukturen sind, waren in fast allen Körnern der Probe zu beobachten.

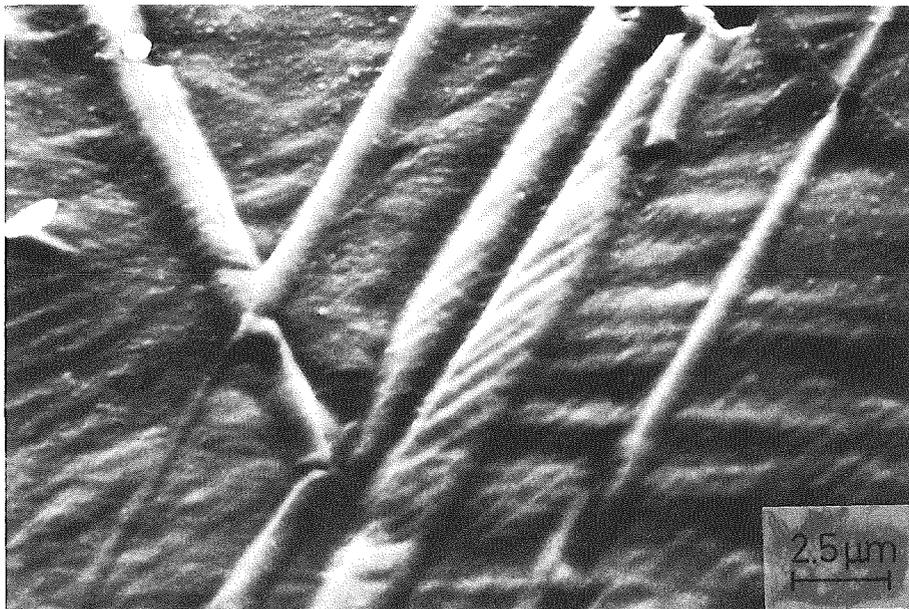


Abb. 14: Feinlamellierte Unterstruktur der einzelnen Streifen (<<Nadeln>>).

4. Diskussion

4.1 Mikrostruktur von NbTi (Kristallgitter & Phasendiagramm)

Ein Mechanismus, der im NbTi Training verursachen kann, hat nach den eingangs ausgeführten Überlegungen seinen Ursprung in der Mikrostruktur des Supraleitermaterials. Aussagen über die mikrostrukturellen Verhältnisse einer Legierung sucht man i.a. aus dem sogenannten Zustands- oder Phasendiagramm dieses Systems zu erhalten. Ein solches Diagramm beschreibt als Funktion von Temperatur und Konzentration die im Gleichgewichtsfall vorliegenden Kristallstrukturen, sowie die Verteilung der verschiedenen Phasen. Das Gleichgewicht stellt sich aber sehr träge ein und da man die Punkte des Phasendiagramms nicht unendlich langsam anfahren kann, erreicht man oft nicht den Gleichgewichtsfall, sondern man erhält Nicht-Gleichgewichtszustände. Außerdem lassen sich die in einem Phasendiagramm angegebenen Verhältnisse (besonders bei kubisch-raumzentrierten Systemen) sowohl durch interstitielle Einlagerung von Verunreinigungen (C,O,N,H) |29| als auch durch äußere Potentialfelder empfindlich verschieben. Damit sind die Eigenschaften solcher Legierungen abhängig von ihrer metallurgischen Vorgeschichte wie z.B. Abkühlgeschwindigkeit, Wärmebehandlungen und Kaltverformungsgrad |27|. Auch beim NbTi-System stellt sich der Gleichgewichtszustand nur sehr schwer ein, insbesondere für den Konzentrationsbereich mit mehr als 50Gew% Titan-Gehalt. Die Abbildung 15 zeigt das von Hansen |30| angegebene Gleichgewichts-Phasendiagramm für das System NbTi. Danach erwartet man bei Raumtemperatur die folgenden Gleichgewichtsphasen |31, 32|:

- a) Die β -Phase, eine kubisch raumzentrierte Phase (bcc, body centered cubic). Da diese β -Struktur die bei hohen Temperaturen (über 900°C) im gesamten System vorliegende ist, wird sie auch als "Hochtemperaturphase" von NbTi bezeichnet.
- b) Die α -Phase, eine hexagonal dichtest gepackte Phase (hcp, hexagonal close packed). Sie kommt im Titan-reichen Bereich in einem Zweiphasengebiet ($\alpha+\beta$) und für sehr hohe Ti-Konzentrationen in einem Einphasengebiet als reine α -Phase vor.

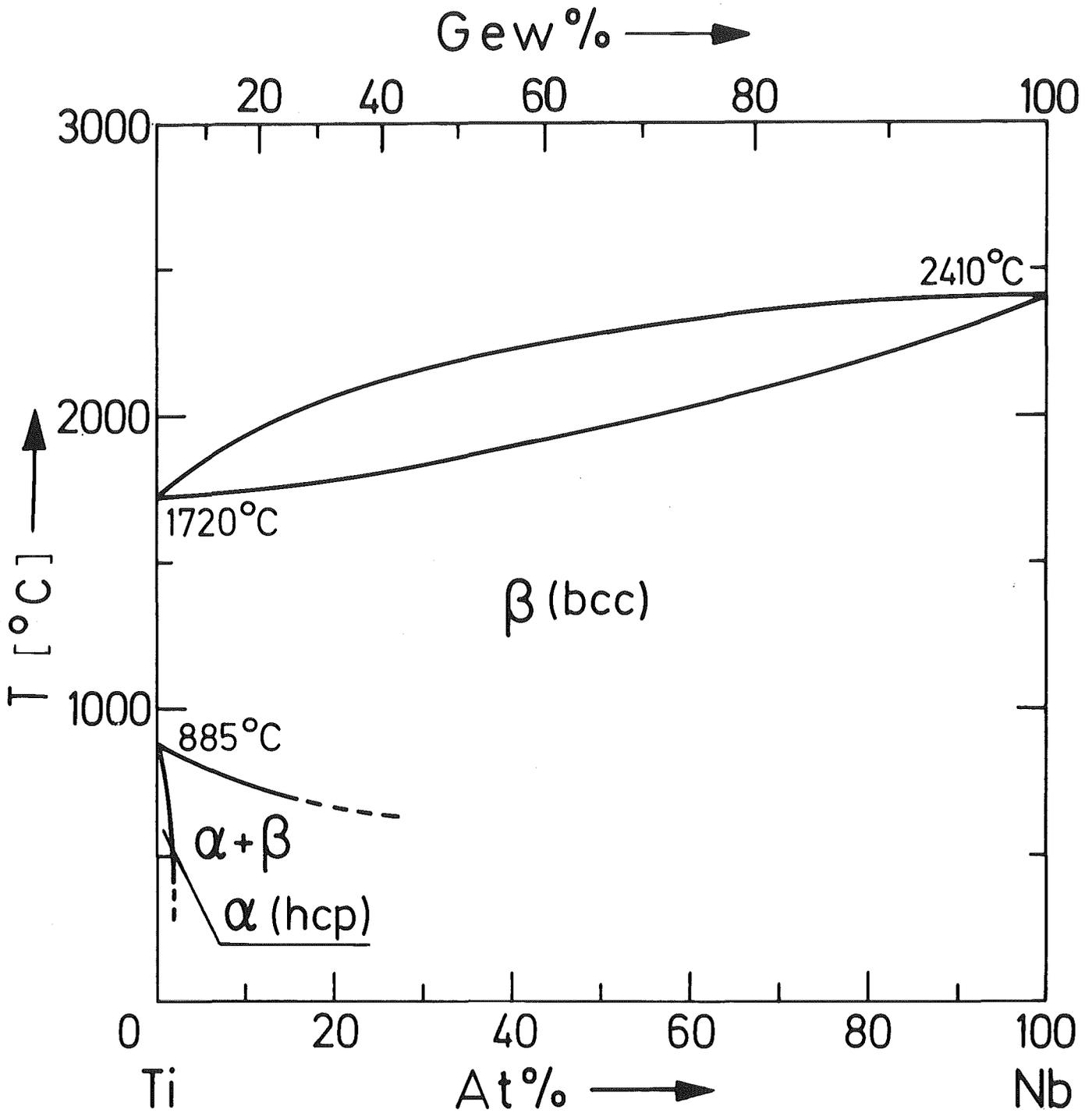


Abb. 15: Phasendiagramm des Systems Niob-Titan (nach Hansen |30|).

Einen Ausschnitt aus dem Gleichgewichts-Phasendiagramm von NbTi von der Titan-reichen Seite zeigt die Abb. 16. Man erkennt die Existenzgebiete von β - und α -Phase, sowie das Zweiphasengebiet ($\alpha+\beta$). Die schraffierten Flächen geben die Bereiche an, in denen die in der Literatur zu findenden Phasengrenzlinien (Koexistenzlinien von $\beta/\alpha+\beta$ sowie $\alpha/\alpha+\beta$) liegen [27, 30, 33]. Die Tatsache, daß eine so große Streuung der gemessenen Kurven auftritt, deutet bereits darauf hin, daß sich die Gleichgewichtszustände nur sehr schwer erreichen lassen und ein gegebenes Phasendiagramm daher nicht streng interpretiert werden darf.

Für das System TiV gilt das in Abb. 16 gezeigte Phasendiagramm im Rahmen dieser Streuungen entsprechend, daher wurde in der Bezeichnung der Konzentration sowohl das Symbol von Niob als auch von Vanadium eingetragen [34].

Die Hochtemperaturphase von NbTi (β -Phase) besitzt eine kubisch raumzentrierte Struktur. Nach Haasen [23] wird diese Struktur bei hoher Temperatur durch eine hohe Schwingungsentropie thermodynamisch stabilisiert. Die Stabilität nimmt jedoch mit fallender Temperatur ab: Das bcc-Gitter ist von Natur aus instabil beim Abkühlen.

Die Übergangsmetalle der 5. Gruppe des Periodensystems (V, Nb, Ta) besitzen alle eine bcc-Struktur und damit nach obigen Ausführungen eine intrinsische Instabilität beim Abkühlen.

Die Elemente der 4. Gruppe liegen bei Raumtemperatur im Gleichgewichtsfall als hexagonal dichtest gepackte (hcp) Phase vor (α -Phase).

Wenn man nun die Elemente der 5. Gruppe mit denen der 4. Gruppe legiert, wird die Instabilität der bcc-Struktur (β -Instabilität) noch in dem Maß verstärkt, in dem sich das e/a-Verhältnis (mittlere Valenzelektronenzahl pro Atom) verringert. Aus diesem allgemeinen Zusammenhang läßt sich auch das analoge Verhalten der Systeme TiNb, TiV und ZrNb verstehen.

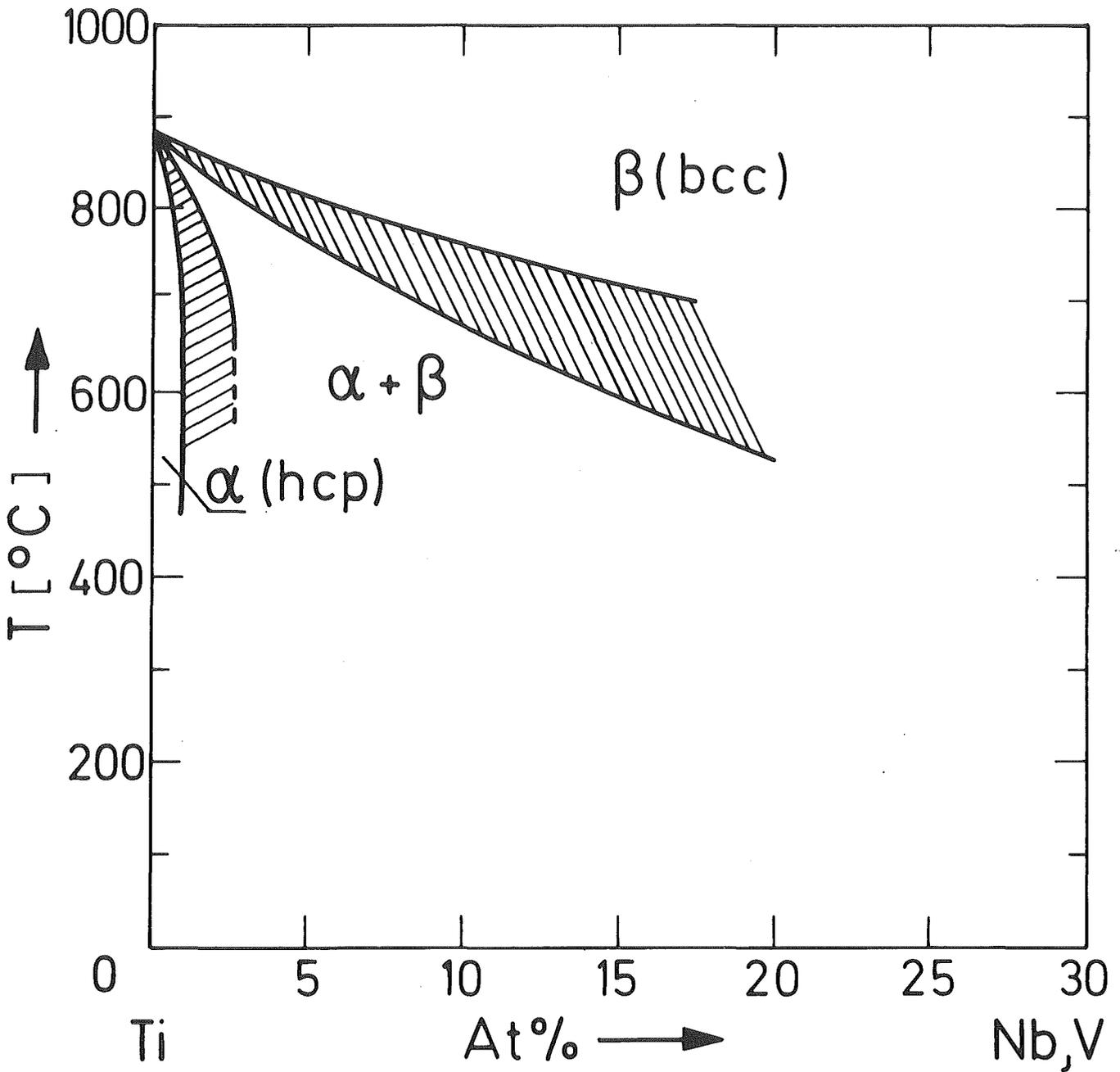


Abb. 16: Gleichgewichts-Phasendiagramm von NbTi (Ausschnitt von der Titan-reichen Seite): Die schraffierten Flächen geben die Bereiche an, in denen die in der Literatur angegebenen Phasengrenzlinien liegen [27, 30, 33]. Im Rahmen dieser Streuungen gilt das angegebene Diagramm auch für das System TiV [34].

Mit abnehmendem e/a -Verhältnis nimmt die Instabilität zu, der Übergang $bcc \rightarrow hcp$ erfolgt bereits bei immer höheren Temperaturen. Der elastische Schermodul $c' = (c_{11} - c_{12})/2$ ist ein Maß für die Neigung eines Gitters zur Instabilität. In der Abb. 17 ist c' in Abhängigkeit von e/a aufgetragen für verschiedene Übergangsmetalle und binäre Legierungen (bei $T = \text{const.}$). Man sieht, daß für NbTi-Legierungen der Schermodul c' (des bcc -Gitters) abnimmt, wenn das e/a -Verhältnis abnimmt. Damit nimmt die Möglichkeit für eine Strukturumwandlung von NbTi in dem Maß zu, in dem der Titan-Gehalt zunimmt.

Beim Abkühlen dieser Legierungen mit β -Instabilität von hohen Temperaturen (bcc Struktur) bilden sich - wegen des sehr trägen Annäherns an den Gleichgewichtszustand - verschiedene Nicht-Gleichgewichtsphasen. Gemäß der Ostwald'schen Stufenregel, wonach ein System nicht unmittelbar vom energiereichsten (instabilen) in den energieärmsten (stabilen) Zustand übergeht, sondern Zwischenzustände mit mittlerem Energiegehalt durchläuft, treten hier verschiedene metastabile Zustände auf. Es existieren aus Gründen der Umwandlungskinetik verschiedene metastabile Phasen als "Vorstufen" der Gleichgewichtsphase. Beim NbTi treten bei mäßigem bis schnellem Abkühlen folgende Nichtgleichgewichtsstrukturen (metastabile Phasen) auf:

- ω , einfach hexagonale Struktur | 35 |
- α' , hexagonaler Martensit^{+) | 32 |}
- α'' , Martensit^{+) | 32 |}

Der hexagonale Martensit (α') tritt bei Legierungen mit weniger als 9Gew% Niob auf.

Die α'' -Phase ist ebenfalls eine martensitisch gebildete Phase, es werden dafür verschiedene Strukturen angegeben: Nach Baker | 36 | besitzt die α'' -Phase eine orthorhombische Struktur, während Pattanayak et al. | 28 | eine tetragonale Struktur finden.

^{+) Als <<Martensit>> bezeichnet man das Produkt einer speziellen Phasenumwandlung im festen Zustand, der sog. martensitischen Transformation, auf die später näher eingegangen wird.}

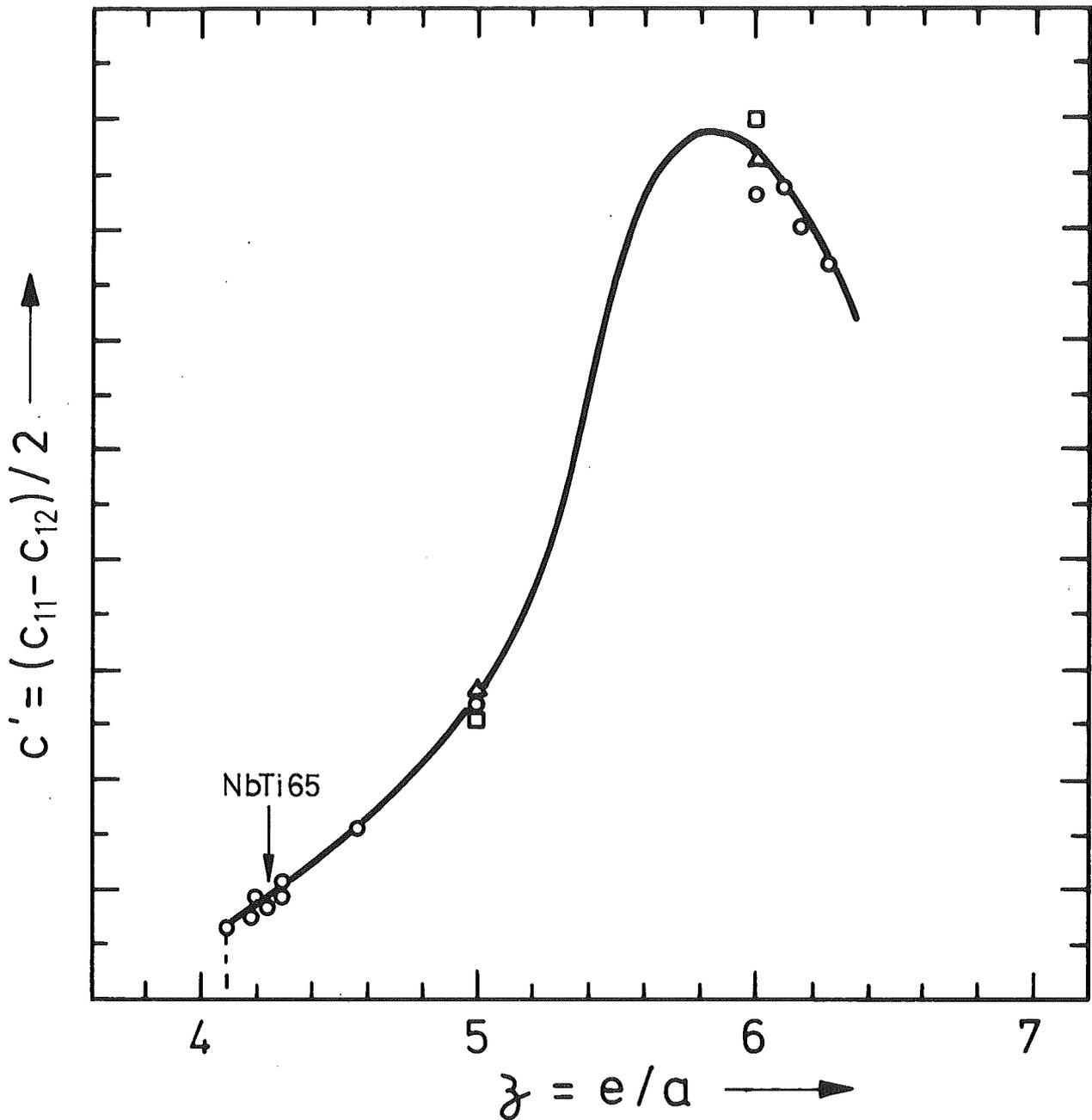


Abb. 17: Elastischer Schermodul C' in Abhängigkeit von der mittleren Valenzelektronenzahl pro Atom für verschiedene Übergangsmetalle und binäre Legierungen bei $T = \text{const.}$ (nach Collings [34], C' in willkürlichen Einheiten). Mit abnehmendem Schermodul nimmt die Neigung des bcc-Gitters zur Instabilität zu.

Man kann nun versuchen, auch für den Nichtgleichgewichtsfall eine Art Phasendiagramm zu erstellen. Die Abb. 18 zeigt wiederum einen Ausschnitt aus der Titan-reichen Seite des NbTi-Systems: Diesmal sind für den Nichtgleichgewichtsfall Existenzbereiche der Martensit-Phase eingetragen, wie sie sich aus den Beobachtungen verschiedener Autoren ergeben.

Für hohe Temperaturen (über ca. 900°C) entspricht dieses Nichtgleichgewichtsdiagramm dem Gleichgewichtsfall. Es existiert nur eine einzige Phase, die krz β -Phase. Beim Abkühlen unter eine kritische Temperatur, die sog. M_S -Temperatur (<<Martensit Start>>), tritt eine Martensit-Umwandlung auf [37]. Die Lage dieser M_S -Temperatur hängt aber wiederum stark ab von interstitiellen Verunreinigungen, äußeren Kräften (s.u.) und Einflüssen der Umwandlungskinetik (Keimbildung). In der Abb. 18 sind solche M_S -Temperaturen in Abhängigkeit von der Konzentration (<< M_S -Kurven>>) angegeben. M_S^{Nb} bezieht sich auf das System TiNb (Werte nach [27][38]), die zum Vergleich angegebene M_S^{V} -Kurve gilt für TiV [34, 38].

Der Verlauf einer M_S -Kurve ist ähnlich dem der $\beta/(\alpha+\beta)$ -Phasengrenze, denn mit steigendem Titangehalt wächst die Instabilität der β -Struktur. Steigender Nb-Gehalt erniedrigt die M_S -Temperatur, die Martensitbildung wird durch Zulegieren dieses β -stabilisierenden Elements immer mehr unterdrückt.

Oberhalb eines kritischen Werts der Nb-Konzentration wird keine martensitische Transformation über eine Temperaturerniedrigung mehr auftreten. Doch läßt sich dann die Hochtemperaturphase immer noch nicht ohne Änderung der Struktur schnell auf Raumtemperatur abkühlen [39].

In diesem Fall höherer Niob-Konzentration tritt beim schnellen Abkühlen aus dem β -Gebiet vor dem Auftreten der α -Phase eine Umwandlung in die sog. ω -Struktur auf, eine metastabile, hexagonale Konfiguration [35]. Mit steigendem Niob-Gehalt nimmt der Anteil an ω ab. In Analogie zur M_S -Kurve existiert auch für diese Umwandlung eine ω_S -Kurve, die die Abhängigkeit der ω_S -Temperatur

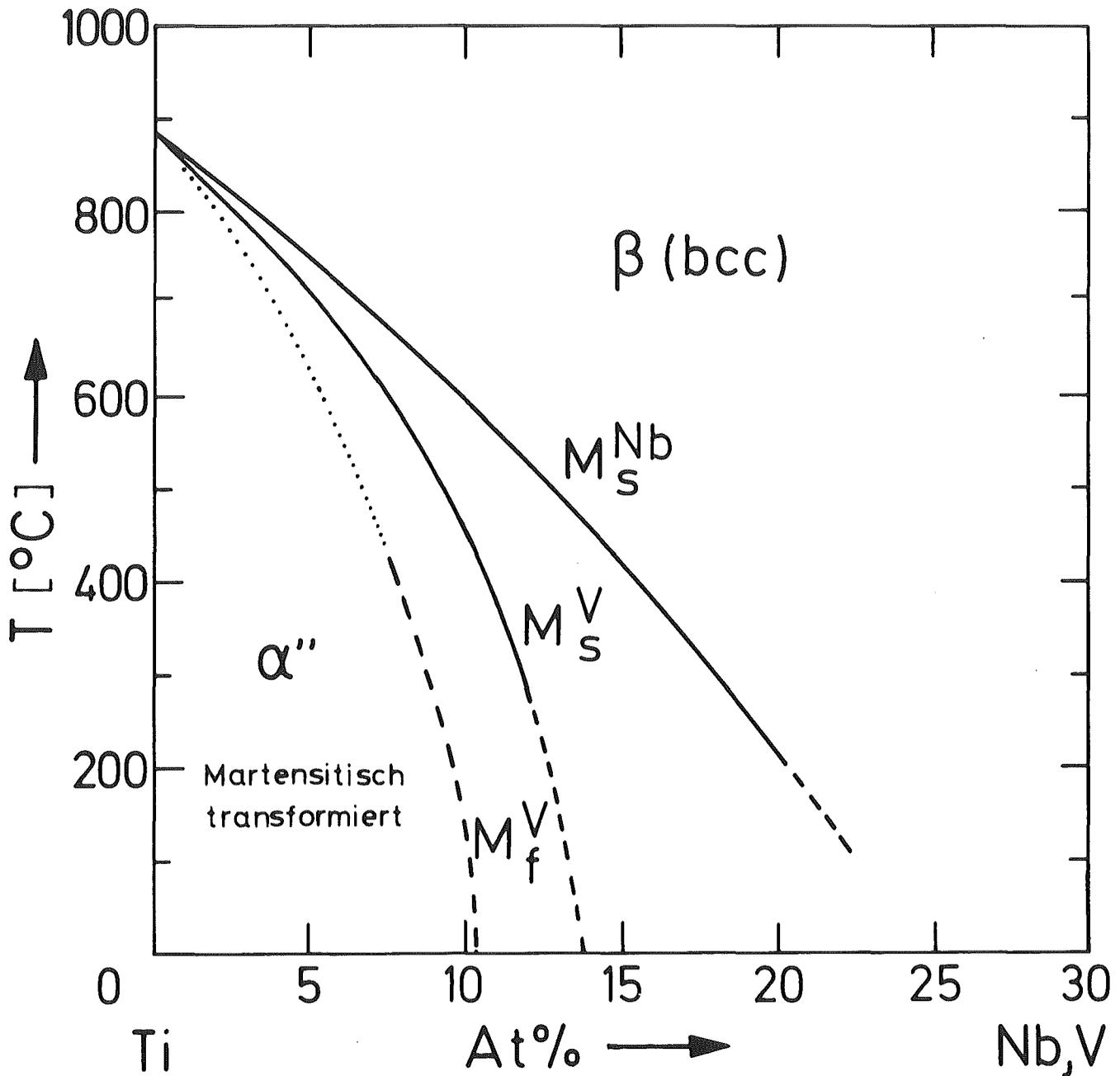


Abb. 18: Nicht-Gleichgewichts-Phasendiagramme:

Beim schnellen Abkühlen unter die M_S -Temperatur beginnt die athermische Martensitbildung (α'' bzw. α').

M_S^{Nb} : diese Kurve gilt für NbTi [27, 38]

M_S^V : diese Kurve gilt für TiV [34, 38]

Bei der M_f -Temperatur ist die athermische Martensitbildung abgeschlossen. Diese Kurve ist für NbTi nicht bekannt, wohl aber für TiV [34]. Daher ist hier als Beispiel M_f^V angegeben. Man sieht, daß der Umwandlungsbereich mehrere 100 K betragen kann.

von der Nb-Konzentration beschreibt. Diese Grenzkurve $\beta/(\omega+\beta)$ läßt sich aber nicht sinnvoll angeben, weil die Bildung von ω stark von der Versuchsführung abhängt und die Kurve daher sehr unscharf verläuft. Daher sind in Abb. 19 nur die Existenzbereiche von α'' und ω für abgeschreckte Proben bei Raumtemperatur angedeutet, wie sie sich nach Literaturangaben aus TEM- und Röntgenbeobachtungen ergeben [40,41,31,37].

Mit fallender Temperatur erweitern sich diese Bereiche jeweils zu höheren Nb-Konzentrationen hin [39]. Am Beispiel der Legierung NbTi65 wurden diese strukturellen Instabilitäten untersucht und das Auftreten der verschiedenen metastabilen Phasen nachgewiesen.

Die Legierung NbTi65 ist - wie schon ausgeführt wurde - für die Untersuchungen ausgewählt worden, weil sie experimentell am einfachsten zu handhaben ist und die zu erwartenden Effekte bei ihr am klarsten auftreten sollten. Prinzipiell gibt es aber keinen Unterschied zwischen NbTi65 und anderen NbTi-Legierungen, die heute in technischen Supraleitern verwendet werden.

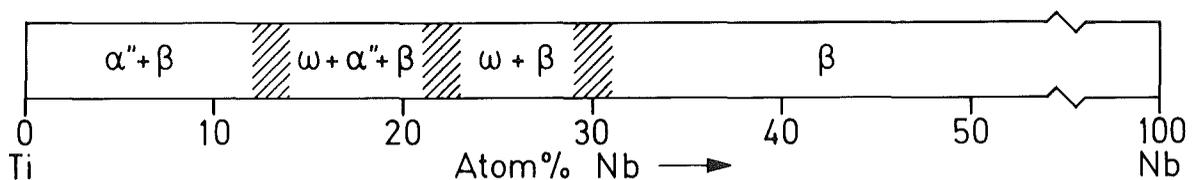


Abb. 19: Im NbTi bei Raumtemperatur beobachtbare Strukturen, wie sie nach dem Abschrecken vom einphasigen β -Gebiet auftreten können (nach Literaturangaben aus TEM- und Röntgenbeugungs-Untersuchungen [40, 41, 31, 37]).

4.2 Auftreten der vormartensitischen ω -Konfiguration

Athermische und isothermische ω -Struktur

Der elektrische Widerstand von abgeschreckten und von langsam abgekühlten NbTi65-Proben weist zwei charakteristische Merkmale auf: Neben einem anomal hohen Widerstandswert zeigen die Proben ein negatives $d\rho/dT$ im Bereich zwischen Raumtemperatur und ca. 80 K.

Der gesamte elektrische Widerstand eines Metalls setzt sich zusammen aus dem idealen spezifischen Widerstand ρ_{ideal} infolge thermischer Streuung und einem Beitrag ρ_{Defekt} infolge Streuung an gelösten Teilchen (s.w.u.). Beim Vorliegen vieler Defekte ergibt sich ein hoher Widerstandswert. Ein Effekt in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen wirkt besonders effektiv auf eine Erhöhung des elektrischen Widerstands. Auch metallurgische Effekte sind hier wirksam, selbst schon bei Vorstadien, wenn eine mikroskopisch beobachtbare Ausscheidung nicht vorliegt [42].

Ein negativer Temperaturkoeffizient kann jedoch nicht durch eine statische Anordnung von Störungen erzeugt werden. Die beobachtete Erhöhung des Widerstands mit abnehmender Temperatur setzt voraus, daß die Zahl der Streuer mit fallender Temperatur zunimmt.

Ähnliche $\rho(T)$ -Beobachtungen werden auch von anderen Autoren berichtet. Ames und McQuillan [43] führten Messungen des elektrischen Widerstands am System NbTi im Temperaturbereich von 88K bis 1173 K durch. Sie finden Anomalien im Widerstand-Konzentrations-Verlauf sowie im Widerstand-Temperatur-Verhalten, vor allem bei tiefen Temperaturen: Mit einer Erhöhung des Ti-Gehalts tritt eine anomal hohe Zunahme des spezifischen Widerstands auf, verbunden mit einer Abnahme des Temperaturkoeffizienten $d\rho/dT$. Insbesondere wird für Niob-Konzentrationen unter 25 Atomprozenten der Temperaturkoeffizient negativ: $(\rho_{273} - \rho_{77}) < 0$.

Ein ähnliches Verhalten wird von TiMo-Legierungen [44,45], NbZr [39]- und TiV [34]-Legierungen in bestimmten Konzentrationsbereichen berichtet.

Es besteht nun eine enge Verbindung zwischen diesen beobachteten Anomalien im elektrischen Widerstand und dem Auftreten der sog. ω -Struktur. Nach Messungen von Ho und Collings [44] an Ti-Mo-Legierungen fällt der Bereich des negativen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands voll in den Konzentrationsbereich, in dem bei abgeschreckten Proben eine $(\beta+\omega)$ -Struktur auftritt. Nach Balcerzak und Sass [40] kann sich im NbTi eine metastabile Struktur (ω) bilden

- entweder während des Abschreckens vom β -Gebiet
- oder während eines anschließenden Alterungsprozesses (z.B. auch Wärmebehandlung)

Man unterscheidet nach Cometto et al. [39] zwischen $\omega_{\text{athermisch}}$ und $\omega_{\text{isothermisch}}$.

Dabei ist $\omega_{\text{athermisch}}$ die beim Abschrecken gebildete Konfiguration, während $\omega_{\text{isothermisch}}$ die bei der Alterung (Temperung) entstehende Form ist.

Die athermische ω -Struktur ist keine Phase im thermodynamischen Sinn. Sie entsteht diffusionslos beim Abkühlen und läßt sich formal beschreiben durch eine Modulation des β -Gitters mit einer sinusförmigen transversalen Verschiebungswelle mit dem Wellenvektor $\frac{1}{3} \langle 112 \rangle$, die kristallographisch einer $\frac{2}{3} \langle 111 \rangle$ Longitudinalwelle äquivalent ist [46].

Eine solche Modulation führt zum lokalen Kollabieren von $\{111\}$ Netzebenen. Daraus resultieren lokale " ω -Bereiche" mit hexagonaler Struktur, Abb. 20 zeigt dafür ein Beispiel [46]. Der Anteil an ω_{atherm} ist abhängig von der Temperatur: Dieses ω_{atherm} läßt sich reversibel mit fallender Temperatur bilden und mit steigender Temperatur vernichten, nahezu hysteresefrei. Man kann daher von einer dynamischen Natur dieser ω -Struktur sprechen [47].

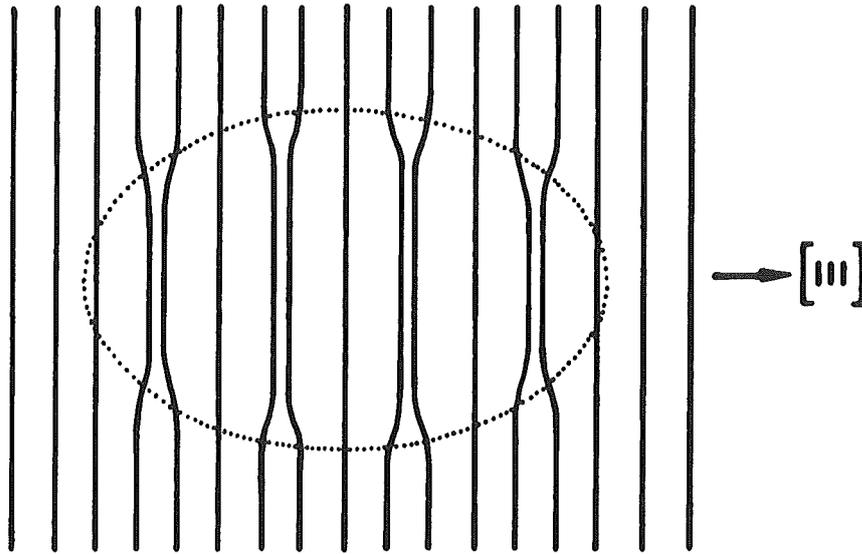


Abb. 20: Durch lokales Kollabieren von $\{111\}$ -Netzebenen entstandene ω -Struktur (nach DeFontaine [46]).

Da sich diese ω -Konfiguration nicht thermisch aktiviert erzeugen läßt, nennt man sie "athermische ω -Struktur". Sie wird auch oft als "athermische ω -Phase" bezeichnet, was nicht ganz korrekt ist. Denn es handelt sich bei ω_{atherm} nicht um eine Phase im Gibbs'schen Sinn. Man kann jedoch - in Analogie zum Mischzustand des TypII-Supraleiters, wo die Flußlinien zusammen mit der supraleitenden Matrix als eine Phase bezeichnet werden ("Shubnikov-Phase") - die Gesamtheit von ω_{atherm} in der β -Matrix als Phase im thermodynamischen Sinn betrachten. Dieser Mischkristall ($\omega_{\text{ath}} + \beta$) ist thermodynamisch eine Phase, wenn er auch strukturell inhomogen ist.

Mit fallender Temperatur nimmt die Instabilität des β -Gitters zu, der Anteil an ω_{atherm} steigt an. Cometto et al. [39] berichten von Röntgenbeugungsexperimenten an NbZr, bei denen sich die Intensität der ω -Reflexe völlig reversibel mit der Temperatur verändert: Es wird eine Zunahme der Intensität mit fallender Temperatur und eine Abnahme mit steigender Temperatur beobachtet. Die dabei entstehende Hysterese ist vernachlässigbar klein (5 bis 10°C).

Völlig reversibel ist die ω -Bildung jedoch nur bei Temperaturen, die so niedrig liegen, daß Diffusionsprozesse keine Rolle spielen. Die aus dem kubischen Gitter diffusionslos hervorgegangene hexagonale ω -Struktur befindet sich bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung im Nichtgleichgewicht: Sie besitzt noch die Zusammensetzung der β -Phase [46]. Offenbar besteht eine Übersättigung an Niob-Atomen, die sich durch Diffusionsprozesse abzubauen versucht. Sobald thermische Aktivierung wirksam wird, kommt es zu Konzentrationsverschiebungen zwischen ω_{atherm} und der β -Matrix. Durch Niob-Abgabe aus den übersättigten ω -Bereichen an die umgebende β -Matrix [36] tritt eine Stabilisierung der ω -Ellipsoide auf. Man erhält stabile ω -Ausscheidungen, die nicht mehr über geringe Temperaturerhöhungen rückzubilden sind. Damit geht auch der dynamische Charakter der ω -Struktur verloren. Da dieser diffusionsgesteuerte Prozess bei fester Temperatur thermisch aktiviert ablaufen kann, nennt man die daraus resultierende metastabile Konfiguration "isothermische ω -Struktur" oder " ω -Phase". Jetzt ist es auch korrekt, von einer Phase zu sprechen. Athermische ω -Struktur und isothermische ω -Phase resultieren also beide aus demselben Transformationsmechanismus [39]. Zur Beschreibung muß man sowohl ein Teilchenbild als auch ein Wellenbild heranziehen. Die isothermische ω -Phase hat Teilchenatur, ω_{atherm} entspricht dem Wellenbild.

Untersuchungen an NbTi-Legierungen [40] und speziell an NbTi65 [48] mittels elektronenmikroskopischer Durchstrahlung lieferten Aussagen über die Morphologie der ω -Struktur, sowie Angaben über die Orientierungsbeziehung zwischen ω -Struktur und β -Matrix in abgeschreckten und in getemperten Proben. Nach diesen Arbeiten besitzen die ω -Bereiche eine ellipsoide Form mit Durchmessern von 12 bis 20 Å und Abständen von 20 bis 22 Å.

Die Abb. 21 zeigt eine TEM-Aufnahme einer langsam abgekühlten Probe von NbTi65 mit (isothermischer) ω -Struktur (Dunkelfeldaufnahme unter Verwendung eines ω -Reflexes, [49]). Man erkennt, daß die ω -Teilchen in der β -Matrix feindispers verteilt sind.

Damit kann man nun die beobachteten Anomalien des elektrischen Widerstands folgendermaßen deuten:

Der hohe spezifische Widerstand der abgeschreckten bzw. langsam abgekühlten Proben läßt sich einer zusätzlichen Streuung der Elektronen an den Grenzflächen zwischen der β -Matrix und den ω -Bereichen zuschreiben:

$$\rho(\beta+\omega) > \rho(\beta)$$

Obwohl nach Ho und Collings der spezifische Widerstand $\rho(\omega)$ der ω -Bereiche kleiner ist ^{+) als der der Matrix $\rho(\beta)$, wird durch erhöhte Streuung im $(\beta+\omega)$ -Verbund der gemessene Gesamtwiderstand zunehmen, sobald die ω -Struktur auftritt. Der hohe Absolutwert des spezifischen Widerstands läßt sich also dem Vorliegen der ω -Struktur zuschreiben (in erster Linie ω_{isotherm}). Die beobachtete T-Abhängigkeit ($d\rho/dT < 0$) läßt sich mit dem Auftreten von ω_{atherm} leicht verstehen: Bereits eine geringe Zunahme von ω_{atherm} mit fallender Temperatur kann den beobachteten Widerstandsverlauf $d\rho/dT$ erklären.}

Die Reversibilität von $\rho(T)$ läßt sich mit der athermischen Natur von ω_{ath} erklären. Die Dichte der athermischen " ω -Phononen"-Zustände ist reversibel und umgekehrt proportional zur Temperatur [50]. Das Auftreten des negativen Temperaturkoeffizienten ist damit auf den $(\beta+\omega)$ -Bereich beschränkt.

Daß sich die langsam abgekühlten und die abgeschreckten Proben in ihrem $\rho(T)$ -Verhalten so stark gleichen, ist wohl auf die Probengeometrie zurückzuführen. Bei diesen dünnen Drahtproben (\emptyset 0.4 mm) kommt das "langsame Abkühlen" infolge guter Wärmeab-
leitung einem mäßigen Abschrecken gleich. Bei ausreichend langsam abgekühlten Proben würde man keinen negativen Temperaturkoeffizienten

^{+) Die ω -Bildung erniedrigt die mittlere Zustandsdichte an der Fermikante [44], (siehe dazu das folgende Kapitel "Auftreten der α "-Phase):}

$$\rho_{\text{ideal}} \sim n(E_F) / n \cdot \theta_D^2 \quad \rho_{\text{ideal}}(\beta+\omega) < \rho(\beta)$$

im elektrischen Widerstand erwarten.

Immerhin zeigen die Messungen, daß $\rho(RT)$ bei den langsam abgekühlten Proben größer und $d\rho/dT$ schwächer negativ ist als bei abgeschreckten Proben. Das deutet darauf hin, daß beim langsam abgekühlten NbTi65 der isothermische Anteil an ω -Phase größer und der athermische geringer ist als bei den abgeschreckten Proben. Unterhalb von 80 K geht der elektrische Widerstand wieder in einen Verlauf mit positiver Steigung über. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Zahl der Streuer abnimmt, d.h. die ω_{atherm} -Bildung sich erschöpft. Damit überwiegt der normale $\rho(T)$ -Verlauf. Wenn die Temperatur wieder ansteigt, nimmt der Widerstand zunächst zu (mit positivem Temperaturkoeffizienten), bis die Rückwandlung von ω_{ath} einsetzt (Die Bildung und Vernichtung von ω_{ath} ist ja mit einer kleinen Temperaturhysterese verbunden [39,46]).

Ein weiterer Grund für das Auftreten bzw. die unterschiedlichen Größen der beobachteten $\rho(T)$ -Hysteresen kann in der gleichzeitigen Bildung einer athermischen Martensit-Phase liegen. Auf diesen Aspekt soll im nächsten Kapitel näher eingegangen werden.

Der Zeiteffekt in der Zunahme des elektrischen Widerstands bei Raumtemperatur läßt sich als isothermische ω -Bildung (diffusionsgesteuerter Prozess) deuten. Die beobachtete Abnahme der Temperatur des Minimums in $\rho(T)$ mit steigender Zyklenzahl resultiert aus einer Abnahme bzw. Erschöpfung des athermischen Anteils (ω_{atherm}) zugunsten des isothermischen Anteils (ω_{isotherm}). Damit reduziert sich der Temperaturbereich mit negativem $d\rho/dT$. Auch Kaltverformung verringert den Anteil der reversiblen ω -Bildung [39]. Dies wurde in einem Experiment mit einer abgeschreckten NbTi65-Probe beobachtet. Nach einem $\rho(T)$ -Zyklus mit dem bekannten Verlauf ($d\rho/dT < 0$) wurde die Probe bei 310 K plastisch (>2%) verformt. In der anschließenden $\rho(T)$ -Messung zeigte die Probe einen positiven Temperaturkoeffizienten $d\rho/dT$.

Mit dem Auftreten von ω_{isotherm} ist auch ein Verlust an Duktilität verbunden. An den langsam abgekühlten Proben, bei denen ein hoher Anteil an ω_{isoth} vorliegt, wurde eine Versprödung festgestellt.

Es liegt eine Art "Dispersionshärtung" vor. Pfeiffer und Hillmann [51] , sowie Cometto et al. [39] berichten von einem Härteanstieg bei NbTi65- bzw. NbZr-Proben mit dem Auftreten der ω -Phase.



Abb. 21: ω -Phase in NbTi65

Dunkelfeldaufnahme im Licht eines ω -Reflexes (Probe 2h bei 900°C , dann langsam im Ofen abgekühlt, 40% Kaltverformung), aus [49].

4.3 Auftreten der α'' -Phase (Martensit)

Die Transformation $\beta \rightarrow \omega_{\text{atherm}}$ kann man als martensitischen Prozess ansehen. Die Bildung von ω_{atherm} verläuft diffusionslos und läßt sich beschreiben durch eine Verschiebungswelle im Gitter (s.o.). Voraussetzung für das Auftreten einer solchen Transformation ist die Existenz weicher Phononen im Ausgangsgitter [52]. In Verbindung mit der Instabilität des β -Gitters in Bezug auf einen $\{110\}\langle 110\rangle$ Schermode [23] kommt es zum Übergang $\beta \rightarrow \omega_{\text{atherm}}$. Die Amplitude Null dieser Auslenkungswelle entspricht dem ungestörten β -Gitter. Überschreitet die Amplitude einen kritischen Wert, so kommt es zum Übergang in die α'' -Phase: Gewisse weiche Phononen in der höhersymmetrischen Struktur, die mit Phononenmoden in der niedriger-symmetrischen Struktur zusammenfallen, treiben dann das Ausgangsgitter in die martensitische Reaktion.

Man kann daher die $(\beta \rightarrow \omega_{\text{atherm}})$ -Transformation als Vorstufe der $(\beta \rightarrow \alpha'')$ -Umwandlung ansehen. Im Titan-reichen Gebiet des NbTi-Systems wird die bcc-Struktur so instabil, daß beim (raschen) Abkühlen des Materials die Umwandlung von der β - in die α'' -Phase bevorzugt abläuft. Mit abnehmendem Ti-Gehalt tritt beim Abschrecken des NbTi aus dem β -Gebiet eher die (athermische) ω -Struktur auf. Belege dafür geben Strukturuntersuchungen an abgeschreckten Proben, wonach die ω -Struktur noch bei weit höheren Nb-Konzentrationen beobachtet wurde als die α'' -Phase (vgl. dazu Abb. 19).

Je nach Titan-Gehalt der Legierung kann das Ergebnis - ob α'' -Phase oder ω -Struktur gebildet wird - auch von der Abkühlgeschwindigkeit abhängen: Beim relativ langsamen Abkühlen von NbTi65-Proben aus dem β -Gebiet wurde verstärkte Bildung der ω -Struktur beobachtet, während beim schnelleren Abschrecken anteilig mehr Martensit (α'') auftrat [49]. TEM-Beobachtungen an NbTi65-Proben, über die in einer früheren Arbeit berichtet wurde [49], ergaben, daß die athermische Bildung der α'' -Phase dort verhindert wird, wo bereits eine ω -Struktur vorliegt.

Der Bildung von ω_{atherm} und α'' scheint derselbe Zerfallsmode zugrunde zu liegen. Prinzipiell sollten die α'' -Phase und die ω -Struktur beim schnellen Abkühlen im gesamten $(\alpha+\beta)$ -Zweiphasengebiet auftreten können. Der Einfluß der Energiebilanz und der Kinetik auf dem Ablauf der Transformation bestimmt jedoch den Ablauf solcher Vorgänge. So ist z.B. das Auftreten des α'' -Martensits auf einen Bereich beschränkt, der kleiner ist als das Zweiphasengebiet $(\alpha+\beta)$. Die experimentell bestimmte M_S -Kurve liegt deutlich unterhalb der $\beta/(\alpha+\beta)$ -Phasengrenzlinie. Der Grund dafür liegt darin, daß der Martensit in Form von Platten in der Mutterphase auftritt (α'' -Platten in einer β -Matrix). So treten in der gesamten Änderung der freien Energie bei der Umwandlung neben einem treibenden Term an chemischer Energie auch hemmende Beiträge in Form von Oberflächenenergie, Defektenergie und elastischer Verspannungsenergie auf [38]. Damit ist gleichzeitig eine Äquivalenz zwischen Temperatur und äußerer Kraft aufgezeigt: Eine äußere Dehnung ist gleichwertig zu einer Temperaturerniedrigung. Durch Anlegen einer äußeren Kraft (Dehnung) kann die Transformation $\beta \rightarrow \alpha''$ bereits oberhalb der M_S -Temperatur⁺ induziert werden. Entsprechend kann zwischen M_S und M_f der Volumenanteil an Martensit spannungsinduziert vergrößert werden. Man unterscheidet daher zwischen athermischem Martensit, der beim Abkühlen entsteht, und spannungsinduziertem Martensit (SIM).

Auch eine spannungsinduzierte Umwandlung $\omega_{\text{atherm}} \rightarrow \alpha''$ ist damit nicht auszuschließen. Baker [36] berichtet von Experimenten, bei denen durch Vorliegen einer feinen ω -Struktur die Bildung von Martensit beim Abkühlen verhindert wurde. In diesen Proben ließ sich jedoch durch äußere mechanische Spannung Martensit (SIM) erzeugen.

⁺) M_S = Martensit-Start-Temperatur, hier beginnt beim Abkühlen die athermische Bildung von Martensit
 M_f = Martensit-Finish-Temperatur, hier ist der maximal mögliche Volumenanteil an Martensit athermisch gebildet.

Das Auftreten solcher martensitischer Umwandlungen kann in verschiedenen Meßgrößen nachgewiesen werden:

- Dilatometrie:

Eine Martensittransformation ist mit einer makroskopischen Formänderung verbunden. Diese Formänderung kann unter bestimmten Umständen in Dilatationsmessungen nachweisbar sein [28].

- Akustische Emission:

Da bei der Martensitumwandlung Gitterscherungen auftreten, ist diese Transformation von Schallemission begleitet, die sich bis weit in den Ultraschall-Bereich verfolgen läßt (s.u.).

- Elektrischer Widerstand:

Die martensitische Phasenumwandlung kann sich auch im elektrischen Widerstand der Proben manifestieren. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit solche Auswirkungen einer $\beta \rightarrow \alpha''$ -Umwandlung auf den elektrischen Widerstand gefunden und untersucht. Im folgenden soll darauf näher eingegangen werden.

In Legierungen, die ein Übergangsmetall enthalten, trägt nach Mott und Jones [53] die s-d-Streuung erheblich zum elektrischen Widerstand bei: Die s-d-Streuung ist proportional zur d-Zustandsdichte an der Fermikante, $n_d(E_F)$. Für NbTi kann in guter Näherung die gesamte (s+d) Zustandsdichte an der Fermikante der d-Zustandsdichte dort gleichgesetzt werden [44]:

$$n(E_F) \approx n_d(E_F) \quad (3)$$

Der Gesamtwiderstand ρ setzt sich zusammen aus einem Idealterm aufgrund thermischer Streuung und einem Streuterm infolge Gitterdefekten (s.o.):

$$\rho = \rho_{\text{ideal}} + \rho_{\text{Defekt}} \quad (4)$$

Der Idealwiderstand ρ_{ideal} ist proportional zur Zustandsdichte an der Fermikante, $n(E_F)$:

$$\rho_{\text{ideal}} \sim n(E_F)/n \cdot \Theta_D^2 \quad (5)$$

Wenn nun die s-d-Streuung bereits beim Vorliegen von Übergangsmetall-Verunreinigungen so ausschlaggebend ist, sollte dies auch für phononeninduzierte s-d-Streuung gelten. Nach Halleffekt-Messungen [45] variiert n , die Zahl der Leitungselektronen pro Volumeneinheit, nicht mit dem Nb-Gehalt, womit man sich bei Gleichung (5) auf die Änderungen von $n(E_F)$ und θ_D beschränken kann. Im Vergleich zur kubischen Struktur der β -Phase würde man bei der orthorhombischen (= quasi-hexagonalen) Struktur der α'' -Phase eine relativ niedrige Zustandsdichte an der Fermikante erwarten [44]. Im Fall eines Phasenübergangs von der kubischen β -Phase zur orthorhombischen α'' -Phase ist daher mit einer Abnahme des spez. Widerstands zu rechnen. Voraussetzung für die Nachweisbarkeit einer solchen Widerstandsabsenkung ist aber, daß der Effekt nicht durch eine Zunahme der Streuung an entstehenden Kristalldefekten oder (Martensit-)Grenzflächen kompensiert wird. Bei der Bildung von ω_{atherm} (s.o.) wurde ja die Widerstandsänderung bei der Umwandlung durch die Grenzflächenstreuung bestimmt: Obwohl der Idealwiderstand der hexagonalen ω -Struktur kleiner ist als der der β -Matrix, wurde bei der Transformation $\beta \rightarrow \omega$ insgesamt eine Widerstandszunahme beobachtet (s.o.). Die Messungen des elektrischen Widerstands von abgeschreckten NbTi65-Proben im Zugversuch bei 77 K ($\ll M_g$) zeigen jedoch eine deutliche Abnahme des elektrischen Widerstands und lassen damit auf das Vorliegen einer spannungsinduzierten Martensitbildung schließen:

- Mit der starken Abnahme der Verfestigung und der plastischen Verformung der Probe ist eine Senkung ihres elektrischen Widerstands verbunden (Abb. 8).
- Nach dem Entlasten der Probe bleiben eine plastische Verformung und eine bleibende Widerstandserniedrigung bestehen.

Dieser Effekt kann dem Auftreten von Martensit zugeschrieben werden. Dabei wirkt aber u.U. nicht nur eine Neubildung von Martensit widerstandssenkend: Bis zu dieser Temperatur (77K) hat sich bereits durch das Abkühlen der Probe athermischer Martensit gebildet. Hierbei liegt eine statistische Verteilung der Martensitplatten in allen 12 möglichen kristallographischen Varianten

vor [36, 37] mit entsprechend vielen Grenzflächen und - im Fall von inkohärenten Grenzflächen - entsprechend hoher Streuwirksamkeit. Unter dem Einfluß der aufgebrachten äußeren Dehnung verschwinden verschiedene Martensit-Varianten zugunsten anderer, es entstehen größere α'' -Bereiche mit orientierten Grenzflächen. Auch dieser Effekt kann dann u.U. zu einer Abnahme des elektrischen Widerstands führen.

Das würde auch erklären, warum die Widerstandsabnahme bei 77 K drastischer ist als der bei RT beobachtete Effekt. Bei Raumtemperatur liegt sehr viel weniger athermischer Martensit vor, der unter einer äußeren Spannung entstehend ist mit vielen neuen Grenzflächen verbunden.

Der athermisch entstehende Martensit α'' äußert sich möglicherweise auch im Temperaturzyklus $\rho(T)$, insbesondere kann die Größe der Hysterese davon beeinflusst sein. Es ist aber mit den hier verwendeten Untersuchungsmethoden nicht möglich, die Einflüsse von ω und α'' auf die gemessenen Kurven zu separieren.

Die Martensit-Transformation hat auch Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Materials. Mit dem Auftreten von Martensit kann es zu Effekten kommen, die als <<Pseudoelastizität >> und <<Formgedächtnis>> bezeichnet werden [54, 14]. Auf den Nachweis dieser Effekte beim NbTi65 soll im nächsten Abschnitt eingegangen werden.

4.4 Pseudoelastizität und Formgedächtnis von NbTi65

4.4.1 Pseudoelastizität

Pseudoelastizität kann außer durch reversible Zwillingsbildung auch durch das Vorliegen bzw. Auftreten von Martensit bedingt sein. Man kann zwei Fälle unterscheiden:

a) Pseudoelastizität durch Umorientierung

Im martensitischen Zustand der Probe werden bereits vorhandene Martensitplatten unter dem Einfluß einer äußeren mechanischen Spannung umorientiert und klappen nach dem Entlasten in ihre Ausgangslage zurück.

b) Pseudoelastizität durch Transformation

Oberhalb der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur^{+) T_0} wird spannungsinduziert Martensit erzeugt, da er aber thermodynamisch für den spannungsfreien Zustand ($\sigma_d=0$) nicht stabil ist, verschwindet er beim Entlasten wieder.

Selbst bei Temperaturen unterhalb von T_0 , wo die Martensitphase thermodynamisch stabil ist, kann noch Pseudoelastizität durch Transformation auftreten. Dies ist dann der Fall, wenn die gebildeten Martensitkeime unterhalb einer kritischen Größe bleiben, so daß der Gewinn an chemischer Energie bei der Umwandlung nicht ausreicht, den Aufwand an Oberflächenenergie und elastischer Verzerrungsenergie zu kompensieren. Der gebildete Martensit ist dann nur unter der äußeren Spannung stabil, beim Entlasten bildet er sich zurück. Gleichzeitig damit verschwindet auch die Formänderung wieder.

Die Frage nach der Ursache des Zurückklappens bzw. Verschwindens des Martensits beim Entlasten ist noch nicht endgültig gelöst. Die grundlegende Natur der Pseudoelastizität durch Transformation liegt wahrscheinlich darin begründet, daß die Grenzflächen zwischen dem spannungsinduzierten Martensit und der Matrixphase hochbeweglich sind. Einen ersten Nachweis von Pseudoelastizität durch Martensitbildung in NbTi65 gibt die Abbildung 22 wieder [49]. Diese Aufnahmen zeigen TEM-Beobachtungen an einer dünnen NbTi65-Folie bei 6K:

^{+) T_0} ist die thermodynamische Gleichgewichtstemperatur von Martensitphase und Ausgangsphase, hier sind die freien Energien von Martensit und Matrix gleich.

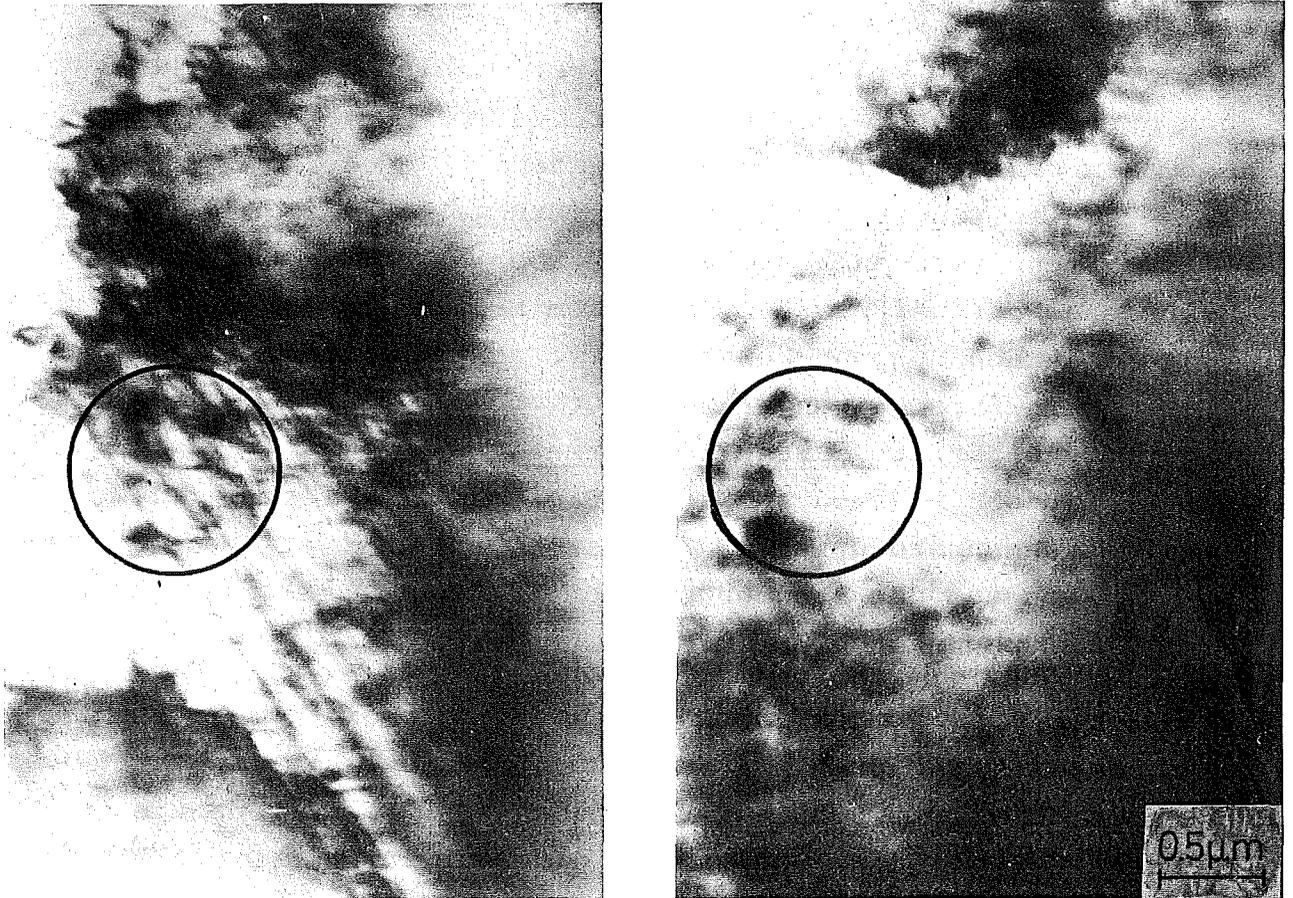


Abb. 22: Pseudoelastizität durch Martensitbildung in NbTi65:

(TEM-Aufnahmen bei 6 K, aus |49|):

Links: Beim Anlegen einer äußeren Spannung bilden sich in der dünnen Folie Martensitnadeln.

Rechts: Beim Entlasten verschwinden die Martensitnadeln wieder, die Martensitphase ist ohne äußere Spannung nicht stabil. Die Probe hat damit wieder ihre ursprüngliche Form.

Dieser Vorgang ließ sich beliebig wiederholen, die Phasengrenzflächen zeigten sich dabei hochbeweglich unter dem Einfluß der äußeren Spannung.

Unter dem Einfluß einer äußeren Spannung bilden sich Martensitnadeln (linkes Bild), im spannungsfreien Zustand verschwinden sie wieder (rechtes Bild). Sie sind - ohne äußere Kraft - thermisch nicht stabil.

Die Pseudoelastizität äußert sich im Spannungs-Dehnungs-Diagramm durch einen nicht-linearen Verlauf der Kurve, wobei die Formänderung beim Entlasten wieder verschwindet: Beim Durchlaufen eines Belastungs-Entlastungs-Zyklus tritt eine geschlossene Hysterese auf [55, 56]. Die Abbildung 23a zeigt eine solche pseudoelastische Spannungs-Dehnungskurve, sie wurde an einer NbTi65-Drahtprobe bei 77 K aufgenommen.

Nimmt man mit der $\sigma(\epsilon)$ -Messung einer NbTi65-Probe gleichzeitig ihren elektrischen Widerstand auf, so beobachtet man auch im $R(\epsilon)$ -Verlauf Hysterese-Effekte (Abb. 6). Durch Kontrollversuche mit Anhalten auf der Kurve bzw. beliebig langsamer Verformungsgeschwindigkeit ließ sich ein Erwärmungseffekt als Ursache ausschließen. Man kann Versetzungsmechanismen nicht als Ursache dieser Pseudoelastizität ansehen.

Auch Easton und Koch [15, 56] sowie Pasztor und Schmidt [13] berichten von pseudoelastischen $\sigma(\epsilon)$ -Kurven bei NbTi, wobei diese Autoren auch Serrations⁺ sowohl auf dem ansteigenden als auch auf dem abfallenden Ast der Spannungs-Dehnungs-Kurven beobachtet haben. Serrations auf dem Entlastungs-Ast sind mit Versetzungsmechanismen nur schwer zu erklären, lassen sich jedoch mit dem Vorliegen einer spannungsinduzierten Phasenumwandlung oder reversibler Zwillingsbildung zwanglos verstehen. Die beobachtete Hysterese im Widerstand-Dehnungs-Verlauf schließt jedoch aufgrund ihres Umlaufsinnns reversible Zwillingsbildung als Ursache dieser Pseudoelastizität aus.

Beim Anlegen größerer Kräfte wachsen parallele Varianten der Martensitkeime zu Einkristall-Bereichen zusammen, und es entstehen Martensitplatten, die beim Entlasten der Probe nicht mehr verschwinden. Die Gründe dafür können thermodynamischer Natur sein (Gewinn an chem. Energie, trotz Oberflächen- und innerer Defektenergie) oder müssen in der Kinetik gesucht werden (Hemmung des Gleichgewichts, Blockierung des Martensits

⁺) Serrations: s. Fußnote S. 10

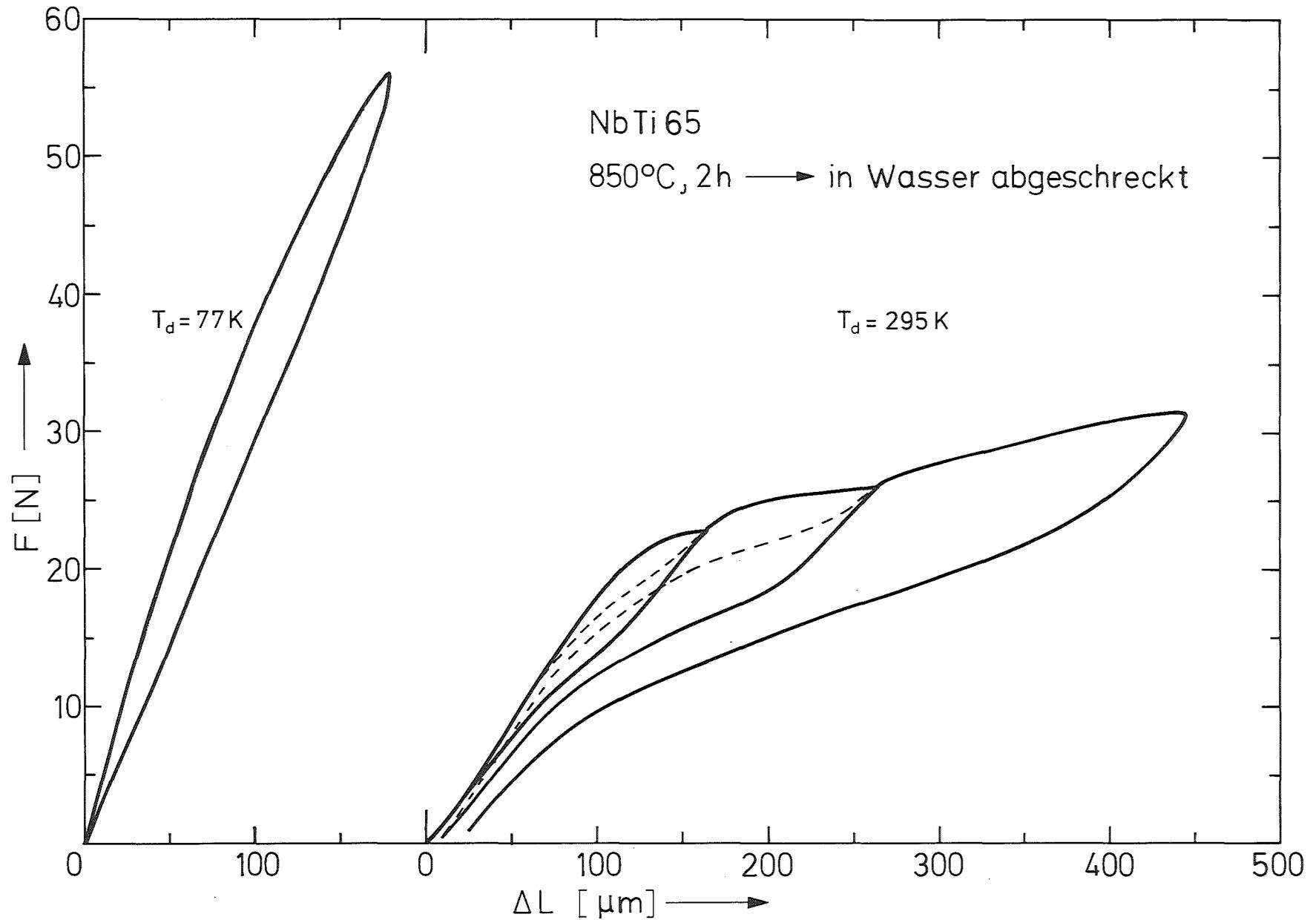


Abb. 23: Pseudoelastische Last-Verlängerungs-Kurven einer abgeschreckten NbTi65-Probe
 a) bei 77 K, b) anschließend an derselben Probe bei 295 K gemessene Folge dreier Spannungs-
 Dehnungs-Zyklen (vgl. dazu Abb. 9).

durch Versetzungen). Eine makroskopische Formänderung ist die Folge dieses stabilen bzw. metastabilen Martensits. Dabei ist mikroskopisch eine Orientierung aus den 12 kristallographisch möglichen bevorzugt.

Eine Serie von Spannungs-Dehnungs-Zyklen, an NbTi65 bei Raumtemperatur aufgenommen, ist in der Abbildung 23b dargestellt. Für kleine Dehnungen ($\epsilon < 1\%$) geht die erreichte Formänderung beim Entlasten völlig zurück: Die Probe verhält sich pseudoelastisch. Für größere Dehnungen ($\epsilon > 1\%$) bleibt beim Entlasten eine plastische Dehnung auch bei $\sigma_a = 0$ bestehen (vgl. Abb. 9).

4.4.2 Formgedächtnis

NbTi(65) gehört in die Gruppe der Legierungen, die den sogenannten Formgedächtnis-Effekt (Shape Memory Effect, SME) zeigen [36]: Sie haben die Eigenschaft, daß sich eine Deformation der Probe, die aufgrund von spannungsinduzierter Martensitbildung oder durch Umorientierung von Martensitplatten unter Spannungseinfluß isotherm aufgetreten ist, zurückbildet, wenn man die Probe auf geeignete Temperatur erwärmt. Weil Martensit die ursprüngliche Form der Probe memoriert, nennt man diese Klasse von Legierungen auch MARMEM-Legierungen [23].

Die Formerholung ist dabei eine Folge der Rückwandlung der Martensitphase in die Ausgangsphase (Hochtemperaturphase). Damit ist die Formerholung an die Temperaturhysterese der Martensit-Rückwandlung gebunden: Sie beginnt bei der A_s - und endet bei der A_f -Temperatur⁺⁾ . Zwischen A_s und A_f verläuft die Formerholung stetig. Voraussetzung für eine 100%ige Formerholung ist es, daß keine plastische Verformung der Probe durch Versetzungsgleitung stattgefunden hat.

+) A_s = Austenit-Start-Temperatur, hier beginnt die Rückwandlung
 A_f = Austenit-Finish-Temperatur, hier ist die Rückwandlung beendet.

<<Austenit>> steht für Ausgangs- oder Mutterphase, der Begriff wird übertragen verwendet, die Martensitumwandlung wurde beim Fe-C-System entdeckt.

Der prinzipielle Ablauf eines einfachen Formgedächtnis-Effekts ist in der Abb. 24 als Blockdiagramm dargestellt. Die Abb. 25 zeigt ein schematisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer Marmem-Legierung bei $T_d < T_o$, sowie den stetigen Rückgang der Dehnung beim Erwärmen der Probe auf $T \geq A_f$. Der obere Kurventeil zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurve $\sigma(\epsilon)$ mit der plastischen Remanenz nach dem Entlasten. Die untere Kurvenhälfte gibt schematisch die stetige Formerholung $\epsilon(T)$ mit steigender Temperatur zwischen A_s und A_f wieder, eine Folge der Rückbildung des Martensits in die Ausgangsphase in diesem Temperaturbereich. Bei dem in der Abb. 9 dargestellten - an NbTi65 gemessenen - Spannungs-Dehnungs-Zyklus ließ sich die Remanenz der Dehnung durch einfaches Erwärmen der Probe über 200°C weitgehend beseitigen ($A_s < T < A_f$).

Voraussetzung für das Auftreten eines Shape Memory-Effekts ist allem Anschein nach, daß der sich bildende Martensit thermoelastischer Natur ist [57, 71]. Shimizu und Otsuka [58] geben Bedingungen an für das Vorliegen von thermoelastischem Martensit. Wesentlich ist nach Olson und Cohen [59], daß bei der transformationsbedingten Formänderung keine plastische Anpassung des Kristalls stattfindet.

Daß NbTi65 eine Marmem-Legierung ist, gilt als gesichert [36, 60], Angaben über die charakteristischen Temperaturen fehlen aber bisher weitgehend: Nach Dilatometermessungen [28] beginnt die martensitische Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha''$ in abgeschreckten Proben bei einer Temperatur von 175°C ($= M_s$). Dieses Ergebnis stimmt mit früheren Beobachtungen bei Röntgen-Beugungsexperimenten überein [61].

Das Auftreten der mikrostrukturellen Instabilitäten in NbTi hat nicht nur Folgen für die mechanischen Eigenschaften dieses Materials, sondern besitzt auch einen Einfluß auf sein Verhalten als Supraleiter. Um den Zusammenhang zwischen der Martensitbildung und dem Trainingsverhalten von NbTi besser verstehen zu können, soll zuerst ein Überblick über die Mechanismen der Verankerung von Flußlinien im Kristallgitter (= Pinning) gegeben werden.

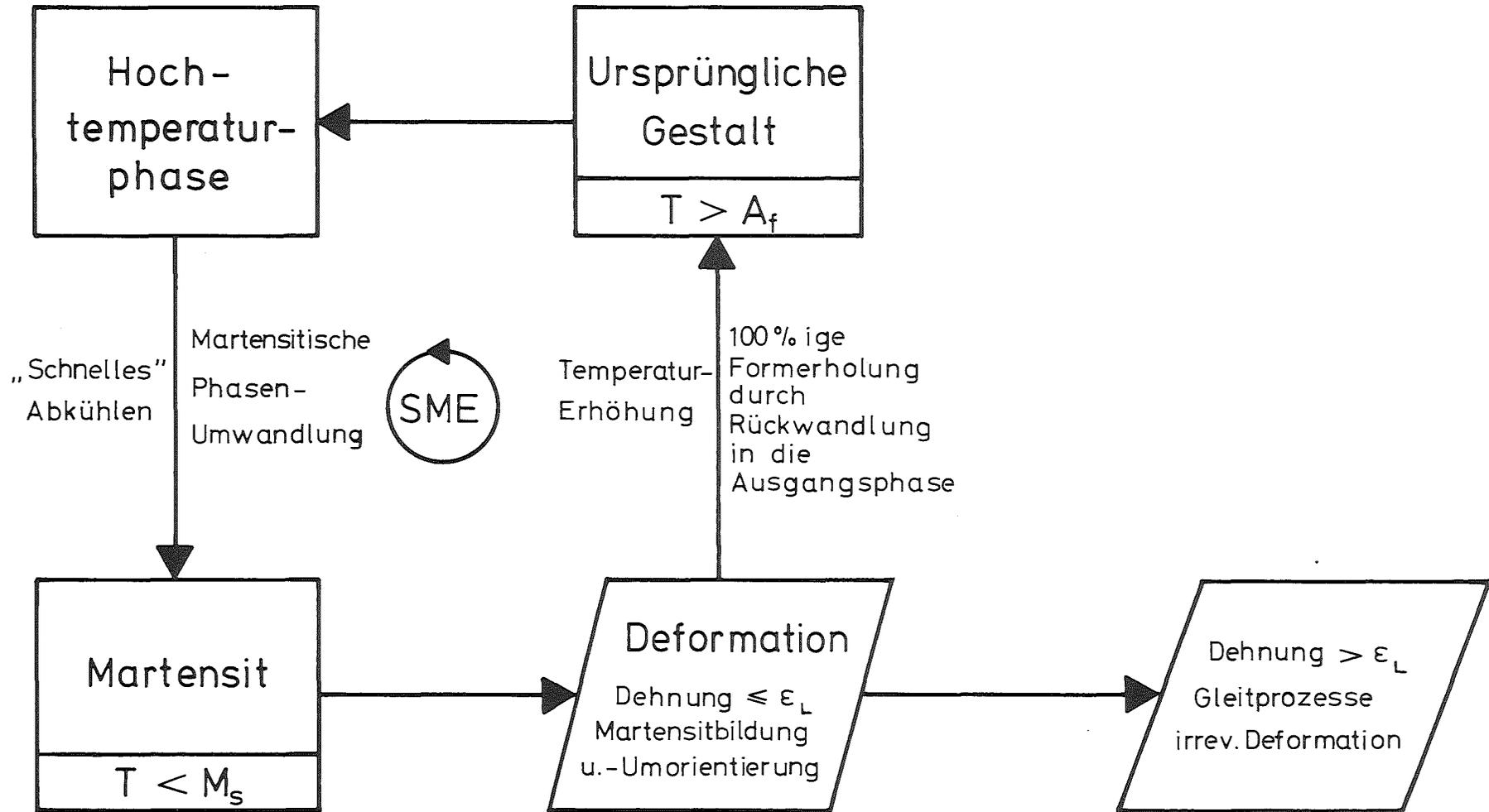


Abb. 24: Ablauf des einfachen Formgedächtnis-Effekts:

Die beim Abkühlen der Hochtemperaturphase entstehende Martensitphase wird deformiert, bei Temperaturerhöhung erfolgt mit der Rückwandlung in die Ausgangsphase eine Formerholung.

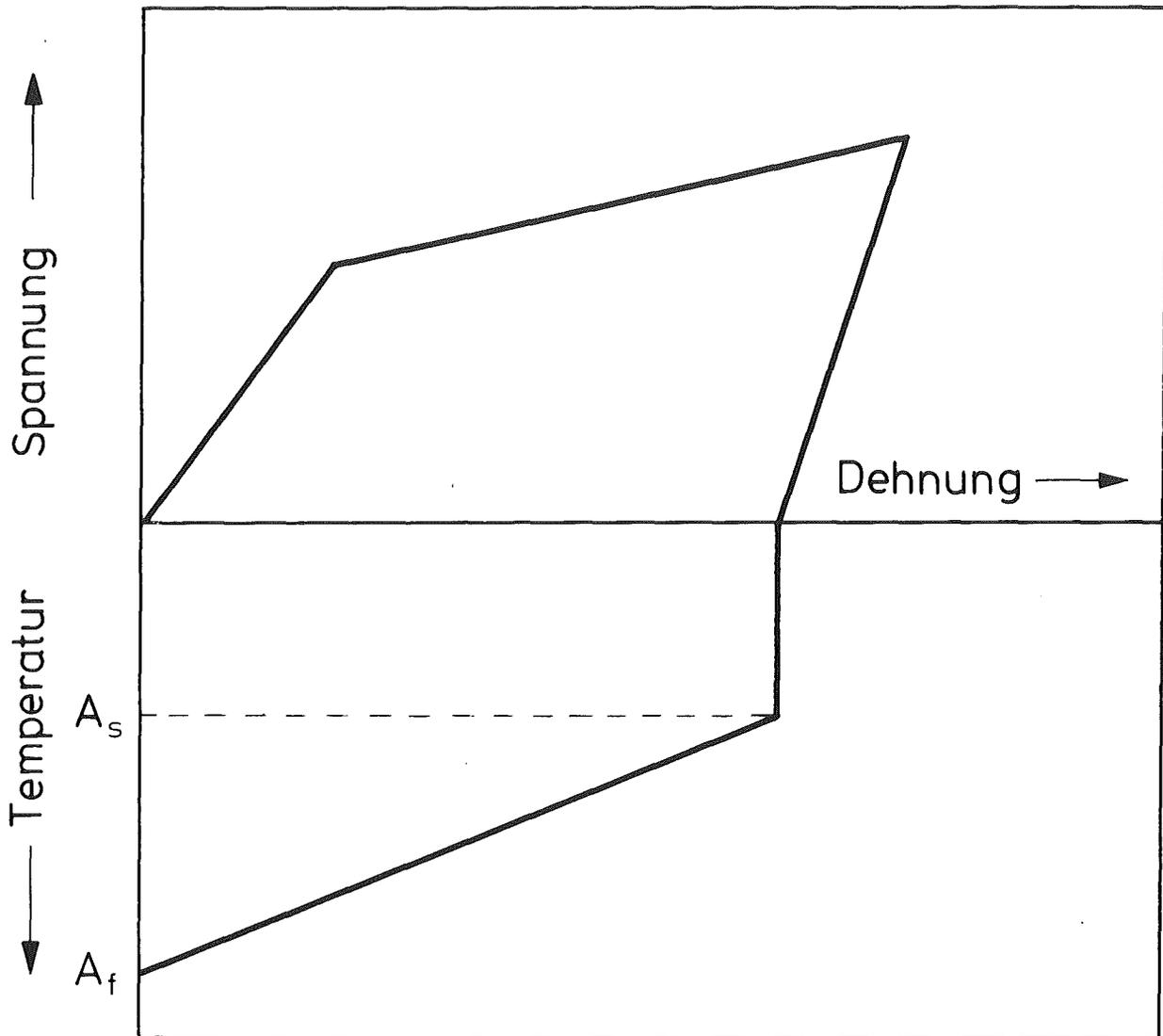


Abb. 25: Verformungsverhalten einer Formgedächtnis-Legierung:
oben: schematische Spannungs-Dehnungs-Kurve für $T_d < T_o$
mit einer bleibenden Formänderung nach dem Entlasten
(T_o = Thermodynamische Gleichgewichtstemperatur von Martensit- und Austenitphase).
unten: stetige Formerholung der Probe zwischen A_s und A_f ,
die Dehnung verschwindet beim Erwärmen der Probe auf $T > A_f$
(A_s, A_f = Temperaturen von Beginn und Ende der Rückwandlung).

4.5 Bedeutung des Kristallgitters für das Pinning

Ein idealer TypII-Supraleiter ist nicht in der Lage, auch noch so kleine Transportströme verlustfrei zu leiten, da das Flußliniengitter bei Stromtransport eine viskose Bewegung ausführt und dabei Energie dissipiert wird [5]. Um einen verlustfreien Stromtransport zu gewährleisten, muß man die Flußlinien "verankern". Die so erhaltenen sog. "harten Supraleiter" besitzen dann hohe kritische Stromdichten.

Verankerungskräfte auf Flußlinien kommen dadurch zustande, daß die harten Supraleiter nicht homogen sind, sondern daß die mikroskopischen Eigenschaften dieser Materialien räumlich variieren. Auf diese Weise können Wechselwirkungen zwischen den Flußlinien und dem Kristallgitter auftreten. Man unterscheidet im wesentlichen folgende Wechselwirkungs-Mechanismen [62]:

1) Die elastische und parestische Wechselwirkung

Ihre Ursachen liegen im Unterschied der elastischen Konstanten ΔS_{NL-SL} bzw. des spezifischen Volumens ΔV_{NL-SL} von supraleitendem und normalleitendem Zustand.

2) Kern-Wechselwirkung

Sie tritt auf beim Vorliegen normalleitender Bereiche geeigneter Größe ($\varnothing \approx 2\xi$)⁺). Beim Verlauf des normalleitenden Kerns einer Flußlinie über solche normalleitende Bereiche wird die freie Energie der Flußlinie abgesenkt im Vergleich zum Verlauf in der s.l. Matrix (Einsparung an Kondensationsenergie).

3) Diamagnetische Wechselwirkung ($\Delta\kappa$ -WW)

Sie resultiert aus der Variation der s.l. Parameter und tritt z.B. auf für supraleitende Einschlüsse in einer supraleitenden Matrix, wenn die s.l. Parameter variieren ($\Delta\kappa, \Delta T_c$). Ähnliche Überlegungen gelten auch für die Grenzflächen zu großen n.l. Einschlüssen.

⁺) ξ = Kohärenzlänge, s.u.

4) Paramagnetische Wechselwirkung

Sie kommt vor, wenn Teilchen mit permanenten magnetischen Momenten vorliegen.

Aufgrund der örtlich variierenden Materialeigenschaften ist dann auch die freie Energie einer Flußlinie nicht mehr unabhängig von ihrem Ort in der Probe. Es existieren Energiebarrieren bzgl. Translation (bzw. Rotation) des Flußliniengitters. Um eine optimale Pinningwirksamkeit zu besitzen, müssen diese Variationen in ihrer räumlichen Ausdehnung mit den charakteristischen Abmessungen der Flußlinien vergleichbar sein. Die Kohärenzlänge ξ ist ein Maß für die Ausdehnung einer Flußlinie, nach Ginzburg und Landau ist sie definiert über

$$\xi(T) = 0.85(\xi_0 \cdot L)^{1/2} \cdot (1 - T/T_c)^{-1/2} \quad (6)$$

Dabei ist ξ_0 die BCS-Kohärenzlänge, L die mittlere freie Weglänge der Elektronen und T/T_c die reduzierte Temperatur.

Experimentelle Werte für die Kohärenzlänge erhält man näherungsweise aus der Messung von H_{c2} gemäß der Beziehung

$$\xi^2(T) = \Phi_0 / 2\pi H_{c2}(T) \quad (7)$$

Für NbTi45 beispielsweise ergibt sich bei 4.2 K ein Wert von $\xi(4.2 \text{ K}) = 5.5 \text{ nm}$ [24].

Nach Campbell und Evetts [63] sind pinningwirksam:

- 1) Zweidimensionale Korn- und Phasengrenzen
- 2) Versetzungen,
dabei wirken besonders größere Ansammlungen von Versetzungen und Versetzungsbündel pinnend aufgrund der $\Delta\kappa$ -Wechselwirkung.
- 3) Ausscheidungen sekundärer Phasen, insbesondere normalleitende Gebiete.
- 4) inkohärente Zwillingsgrenzen (sind schwache Pinningzentren).

Im technischen ("harten") Supraleiter besteht also eine Wechselwirkung zwischen der magnetischen und der metallurgischen Struktur, die zum Pinning führt [62]. Eine Folge dieses Pinnings ist ein zwangsstabilisierter Zustand: Der Supraleiter befindet sich nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht. Jedoch besteht ein Kräftegleichgewicht zwischen der Lorentzkraft und der Volumenhaftkraft $\bar{F}_L = -\bar{F}_V (= -\bar{B} \times \text{rot } \bar{H})$. Der so entstandene "kritische Zustand" des Supraleiters ("critical state", London [64] und Bean [65], 1962) ist - thermodynamisch gesehen - ein Nichtgleichgewichtszustand und damit äußerst empfindlich gegenüber jeder Art von Störungen, wie zum Beispiel:

- Wärme

Die kritischen Parameter eines Supraleiters sind temperaturabhängig. Damit lassen sich durch einen genügend großen Wärmepuls magnetische Instabilitäten auslösen (vgl. Diagramm 1a).

- Eingriff in den Verankerungsmechanismus über metallurgische Änderungen.

- u.a.

Ein Beispiel für die Empfindlichkeit eines Supraleiters im kritischen Zustand ist in der Abb. 26 dargestellt. Das Bild zeigt eine Dekorationsaufnahme [66] einer Pb-Tl-Probe nach einem Wärmepuls von außen. Die kritische Temperatur dieses Materials beträgt rund 7K. Dargestellt sind die Auswirkungen einer Temperaturerhöhung von 1.2K auf ca. 2K. Wie man sieht, reicht diese geringe Temperaturänderung - obwohl noch weit entfernt von T_c - aus, um das Kräftegleichgewicht instabil werden zu lassen. Es entsteht infolge der Wärmezufuhr (thermische Instabilität) eine Bewegung der Flußlinien. Die dynamische Pinningkraft ist nach Yamafuji und Irie [67] viel kleiner als die statische Pinningkraft und der Transportstrom kann das Flußliniengitter in Bewegung halten.

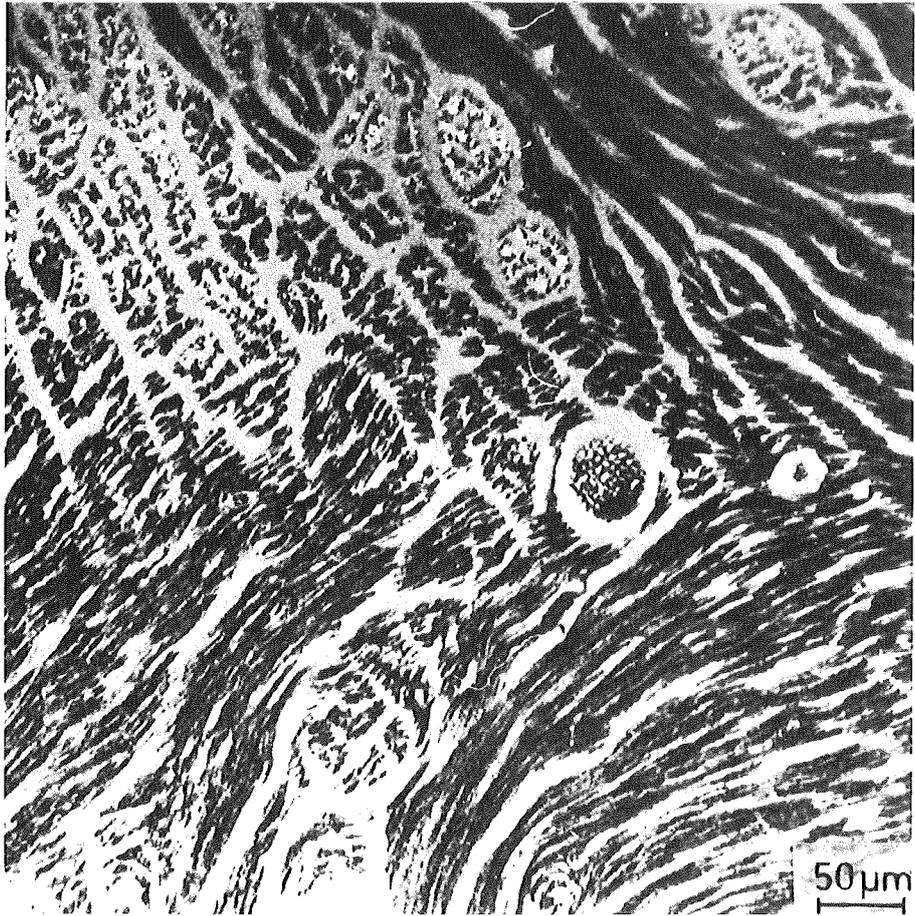


Abb. 26: Flußbewegung als Folge einer thermischen Instabilität, vgl. Abb. 1a: (PbTl-Probe, hell: Meißner-Phase, dunkel: magn. Fluß). Dargestellt sind die Auswirkungen einer Temperaturerhöhung von 1.2 K auf ca. 2 K in einer Probe, in der sich das Flußliniengitter im Nichtgleichgewichtszustand befand.

Die Durchstoßpunkte der Flußlinien durch die Probenoberfläche wurden sichtbar gemacht mit Hilfe einer von Träuble und Eßmann entwickelten Dekorationstechnik, wobei ferromagnetische Teilchen geeigneter Größe zur Markierung des Flusses verwendet werden. Der Weg der Flußlinien in der Probe wurde aufgezeichnet durch eine "Belichtungszeit" von ca. 1 sec (B. Obst |66|).

4.6 Training in NbTi

4.6.1 Was bewirkt Pinning in NbTi?

Die technischen NbTi-Supraleiter zeigen eine stark inhomogene Verteilung der Versetzungsstruktur. Als Folge des Herstellungsprozesses (starke Kaltverformung und Wärmebehandlung) entsteht eine sog. Versetzungszellstruktur [51, 27]. Die Wände dieser "Zellen" weisen eine um Faktor 100 größere Versetzungsdichte auf als das Zellinnere. Diese Zellwände wirken aufgrund der κ -Variation und der Spannungsfelder verankernd auf die Flußlinien. Durch Wärmebehandlung des S.L. (üblicherweise bei ca. 400°C) läßt sich die Versetzungsdichte in den Zellwänden noch weiter erhöhen, wobei gleichzeitig die Versetzungsdichte innerhalb der Zellen noch weiter abnimmt [29]. Es entstehen dabei nahezu versetzungsfreie Gebiete neben Bändern mit sehr hoher Versetzungsdichte ($>10^{11} \text{ cm}^{-2}$), die als Subbänder bezeichnet werden. Die Grenzen dieser Subbänder wirken ebenfalls stark pinnend ($\Delta\kappa$ -WW) [51].

Gleichzeitig führen solche Wärmebehandlungen von NbTi im Zweiphasengebiet zur Ausscheidung der α -Phase (siehe Phasendiagramm). Damit nähert sich das System dem Gleichgewichtszustand. Die α -Ausscheidungen sind bei 4K normalleitend [47, 51] und bewirken über die Kern-Wechselwirkung eine FL-Verankerung. Die Spannungsfelder, die solche α -Ti-Ausscheidungen umgeben, können ebenfalls zum Pinning beitragen (dielastische und parelastische Wechselwirkung).

Aber auch die metastabilen Phasen im NbTi, ω und α'' , tragen zum Pinning bei.

Die ω -Teilchen sind bei 4K noch normalleitend [47]. Da sie außerdem mit ihren Abmessungen ($\sim 2 \text{ nm}$) in der Größenordnung der Kohärenzlänge ξ liegen, sind sie ideal geeignet als Verankerungszentren (Kern-WW). Dies scheint sich in ersten j_c -Messungen zu bestätigen: NbTi65-Proben mit starkem Anteil an ω -Teilchen zeigen eine um Größenordnungen höhere kritische Stromdichte als Proben mit vernachlässigbarem ω -Anteil [28]. Der Martensit α'' ist zumindest bei Temperaturen oberhalb von 1K ebenfalls normalleitend und daher pinningwirksam. Seine optimale Verankerungswirkung erreicht er dann, wenn die Flußlinien parallel zu den

Martensit-Grenzflächen verlaufen. Daneben besitzen auch die mit dem Martensit verbundenen Spannungsfelder eine Verankerungswirkung auf die Flußlinien.

4.6.2 Strukturelle Instabilitäten → Magnetische Instabilitäten

Ein Degradations-/Trainingsschritt wird verursacht durch den Mechanismus, der beim Vorliegen eines Transportstroms den ersten katastrophalen Flußsprung auslöst. Mikrostrukturelle Instabilitäten können hier - über den Pinningmechanismus - auslösendes Moment sein: Treten im kritischen Zustand des Supraleiters Änderungen der Mikrostruktur (= Pinningstruktur) auf, so ist eine massive Reaktion des Supraleiters zu erwarten (vgl. Abb. 1a). Die ohnehin schon stark instabile Flußlinienverteilung reagiert empfindlich auf eine Änderung der Defektverteilung bzw. der Defektgröße (Abschnitt 4.5).

Im NbTi(65) ist nun ein auf Dehnung (Spannung) empfindlicher mikrostruktureller Mechanismus nachgewiesen worden, der auch einen Einfluß auf das Pinning besitzt: die martensitische Phasenumwandlung. Die Martensit-Phasengrenzflächen wirken als Pinningzentren und sind unter dem Einfluß einer äußeren Spannung hochbeweglich. Die hohe Beweglichkeit wurde in TEM-Untersuchungen an NbTi65-Proben bei 6K beobachtet [49] und läßt sich auch durch den Nachweis von Pseudoelastizität bei Tieftemperatur bestätigen. Außerdem kann der Volumenanteil an Martensitphase oberhalb von M_f ($M_f \rightarrow OK$) spannungsinduziert vergrößert werden (→ Abschnitt 4.3). Auch die ω -Phase kann u.U. durch mechanische Spannung in die α'' -Phase überführt werden, wodurch die Pinningstruktur beeinflusst wird.

Befindet sich der Supraleiter im kritischen Zustand, kann diese spannungsinduzierte Bildung von Martensit bzw. die Bewegung der α''/β -Grenzflächen unter Zugbeanspruchung zum vorzeitigen Übergang in die Normalleitung ("Quench") führen. Als Folge der spannungsinduzierten Änderung der Pinningstruktur erfolgt eine transiente Degradation des Supraleiters: Die strukturellen Instabilitäten infolge äußerer mechanischer Spannung haben sofort magnetische Instabilitäten zur Folge, wobei die freiwerdende

magnetische Feldenergie einen wesentlichen Teil zur Verstärkung der Instabilität beiträgt.

Es kann nun vorkommen, daß der Grad der Degradation bei wiederholter Beanspruchung des Supraleiters abnimmt: Das führt zu einer Zunahme seiner Stromtragfähigkeit, man spricht vom "Training". Die Abnahme der Degradationsneigung ist dabei eine Folge der "schrittweisen Verriegelung" des auslösenden Mechanismus (\rightarrow vgl. Abb. 1b). In diesem neuen Modell ist nun kein weiterer Mechanismus nötig, um ein Trainieren zu erklären. Die schrittweise Verriegelung ist eine Eigenschaft des auslösenden Mechanismus selbst:

Von Zyklus zu Zyklus ist eine höhere Kraft (Dehnung) erforderlich, um einen weiteren Volumenanteil an α'' -Phase zu erzeugen (Defektenergie, elast. Verzerrungsenergie etc.) bzw. um weitere Martensitplatten umzuorientieren. Der Mechanismus erschöpft sich, wenn der maximal mögliche Anteil an Martensit gebildet ist, bzw. wenn die bereits vorliegenden - athermisch erzeugten - Martensitvarianten weitgehend umorientiert und zu größeren, stabilen Volumina zusammengelagert sind.

Eine Verriegelung der Degradationsursache kann auch teilweise dadurch eintreten, daß bei der Bewegung von Martensitgrenzen infolge gleichzeitiger Versetzungsgleitung eine Blockierung der Phasengrenzflächen auftritt. Dadurch kann der Vorgang nicht reversibel sein beim Entlasten, bei erneuter Belastung tritt eine Bewegung erst wieder bei höheren Kräften auf. Ein solcher zusätzlicher Mechanismus ist nicht auszuschließen, er spielt aber beim Training sicher nur eine untergeordnete Rolle. Das beweist das beobachtete Erholungsverhalten der NbTi-Proben, da die Tendenz zur Erholung der Versetzungsstruktur im NbTi entgegengesetzt zum beobachteten Erholungsverhalten des Trainings verläuft (\rightarrow siehe Abschn. 1.2).

In Analogie zu dem in der Abb. 1b dargestellten Trainingsschema läßt sich dieses Trainingsmodell durch ein Diagramm beschreiben, wie es die Abb. 27 zeigt.

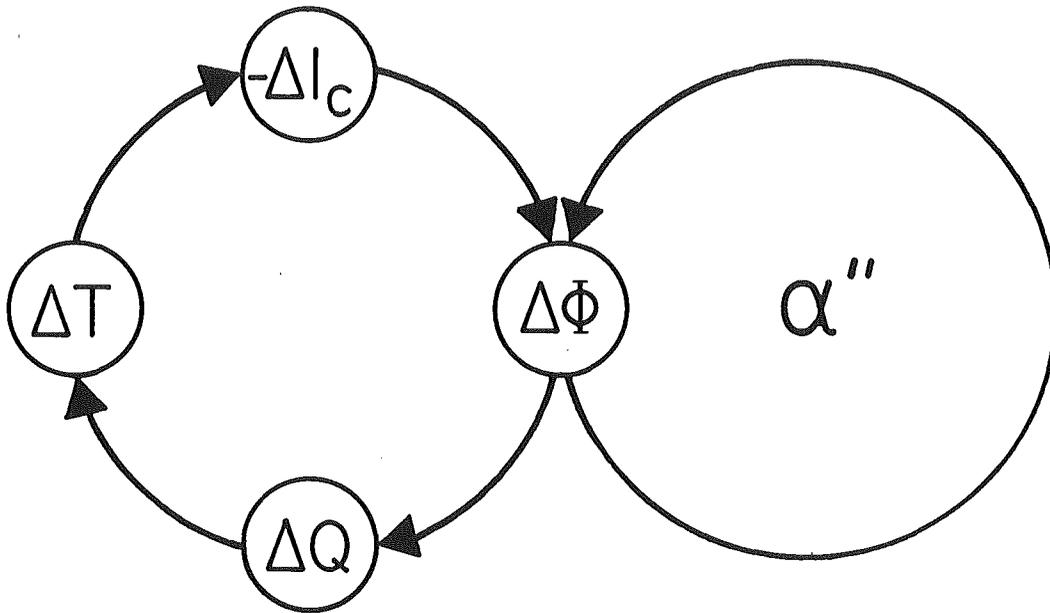


Abb. 27: Schematische Darstellung des neuen Trainingsmodells für NbTi (vgl. Abb. 1b):

Eine spannungsinduzierte Änderung der Pinningstruktur als Folge mikrostruktureller Instabilitäten im NbTi führt zur Auslösung einer Instabilität im Flußliniengitter (katastrophaler Flußsprung, $\Delta \Phi$). Die zum Trainieren notwendige Verriegelung ist eine Eigenschaft des auslösenden Mechanismus selbst (Erschöpfung bzw. Blockierung).

Eine spannungsinduzierte Beeinflussung der Pinningsstruktur (transiente Degradation) führt zu einem katastrophalen Flußsprung und damit zur Auslösung der Instabilität des Supraleiters. Der auslösende Mechanismus selbst besitzt die Eigenschaft, sich schrittweise zu blockieren (s.o.).

Es kommt dabei zu einer schrittweisen Anpassung des Supraleiters an seine maximale Stromtragfähigkeit, zu einer Optimierung der Verhältnisse zwischen dem Flußliniengitter und dem Kristallgitter.

Die Abhängigkeit des Trainings von der Probenvorgeschichte (Feld- und Stromrichtungsabhängigkeit) zeigt Parallelen zum History-Effekt [68] in diesen Proben, der ein teilkristallines Flußliniengitter voraussetzt. Beim Vorliegen der α'' -Phase (Martensit-Platten) in NbTi kann das Flußliniengitter ebenfalls teilkristallin werden (es hat sicher keine ideale kristalline Struktur).

Die Annahme, daß der Trainingsmechanismus im NbTi mit der Bildung bzw. mit dem Vorhandensein von Martensit in dieser Legierung verbunden ist, läßt sich noch stützen durch eine Parallelität zwischen dem Training und dem Formgedächtnis von NbTi65:

4.6.3 Training und Formgedächtnis

Das Trainingsverhalten von NbTi65 zeigt Parallelen zum Shape-Memory-Effekt in dieser Legierung:

- Erwärmung einer bei Tieftemperatur verformten NbTi65-Probe auf Raumtemperatur führt zu einer weitgehenden Erholung der Proben-deformation: Formgedächtnis.
- Erwärmung einer bei 4K trainierten NbTi65-Probe auf Raumtemperatur bringt eine weitgehende Erholung des Trainingsmechanismus. Nach dem erneuten Abkühlen auf 4K zeigt die Probe wieder Training.

Es hat offensichtlich keine Stabilisierung der im Trainingsexperiment bei 4K modifizierten Mikrostruktur stattgefunden. Mit der Formerholung können sich auch die dehnungsinduzierten Veränderungen in der Mikrostruktur, die zum Training geführt hatten, wieder zurückbilden. Damit entspricht die Erholung des Trainings dem Formgedächtnis-Effekt der NbTi65-Proben:

Beim Aufwärmen der Probe von Tieftemperatur auf Raumtemperatur bildet sich die (deformierte) Martensitphase in die vormartensitische Phase (Hochtemperaturphase) zurück, was zur Formherholung führt.

Mit dieser Rücktransformation in die Ausgangsphase ändert sich aber auch die bei 4K dehnungsinduzierte Mikrostruktur, damit geht die im Trainingsexperiment optimierte Pinningstruktur wieder verloren. Beim erneuten Abkühlen muß das Training im Supraleiter wieder neu stattfinden. In der Abb. 28 ist dieser Vorgang schematisch dargestellt.

Die Parallelität von Trainingsverhalten und Formgedächtnis (SME) legt es nahe, den Martensit, der für die Existenz des Shape-Memory-Effekts verantwortlich ist, auch als Ursache des Trainings von NbTi anzusehen.

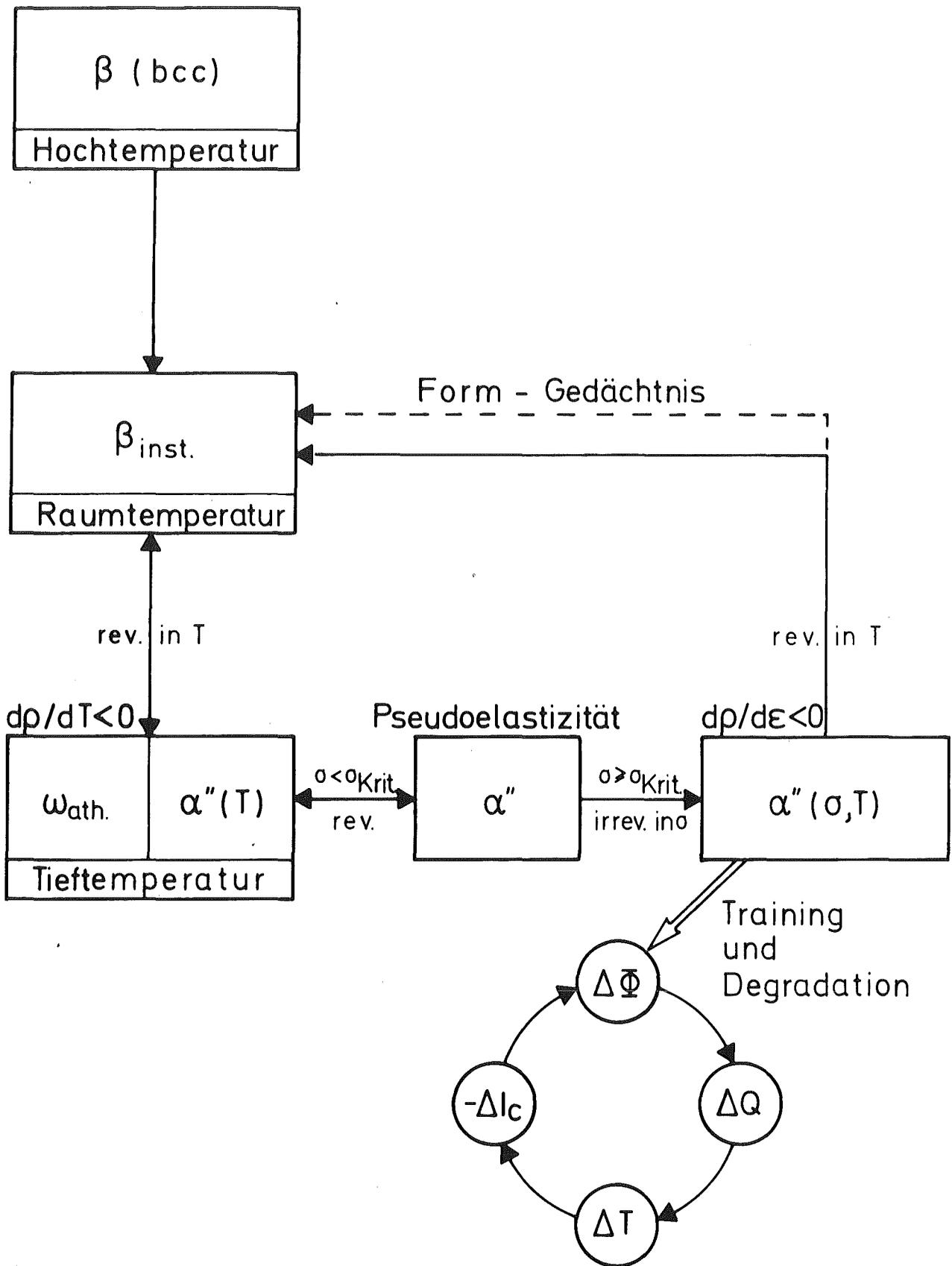


Abb. 28: Training und Formgedächtnis von NbTi als unterschiedliche makroskopische Erscheinungen ein und desselben mikroskopischen Vorgangs.

5. Schlußbemerkungen

Damit ist ein - in sich konsistenter - Trainingsmechanismus für NbTi gefunden. Die Untersuchungen wurden zwar an NbTi65 durchgeführt, die Ergebnisse sind aber prinzipiell für alle NbTi-Supraleiter gültig. Nur die Stärke des Effekts und die Lage der Erholungstemperaturen variieren mit dem Ti-Gehalt.

Im NbTi65, das stark zur Martensitbildung neigt, tritt auch das Training mit vielen Schritten entsprechend stark auf. Mit abnehmendem Ti-Gehalt nimmt die Neigung zur Martensitbildung ab, die Proben trainieren entsprechend weniger.

Die Erholungstemperaturen für das Training von NbTi verlaufen wie die Rückbildungstemperaturen des Martensits in die Ausgangsphase: NbTi65 erholt sich schon sehr früh (ca. RT), mit fallender Ti-Konzentration liegen die Erholungstemperaturen immer höher.

Der neue Trainingsmechanismus ist damit also in der Lage, alle Beobachtungen zum NbTi-Training widerspruchsfrei zu erklären, wobei ein einziger Mechanismus zur Erklärung ausreicht:

Die beobachtete Impulsnatur des Trainings und das Erholungsverhalten sind eine direkte Folge der Martensit-Transformation bzw. der Martensit-Austenit-Rückwandlung und lassen sich im Rahmen dieses Modells problemlos deuten. Auch die beim Training beobachtbare Schallemission (mit Kaisereffekt, s.o.) läßt sich damit verstehen. Stromrichtungs- und Magnetfeld-Abhängigkeiten des Trainings sind wegen der Beteiligung des Flußliniengitters am Trainingsmechanismus ebenfalls leicht einzusehen.

Anhang

AI) Experimentelles

1) Die Proben:

Bei dem Probenmaterial handelt es sich um kommerzielle NbTi65-Drahtproben der Fa. Vacuumschmelze (VAC). Die nominelle Zusammensetzung beträgt 35 Gew.%Nb und 65 Gew.%Ti (Nb-65Gew.%Ti = Nb-78 Atom%Ti). Es handelt sich um einen Einkernleiter mit Kupfermatrix. Folgende Daten sind angegeben:

\emptyset über Cu: 0.56 mm
 \emptyset NbTi-Kern: 0.4 mm
 $I_c(5T) = 214$ A bei 4.2 K
 $I_c(0) = 675$ A

Zur metallurgischen Behandlung durch den Hersteller liegen folgende Angaben vor:

Stromoptimierung durch zweimalige Wärmebehandlung im Zweiphasengebiet mit anschließender Kaltverformung.

Zuletzt eine kurzzeitige Wärmebehandlung bei ca. 250°C zur Erholung des stabilisierenden Kupfers.

Charakteristische Mikrostruktur:

α -Ti-Ausscheidungen
Versetzungszellstruktur

Chemische Analyse:

O₂: 600 Gew.ppm
N₂: <100 Gew.ppm
H₂: 17/22 Gew.ppm

2) Die Probenpräparation:

- a) Für die Trainingsexperimente wurden die Proben folgendermaßen vorbereitet:

Als Meßstrecke (Zugstrecke) wurde auf einer Länge von ca. 30 mm die Kupfermatrix mit konzentrierter Salpetersäure abgeätzt (In den Klemmhalterungen sollte das Kupfer zur besseren Fixierung erhalten bleiben). Nach dem Ätzen wurden die Proben mit dest. Wasser gereinigt und mit Methanol entfettet. Die geätzten Zugstrecken wurden mit einem Tuch poliert, um die Oberflächengüte zu verbessern. Danach wurden die Proben sofort eingebaut und in die Helium-Atmosphäre des Kryostats gebracht, um weitere Oberflächenverunreinigungen (O_2 , N_2) zu vermeiden.

- b) Die zur Temperung bestimmten Proben wurden vollkommen vom Kupfer befreit, gereinigt und unter 200 Torr Argon-Atmosphäre in Quarzampullen eingeschmolzen. In einigen - späteren - Fällen wurde Ti-Schwamm beigelegt, um eine Abnahme des Ti-Gehalts der Proben während des Temperns bei $850-900^{\circ}C$ zu vermeiden (andernfalls wurde nach dem Abschrecken metallischer Beschlag (Ti?) der Ampulleninnenseite sowie eine geringe Gewichtsabnahme der Proben (0.4-1%) beobachtet).

Die Temperungen erfolgten bei $850^{\circ}C$ (bzw. bei einigen Proben $900^{\circ}C$) und dauerten 2 Stunden. Ein Teil der Proben wurde nach der Temperung in Wasser abgeschreckt (bzw. in LN_2). Andere Proben wurden über ca. 12 Stunden langsam im Ofen abgekühlt.

Zur Charakterisierung der Probenvorgeschichte werden die Kurzbezeichnungen <<abgeschreckte Probe>> bzw. <<langsam abgekühlte Probe>> verwendet.

Nach den Temperungen wurde auf die Proben wieder teilweise Kupfer aufgebracht, um die Stromzuführungen und Potentialabgriffe verlöten zu können. Andere Verfahren wie Anklemmen der Abgriffe, Leitsilber-Klebung oder

Ultraschall-Schweißung haben sich nicht bewährt. Zur Verkupferung wurde eine elektro-chemische Abscheidungs- methode gewählt.

3) Die Apparatur:

- a) Die Trainingsapparatur wurde bereits in mehreren Veröffentlichungen beschrieben [69, 17, 13]. Im wesentlichen handelt es sich um eine Meßeinrichtung, die es erlaubt, bei LHe-Temperatur auf Drahtproben Zugkräfte (bis 500 N) dynamisch aufzubringen und gleichzeitig die mechan. Spannung und die Dehnung ($\epsilon \leq 3\%$) zu messen. In einem typischen Trainingsexperiment ist die Probe außerdem von einem Transportstrom ($\sim 95\% j_c$) durchflossen. Im Quenchfall⁺) werden Transportstrom und Zugspannung sofort zurückgefahren, um ein Durchbrennen der Probe zu vermeiden. Außerdem besteht die Möglichkeit, die Schallemission der Probe bei Tieftemperatur qualitativ zu messen (Frequenzbereich 0.1-1 MHz). Als weitere Meßgröße kann die elektrische Spannung über der Probe aufgenommen werden. Einzelheiten sind den o.a. Veröffentlichungen zu entnehmen.
- b) Es wurde außerdem ein neuer Meßeinsatz⁺⁺⁾ entwickelt und der dazugehörige Versuchsstand aufgebaut. Die Abbildung 29 zeigt den schematischen Aufbau der Apparatur, in der Abbildung 30 ist das Blockschaltbild der Meßelektronik dargestellt. Der neue Meßeinsatz entspricht im wesentlichen dem des Trainingsexperiments, er besitzt aber folgende Verbesserungen bzw. Neuerungen:

+) Quench: = Übergang Supraleitung \rightarrow Normalleitung

++) Mit freundlicher Unterstützung durch H. Dürr bei Konstruktion und Montage.

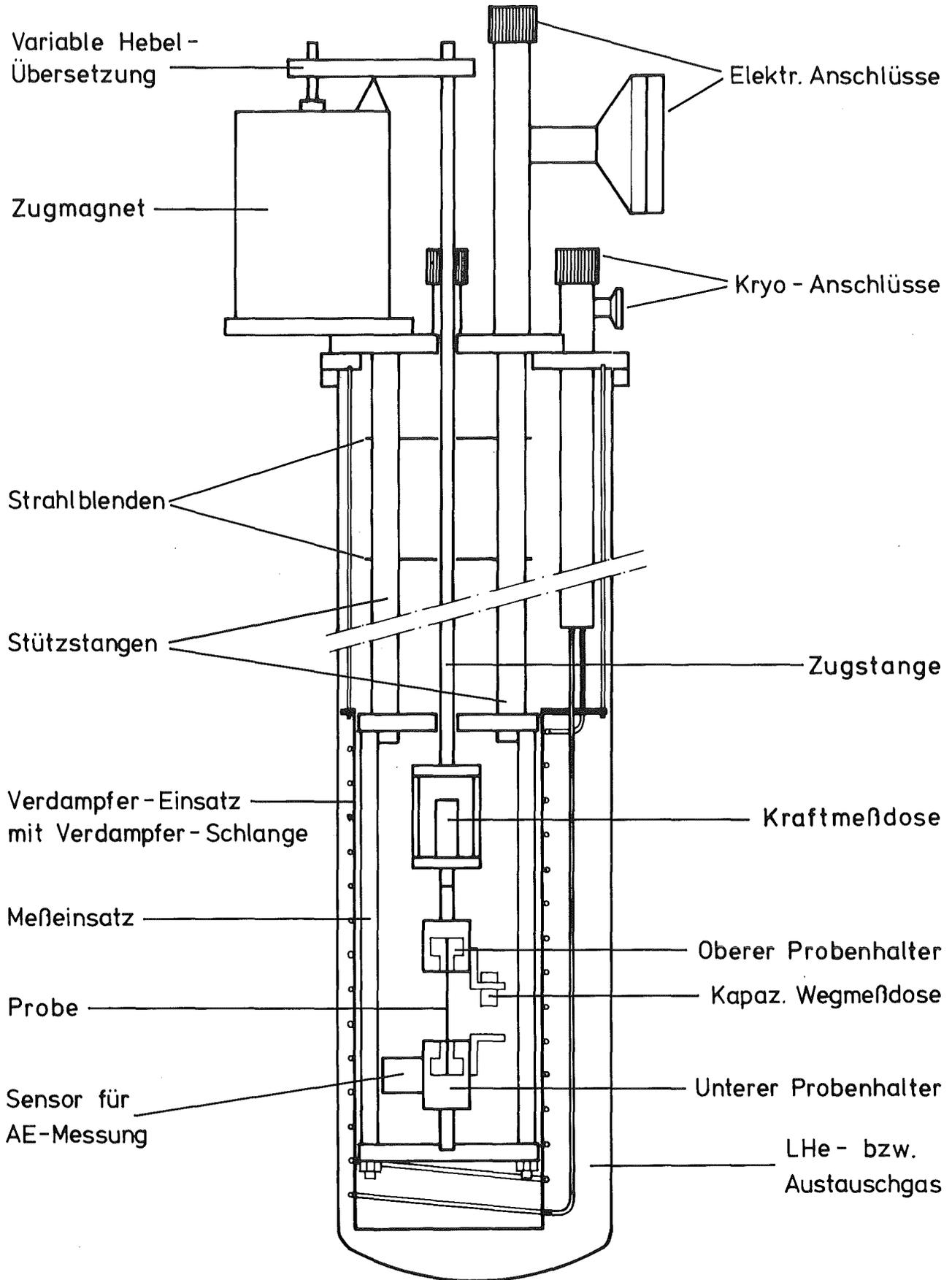


Abb. 29: Schematische Darstellung der Apparatur.

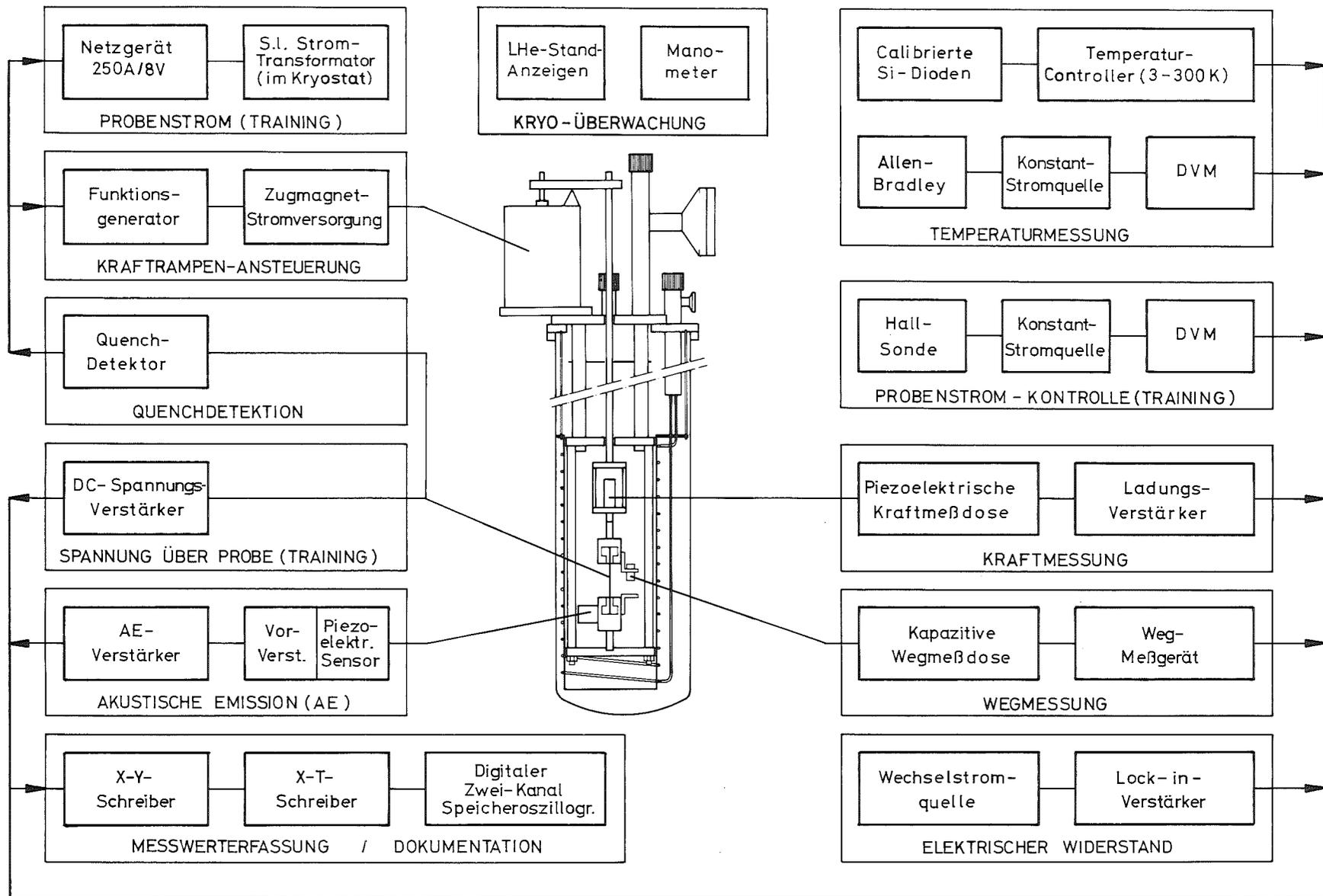


Abb. 30: Blockschaltbild des Meßaufbaus.

- i) Die Verwendung eines größeren kapazitiven Wegaufnehmers erlaubt Messungen über einen größeren Dehnungsbereich (bis ca. $\epsilon = 6\%$).
- ii) Der Einbau eines Mikrominiatur-Aufnehmers für die akustische Emission ($\varnothing 4$ mm, Fa. Dunegan) ermöglicht eine bessere Ankopplung an die Drahtproben.
- iii) Die Temperaturmessung ist über einen größeren Bereich möglich durch Verwendung einer calibrierten Silizium-Diode (Fa. Cryophysics). Dieser Sensor überstreicht den gesamten Temperaturbereich von 3K bis 330K.
- iv) Neuer Zugmagnet mit kleinerer Hysterese und längerer relativer Einschaltdauer, er ermöglicht den
- v) Einsatz des Funktionsgenerators ITP 221⁺⁾ , der ein Anhalten der Kraftrampe erlaubt mit anschließendem Weiterfahren. Außerdem ist damit eine größere Variation der Abzugsgeschwindigkeiten (>4 Zehnerpotenzen) möglich als mit den bisherigen Funktionsgeneratoren.

Der wichtigste Punkt ist, daß dieser Meßeinsatz in einem Verdampfereinsatz (Fa. Leybold, Köln) betrieben werden kann, womit sich jede beliebige Temperatur im Bereich von 3.5 K bis 300 K einstellen und regeln läßt (Konstanz besser 0.1 K). Erst dadurch wurde es ermöglicht, den Temperaturverlauf des elektrischen Widerstands kontinuierlich von RT bis LHe-Temperatur zu messen und Temperaturzyklen (RT-4K-RT) zu durchlaufen, sowie Spannungs-Dehnungskurven bei verschiedenen Temperaturen $3.5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ zu messen.

⁺⁾ Entwicklung von H. Kutschera, ITP

Schwächen dieser Apparatur:

Die Verformung in diesem Einsatz ist - wie auch bei der Trainingsapparatur [69, 17] - aus Gründen des geringeren technischen Aufwands spannungsgesteuert ($dF/dt = \text{const.}$), d.h. die aufgeprägte Größe ist die Kraft, nicht die Dehnung. Daher steigt im Moment des plastischen Fließens der Probe die Abzugsgeschwindigkeit stark an, $\dot{\epsilon}$ ist nicht mehr konstant.

Da der Einfluß der Dehngeschwindigkeit auf die Spannungs-Dehnungskurve Parallelen zum Temperatureinfluß zeigt [70], kommt hier ein (allerdings geringer) Fehler ins Spiel.

Ein weiterer - systembedingter - Nachteil ist, daß bei Änderung der Temperatur aufgrund des Eigenrauschens der piezoelektrischen Sensoren keine AE-Messung vorgenommen werden kann. Akustische Emission kann also nur bei stationärer Temperatur gemessen werden (z.B. AE im Zugversuch bei $T=\text{const.}$).

4) Die Meßmethoden:

a) Kurzprobentraining

Zur Methode der Messung von Kurzprobentraining sei auf die ausführlichen Beschreibungen in den Arbeiten von G. Pasztor und C. Schmidt verwiesen [17, 13].

b) Spannungs-Dehnungs-Messung

Eine ausführliche Beschreibung solcher Messungen im Hinblick auf die Eigenschaften der Meßsensoren (piezoelektr. Kraftaufnehmer, kapazitive Wegmessung) und die Spannungssteuerung ($\dot{F}=\text{const.}$) findet man bei C. Schmidt [69].

c) Messungen des elektrischen Widerstands

Der elektrische Widerstand wurde in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von 3.5 K bis 300 K kontinuierlich gemessen. Außerdem konnte die Widerstandsänderung im Zugversuch (bei konstanter Temperatur) aufgenommen werden.

Zur Messung des elektrischen Widerstands wurde anfangs ein normales Vierpunkt-Meßverfahren mit Gleichstrom eingesetzt. Erste Messungen des Widerstandsverlaufs bei mechanischer Belastung der Probe wurden mit dieser Methode durchgeführt.

Für die kontinuierliche Messung des $\rho(T)$ -Verlaufs konnte diese Methode wegen der Überlagerung des Meßsignals durch Thermospannungen veränderlicher Amplitude (in der Größe der interessierenden Widerstandsänderung) nicht verwendet werden. Daher wurde eine Wechselstrommessung eingeführt unter Verwendung eines phasenempfindlichen Verstärkers (Lock-in-Technik).

Bei diesen empfindlichen Messungen (hohe Auflösung) traten besonders Störungen durch Erdschleifen und Einstreuungen auf. Durch Verwendung eines zusätzlichen Netzstabilisators, zentrale Erdung und Verbesserung der Abschirmungen (z.T. Mehrfach-Abschirmungen) konnten diese Einflüsse weitgehend reduziert werden.

Literaturverzeichnis

- |1| J.W. Ekin, R.E. Schramm, and M.J. Superczynski,
International Cryogenic Materials Conference (1979)
- |2| B. Obst, Verhandlungen DPG (VI) 15, 433 (1980)
- |3| O.P. Anashkin et al.,
IEEE Trans. Magn. MAG-13 (1), 673 (1977)
- |4| M.N. Wilson, IEEE Trans. Magn. MAG-13 (1), 440 (1977)
- |5| Y.B. Kim, C.F. Hempstead, and A.R. Strnad,
Rev. Mod. Phys. 36, 43 (1964)
Phys. Rev. Letters 12, 145 (1964)
Phys. Rev. 139, A1163 (1965)
- |6| P.F. Smith, M.N. Wilson, and A.H. Spurway,
J. Phys. D3, 1561 (1970)
- |7| V.W. Edwards, C.A. Scott, and M.N. Wilson,
IEEE Trans. Magn. MAG-11, 532 (1975)
- |8| P.F. Smith and B. Colyer, Cryogenics 15(4), 201 (1975)
- |9| J.W. Ekin, R.E. Schramm, and A.F. Clark,
NBS Boulder, unpublished
- |10| J.R. Heim, unpublished, 1974
- |11| Z.S. Basinski, Proc. Roy. Soc. London A-240, 229 (1957)
- |12| D. Evans, unpublished, 1973
- |13| G. Pasztor and C. Schmidt,
J. Appl. Phys. 49 (2), 886 (1978)
- |14| J. Perkins (ed.), Shape Memory Effects in Alloys,
Plenum Press, New York and London (1977)
- |15| D.S. Easton and C.C. Koch,
in Perkins |14| , p. 431-444
- |16| C. Schmidt, Appl. Phys. Letters 28 (8), 463 (1976)
- |17| G. Pasztor, Dissertation, Universität Karlsruhe (1979)
- |18| F. Arendt, private Mitteilung
- |19| C. Dustmann and H. Köfler,
Cryogenics 17, 667 (1977)
- |20| C. Schmidt and B. Turck,
Cryogenics 17, 695 (1977)

- |21| J. Kaiser, Dissertation, Technische Hochschule München (1950)
- |22| H. Brechna and P. Turowski,
Sixth International Conference on Magnet Technology (MT-6),
Bratislava, Czechoslovakia (1977)
- |23| P. Haasen, Physikal. Metallkunde,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1974)
- |24| J.W. Ekin, IEEE Trans. Magn. MAG-13 (1), 127 (1977)
- |25| M.A.R. LeBlanc, I.B.M. J. Res. Develop. 6, 122 (1962)
- |26| O.P. Anashkin, V.E. Keilin, and A.V. Krivikh,
Cryogenics 19 (1), 31 (1979)
- |27| D.C. Larbalestier, ICMC 1979, to appear in Advances in
Cryogenic Engineering 26
- |28| D. Pattanayak et al., wird veröffentlicht
- |29| M.J. Witcomb and D. Dew-Hughes,
Journal of Materials Science 8, 1383 (1973)
- |30| M. Hansen et al., Constitution of Binary Alloys,
McGraw-Hill (1958)
- |31| U. Zwicker, Metall. 18, 941 (1964)
- |32| A.R.G. Brown, K.S. Jepson,
Mém. Sci. Rev. Metallurg. 63, 575 (1966)
- |33| A.R.G. Brown et al., Nature 201, 914 (1964)
- |34| E.W. Collings, Phys. Rev. B 9 (10), 3989 (1974)
- |35| J.M. Silcock, M.H. Davies, and H.K. Hardy, in:
The Mechanisms of Phase Transformations in Metals,
Institute of Metals Monograph No. 18 (1955)
- |36| C. Baker, Metal Science Journal 5, 92 (1971)
- |37| B.A. Hatt and V.G. Rivlin,
Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) 1, 1145 (1968)
- |38| R.P. Reed and J.F. Breedis, in:
Behaviour of Materials at Cryogenic Temperatures,
published by the American Society for Testing and
Materials (1965)
- |39| D.J. Cometto, G.L. Houze, Jr., and R.F. Hehemann,
Trans. of the Met. Soc. of AIME 233, 30 (1965)
- |40| A.T. Balcerzak and S.L. Sass,
Metallurgical Transactions 3, 1601 (1972)

- |41| N.S. Afonikova et al., Sov. Phys. Solid State 15 (4), 746 (1973)
- |42| E.W. Collings, J.C. Ho, and R.J. Jaffee,
Phys. Rev. B 5 (11), 4435 (1972)
- |43| S.L. Ames and A.D. McQuillan,
Acta Met. 2, 831 (1954)
- |44| J.C. Ho and E.W. Collings,
Phys. Rev. B 6 (10), 3727 (1972)
- |45| R.R. Hake, D.H. Leslie, and T.G. Berlincourt,
J. Phys. Chem. Solids 20, 177 (1961)
- |46| D. DeFontaine, N.E. Paton, and J.C. Williams,
Acta Met. 19, 1153 (1971)
- |47| M. Ikebe, S. Nakagawa, K. Hiraga, and Y. Muto,
Solid State Comm. 23, 189 (1977)
- |48| W.G. Brammer, Jr. and C.G. Rhodes,
Phil. Mag. 16, 477 (1967)
- |49| B. Obst, D. Pattanayak, and P. Hochstuhl,
J. Low Temp. Phys. 41 (5/6), 595 (1980)
- |50| E.W. Collings, Scripta Meta. 7, 437 (1973)
- |51| J. Pfeiffer and H. Hillmann,
Acta Met. 16, 1429 (1968)
- |52| N. Nakanishi, in Perkins |14|, p. 147-175
- |53| N.F. Mott and H. Jones,
The Theory of the Properties of Metals and Alloys,
(Dover, New York, 1958), p. 300
- |54| L. Delaey, R.V. Krishnan, H. Tas, and H. Warlimont,
Review Part I,II and III,
Journal Mat. Sci. 9, 1521, 1536, 1545 (1974)
- |55| C. Rodriguez and L.C. Brown,
in Perkins |14|, p. 29-58
- |56| C.C. Koch and D.S. Easton,
Cryogenics 17, 391 (1977)
- |57| C.M. Wayman and K. Shimizu,
Metal Sci. J. 6, 175 (1972)
- |58| K. Shimizu and K. Otsuka,
in Perkins |14|, p. 59-87

- |59| G.B. Olson and M. Cohen,
Scripta Met. 9, 1247 (1975)
- |60| D. Pattanayak, Verhandlungen der DPG (VI), 15, 346 (1980)
- |61| C. Hammond and J. Nutting,
Metal Science 11, 474 (1977)
- |62| H. Ullmaier, KFA Jülich, Jül-958-FF (1973)
- |63| A.M. Campbell and J.E. Evetts,
Advances in Physics 21 (90), 199 (1972)
- |64| H. London, Phys. Letters 6, 162 (1962)
- |65| C.P. Bean, Phys. Letters 8, 250 (1962)
- |66| B. Obst, in:
Anisotropy effects in Superconductors, p. 139
Edited by Harald W. Weber, Plenum publishing Corporation (1977)
- |67| K. Yamafuji and F. Irie,
Phys. Letters 25A (5), 387 (1967)
- |68| H. Küpfer and W. Gey,
Phil. Mag. 36 (4), 859 (1977)
- |69| C. Schmidt, Rev. Sci. Instr. 48 (6), 597 (1977)
- |70| H. Böhm, Einführung in die Metallkunde, BI (1968)
- |71| J. Perkins, G.R. Edwards, C.R. Such, J.M. Johnson,
and R.R. Allen, in: Perkins |14|, p. 273-303