

KfK 3931
Juli 1985

Gitterinstabilität und metastabile Phasen in Niob-Titan-Supraleitern

P. Hochstuhl
Institut für Technische Physik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Technische Physik

KfK 3931

**Gitterinstabilität und metastabile Phasen
in Niob-Titan-Supraleitern**

P. Hochstuhl

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation.

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

In NbTi-Legierungen, dem heute noch gebräuchlichsten Supraleiter-Material, treten in einem bestimmten Konzentrationsbereich metastabile Strukturen auf, die Übergangszustände zwischen der Hochtemperatur- β -Phase und dem Tieftemperatur- $(\alpha+\beta)$ -Zweiphasengleichgewicht bilden. Neueren Ergebnissen zufolge können diese strukturellen Instabilitäten zu Instabilitäten des supraleitenden Zustands führen.

Zur Klärung des Auftretens metastabiler Phasen im NbTi wurden Proben unterschiedlicher Legierungszusammensetzung und verschiedener thermo-mechanischer Vorgeschichte untersucht. Dazu wurden Apparaturen zur Messung der thermischen Ausdehnung und des dynamischen Elastizitätsmoduls im Temperaturbereich zwischen 4 K und 300 K aufgebaut.

Die Ergebnisse zeigen, daß die M_S -Kurve als Stabilitätskurve für die β -Phase betrachtet werden muß. In der β -Phase wird eine Zunahme der Transformationsneigung sowohl mit Erhöhung des Ti-Gehalts der Legierungen als auch mit Abnahme der Temperatur gefunden. Auf der Basis der beobachteten Transformationskinetik wird für das Auftreten von Nicht-Gleichgewichtsphasen in diesem Konzentrationsbereich ein "Zustandsdiagramm" vorgeschlagen.

Lattice Instability and Metastable Phases in Niobium-Titanium Superconductors

Abstract

NbTi alloys are commonly used technical superconductors. In a certain composition range of this material, metastable phases occur at the transition from the high-temperature β -phase to the low-temperature $(\alpha+\beta)$ equilibrium phases. Recently, correlations between structural instabilities and instabilities in the superconducting state have been reported.

To elucidate the conditions under which metastable phases occur in NbTi, samples of different alloy-composition and thermo-mechanical history were investigated. Measurements of thermal expansion and Young's modulus were carried out in the temperature range from 4 to 300 K.

The results show that M_S must be regarded as a stability curve of the β -phase. The tendency of the β -phase to transform into a metastable state is increased both with increasing Ti-content and decreasing temperature. Based on the observed transformation kinetics, a "non-equilibrium phase diagram" for the system Nb-Ti is proposed.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	
1.1 Niob-Titan: Ein erfolgreiches Supraleiter-Material	1
1.2 Problematisches beim Niob-Titan	2
1.3 Metastabile Phasen im NbTi	4
1.3.1 Martensit	7
1.3.2 Omega-Phase	10
1.4 Zielsetzung	13
2. <u>Die Proben: Charakterisierung und Präparation</u>	14
3. <u>Auswahl der Meßmethoden</u>	17
4. <u>Meßergebnisse</u>	
4.1 Thermische Dilatation	20
4.2 Dynamischer Elastizitäts-Modul	
4.2.1 E-Modul als Funktion der Ti-Konzentration	24
4.2.2 E-Modul als Funktion der Temperatur	31
4.2.3 E-Modul als Funktion der Zeit	34
4.3 Weitere Messungen und Beobachtungen	36
4.4 Zusammenfassung der wichtigsten Meßergebnisse	40
5. <u>Diskussion</u>	
5.1 Beta-Instabilität in NbTi-Supraleitern	
5.1.1 Instabilität als Funktion der Ti-Konzentration	42
5.1.2 Instabilität als Funktion der Temperatur	47
5.2 Produkte der Beta-Instabilität	49
5.2.1 Omega-Phase: Struktur und Umwandlungskinetik	50
5.2.2 Martensit: Spannungsunterstützte und athermische Bildung	59
6. <u>Schlußfolgerungen</u>	66
a) <u>Anhang: Die Meßmethoden</u>	
A1) Dynamischer E-Modul und Dämpfung	71
A2) Dilatometrie	81
<u>Literaturverzeichnis</u>	83

1. Einleitung

1.1 Niob-Titan: Ein erfolgreiches Supraleiter-Material

Niob-Titan-Legierungen sind trotz neuerer Entwicklungen auf dem Gebiet der A15- und B1-Supraleiter auch heute noch das meistverwendete Supraleitermaterial im Magnetbau. So wird beispielsweise bei der derzeit größten toroidalen Anordnung supraleitender Spulen für einen Fusionsreaktor-Testaufbau* bei fünf von sechs Magnetspulen Niob-Titan als Leitermaterial verwendet. Auch die supraleitenden (s.l.) Magnete für Kernresonanz(NMR)-Spektroskopie und Kernspin-Tomographie basieren auf NbTi-Technologie, ebenso wie das s.l. Magnetsystem für den im Bau befindlichen großen e-p-Speicherring HERA beim DESY, der 1990 in Betrieb gehen soll.

Niob-Titan gehört zu den ältesten Supraleiter-Materialien und wird vor allem geschätzt wegen seiner hohen Duktilität und der damit verbundenen guten Verarbeitbarkeit. In Drahtziehprozessen sind dadurch hohe Verformungsgrade ohne größere Probleme erreichbar. Hinzu kommt, daß NbTi eine gute mechanische Verbindung mit dem stabilisierenden Kupfer ermöglicht. NbTi-Supraleiter besitzen relativ hohe Sprungtemperaturen ($T_c \approx 9K$) verglichen mit den Temperaturen, bei denen sie eingesetzt werden, was für ihren Betrieb eine ausreichende Sicherheitsmarge gewährleistet.

Aus den genannten Gründen werden für s.l. Spulen im Feldbereich unter 10 Tesla heute fast ausschließlich Niob-Titan-Leiter verwendet. Im Hinblick auf den Einsatz in Fusionsmagneten bietet die weitgehende Unempfindlichkeit der s.l. Parameter gegen eine Strahlenschädigung deutliche Vorteile gegenüber neuartigen Hochfeld-Supraleitern auf der Basis von A15-Verbindungen.

Obwohl Niob-Titan-Legierungen große Verbreitung beim Bau s.l. Spulen gefunden haben und ihre technologische Handhabung gut beherrscht wird, gibt es bei diesem Material eine Reihe von Problemen, die weitere Untersuchungen erfordern. Das Auftreten metastabiler Phasen in NbTi beispielsweise gehört zu den Effekten, die physikalisch nicht voll verstanden und daher auch nur schlecht gezielt beeinflussbar sind.

* LCT, Large Coil Task, Spulendurchmesser ca. 4 m

Im Rahmen früherer Untersuchungen zur Klärung der Phänomene "Degradation" und "Training" s.l. Spulen wurden in der Modellsubstanz "NbTi65" strukturelle Instabilitäten beobachtet /1,2/. Dabei wurden in diesem Material Nichtgleichgewichts-Strukturen nachgewiesen, deren Auftreten die Supraleitung beeinträchtigt. In der vorliegenden Arbeit soll die Kinetik metastabiler Phasen im System NbTi näher untersucht werden. Bevor ausführlich auf die neuen Untersuchungen eingegangen wird, soll zunächst bereits Bekanntes referiert und dann das System NbTi detailliert vorgestellt werden.

1.2 Problematisches beim Niob-Titan

Hohe Stromtragfähigkeit (j_c) von Supraleitern hängt ab von der Existenz einer Mikrostruktur mit Inhomogenitäten in der Größenordnung der Kohärenzlänge. Vorteilhaft für ein gutes Pinning kann neben der Erzeugung bestimmter Versetzungsanordnungen (z.B. Subbänder /3/) auch die Ausscheidung einer zweiten Phase sein. In diesem Zusammenhang werden in der Literatur immer wieder die sog. α -Titan-Ausscheidungen betrachtet, die sich in einigen NbTi-Legierungen durch bestimmte thermo-mechanische Behandlung im Gleichgewicht erzeugen lassen. Diese α -Ti-Ausscheidungen sind Titan-reiche Bereiche mit hexagonal dichtester Packung (hexagonal close-packed, hcp), die in der kubisch-raumzentrierten β -Matrix (body-centered cubic, bcc) infolge eines isothermen Prozesses dispers ausscheiden können.

Laut Phasendiagramm (vgl. Kapitel 1.3) liegen sämtliche NbTi-Supraleiter in dem Konzentrationsbereich, in dem im thermodynamischen Gleichgewicht eine Zweiphasenstruktur ($\alpha+\beta$) vorliegt. Verschiedene Autoren berichten jedoch, daß für Zusammensetzungen mit weniger als 50 Gewichtsprozent Titan sich kein merklicher Anteil an Ausscheidungen mehr bilden läßt /4/.

Es gibt in der Literatur eine Reihe von Arbeiten, die sich mit der Verbesserung der s.l. Parameter von NbTi durch Variation der metallurgischen Vorgeschichte befassen (in /4/). Man muß sich dabei meist mit den empirischen Ergebnissen begnügen, ohne die Natur der durch eine bestimmte thermo-mechanische Behandlung erhaltene Mikrostruktur klären zu können.

Wo aber im Zusammenhang mit Supraleitung von Zweitphasen im NbTi die Rede ist, werden meist nur α -Ausscheidungen in Betracht gezogen. Die Existenz metastabiler Phasen wurde bisher in diesem Zusammenhang nicht genügend berücksichtigt. Im Hinblick auf den Herstellungsprozeß mit relativ kurzen Glühzeiten liegt aber immer der Nichtgleichgewichtsfall vor. Für diesen Fall war im Zusammenhang mit den Untersuchungen zum Trainingsphänomen die Existenz metastabiler Phasen auch im NbTi-Supraleitermaterial nachgewiesen und der nachteilige Einfluß auf die Supraleitung - insbesondere beim Vorliegen des kritischen Zustands - aufgezeigt worden /1,2/.

Welche metastabilen Strukturen im NbTi auftreten können, ist relativ gut erforscht. Dagegen ist die Kinetik dieser Nichtgleichgewichts-(NGG)-Umwandlungen bisher nicht bekannt, ebensowenig die genauen Existenzbereiche und -bedingungen dieser Phasen. Neben den Gleichgewichtsphasen α und β treten in Titan-reichen NbTi-Legierungen unter bestimmten Bedingungen die folgenden NGG-Strukturen auf:

α' -Martensit, α'' -Martensit, τ -Martensit, ω (athermisch) und ω (isothermisch).

Die hier aufgeführten metastabilen Strukturen werden im nächsten Kapitel ausführlich behandelt. Sie haben ihren Ursprung in einer Instabilität des Beta-Gitters (bcc) bei tiefen Temperaturen. Ein Verständnis des Auftretens der diversen NGG-Zustände setzt demnach die Erforschung der Beta-Instabilität voraus. Die vorliegende Arbeit wird die Beta-Instabilität in ihrer Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit in dem für Supraleiter relevanten Konzentrationsbereich untersuchen. Zur Klärung der Umwandlungskinetik soll das Auftreten der metastabilen Phasen im Bereich zwischen Raumtemperatur und LHe-Temperatur kontinuierlich verfolgt werden.

Im folgenden Kapitel wird zunächst das System Niob-Titan vorgestellt. In einer detaillierten Betrachtung wird auf den Konzentrationsbereich eingegangen, der für Supraleiter von Bedeutung ist.

1.3 Metastabile Phasen im Niob-Titan

Reines Titan wandelt bei 885°C allotrop um. Oberhalb dieser Temperatur liegt die β -Phase mit kubisch-raumzentrierter Struktur (bcc) vor, darunter ist die hexagonale α -Phase (hcp) stabil. Beim Legieren von Titan hängt es vom Legierungspartner ab, ob diese Umwandlungstemperatur unbeeinflusst bleibt (neutrale Elemente, z.B. Sn, Zr), ob sie erhöht wird (α -stabilisierende Elemente, beispielsweise Al, O, N, C) oder ob sie sogar erniedrigt wird (β -stabilisierende Elemente) /5/. In diesem letzten Fall der sog. Beta-Stabilisierung unterscheidet man je nach Art des entstehenden Zweiphasengebiets zwischen β -isomorphen und β -eutektoiden Systemen. Bei den β -isomorphen Systemen bleibt die Löslichkeit der Komponenten weitgehend erhalten, bei den β -eutektoiden Systemen bilden sich bei meist schon geringen Anteilen an β -eutektoiden Elementen intermetallische Phasen. Zu den β -eutektoiden Elementen zählen beispielsweise Fe, Mn, Cr, Cu, Si und H /5/.

Die Legierung NbTi gehört wie auch TiMo, TiV und TiTa in die Gruppe der β -isomorphen Systeme*. Hier wird durch Zulegieren eines Partners mit bcc-Struktur zum Titan (vorzugsweise d-Elektronen-reiche Übergangsmetall-Elemente) die β -Phase zunehmend stabilisiert und auf RT unterkühlbar. Im Hinblick auf die spätere Diskussion der NbTi-Ergebnisse sei darauf hingewiesen, daß β -isomorphe Systeme untereinander in vielen physikalischen Eigenschaften vergleichbar sind. Insbesondere läßt sich bei Eigenschaften, die aus den elektronischen Zuständen resultieren - und Bindungsverhältnisse gehören dazu - eine Korrelation der Systeme über die mittlere Valenzelektronenzahl pro Atom ($\zeta = e/a$) herstellen.

Die Abbildung 1 zeigt das Phasendiagramm von NbTi, wie es von Hansen et al. /7/ angegeben wird. Es handelt sich oberhalb von 885°C um ein System mit völliger Löslichkeit im flüssigen und festen Zustand. Am Titan-reichen Ende des Phasendiagramms erkennt man für Temperaturen unterhalb von 885°C ein Zweiphasengebiet mit den Gleichgewichtsphasen α und β . Die α -Phase be-

* Anmerkung: Leibovitch et al. /6/ stufen TiMo als β -eutektoides System ein

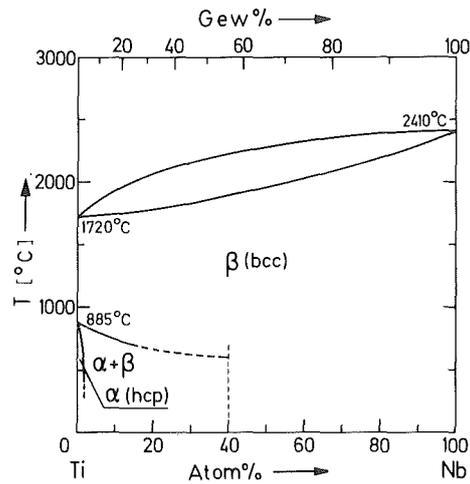


Abb. 1: Phasendiagramm von Niob-Titan nach Hansen /7/

Die ergänzend eingetragene vertikale Begrenzung des $(\alpha + \beta)$ -Zwei-phasengebiets bei 40 Atom% Nb geht auf einen Vorschlag von Collings /4/ zurück.

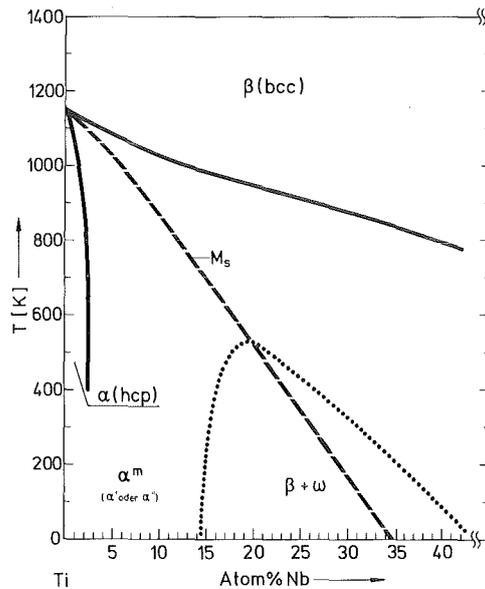


Abb. 2: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm

Die ausgezogenen Linien stellen die Gleichgewichts-Phasengrenzen dar (nach Ref. /9,10/, die gestrichelte und die punktierte Linie geben die Bereiche an, in denen metastabile Phasen (Martensit- und Omega-Phase) auftreten können. Die experimentelle M_s -Kurve (Ref. /22,10/) endet bei ca. 400 K, ihre Extrapolation zu tiefen Temperaturen kann nach Collings /23/ als M_D -Kurve betrachtet werden. Der $(\beta + \omega)$ -Bereich ist schematisch dargestellt.

besitzt eine hexagonal dichtest gepackte Struktur und existiert für Legierungen mit weniger als 2,5 Atom% Niob in einem Einphasengebiet /8/.

Während die $\alpha/(\alpha + \beta)$ -Phasengrenzlinie nahezu vertikal verläuft und deshalb problemlos zu tiefen Temperaturen extrapoliert werden kann, ist der genaue Verlauf der $(\alpha + \beta)/\beta$ -Phasengrenze nicht bekannt. Insbesondere gibt es über ihre Weiterführung zu Niob-reicheren Legierungen keine Angaben. Nach Collings /4/ scheint es praktikabel, dieses Zweiphasengebiet bei ca. 40 Atom% Niob durch eine vertikale Weiterführung der Phasengrenze zu beenden. Nach seinen Angaben läßt sich für Legierungen mit einem größeren Niob-Gehalt keine nachweisbare α -Phase mehr ausscheiden.

Die Abbildung 2 zeigt diesen für die neuen Untersuchungen relevanten Bereich des Phasendiagramms im Ausschnitt (wobei die Temperatur jetzt in Kelvin angegeben ist). In diesem Diagramm wurden für die Gleichgewichts-Phasengrenzen (durchgezogene Linien) die Ergebnisse neuerer Untersuchungen berücksichtigt, die insbesondere für die $(\alpha + \beta)/\beta$ -Phasengrenze zu einer Absenkung im Vergleich zu den Angaben nach Hansen führen /9,10/. Die von Collings vorgeschlagene vertikale Begrenzung des $(\alpha + \beta)$ -Gebiets fällt in etwa mit dem rechten Rand des Diagramms zusammen.

Neben den Gleichgewichts-Phasen sind in dieser Abbildung auch die im Nichtgleichgewichtsfall auftretenden metastabilen Strukturen eingetragen. Eine Gleichgewichts-Prozeßführung ist im NbTi in diesem Bereich sehr schwierig, da die Ausscheidung der α -Phase bei niedrigen Temperaturen nur sehr träge abläuft. Aus diesem Grund muß man hier immer den Nichtgleichgewichts-Fall mit dem Auftreten metastabiler Phasen in Betracht ziehen.

Im folgenden werden die auftretenden Nichtgleichgewichts-Strukturen eingeführt sowie die damit in Verbindung stehende Terminologie vorgestellt und erläutert. Eine detaillierte Darstellung der metastabilen Phasen erfolgt dann anhand der neuen Meßergebnisse im Kapitel "Diskussion".

1.3.1 Martensit

Beim schnellen Abkühlen der einphasigen Legierung (β , bcc) von hoher Temperatur (>1100 K) kann ein spezieller Typ von Phasenumwandlung auftreten: die Martensit-Umwandlung. Sie setzt ein beim Unterschreiten einer kritischen Temperatur, der sog. M_S -Temperatur (engl. "Martensite start"), und ist abgeschlossen beim Erreichen der sog. M_f ("Martensite finished")-Temperatur. Oberhalb von M_S kann die Transformation auch unter dem Einfluß äußerer Spannungsfelder auftreten, das Produkt (der "Martensit") ist unterhalb einer bestimmten Temperatur nach dem Entlasten thermisch stabil. In Analogie zu M_S nennt man diese Temperatur M_d ("deformation induced martensite").

Die Martensit-Transformation ist definiert als eine Umwandlung im festen Zustand, bei der sich die Gitterstruktur ändert, ohne daß Konzentrationsverschiebungen auftreten ("Schertransformation") und bei der Kinetik und Morphologie maßgeblich durch die Eigenspannungen bestimmt werden. Nach dem von Roitburd et al. /11/ vorgeschlagenen Formalismus zur Beschreibung einer solchen Transformation ist die Martensit-Umwandlung eine Transformation mit der Eigendehnung als einzigem Übergangsparameter ("strain-transition"). Diese Transformation wird damit durch die Art des Übergangs definiert, unabhängig von der Natur der treibenden Kraft (Gitterinstabilität, elektronische Ursachen) oder der Morphologie der Produktphase (was in der Literatur auch zur Definition einer Martensit-Transformation benutzt wird). Ein solcher Phasenübergang ("self-strain controlled transition" /11/) läuft demnach niemals vollkommen im Sinne einer Einkristallumwandlung ab, sondern man erhält als Folge einer Martensit-Umwandlung immer eine Domänenstruktur aus zwei verschiedenen Phasen oder aus kristallographisch unterschiedlich orientierten Martensit-Varianten.

Die Martensit-Bildung kann in manchen Systemen über einen weiten Temperaturbereich ablaufen. Das Material wird jeweils nur soweit umwandeln, wie die bei der Transformation aufzubringende Verzerrungs- und Oberflächenenergie durch den Gewinn an chemischer Energie kompensiert wird. Der sich bil-

dende Volumenanteil an Produktphase ist dann eine Funktion der Unterkühlung ΔT und nimmt stetig zu zwischen der Einsatztemperatur M_S und der Endtemperatur M_f . Der Umwandelungsgrad ist dabei nicht von der Haltedauer bei der jeweiligen Temperatur abhängig. Um das Fehlen einer thermischen Aktivierung im Bildungsprozeß zu unterstreichen, bezeichnet man die Produktphase in diesem Fall als "athermischen Martensit".

Sind die bei der athermischen Martensitbildung auftretenden Eigenspannungen so klein, daß sie vom Kristallgitter noch elastisch abgefangen werden können, so kann die Transformation reversibel in der Temperatur verlaufen.

Eine Martensit-Umwandlung läßt sich nicht nur durch Temperaturänderung herbeiführen, sondern auch durch äußere mechanische Spannungen, die die innere treibende Kraft unterstützen. Dabei ist die Martensit-Transformation eng verknüpft mit Phänomenen wie Pseudoelastizität, Superplastizität und Formgedächtnis (Shape Memory Effect /12/), auf die in diesem Rahmen nicht eingegangen werden kann. Für weitergehende Informationen über die Martensit-Transformation und die damit verbundenen Effekte wird auf die Literatur verwiesen /11-18/.

Der in NbTi auftretende Martensit hat je nach Zusammensetzung der Legierung unterschiedliche Gitterstruktur und wird dann als α' - oder α'' -Phase (bzw. α' - und α'' -Martensit) bezeichnet.

Der α' -Martensit besitzt eine hexagonale Struktur und bildet sich in sehr Ti-reichen Legierungen unabhängig von der Abschreckgeschwindigkeit /10/. Die höchste Niob-Konzentration, für die α' gefunden wurde, beträgt 11 Atom% /19/.

Der α'' -Martensit bildet sich mit orthorhombischer Struktur für Zusammensetzungen mit mehr als ca. 10 Atom% Niob /20,10/. Diese beiden Strukturen, die hexagonale und die orthorhombische, sind jedoch miteinander "verwandt", wie im Kapitel 5 erläutert wird. Während der α' -Martensit in seinem Existenzbereich bei einer Nichtgleichgewichts-Prozeßführung unabhängig von der Abschreckgeschwindigkeit in jedem Fall auftritt, hängt die α'' -Bildung von den Abschreckbedingungen ab. Neben der Abschreckgeschwindigkeit /27/ spielt auch die Temperatur, von der abgeschreckt wird, eine wesentliche Rolle. Eine mögliche Erklärung dafür wird später gegeben.

Der Verlauf der Einsatztemperatur der Martensit-Transformation mit der Legierungszusammensetzung ergibt im Phasendiagramm eine Grenzkurve, die den Existenzbereich dieser metastabilen Phase angibt. In der Abbildung 2 ist diese " M_S -Kurve" als gestrichelte Linie wiedergegeben. Die in der Literatur angegebenen M_S -Werte /22/ wurden dabei bis zum LHe-Temperaturbereich extrapoliert. Die höchste Niob-Konzentration jedoch, für die α -Martensit beim Abschrecken gefunden wird, ist 28 Atom% /19/. Collings schlägt daher vor, die M_S -Kurve bei ca. 400 K (entsprechend ca. 24 Atom% Nb) durch eine Vertikale steil zu beenden und die lineare Extrapolation als M_D -Kurve zu betrachten /23/. Unterhalb M_D kann der Martensit spannungsunterstützt gebildet werden, durch bloßes Abschrecken tritt er in diesem Bereich jedoch nicht auf. Die M_S -Temperatur liegt unterhalb von M_D , da die Keimbildungsenergie durch die Unterkühlung aufgebracht werden muß.

Über M_f findet man für NbTi in der Literatur keine Angaben. Nimmt man aber Ergebnisse aus dem ebenfalls β -isomorphen System TiV zu Hilfe, für das M_f -Angaben vorliegen /24-26/, so stellt man fest, daß diese Temperaturdifferenz mehrere hundert Kelvin betragen kann und M_f für höhere Vanadium-Konzentrationen theoretisch unter 0 K liegt. Übertragen auf das System NbTi bedeutet das, daß die Temperaturdifferenz zwischen M_S und M_f mit zunehmendem Nb-Gehalt größer wird und in den NbTi-Supraleitern M_f bis zum absoluten Nullpunkt nicht erreicht wird.

Ein spannungsinduzierter Martensit mit tetragonaler Struktur (body-centered tetragonal, bct) läßt sich nachweisen in einphasig abgeschreckten und anschließend kaltverformten NbTi-Proben. Diese sog. τ -Phase wurde in abgeschreckten Proben mit 26 Atom% Nb nach Zugversuchen bei Raumtemperatur und Tieftemperatur beobachtet /28/. Sie existiert nach /27/ für NbTi im Konzentrationsbereich zwischen 15 und 26 Atom% Nb, tritt auf bei Kaltverformung und verschwindet wieder beim Erwärmen der Probe auf ca. 200°C. Die Gitterkonstanten von τ sind leicht abhängig von der Legierungszusammensetzung und werden beispielsweise für NbTi_{78,3} angegeben mit $a = 0,324$ nm und $c = 0,352$ nm /10/.

In Legierungen, die zur martensitischen Umwandlung neigen, sind vormartensitische Instabilitäten wohl bekannt (beispielsweise in NiTi /29/ oder AuCd, FeNi /30/). Auch für NbTi wird die Existenz von vormartensitischen Phänomenen berichtet. In dem Konzentrationsbereich, in dem der α -Martensit auftreten aber auch umgangen werden kann, treten unter bestimmten Umständen Störungen auf, die sich im Beugungsbild (in TEM-, Röntgen- und Neutronenbeugung) als diffuse Streifen (sog. "streaking") äußern und die zum Auftreten der metastabilen ω -Phase führen können /31-33,40/.

1.3.2 Omega-Phase

In dem in Abbildung 2 dargestellten Ausschnitt aus dem Phasendiagramm ist durch die punktierte Linie ein Bereich abgetrennt, in dem nach Literaturrecherchen das Auftreten der sogenannten " ω -Phase" beobachtet worden ist. Der angegebene Bereich ist als "Arbeitshypothese" zu verstehen, die punktierte Linie stellt keine Phasengrenze im thermodynamischen Sinn dar. Da im Kapitel "Diskussion" ausführlich auf Struktur und Bildungsmechanismus von ω eingegangen wird, soll hier nur ein kurzer Abriß über Auftreten, Morphologie und Charakteristika gegeben werden. Für Übersichtsartikel sei auf die Arbeiten von Sikka und Mitarbeitern /35/ und Collings /41/ verwiesen.

Die " ω -Phase", oft als Übergangsstruktur zwischen der Hochtemperatur- β -Phase und der hcp- α -Phase bezeichnet, besitzt im Idealfall eine hexagonale Struktur der Symmetrie P6/mmm /36,37/, kann jedoch in einigen Legierungen gestört sein und weist dann trigonale Symmetrie auf /20/ (vgl. 5.2.1). Sie kann sich in allen Ti- (und Zr-) Legierungen bilden, in denen die Hochtemperatur- β -Phase in einen metastabilen Zustand unterkühlt werden kann, ohne martensitisch zu transformieren. Je nach den thermischen Bedingungen, unter denen sich die ω -Struktur entwickelt, unterscheidet die Literatur zwischen athermischem ω und isothermischem ω , wobei in der Bezeichnung auf das Fehlen bzw. das Vorliegen thermischer Aktivierung Bezug genommen wird.

Das athermische ω bildet sich über einen begrenzten Konzentrationsbereich (am Ti-reichen Ende des β -unterkühlbaren Bereichs) während des Abschreckens bzw. raschen Abkühlens /38-41/. Die Bezeichnung "athermisch" betont wiederum, daß der Transformationsprozeß nicht thermisch aktiviert ist und die Transformation daher nicht von der Haltezeit bei der Umwandlungstemperatur abhängt. Für Legierungen mit niedrigerem Ti-Gehalt (d.h. "verdünntere" Legierungen) tritt die athermische Bildung von ω nicht mehr auf. Durch einen thermisch aktivierten Prozeß läßt sich in diesen Legierungen das sog. isothermische ω erzeugen, das von der Struktur her mit dem Produkt der athermischen Bildung identisch ist /41/. Nach Collings ist die höchste Nb-Konzentration, für die isotherme Bildung von ω bei 450°C noch möglich ist, 30 Atom% /42/.

Der Transformations-Mechanismus ist in beiden Fällen - für ω (athermisch) und ω (isothermisch) - derselbe und kann formal beschrieben werden als paarweises Kollabieren von (111) β -Netzebenen in $[111]_{\beta}$ -Richtung, wobei jede dritte (111)-Ebene unverändert bleibt /40/ (vgl. 5.2.1). Die so innerhalb der β -Matrix entstandenen ω -Bereiche mit veränderter Gitterstruktur besitzen im NbTi die Form von Ellipsoiden, die vorzugsweise orientiert in Reihen auftreten /39/. Aufgrund ihres Entstehungsmechanismus haben die ω -Domänen eine feste Orientierungsbeziehung zur β -Matrix und sind kohärent mit ihr. Sie können in vier kristallographisch gleichwertigen Varianten auftreten, die normalerweise gleichmäßig vertreten sind /36,45/. Nach Hickman /41/ sind auch die durch Temperung entstandenen "Partikel" von ω (isothermisch) kohärent mit der β -Matrix, was zur Verspannung des Gitters führt.

Die Größe der ω -Ellipsoide hängt ab von der Legierung, von der Auslagerungstemperatur und der Auslagerungsdauer. In abgeschreckten Proben von NbTi65 (NbTi78) besitzen die ω -Ellipsoide Durchmesser von 12 bis 20 Å und Abstände von 20 bis 22 Å /46/, bei Temperung wachsen die Bereiche mit der Zeit. Nach 24 Stunden bei 450°C wurden die Dimensionen bei NbTi78 zu 1300 Å mal 500 Å bestimmt /46/. Untersuchungen mittels Röntgenbeugung an TiV zeigen, daß die erreichbare Endgröße der ω -Bereiche mit zunehmender

Auslagerungstemperatur wächst /47/. Wo die Transformation von Diffusion begleitet ist, werden aus den ω -Domänen Niob-Atome in die β -Matrix verdrängt, da die Löslichkeit von Niob in der hexagonalen Struktur reduziert ist. Mit zunehmender Temperdauer wird für ω schließlich eine Pseudogleichgewichts-Zusammensetzung erreicht, die im NbTi ca. 9 Atom% Niob beträgt /10,37,62/. Je nach der Ausgangskonzentration der Legierung wird die β -Matrix entsprechend an Niob angereichert.

Neben der Entstehung von ω beim Abschrecken oder infolge einer Ausscheidungsglühung gibt es die Möglichkeit, ω durch Verformung zu erzeugen. Bagariatskii et al. /48/ zeigten, daß ω bei Verformung von TiCr(8Gew%) entstehen kann, und Brotzen et al. /49/ fanden, daß kompressive Deformation den ω -Anteil in TiV(15Gew%) erhöhte. Wood /50/ berichtet, daß in abgeschrecktem TiMo(15Gew%) zu Beginn der Deformation sich zunächst Martensit bildete, bei Verformung über 5% jedoch in feinkörnigen Proben ω -Bildung auftrat.

Für NbTi gibt es Beobachtungen der Bildung von ω unter hydrostatischem Druck /51/ und unter der Einwirkung von zweidimensionalen Schockwellen /52/. Dabei zeigt sich, daß unter Druck von 30 bis 50 kbar in Legierungen mit 10 und 20 Atom% Nb ω auftritt und dann nach Entlastung metastabil erhalten bleibt /51/. Unter der Einwirkung von dynamischem Druck (Schockwellen) ließ sich in Legierungen mit 10 und 20 Atom% Nb ebenfalls ω erzeugen, der Anteil war dabei um so größer, je tiefer die Temperatur gewählt wurde. In Proben mit 30 Atom% Nb konnte bei Amplituden von 320 kbar kein nachweisbarer Anteil an ω -Phase erzeugt werden /52/.

Das Auftreten von ω hat Auswirkungen sowohl auf die mechanischen als auch auf die supraleitenden Eigenschaften des Materials. Meist wird mit dem Auftreten von ω ein starker Härteanstieg beobachtet, verbunden mit einem Verlust an Duktilität /41,49,65,66/. Der Effekt der sog. Ausscheidungshärtung variiert in der Stärke mit der Größe und dem Volumenanteil der ω -Bereiche. Für die Supraleitung kann ω vor allem Auswirkungen auf das Pinning-Verhalten haben. Die ω -Ausscheidungen sind normalleitend bei 4 K und wirken als effektive Haftzentren. Unter bestimmten Bedingungen (Morphologie,

Verteilung) führt das zu einem starken Anstieg der Stromtragfähigkeit (hoher kritischer Strom). Es ist offensichtlich, daß daher eine temperatur- oder spannungsinduzierte Änderung der Mikrostruktur starke Auswirkungen auf die s.l. Eigenschaften des Materials haben muß.

1.4 Zielsetzung

Es wird die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Beta-Instabilität sowie das Auftreten metastabiler Phasen im System NbTi systematisch untersucht in dem Konzentrationsbereich, der für die Supraleitung von Bedeutung ist.

Der Existenzbereich metastabiler Phasen wird durch die M_S -Kurve begrenzt. In der Literatur haben M_S -Kurven die Bedeutung von Koexistenzkurven für den Nichtgleichgewichts-Fall. In NbTi mit höherem Nb-Gehalt kann die M_S -Kurve jedoch unterschritten werden, ohne daß eine Martensit-Transformation auftritt. Daher ist die Rolle der M_S -Kurve in diesem Bereich zu klären.

Im Zusammenhang mit der Umwandlungskinetik der metastabilen Phasen ergeben sich Fragen, die im Hinblick auf die Supraleitung (kritischer Zustand, Training etc.) wichtig sind und die im folgenden kurz zusammengefaßt werden:

- Inwieweit wandeln einphasig abgeschreckte NbTi-Proben im metastabilen Gleichgewicht beim Abkühlen auf LHe-Temperatur in neue Strukturen um?
- Verläuft eine Umwandlung ggf. kontinuierlich in T oder sprungartig bei fester Temperatur?
- Inwieweit wird das Transformationsverhalten durch die thermomechanische Vorgeschichte der Proben beeinflusst?

2. Die Proben: Charakterisierung und Präparation

Für die Untersuchungen wurden NbTi-Proben mit Zusammensetzungen zwischen 47 und 70 Gewichts% Titan ausgewählt. Mit dieser Probenwahl wird rasterartig der Bereich abgedeckt, in dem sich nach den Literaturrecherchen eine Instabilität des Beta-Gitters manifestiert (vgl. Abb. 2). Dabei wird der Konzentrationsbereich der technisch verwendeten Legierungen voll überstrichen und zum Titan-reichen Ende des Phasendiagramms hin erweitert.

Das Probenmaterial wurde von der Fa. Vacuumschmelze (VAC) in Hanau bezogen und hat die nominellen Konzentrationen 47, 50, 55, 60, 65 und 70 Gewichts% Titan. Die genauen Zusammensetzungen sowie der Gehalt an Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Es zeigt sich dabei, daß mit Ausnahme von NbTi60 alle Proben real einen etwas höheren Titan-Gehalt besitzen als der nominelle Wert angibt. Aus physikalischen Gründen wird im folgenden zur Bezeichnung der Proben die (auf halbe % gerundete) Angabe der Atomprozent der technisch üblichen Angabe von Gewichtsprozenten vorgezogen. Dabei wird zwischen den Ergebnissen der Nb- und der Ti-Analyse gemittelt. Es ergeben sich gemäß dem realen Titan-Gehalt die folgenden Probenbezeichnungen (vgl. Tab. 1): NbTi₆₅, NbTi_{66.5}, NbTi₇₂, NbTi_{73.5}, NbTi₇₉ und NbTi_{82.5}.

Das Ausgangsmaterial mit Ausnahme der Ti-ärmsten und der Ti-reichsten Legierung wurde vom Hersteller in Achtkantstäbe mit Durchmessern von 8 bis 12 mm bei Querschnittsreduktionen von über 95% kalt abgewalzt ("Kaltverformung"). Das NbTi₆₅ Material wurde als Rundstab mit vergleichbarem Verformungsgrad erhalten, NbTi_{82.5} dagegen wurde als Ingot geliefert zur Vermeidung der großen Probleme beim Abwalzen dieses harten und spröden Materials.

Aus diesen Ausgangsmaterialien wurden zylinderförmige Proben mit 6 bis 10 mm Durchmesser und typischerweise 120 mm Länge durch spanabhebende Methoden herausgearbeitet. Vor der abschließenden Bearbeitung wurde den Proben mittels einer Rundhämmermaschine eine weitere Kaltverformung von 8 bis 10% aufgeprägt (kompressive Verformung). Dieser Probenzustand wird im folgenden als "kaltverformt" bezeichnet.

Um die Hochtemperaturphase auf Raumtemperatur zu unterkühlen, mußten die Proben aus dem bcc-Gebiet abgeschreckt werden. Dazu wurden die endbearbeiteten und gereinigten Proben zusammen mit Ti-Schwamm (als Getter-Material und zur Vermeidung von Ti-Verlusten beim Glühen) unter 200 mbar Argon-Atmosphäre in Quarzglasampullen eingeschmolzen und bei ca. 1125 K für zwei Stunden getempert. Das Abschrecken auf Raumtemperatur erfolgte durch rasches Eintauchen der Ampulle in Wasser.

Neben diesen beiden Zuständen "abgeschreckt" und "kaltverformt" gibt es den "getemperten" Zustand, der als Quasigleichgewichts-Zustand betrachtet werden kann (vgl. Diskussion). Dazu wurden abgeschreckte Proben (in Quarzglasampullen, etc. wie oben) bei 650 K für ca. 170 Stunden getempert und langsam im Ofen abgekühlt. Durch diese Behandlung sollte eine isotherme Bildung von ω erreicht werden.

Probe		Nb Ti 47	Nb Ti 50	Nb Ti 55	Nb Ti 60	Nb Ti 65	Nb Ti 70
Nominell	Gew.% Ti	47	50	55	60	65	70
	At %	63.24	65.98	70.33	74.42	78.27	81.90
Nominell	Gew.% Nb	53	50	45	40	35	30
	At %	36.76	34.02	29.67	25.58	21.73	18.10
Analysen Ergebnisse	Gew.% Ti	48.6	50	56.8	58.1	65.9	70.3
	At %	64.7	66	71.8	72.9	78.95	82.1
	Gew.% Nb	50.9	48.9	42.4	40.5	33.2	28.6
	At %	34.8	33.05	27.5	26	20.4	17.1
	N Gew-ppm	110	70	90	113	69	44
	O Gew-ppm	427	420	490	700	1000	450
	H Gew-ppm	18	10	19	27	8	4
C Gew-ppm	105	104	100	130	130	110	
e/a	4.35	4.335	4.28	4.265	4.21	4.175	
Probenbezeichnung		Nb Ti ₆₅	Nb Ti _{66.5}	Nb Ti ₇₂	Nb Ti _{73.5}	Nb Ti ₇₉	Nb Ti _{82.5}

Tabelle 1: Niob-Titan-Proben - Ergebnisse der chemischen Analyse

Die nominellen Konzentrationen betragen 47, 50, 55, 60, 65 und 70 Gewichts% Titan. Bei Angabe der Gewichtsprocente im Probenamen lauten die Bezeichnungen NbTi47, NbTi50 etc., bei Angabe in Atomprozenten schreibt man den Gehalt als Index: NbTi₆₅, etc. Die Genauigkeit der Analysenangaben für die Metalle Niob und Titan beträgt $\pm 0,5$ Gew.%.

3. Auswahl der Meßmethoden

Als geeignete Sonden zum Nachweis der auftretenden strukturellen Vorgänge wurden Messungen der thermischen Ausdehnung und des dynamischen Elastizitäts-Moduls (E-Modul) ausgewählt. E-Modul und thermische Ausdehnung tasten in unterschiedlicher Weise die Form des Gitterpotentials ab.

Die thermische Ausdehnung eines Kristalls ist bekanntlich eine Folge der Anharmonizität der Potentialkurve. Bei steigender Temperatur (beginnend vom absoluten Nullpunkt) nimmt mit steigender Schwingungsamplitude der mittlere interatomare Abstand zu, das Gitter dehnt sich aus. Die damit makroskopisch meßbare thermische Ausdehnung ist im kubischen Kristall in der Regel isotrop, in anderen Symmetrien können Richtungsabhängigkeiten auftreten. Beim Auftreten von Phasenumwandlungen wird meist eine diskontinuierliche Änderung des linearen Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha = 1/L \cdot \Delta L / \Delta T$) gemessen.

Während die thermische Ausdehnung ein Maß für die Anharmonizität der Potentialkurve darstellt, ist der E-Modul ein Maß für ihre Krümmung im Minimum. Der E-Modul ist proportional zur Krümmung der Potentialkurve im Punkt d_0 . Das wird anschaulicher im Kräftebild:

Der Krümmung im Potentialminimum entspricht die Steigung der Tangente an die Condon-Morse-Kraftkurve im Punkt d_0 . Die Steigung der Kraftkurve in diesem Punkt gibt an, wie groß die Rückstellkräfte sind, die sich bei (infinitesimaler) Auslenkung der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage ergeben und ist damit indirekt ein Maß für die Bindungsstärke.

Das bedeutet, daß eine Messung des wahren E-Moduls voraussetzt, daß nur kleine Auslenkungen gewählt werden. Eine Messung des dynamischen E-Moduls (Resonanzmethode, vgl. Anhang) mit Dehnungsamplituden von typisch $\Delta L/L = 10^{-5}$ liefert damit physikalisch sinnvollere Ergebnisse als beispielsweise statische Methoden (Biege- oder Zugversuche), wo makroskopische Dehnungen im Prozentbereich erforderlich sind.

Die Messungen von E-Modul und thermischer Ausdehnung haben im Vergleich zu "direkten" Beobachtungsmethoden wie etwa Röntgenbeugung und TEM deutliche Vorteile. Zum einen lassen sich aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verfahren auch kleine Änderungen im Probenzustand nachweisen, zum anderen können bereits Vorstufen der strukturellen Übergänge (weiches Gitter, Fluktuationen) detektiert werden, wenn noch kein (nachweisbares) Zerfallsprodukt vorliegt. Nicht zuletzt ist mit diesen zerstörungsfreien Meßmethoden auch eine kontinuierliche Messung des Temperaturgangs der auftretenden Prozesse leicht möglich.

Zwei Meßmethoden wurden gewählt, um durch die Anwendung sich ergänzender Verfahren schlüssige Belege für die komplexen physikalischen Abläufe zu erhalten. Die thermische Ausdehnung liefert Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der auftretenden Phasenumwandlungen (Kinetik), der dynamische E-Modul als Funktion der Legierungszusammensetzung und der Probenvorgeschichte erlaubt Aussagen über den isothermen Probenzustand. Aus Messungen des E-Moduls als Funktion der Temperatur kann zusätzliche Information über die Kinetik der Umwandlung gewonnen werden.

Neben diesen beiden Meßmethoden wurden unterstützende Messungen der Dämpfung und der Mikrohärtigkeit (Vickers-Härte, HV) durchgeführt. Darüber hinaus sollten Messungen der Röntgenbeugung an einigen ausgewählten Proben Aussagen über die vorliegende Gitterstruktur ergeben.

Der dynamische E-Modul wurde mittels einer Resonanzmethode bestimmt. Dabei werden stabförmige Proben zu Eigenschwingungen angeregt. Aus dem Schwingungsspektrum und den geometrischen Probendaten läßt sich der E-Modul errechnen. Aus dem freien Abklingen der Eigenschwingung nach dem Abschalten der Erregung lassen sich Aussagen über die sog. Dämpfung des Materials gewinnen. Diese "innere" Dämpfung ist ebenfalls eine äußerst strukturempfindliche Größe. Sie ist sehr sensibel auf alle dissipativen Vorgänge im Material wie beispielsweise Versetzungsbewegung, Grenzflächenbewegung, Platzwechselvorgänge etc., und daher sind Dämpfungsmessungen (allein) schwer interpretierbar. Im vorliegenden Fall können aus Änderungen des Dämpfungsverhaltens bei Variation der Probenbehandlung zusätzliche Hinweise auf den Probenzustand gewonnen werden. Beispielsweise ist eine Martensit-Umwand-

lung mit dem Auftreten zusätzlicher innerer Grenzflächen verbunden, was zu einem starken Anstieg der Dämpfung führt.

Für die Messung des dynamischen E-Moduls und der Dämpfung wurde eine ELASTOMAT-Anordnung /44/ bezüglich der Sensoren für den Tieftemperatur-Einsatz modifiziert und bezüglich der Elektronik für eine automatische Meßwerterfassung umgebaut. Einzelheiten zum Meßverfahren und zur Auswertmethode sind dem Anhang zu entnehmen.

Zur Messung der thermischen Ausdehnung wurde ein kapazitives Dilatometer konzipiert und gebaut, das Proben derselben Geometrien aufnehmen kann, wie sie auch für die E-Modul-Messungen erforderlich sind. Damit können beide Größen an den identischen Proben gemessen werden, was im Hinblick auf die gleiche Mikrostruktur wichtig ist (metastabile Phasen).

Das Dilatometer und der E-Modul-Meßeinsatz werden in Verdampferkryostaten betrieben, die kontinuierliche Temperaturvariation im Bereich von 4K bis 300K erlauben. Näheres zu Meßverfahren und den apparativen Anordnungen ist im Anhang ausgeführt.

4. Meßergebnisse

4.1 Thermische Dilatation

In der Abbildung 3a ist die integrale thermische Ausdehnung von NbTi₇₉-Proben in drei verschiedenen Zuständen wiedergegeben, normiert auf ihre Länge bei 293 K. Die abgeschreckte Probe (Kurve 1) zeigt im gesamten Temperaturbereich einen positiven Temperaturkoeffizienten der thermischen Dilatation, dagegen ist der T-Koeffizient negativ bei der kaltverformten Probe (Kurve 2). Als Referenz wurde eine bei 650 K getemperte Probe gemessen. Der Dilatationsverlauf dieser Probe ist durch die Kurve 3 wiedergegeben. Diese wird aus Gründen, die später erläutert werden, als Quasi-Gleichgewichtskurve betrachtet.

Als Charakteristika dieser Meßkurven sind folgende Punkte hervorzuheben:

- a) Die abgeschreckte NbTi₇₉-Probe liegt mit ihrem Dilatationsverlauf deutlich über der "Gleichgewichtskurve", zeigt aber insgesamt die für normale Metalle (mit kubischer Symmetrie) erwartete Kontraktion beim Abkühlen.
- b) Die kaltverformte NbTi₇₉-Probe dagegen nimmt beim Abkühlen auf LHe-Temperatur kontinuierlich in ihrer Länge zu. Da diese Dilatometermessungen axiale Messungen sind, kann a priori keine Aussage über Volumenänderungen gemacht werden.

Messungen der thermischen Ausdehnung für die beiden Probenzustände "abgeschreckt" (1) und "kaltverformt" (2) wurden für alle vorhandenen Ti-Konzentrationen durchgeführt. In der Abbildung 3a bis 3d sind die Ergebnisse dieser Meßreihe zusammengefaßt. Hier nicht aufgeführt sind die Ergebnisse für die Zusammensetzungen NbTi₆₅ und NbTi_{82.5}. Auf die NbTi_{82.5}-Probe wird aufgrund interessanter Ergebnisse später gesondert eingegangen. NbTi₆₅ zeigt qualitativ dasselbe Verhalten wie NbTi_{66.5}, da diese Probe jedoch aus einer anderen Probencharge stammt und eine etwas unterschiedliche Vorgeschichte besitzt, wird sie in der vorliegenden Systematik nicht berücksichtigt.

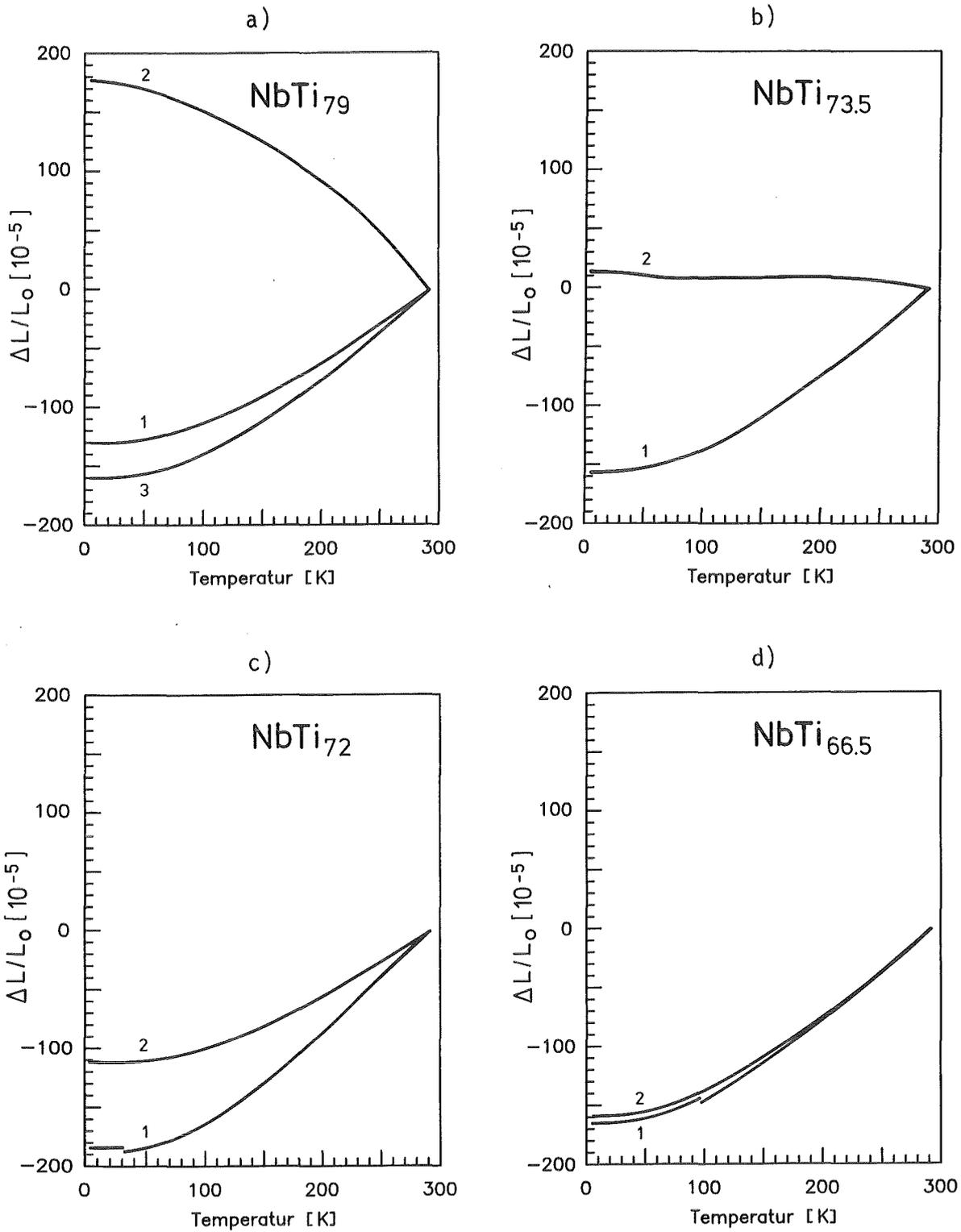


Abb. 3: Integrale thermische Ausdehnung von NbTi-Proben unterschiedlicher Zusammensetzung und Vorgeschichte (1: abgeschreckt, 2: kaltverformt, 3: getempert)

Aus der Abbildung 3 ist folgende Tendenz abzulesen:

- Die abgeschreckten Proben (1) zeigen alle einen "normalen" positiven Temperaturkoeffizienten der thermischen Ausdehnung.
- Der Kurvenverlauf für die kaltverformten Proben (2) liegt stets oberhalb des Verlaufs der abgeschreckten Proben.
- Die Diskrepanz zwischen den beiden Kurven 1 und 2 nimmt mit steigendem Ti-Gehalt zu.

In die Graphen sind der Übersichtlichkeit wegen nur die Abkühlkurven eingezeichnet, die entsprechenden Aufwärmkurven verlaufen stets oberhalb der Abkühlkurven. Im Fall der kaltverformten Proben (mit Ausnahme von NbTi_{73.5}) sind die Hysterese im Rahmen der Meßgenauigkeit vernachlässigbar. Für die abgeschreckten Proben dagegen ergeben sich deutliche Hysterese, der RT-Startwert der Länge wird nach Ende des Temperaturzyklus 5 bis 10 Grad vor RT wieder erreicht. Die Hysterese bei kaltverformtem NbTi_{73.5} ist vergleichbar mit denen bei den abgeschreckten Proben. Vorwiegend bei den abgeschreckten Proben sind auf den Meßkurven z.T. kleine sprunghafte Änderungen der Länge erkennbar (z.B. deutlich bei NbTi₇₂ bzw. NbTi_{66.5}), die ebenfalls zur Hysterese beitragen.

Die thermische Ausdehnung von NbTi_{82.5} zeigt ein Verhalten, das die in Abbildung 3 dargestellte Tendenz durchbricht. Daher wird für NbTi_{82.5} eine gesonderte Betrachtung durchgeführt. Das hier berichtete besondere Verhalten findet seine Entsprechung auch in anderen Meßgrößen, wie später noch belegt wird.

Der Dilatationsverlauf der abgeschreckten Probe (Abb. 4, Kurve 1) verläuft zu Beginn des Abkühlens (Startpunkt A) noch normal, bei ca. 260 K setzt jedoch eine starke Kontraktion der Probe ein, die bis ca. 180 K (Punkt B) anhält. Unterhalb dieser Temperatur geht die Dilatation wieder in einen normalen Verlauf über. Beim Aufwärmen bleibt die in dem Temperaturbereich des Übergangs erreichte Längenabnahme erhalten und wird sogar durch eine weitere leichte Schrumpfung im Bereich um 200 K noch geringfügig vergrößert. Man erhält auf diese Weise einen Verlauf der thermischen Ausdehnung mit einer ausgeprägten Hysterese, die sich bis zum Erreichen der Raumtempera-

tur noch nicht wieder geschlossen hat. Beim thermischen Zyklen (z.B. zweiter Zyklus mit Ausgangspunkt C) findet man eine deutlich reduzierte Hysterese, jedoch läßt sich der erste Vorgang durch erneutes Tempern und Abschrecken der Probe wieder aktivieren.

Die kaltverformte Probe (Kurve 2) zeigt einen "normalen" Verlauf mit der erwarteten Schrumpfung beim Abkühlen, die Hysterese ist vernachlässigbar. Beim direkten Vergleich dieser Probe mit den übrigen kaltverformten Proben ist zu berücksichtigen, daß aufgrund der außergewöhnlichen Härte und Sprödigkeit von NbTi_{82.5} hier keine vergleichbare Verformungstextur aufgeprägt werden konnte (axiale Dilatometrie).

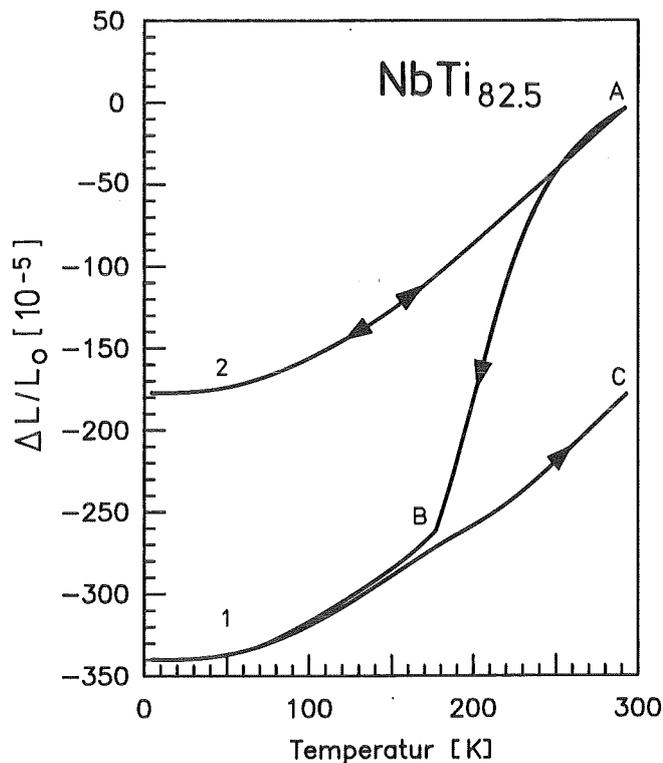


Abb. 4: Integrale thermische Ausdehnung von NbTi_{82.5}

Im abgeschreckten Zustand (Kurve 1) tritt beim Abkühlen zwischen ca. 260 K und 180 K eine starke Kontraktion auf. Die dabei erreichte Längenabnahme der Probe bleibt beim Aufwärmen auf Raumtemperatur erhalten.

Im kaltverformten Zustand (Kurve 2) ist die thermische Ausdehnung normal und die Hysterese vernachlässigbar.

4.2 Dynamischer Elastizitätsmodul

4.2.1 E-Modul als Funktion der Titan-Konzentration

a) Abgeschreckte Proben

In der Abbildung 5 ist der Verlauf von E-Modul und Dämpfung als Funktion des Titan-Gehalts wiedergegeben, gemessen an abgeschreckten Proben bei Raumtemperatur. Es fällt zunächst auf, daß der E-Modul keinen einfachen linearen Verlauf mit der Legierungszusammensetzung zeigt, sondern in diesem Konzentrationsbereich (bei ca. 28 Atom% Nb) durch ein Minimum geht. Sämtliche Absolutwerte des E-Moduls in diesem Legierungsbereich sind ungewöhnlich niedrig im Vergleich zu denen der reinen Komponenten Niob und Titan mit $E = 104$ bzw. 106 GPa. Da die abgeschreckten Proben Änderungen im E-Modul mit der Dauer der Auslagerung selbst bei Raumtemperatur zeigten (vgl. 4.2.3), wurden die angegebenen E-Module alle innerhalb der ersten Stunde nach dem Abschrecken ermittelt.

Die Dämpfung (Kurve b) wurde bestimmt aus dem freien Abklingen der ersten Harmonischen des Eigenresonanz-Spektrums der Probe (vgl. Anhang A1, Meßmethoden). Wegen des Einflusses bereits leichter Schwankungen im Probenzustand (Mikrostruktur) auf die Dämpfungswerte und wegen der Beeinflussung der Meßwerte durch verschiedene externe Faktoren (Halterungseffekte, Störungen) soll die Dämpfung nicht in den Absolutwerten, sondern nur als typischer Verlauf in relativen Einheiten betrachtet werden.

Man erkennt, daß der RT-Wert der Dämpfung für die Ti-ärmsten Proben klein ist, jedoch mit steigendem Ti-Gehalt deutlich zunimmt und im Bereich von NbTi₇₉ maximal ist. Zwischen NbTi₇₂ und NbTi_{73.5} erfolgt ein sprunghafter Anstieg der Dämpfung. Es fällt außerdem auf, daß das Maximum in der Dämpfung nicht mit dem Minimum im E-Modul zusammenfällt.

Wie bereits erwähnt, zeigte NbTi_{82.5} im Dilatationsverlauf ein besonderes Verhalten (vgl. Abb. 4, Kurve 1). Im Zusammenhang damit wurden auch Besonderheiten in E-Modul und Dämpfung beobachtet:

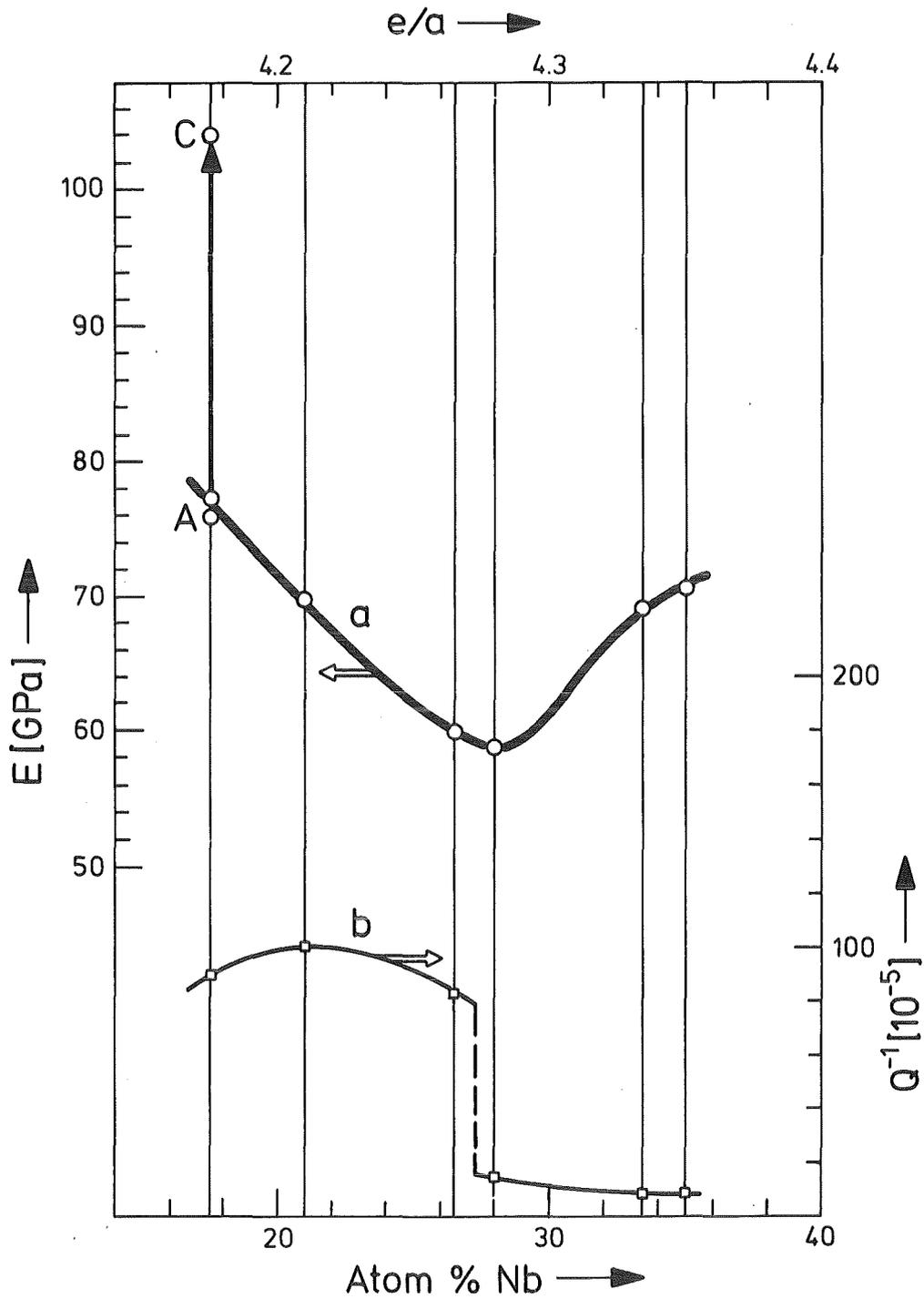


Abb. 5: E-Modul und Dämpfung abgeschreckter Proben bei Raumtemperatur.
Die Punkte A und C entsprechen Messungen an der NbTi_{82.5}-Dilatometerprobe vor bzw. nach dem Abkühlzyklus (Punkte A und C in Abb. 4)

Die Probe besaß direkt nach dem Abschrecken einen E-Modul von ca. 76 GPa (Abb. 5, Pkt. A) und eine Dämpfung von 110×10^{-5} (nicht in Abb. 5 eingetragen). Nach Abschluß des Dilatometerzyklus, nach dem die Probe eine bleibende Längenabnahme von 150×10^{-5} aufwies (Punkt C in Abb. 4), war der E-Modul um 37% auf 104 GPa angestiegen (Punkt C in Abb. 5) und die Dämpfung war auf ca. 70×10^{-5} gefallen. So wie bei der Dilatometrie eine Reversibilität des Vorgangs beobachtet worden war, führte ein erneutes Abschrecken der Probe auch hier zum Erhalt der Ausgangswerte von ca. 76 GPa bzw. 110×10^{-5} .

b) Kaltverformte Proben

Die Abbildung 6 zeigt als Kurve a den E-Modul als Funktion der Zusammensetzung, gemessen an kaltverformten Proben bei Raumtemperatur. Im Vergleich mit den Messungen an Proben im abgeschreckten Zustand fällt zunächst auf, daß nun zwischen der NbTi₇₂- und der NbTi_{73.5}-Probe eine sprunghafte Änderung des E-Moduls auftritt. Dieser Sprung ist im wesentlichen auf eine Zunahme des E-Moduls von NbTi₇₂ um ca. 12% zurückzuführen. Die E-Module von NbTi_{66.5}, NbTi_{73.5} und NbTi₇₉ zeigen nur geringe Änderungen im Vergleich zu den abgeschreckten Proben, lediglich beim NbTi_{82.5} wird ebenfalls eine starke Zunahme (ca. 19%) verzeichnet.

Die an verschiedenen Proben derselben Ti-Konzentration gemessenen E-Module zeigen Schwankungen außerhalb des Meßfehlers, die auf geringfügig unterschiedliche Mikrostrukturen zurückzuführen sind. Nach diesen Beobachtungen (es wurden jeweils mindestens vier Proben jeder Zusammensetzung untersucht) nimmt die Stärke dieser Schwankungen zwischen NbTi₆₅ und NbTi₇₉ mit dem Ti-Gehalt der Proben zu. Dabei zeigt sich, daß die Unterschiede zwischen verschiedenen Messungen von NbTi_{73.5} und NbTi₇₉ auf unterschiedliche Verformungsgrade der Proben zurückzuführen sind, wobei allerdings das Vorzeichen der Änderung in beiden Fällen unterschiedlich ist. Für NbTi_{73.5} bedeutet höherer Verformungsgrad (durch kompressive Nachverformung) niedrigeren E-Modul, beim NbTi₇₉ höheren E-Modul.

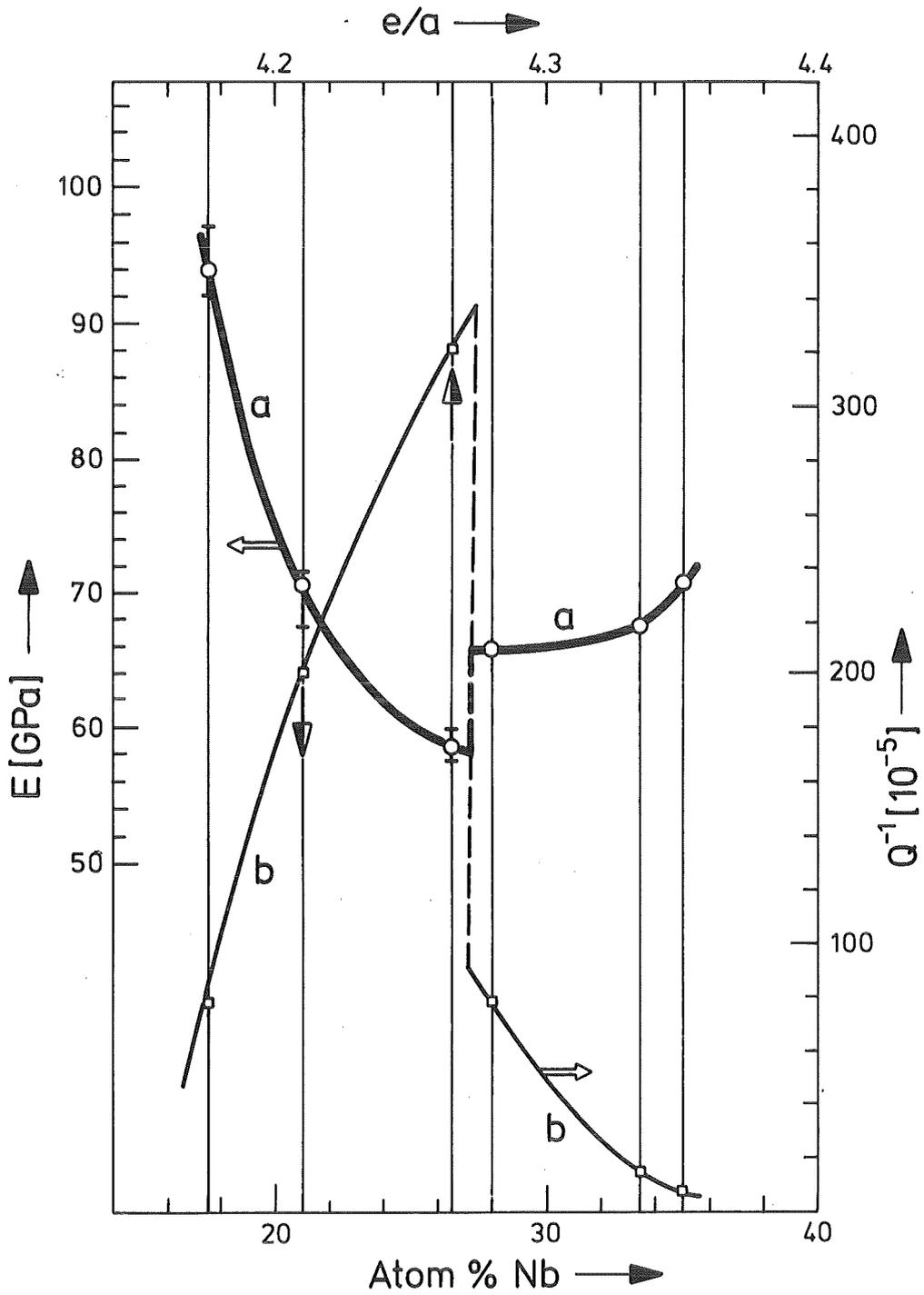


Abb. 6: E-Modul (a) und Dämpfung (b) kaltverformter Proben bei Raumtemperatur.

Die Pfeile geben die Änderungstendenz der Dämpfung bei kompressiver Nachverformung der Proben (Hämmern) an.

Die NbTi_{82.5}-Proben zeigen ebenfalls deutliche Schwankungen in E, jedoch konnte hier wegen der starken Sprödigkeit und der großen Härte des Materials der Verformungsgrad nicht gezielt variiert werden (vgl. 4.3 - Mikrohärté-Messungen).

Die Kurve b in Abbildung 6 zeigt den entsprechenden Verlauf der Dämpfung. Im Vergleich mit den abgeschreckten Proben fällt auf, daß die Dämpfung in allen Proben mit Ausnahme von NbTi_{82.5} deutlich zugenommen hat. Die sprunghafte Änderung im Bereich zwischen NbTi₇₂ und NbTi_{73.5}, die bei den abgeschreckten Proben erkennbar war, tritt bei den kaltverformten Proben ebenfalls auf, wobei der Effekt hier noch verstärkt ist. Im Gegensatz zu den abgeschreckten Proben fällt nun das Maximum der Dämpfung mit dem Minimum im E-Modul-Verlauf zusammen.

Der Effekt unterschiedlicher Ergebnisse für Proben mit unterschiedlichen Verformungsgraden, der bereits beim E-Modul von NbTi_{73.5} und NbTi₇₉ erwähnt wurde, manifestiert sich noch deutlicher in den Dämpfungswerten. Die in Kompression nachverformten NbTi_{73.5}-Proben zeigen eine erhöhte Dämpfung, bei ebenso behandelten NbTi₇₉-Proben wird eine starke Abnahme der Dämpfung beobachtet (Die Änderungstendenz ist in Abb. 6 durch Pfeile angedeutet). Bei den NbTi_{82.5}-Proben wird im Rahmen der erreichbaren Nachverformung keine wesentliche Änderung mehr beobachtet, allerdings waren aus den erwähnten Gründen keine starken Variationen des Verformungsgrads möglich.

c) Getemperte Proben

Eine Probenserie wurde nach dem Vermessen im abgeschreckten Zustand und nach der Kontrolle des Zeitverhaltens des E-Moduls (vgl. 4.2.3) erneut für ca. 170 Stunden bei 650 K getempert. Nach dem langsamen Abkühlen im Ofen wurde an diesen Proben nochmals der E-Modul gemessen, es zeigte sich der in Abbildung 7 wiedergegebene Verlauf. Zum Vergleich ist in diesen Graphen nochmals das Ergebnis für den abgeschreckten Zustand eingetragen, da dies der Ausgangszustand vor der 650 K Temperung war.

Während sich bei NbTi₆₅ keine meßbaren Veränderungen im Vergleich zum abgeschreckten Zustand ergeben, zeigen NbTi_{66.5} und NbTi₇₂ E-Modul-Zunahmen von 2,4 bzw. 15,4%. Mit 60% bei NbTi_{73.5}, 67% bei NbTi₇₉ und 57% bei NbTi_{82.5} fallen die Zunahmen für die Ti-reicheren Proben noch drastischer aus, wobei wieder die sprunghafte Erhöhung zwischen NbTi₇₂ und NbTi_{73.5} besonders ins Auge fällt.

Durch diese Temperung hat sich in den Proben, die bei Raumtemperatur unter M_S (vgl. Abb. 2) liegen, die Dämpfung deutlich (um ca. eine Größenordnung) reduziert, wobei auffällt, daß hier gelegentlich Abklingzahlen im Bereich von 20000 (d.h. Güte $Q^{-1}=1.6 \times 10^{-5}$!) erreicht werden. In den Proben, die bei RT oberhalb von M_S liegen, hat jedoch die Dämpfung leicht zugenommen, was besonders beim NbTi₇₂ deutlich wird.

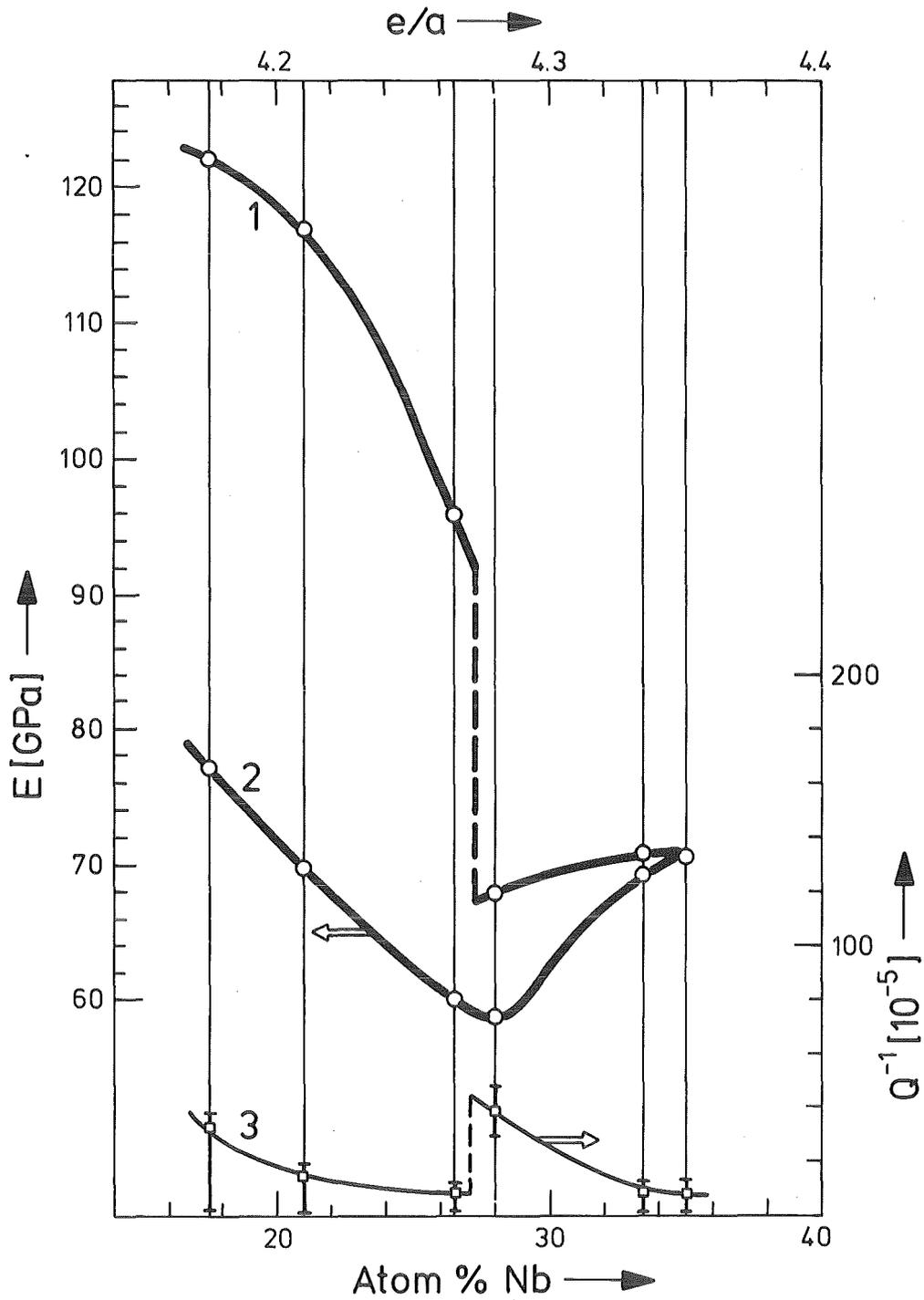


Abb. 7: E-Modul (Kurve 1) und Dämpfung (Kurve 3) getemperter Proben bei Raumtemperatur.

Zum Vergleich ist der E-Modul der abgeschreckten Proben eingetragen (Kurve 2), da dies der Ausgangszustand vor der Temperung war.

4.2.2 E-Modul als Funktion der Temperatur

An einigen der kaltverformten Proben wurde der Verlauf des E-Moduls als Funktion der Temperatur im Bereich 300 K bis 4 K untersucht. Die Abbildung 8 zeigt typische $E(T)$ -Verläufe für Zusammensetzungen zwischen 65 und 79 Atomprozent Titan. In den Abbildungen 8a und b sind die Ergebnisse für $NbTi_{65}$ und $NbTi_{66.5}$ wiedergegeben. Auffallend ist hier das Auftreten eines positiven Temperatur-Koeffizienten des E-Moduls im Bereich zwischen 120 K und Raumtemperatur. Unterhalb von 120 K wird in beiden Fällen der T-Koeffizient negativ, d.h. die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls wird wieder "normal". $NbTi_{65}$ zeigt qualitativ dasselbe Verhalten wie $NbTi_{66.5}$, jedoch ist die Gesamtvariation von E bei der ersten Probe geringer. In beiden Fällen verläuft $E(T)$ reversibel beim Aufwärmen, ein Zyklus zwischen RT und 4 K bringt im Rahmen der Meßgenauigkeit in jedem Lauf gleiche Ergebnisse.

Kein positiver T-Koeffizient mehr wird bei $NbTi_{79}$ beobachtet, wie die Meßkurve in Abbildung 8c belegt. Hier ist im gesamten Temperaturbereich von 300 K bis 4 K eine Zunahme der Gittersteifigkeit mit abnehmender Temperatur zu beobachten. Ein thermisches Zyklus dieser Probe zeigt leicht unterschiedliche Ergebnisse für aufeinanderfolgende Messungen.

Bei $NbTi_{66.5}$ wurde neben dem $E(T)$ -Verlauf auch die Dämpfung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet (Abb. 9). Wiederum soll die Ordinate nur als relative Maßeinheit betrachtet werden. Man sieht, daß mit fallender Temperatur die Dämpfung stetig zunimmt und bei ca. 50 K ein Maximum durchläuft. Bemerkenswert ist, daß dieses Dämpfungsmaximum nicht mit dem Minimum im E-Modul (bei ca. 120 K) zusammenfällt.

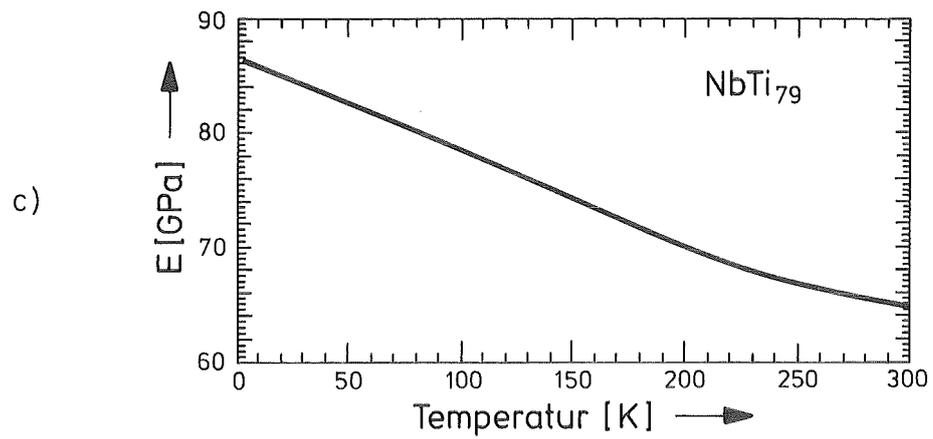
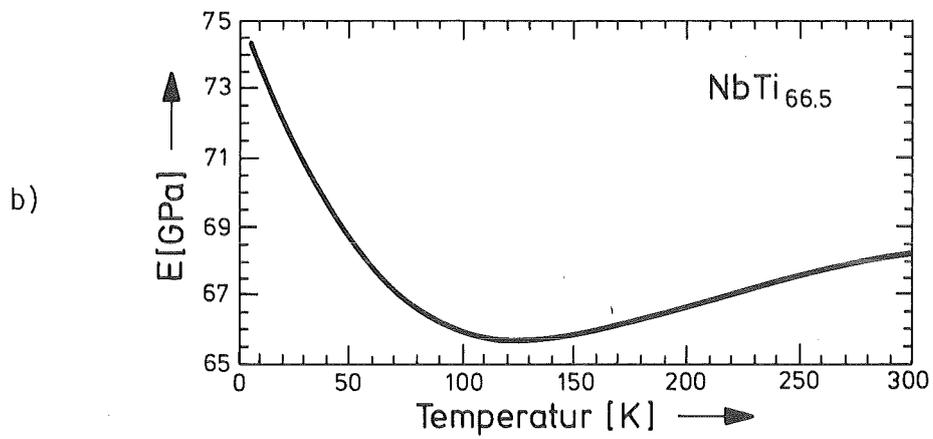
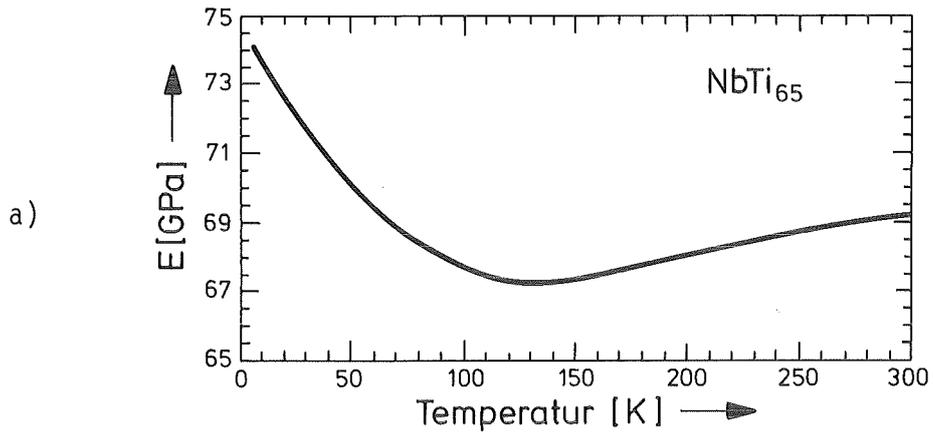


Abb.: 8 E-Modul als Funktion der Temperatur
a) NbTi₆₅ b) NbTi_{66.5} c) NbTi₇₉
(jeweils kaltverformter Zustand)

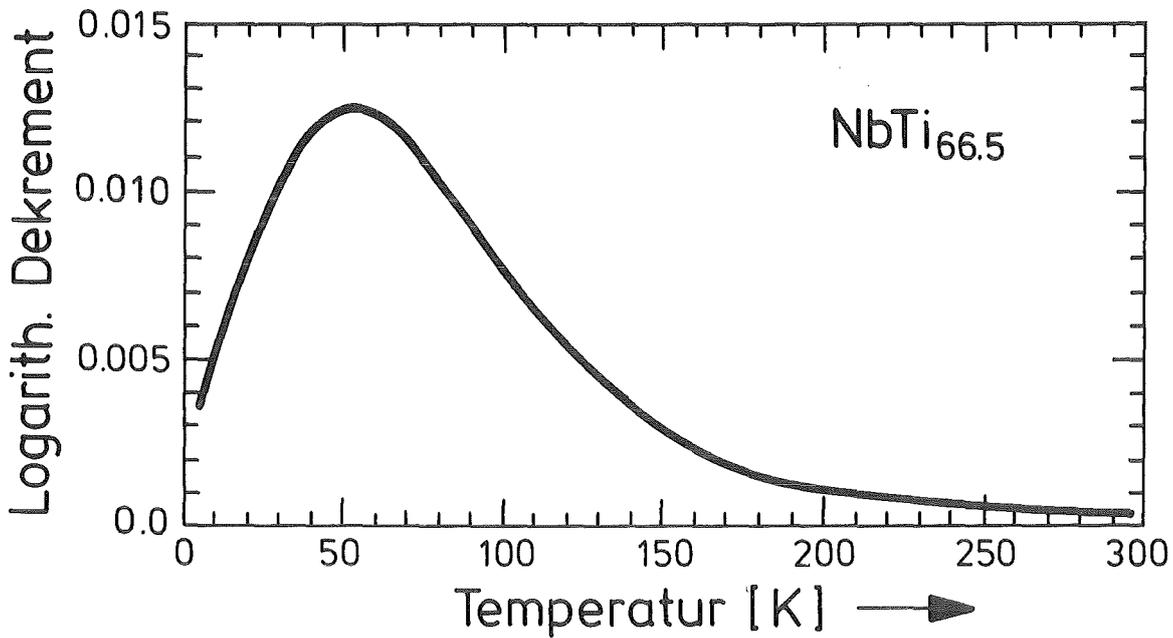
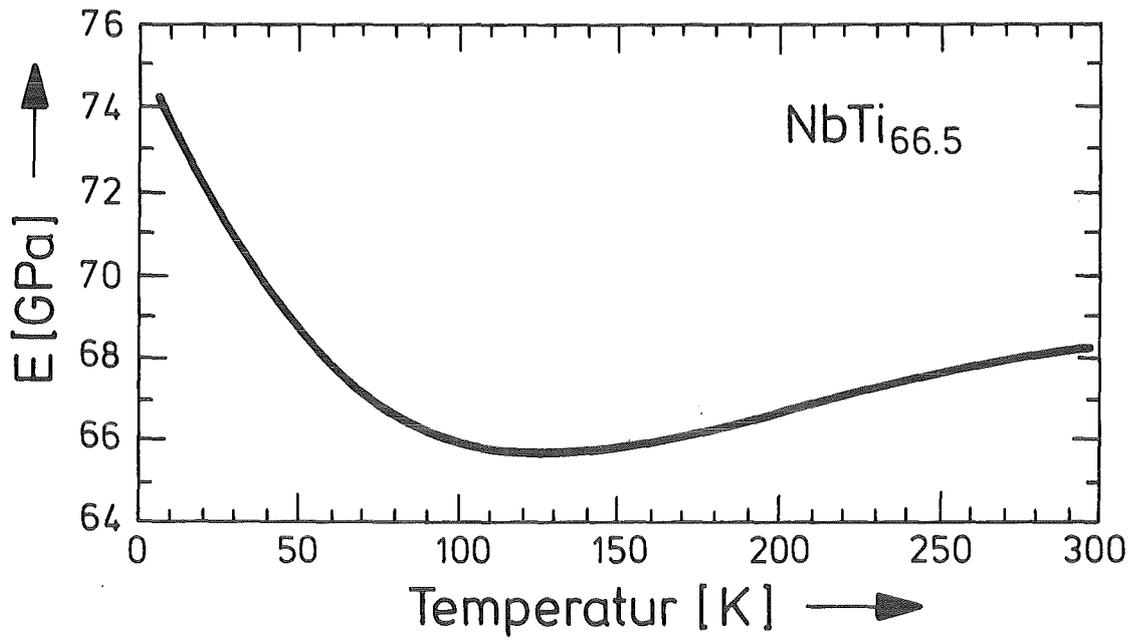


Abb. 9: E-Modul und Dämpfung von NbTi_{66.5} in Abhängigkeit von der Temperatur (kaltverformter Zustand).

Es fällt auf, daß das Maximum der Dämpfung nicht mit dem Minimum des E-Moduls zusammenfällt.

4.2.3 E-Modul als Funktion der Zeit

Es wurden Zeiteffekte in E-Modul und Dämpfung beobachtet, die besonders bei abgeschreckten Proben deutlich hervortraten. Ein Vergleich der E-Modul-Werte für abgeschreckte Proben direkt nach dem Abschrecken und nach drei Tagen Auslagerung bei Zimmertemperatur zeigte, daß in allen Proben der E-Modul zugenommen und die Dämpfung abgenommen hatte.

Die Zunahme des E-Moduls gemessen über die Änderung des Quadrats der Resonanzfrequenz der 1. Harmonischen ($E \sim f^2$), betrug für NbTi₆₅ ca. 0,1%, für NbTi_{66.5} ca. 0,25%, für NbTi₇₂ ca. 0,5%, für NbTi_{73.5} ca. 1,3%, für NbTi₇₉ ca. 0,65% und für NbTi_{82.5} ca. 2,3%.

Am Beispiel von NbTi_{82.5} wurde dieses Verhalten näher untersucht, die Abbildung 10 zeigt das Ergebnis dieser Versuchsreihe. Die erste Messung des E-Moduls erfolgte ca. eine halbe Stunde nach dem Abschrecken von 1125 K und ergab einen E-Modul von 77,5 GPa (dieser Wert soll für die prozentualen Änderungs-Angaben als Bezugspunkt dienen). Man erkennt, daß die stärksten Änderungen innerhalb der ersten Stunden auftreten, danach erfolgt eine geringe Zunahme von E mit der Zeit. In dem Maß, in dem ein Anstieg des E-Moduls beobachtet wird, erfolgt eine Abnahme der Dämpfung. Nach 100 Stunden hat E um ca. 3% zugenommen und Q^{-1} ist um etwa 10% gefallen.

Im weiteren Verlauf ist die Änderung des E-Moduls noch gut meßbar, dagegen zeigt die Dämpfungsmessung kaum noch interpretierbare Änderungen. Die Schwankung aufgrund der Temperaturvariation erscheint größer als evtl. Einflüsse durch den Alterungsprozeß. Nach ca. 160 Stunden Raumtemperatur-Alterung hat E um 3,5% auf 80,25 GPa zugenommen, die Steigerung beträgt zu diesem Zeitpunkt noch etwa 0,01% pro Stunde.

Um das im Zusammenhang mit der Dilatationsmessung beobachtete Verhalten von E zu reproduzieren, wurde die Probe anschließend auf LN₂-Temperatur abgekühlt und wieder langsam aufgewärmt (jedoch wesentlich schneller als im Dilatations-Experiment). Nach Erreichen der Raumtemperatur hatte der E-Modul (bezogen auf den Wert vor dem Abkühlen) um 12% (!) auf ca. 90 GPa zugenommen.

Ähnliche Kontrollen des Zeitverhaltens des E-Moduls wurden auch an Proben vorgenommen, die längere Auslagerungen bei verschiedenen Temperaturen durchlaufen hatten. So beispielsweise an abgeschrecktem NbTi_{82.5} nach ca. einem Jahr und an NbTi_{73.5} nach zwei Jahren Auslagerung bei Raumtemperatur, sowie an den Proben, die bei 650 K für 170 Stunden gealtert worden waren.

Während Proben direkt nach dem Abschrecken deutliche Drifteffekte über längere Zeiträume zeigen, läßt sich bei allen diesen Proben im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Veränderung außerhalb der normalen Temperaturschwankung mehr feststellen. Die Meßzeit betrug dabei jeweils mindestens 150 Stunden.

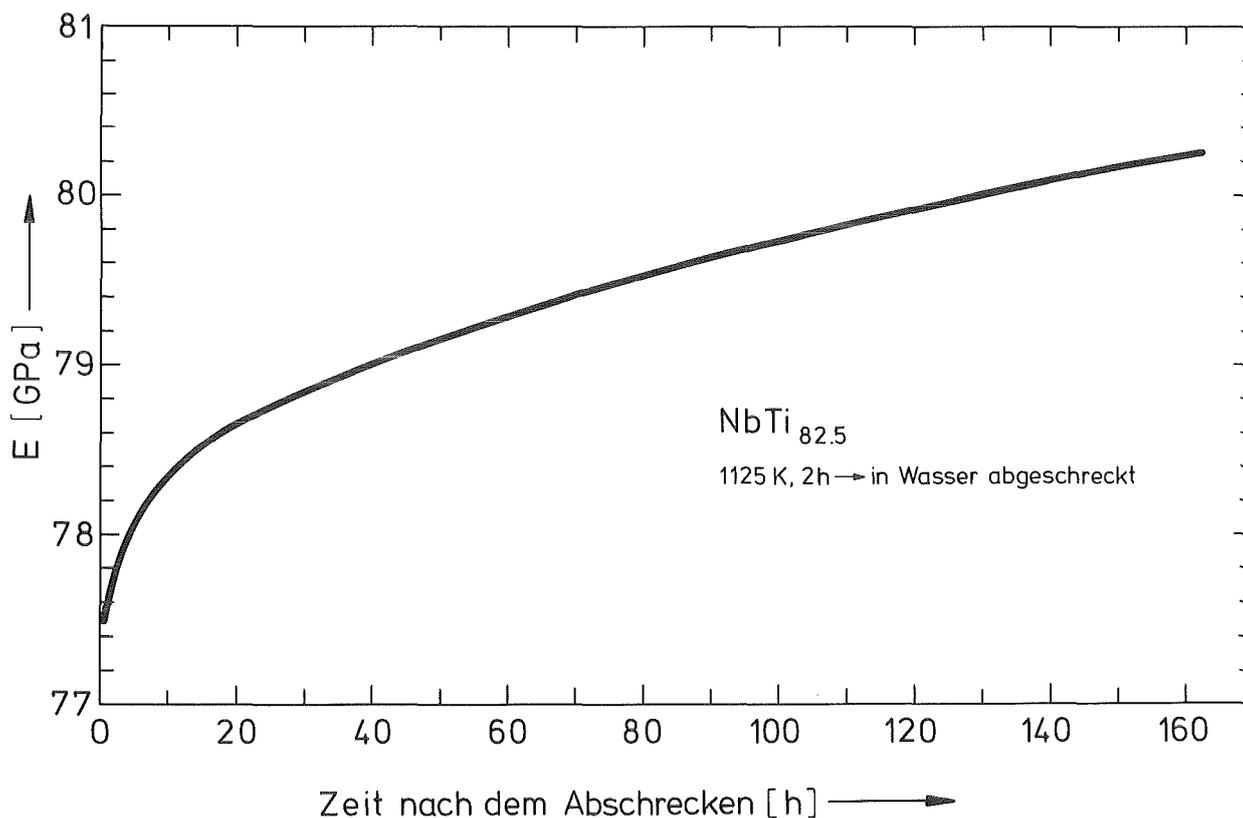


Abb. 10: E-Modul von abgeschrecktem NbTi_{82.5} bei Raumtemperatur als Funktion der Zeit

4.3 Weitere Messungen und Beobachtungen

a) Dichte bei Raumtemperatur

Zur Berechnung des E-Moduls aus den Resonanzfrequenzen ist als materialspezifische Größe die Kenntnis der Dichte erforderlich (vgl. Anhang A1). Die Dichte wurde rechnerisch aus den geometrischen Daten und der Probenmasse ermittelt. An einigen Proben wurde sie zum Vergleich auch mittels einer Auftriebsmethode bestimmt. Diese Kontrollmessungen ergaben gute Übereinstimmung mit den Werten des ersten Verfahrens, und auch die Genauigkeit der beiden Methoden ist vergleichbar.

Bei den Ti-reichen Legierungen NbTi₇₉ und NbTi_{82.5} läßt sich folgende charakteristische Tendenz im Unterschied zwischen den Dichten der einzelnen Probenzustände ("abgeschreckt", "kaltverformt" und "getempert") feststellen:

Die niedrigste Dichte innerhalb einer Probenart ergibt sich für die abgeschreckte Probe, die kaltverformte Probe zeigt jeweils eine etwas höhere Dichte. Die getemperte Probe besitzt immer die höchste Dichte. Dieser Effekt ist am deutlichsten beim NbTi₇₉, wo die Dichtezunahmen der Proben vom abgeschreckten zum getemperten Zustand zwischen 0,6% und 1% betragen. Diese Tendenz, daß die Dichte beim Kaltverformen zunimmt und beim Tempern bei 650 K noch weiter ansteigt, deutet sich auch bei den Ti-ärmeren Proben NbTi_{73.5} und NbTi₇₂ an, läßt sich jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht quantitativ erfassen.

b) Mikrohärte

Eine relativ einfache Methode, schnell Aussagen über den Gefügestand eines Materials insbesondere beim Auftreten von Ausscheidungen ("Ausscheidungshärtung") zu erhalten, ist die Messung der sog. Mikrohärte.

Zur Bestimmung der Härte gibt es verschiedene Verfahren, die aber alle darauf beruhen, den Widerstand des Prüfkörpers gegen das Eindringen eines ge-

härteten Körpers definierter Geometrie unter dem Einfluß einer ruhenden Kraft zu messen. Als Härtemaß wird entweder die auf die Oberfläche des entstandenen Eindrucks bezogene Prüfkraft (Brinellhärte/mit Stahlkugel oder Vickershärte/mit Diamantpyramide) oder die vom Eindringkörper hinterlassene Eindrucktiefe (Rockwellhärte/mit Diamantkegel oder Stahlkugel) angesehen. Für Details wird auf die Werkstoff-Prüfungs-Literatur verwiesen, eine Übersicht über die Meßmethoden gibt beispielsweise /53/.

Im vorliegenden Fall wurde die Härte nach der Vickers-Methode bestimmt, wobei als Prüfkraft 100 p und als Einwirkdauer 30 Sekunden gewählt wurden*. Die Messungen wurden z.T. direkt an den E-Modul-Proben vorgenommen. Um jedoch die Streuungen durch Oberflächendefekte zu reduzieren, wurden für exaktere Härtebestimmungen Probenstücke abgeschnitten und die Querschnittsflächen vor den Messungen poliert.

Die Abbildung 11 (Kurve a) zeigt den Härteverlauf bei den kaltverformten Proben als Funktion der Zusammensetzung. Auffallend ist bei dieser Kurve die Ähnlichkeit mit dem Verlauf der Raumtemperatur-E-Module (vgl. Abb. 6), wobei jedoch bereits ab NbTi₆₅ ein Härteanstieg mit der Ti-Zunahme zu verzeichnen ist. Andeutungsweise ist auch hier im Bereich von NbTi₇₃ eine sprunghafte Änderung erkennbar, die jedoch im Vorzeichen dem beim E-Modul beobachteten Verhalten entgegenläuft. Während der E-Modul in diesem Konzentrationsbereich eine sprunghafte Abnahme zeigt, ist in der Härte ein Anstieg zu verzeichnen.

Die Härte der Proben im abgeschreckten Zustand ist in dieser Abbildung nicht wiedergegeben, weil unter dem Einfluß der Prüfkraft einige der Proben lokal transformierten und daher solche Messungen nicht sinnvoll interpretierbar sind. In diesen Graphen eingetragen sind jedoch zwei Meßpunkte, die an der abgeschreckten NbTi_{2.5}-Dilatometerprobe ermittelt wurden. Diese Punkte wurden vor bzw. nach dem Meßzyklus bestimmt und sind mit A und C bezeichnet, entsprechend den Punkten A und C in den Abbildungen 4 und 5. Die frisch abgeschreckte Probe besitzt eine relativ geringe Härte (Punkt A), nach dem Dilatomterzyklus hat die Härte deutlich zugenommen

* Die Härtemessungen wurden freundlicherweise von H.Dürr (ITP) durchgeführt

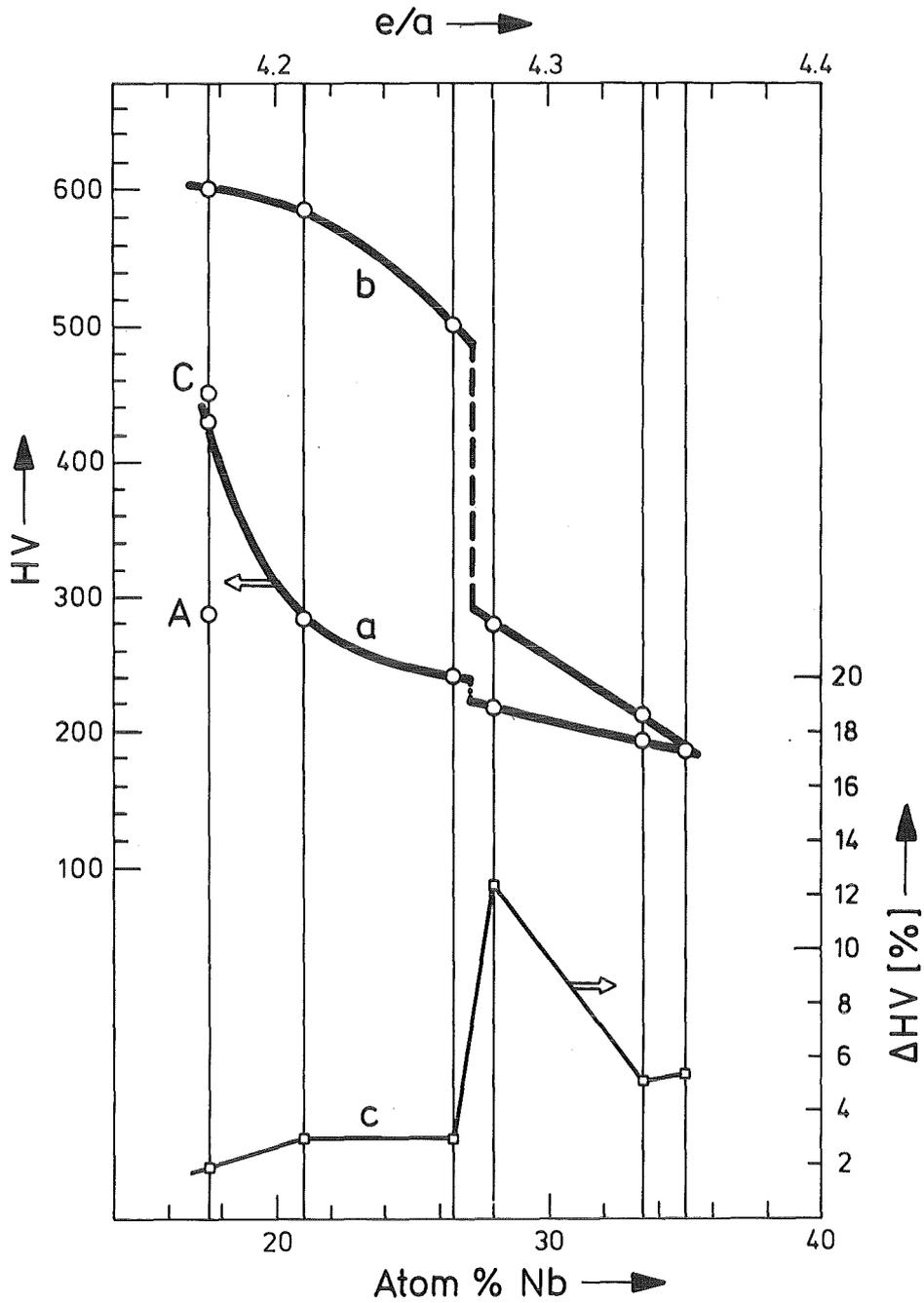


Abb. 11: Vickershärte kaltverformter (Kurve a) und getemperter Proben (Kurve b).

Die Punkte A und C entsprechen Messungen an der abgeschreckten NbTi_{82.5}-Dilatometerprobe vor bzw. nach dem Abkühlzyklus (vgl. Pkte. A und C in den Abb. 4 und 5). Die Kurve c gibt die Standardabweichung der Meßwerte im Fall der kaltverformten Proben wieder, die als Maß für die "Homogenität" der Proben betrachtet wird.

(Punkt C). Die völlige Analogie zu dem im E-Modul beobachteten Verhalten ist augenfällig.

Die abgeschreckten Proben wurden anschließend für 170 Stunden bei 650 K getempert und dann langsam im Ofen abgekühlt. Nach dieser Behandlung ist bei allen Proben ein deutlicher Härteanstieg zu verzeichnen (Abb. 11, Kurve b), der bei den Titan-reicheren Proben besonders stark auffällt.

Als dritte Kurve ist in Abbildung 11 die Streuung der Meßwerte im Fall der kaltverformten Proben eingetragen (Kurve c). In dieser Meßreihe wurde die Härte für jede Probe aus ca. 70 statistisch über den Probenquerschnitt verteilten Meßpunkten bestimmt. Diese Auftragung zeigt, daß die prozentuale Streuung der ermittelten Härtewerte bei NbTi₇₂ über ein Maximum geht. Hier scheint die "Inhomogenität" der Probe am größten zu sein. Nach diesem Ergebnis liegt die Streuung der Werte für die Ti-reicheren Proben am niedrigsten, niedriger als für die Nb-reicheren Proben, die bei Raumtemperatur oberhalb von M₅ liegen.

c) Röntgenbeugung

An einigen Proben wurden zur Kontrolle des Phasengehalts Messungen der Röntgenbeugung durchgeführt. Bei der kaltverformten NbTi₇₉-Probe findet man im Röntgenspektrum bei Raumtemperatur neben der β -Phase auch eine orthorhombische Phase. Deren Gitterkonstanten stimmen gut überein mit den von Morniroli /19/ für die martensitische α'' -Phase in NbTi_{77.2} angegebenen Werten. In einer Messung derselben Probe bei ca. 10K findet man einen reduzierten β -Anteil, der Anteil an α'' -Phase hat entsprechend zugenommen. Es können bei TT keine zusätzlichen Phasen nachgewiesen werden. Für die α'' -Phase scheint eine Tendenz zu etwas vergrößerten b- und c-Werten bei Abkühlung vorhanden zu sein. Eine eindeutige Antwort ist aber bei der schlechten Qualität der vorliegenden Reflexe (große Linienbreite) nicht möglich und erforderte zusätzliche Untersuchungen.

Für die Dilatationsprobe von NbTi_{82.5} (abgeschreckt) wurde nach dem Abschluß des Dilatometerexperiments ein Röntgenspektrum bei RT aufgenommen.

Neben den Reflexen der kubischen β -Phase findet man auch solche der orthorhombischen (mit etwas verschobenen Gitterkonstanten im Vergleich zur NbTi₇₉-Probe) sowie Reflexe, die einer weiteren (hexagonalen?) Struktur zugeteilt werden können. Auch hier können wegen der breiten Reflexe ohne weiteres keine Angaben über die Gitterkonstanten gemacht werden.

4.4 Zusammenfassung der wichtigsten Meßergebnisse

1. Es wurden Unterschiede in der thermischen Ausdehnung von abgeschreckten und kaltverformten NbTi-Proben gefunden. Die Diskrepanz zwischen den beiden Kurven nimmt mit dem Titan-Gehalt zu (vgl. Abb. 3). Der Verlauf ist weitgehend reversibel in der Temperatur.
2. Bei abgeschrecktem NbTi_{82.5} ergibt sich in der thermischen Dilatation nach starker Kontraktion zwischen ca. 260 K und 180 K eine relativ große Hysterese, die sich bis zu Raumtemperatur nicht schließt (Abb. 4). Verbunden mit der Längenabnahme ist ein deutlicher Anstieg des RT-E-Moduls von ca. 76 GPa auf 104 GPa, eine Abnahme der Dämpfung sowie ein Härteanstieg. Durch erneutes Glühen bei 1125 K und Abschrecken der Probe auf Raumtemperatur ist dieser Prozeß reaktivierbar.
3. Der Raumtemperatur-E-Modul in Abhängigkeit von der Konzentration durchläuft sowohl für abgeschreckte als auch für kaltverformte Proben bei ca. 73 Atom% Ti ein Minimum (Abb. 5,6). Während die Kurve für abgeschreckte Proben glatt verläuft, ergibt sich bei Kaltverformung ein Sprung zwischen der NbTi₇₂- und der NbTi_{73.5}-Probe. Die Absolutwerte von E liegen sehr niedrig im Vergleich mit den Werten für Niob und Titan. Bei 650 K gealterte Proben zeigen eine Zunahme in E, die für die Ti-reicheren Legierungen besonders stark ausfällt (Abb. 7).
4. Die Dämpfung ist in abgeschreckten Proben niedriger als in kaltverformten (außer für NbTi_{82.5}), wiederum ist im Bereich um 73% Ti eine sprunghafte Änderung zu beobachten. Die getemperten Proben, die bei RT unter M_s liegen, zeigen eine stark reduzierte Dämpfung, die anderen verzeichnen im Vergleich zum abgeschreckten Zustand eine geringe Dämpfungszunahme.

5. Die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls von kaltverformtem NbTi₆₅ und NbTi_{66.5} ist anormal über einen weiten Bereich:

Es tritt hier ein positiver T-Koeffizient auf zwischen Raumtemperatur und ca. 120 K. Für Proben mit höherem Ti-Gehalt als 73% wird kein negativer T-Koeffizient mehr gefunden, jedoch tritt eine ungewöhnlich starke Zunahme des E-Moduls mit fallender Temperatur auf.

6. Es werden Zeiteffekte in E-Modul und Dämpfung bei RT-Auslagerung beobachtet, die besonders in abgeschreckten Proben über lange Zeit deutlich hervortreten. Die Intensität dieser Effekte nimmt mit steigendem Ti-Gehalt zu.

5. Diskussion

5.1 Beta-Instabilität in NbTi-Supraleitern

5.1.1 Instabilität als Funktion der Titan-Konzentration

Niob-Titan besitzt für Ti-reiche Legierungen bei Temperaturen unterhalb von ca. 885°C im Gleichgewicht eine Zweiphasenstruktur. Die Gleichgewichtsphasen sind die β -Phase und die α -Phase /7,10/. Da die Einstellung des Gleichgewichts in diesem System sehr träge vor sich geht, kann durch rasches Abkühlen (Abschrecken) der Legierungen vom Hochtemperatur- β -Gebiet innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereichs die bcc-Struktur auf Raumtemperatur unterkühlt werden, ohne daß eine Phasenumwandlung auftritt (metastabiles β). In diesem Fall des "gehemmten Gleichgewichts" können vor dem Übergang zum Gleichgewicht als metastabile Zwischenzustände verschiedene Nichtgleichgewichts-Phasen auftreten. Es sind dies die bereits vorgestellten Martensit-Phasen und die ω -Struktur. Das Auftreten dieser Phasen soll anhand des Phasendiagramms diskutiert werden.

In der Abbildung 12 ist der aus Abbildung 2 bekannte Ausschnitt aus dem Phasendiagramm nochmals wiedergegeben, wobei die Temperaturskala jetzt bei Raumtemperatur endet. Unterhalb der Abszisse ist die Konzentrationsachse in drei Bereiche (I bis III) aufgeteilt, auf die im folgenden Bezug genommen wird. Für die M_S -Kurve (gestrichelte Linie) wurden die M_S -Temperaturen von Jepson et al. /22/ übernommen, sie zeigen gute Übereinstimmung mit den von Duwez /54/ angegebenen Werten.

Bei den Legierungen des Konzentrations-Bereichs I mit ihrem hohen Ti-Gehalt führt ein Abschrecken aus dem β -Gebiet stets zur Martensit-Transformation, sobald M_S unterschritten wird. Für Legierungen mit über 90 Atom% Titan bildet sich dabei der hexagonale Martensit (α') großvolumig in Form von selbstakkommodierenden Platten, d.h. die entstehenden Martensit-Domänen orientieren sich so, daß die Verzerrungsenergie minimiert wird. Beim Übergang zu Legierungen mit niedrigerem Ti-Gehalt tritt anstelle des hexagonalen ein orthorhombischer Martensit (α'') auf, und der bei fester Temperatur gefundene Volumenanteil der Zweitphase geht sukzessive mit fallendem Titan-Gehalt zurück.

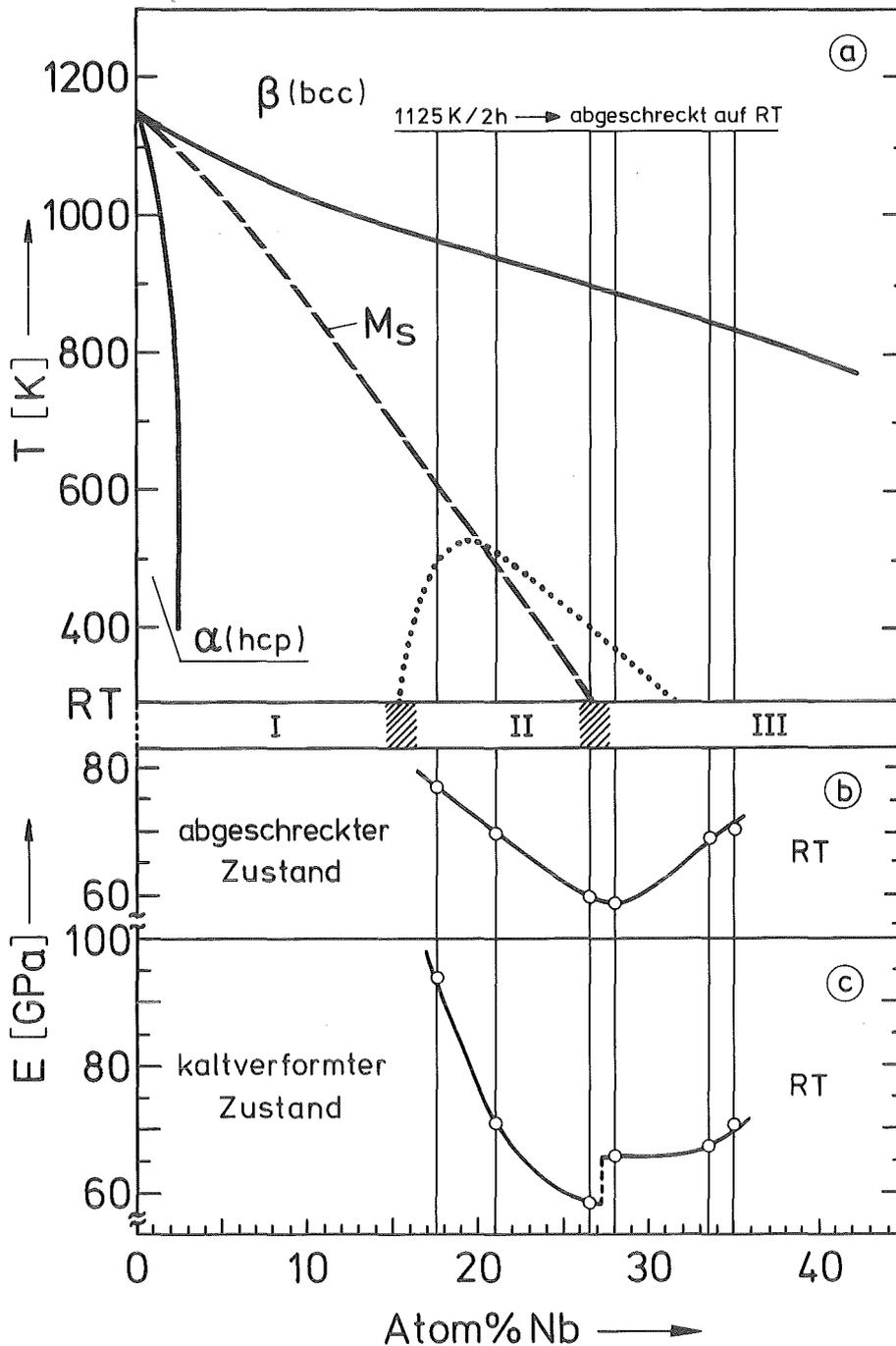


Abb. 12: Auszug aus dem NbTi-Phasendiagramm (bis Raumtemperatur, RT). Die vertikalen Linien geben die Lage der Proben bzgl. der Konzentration an.

M_s unterschreitet die Raumtemperatur bei ca. 27 Atom% Nb. Im Bereich dieses Schnittpunkts zeigt der E-Modul abgeschreckter Proben ein Minimum. Im Fall kaltverformter Proben findet man hier eine sprunghafte Änderung des E-Moduls.

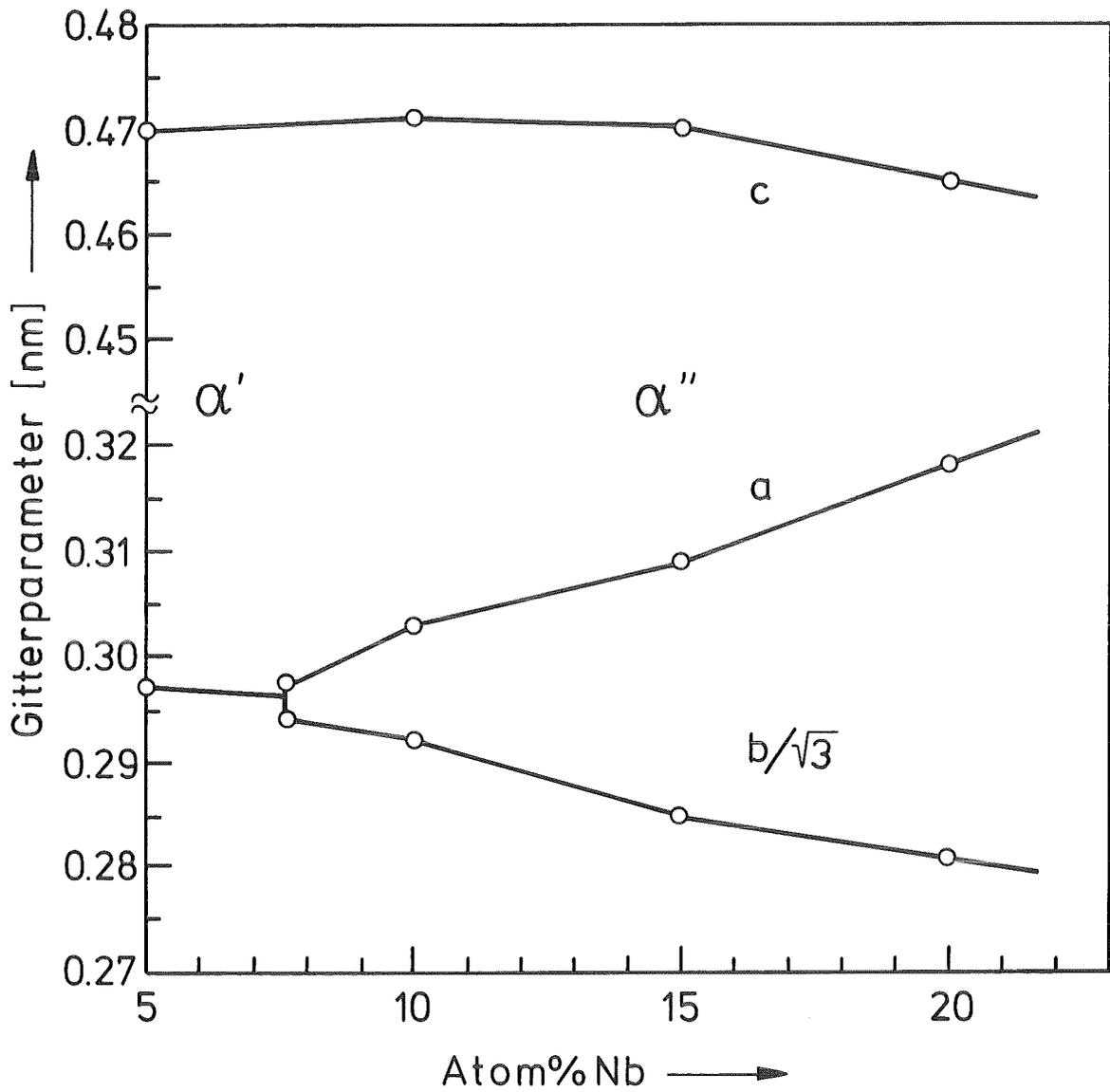


Abb.: 13: Gitterparameter des Martensits in NbTi als Funktion der Legierungszusammensetzung (Werte nach Ref. /22/).
In dieser Auftragung erkennt man, daß der orthorhombische Martensit (α'') als gestörter hexagonaler Martensit (α') betrachtet werden kann. Dabei nimmt die Störung mit steigendem Nb-Gehalt der Legierung zu.

Der hexagonale und der orthorhombische Martensit sind miteinander "verwandt". Das hexagonale Gitter kann orthorhombisch (mit a, b, c) indiziert werden, wobei dann gilt $b = \sqrt{3} \cdot a$. Der bei abnehmendem Ti-Gehalt anstelle des hexagonalen Martensits auftretende orthorhombische Martensit zeigt Abweichungen für b/a von diesem "idealen" Wert $\sqrt{3}$ zu etwas kleineren Werten /21/. Daher kann der orthorhombische Martensit auch als gestörter hexagonaler Martensit betrachtet werden, wobei die Störung mit dem Niob-Gehalt der Legierung zunimmt.

Die Abbildung 13 zeigt diese Konzentrationsabhängigkeit der Martensit-Gitterparameter. Bei den von Jepson et al. /22/ übernommenen Gitterkonstanten erkennt man, daß im Bereich zwischen 5 und 10 Atom% Nb ein Aufspalten der Werte von a und $b/\sqrt{3}$ auftritt, wobei die Grenze nicht genau festgelegt werden kann. Nach den Untersuchungen von Bagariatskii et al. liegt die Grenze zwischen dem hexagonalen (α') und dem orthorhombischen (α'') Martensit bei 6 bis 8 Atom% Nb /20/.

Ein für spätere Betrachtungen wichtiger Punkt ist, daß mit fallendem Ti-Gehalt die b - und c -Achse leicht kürzer werden, die a -Achse dagegen gleichzeitig in ihrer Länge zunimmt. Diese Beobachtung für a - und b -Achse stimmt qualitativ gut überein mit Ergebnissen von Morniroli et al. /19/ sowie Bagariatskii und Mitarbeitern /20/, nach deren Angaben bleibt jedoch die c -Achse im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant.

Während also im Bereich I bei Nichtgleichgewichts-Prozeßführung eine Martensit-Umwandlung in jedem Fall auftritt, ist im Bereich II die β -Phase unter bestimmten Bedingungen auf Raumtemperatur unterkühlbar. Prinzipiell ist hier ebenfalls die athermische Bildung eines orthorhombischen Martensits zu erwarten, das Auftreten der Umwandlung hängt jedoch in diesem Bereich stark von der Existenz geeigneter Keime ab. Das Vorliegen bzw. Fehlen bestimmter Defektstrukturen (z.B. Gitterversetzungen, Fehlstellen) bestimmen hier die Kinetik der Umwandlung. Kritischer als von der Abschreckgeschwindigkeit hängt die Martensittransformation in diesem Konzentrationsbereich von der Temperatur ab, von der abgeschreckt wird /39/. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß durch ein Abschrecken von höherer Temperatur

mehr Punktdefekte (Leerstellen) eingefroren werden, die dann als Keime für einen alternativen Prozeß (ω -Bildung, s.u.) dienen können.

Für die Ti-reichsten Legierungen des Konzentrationsbereichs II kann die martensitische Umwandlung möglicherweise nicht völlig unterdrückt werden, es läßt sich jedoch durch geeignetes Abschrecken eine "unterkühlte β -Phase" erzeugen, die nur geringe Spuren von Martensit aufweist /55/.

Wie die Abbildung 12a zeigt, unterschreitet die M_s -Kurve die Raumtemperatur bei Nb-Konzentrationen um 27 Atom%. Daher lassen sich NbTi-Legierungen mit einem Ti-Gehalt von weniger als ca. 73% abschrecken, ohne zu transformieren (Bereich III). Sie befinden sich damit in einem Zustand des "metastabilen β ". Röntgenbeugungsexperimente an metastabil abgeschreckten Proben zeigten keine Spuren einer zweiten Phase, selbst nicht beim anschließenden Abkühlen auf LHe-Temperatur.

Für solche metastabilen β -Legierungen ist das Phänomen bekannt, daß darin keine hohe chemische Homogenität erreicht werden kann /56/. Möglicherweise deutet auch die gerade im Fall der NbTi₇₂-Probe beobachtete große Streuung der Härtewerte (vgl. Abb. 11c) darauf hin, daß in diesem Konzentrationsbereich, wo ein einphasiges Abschrecken leicht möglich ist, die Inhomogenität des Materials am größten ist. Das für NbTi beobachtete Auftreten Nb-ärmer bcc-Ausscheidungen im β -Gitters, die dann als β' bezeichnet werden /57,58/, könnte dieselbe Ursache besitzen wie diese makroskopischen Inhomogenitäten. Eine Phasentrennung in β_1 und β_2 wird auch für das β -isomorphe System TiV berichtet /68/. Möglicherweise dienen solche "Modulationen" der chemischen Zusammensetzung als Orte, wo später die Keimbildung für weitere Umwandlungen erleichtert ist. Auf diese Problematik kann jedoch hier nicht weiter eingegangen werden, sie soll nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden.

In den NbTi-Legierungen der Bereiche II und III kann also die Hochtemperatur- β -Phase durch Abschrecken auf Raumtemperatur eingefroren werden. Durch ein solches Unterkühlen wird das β -Gitter in einen Nichtgleichgewichtszustand gebracht, der als um so instabiler angesehen werden muß, je größer die Unterkühlung unter die ($\alpha+\beta$)-Gleichgewichts-Phasengrenze ist.

Als Indiz für die Instabilität der Legierungen mit unterkühlter β -Struktur kann der in Abbildung 12b gezeigte Verlauf des dynamischen E-Moduls von abgeschreckten Proben bei Raumtemperatur gelten. Der im Vergleich zu den reinen Komponenten Niob und Titan (vgl. S.24) ungewöhnlich niedrigen Module sind als Ausdruck eines weichen Gitters zu werten und deuten auf eine Instabilität der bcc-Struktur in diesem gesamten Konzentrationsbereich hin. Das bcc-Gitter wird im Bereich III mit Erhöhung des Ti-Gehalts zunächst zunehmend weicher, mit dem Übergang in den Bereich II tritt jedoch eine relative Verfestigung auf, die mit dem Ti-Gehalt wächst. Collings referiert ähnliche Ergebnisse neben TiNb auch für TiV und TiMo /57/.

Interessant ist die Beobachtung, daß bei den Konzentrationen, bei denen dieses Steiferwerden des Gitters beginnt, ein starker (sprunghafter) Anstieg der Dämpfung zu verzeichnen ist (vgl. Abb. 5, Kurve b). Dabei liegt das Maximum der Dämpfung in dem Konzentrationsbereich, wo in TEM-Untersuchungen an abgeschreckten Legierungen üblicherweise "Streaking"-Effekte (diffuse Beugungsreflexe) beobachtet werden /59/.

5.1.2 Instabilität als Funktion der Temperatur

Ein qualitativ gleiches Verhalten, wie es in der Abbildung 12b für die Konzentrationsabhängigkeit des E-Moduls abgeschreckter Proben gezeigt wurde, findet man auch in der Temperaturabhängigkeit des E-Moduls der Ti-ärmeren Proben NbTi_{66.5} und NbTi₆₅.

Die Abbildung 14 zeigt eine Gegenüberstellung der jeweiligen Messungen. Diese Ergebnisse zeigen, daß bei der Ausbildung einer Instabilität des β -Gitters in einem gewissen Umfang eine Äquivalenz von Unterkühlung und Zulegieren von Titan existiert. In beiden Fällen - mit steigendem Titan-Gehalt wie mit abnehmender Temperatur - nimmt die Gitterinstabilität zunächst zu, bis schließlich ein stabilisierender Prozeß einsetzt. Die Dämpfung zeigt in beiden Fällen zunächst einen Anstieg, um dann wieder abzunehmen, wenn die Stabilisierung eingesetzt hat.

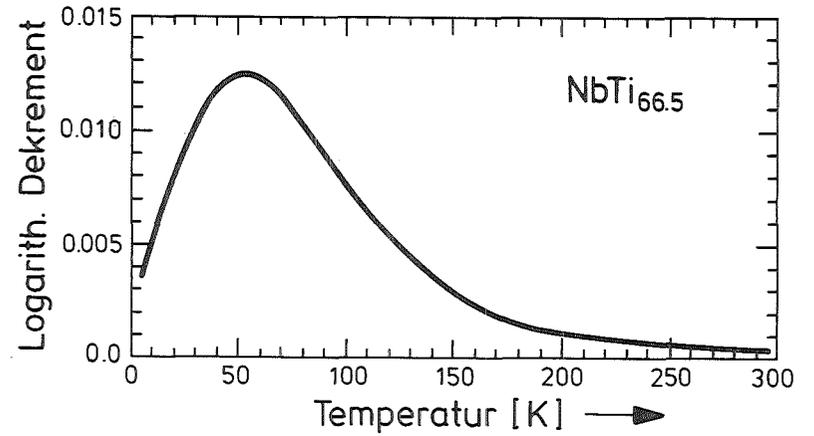
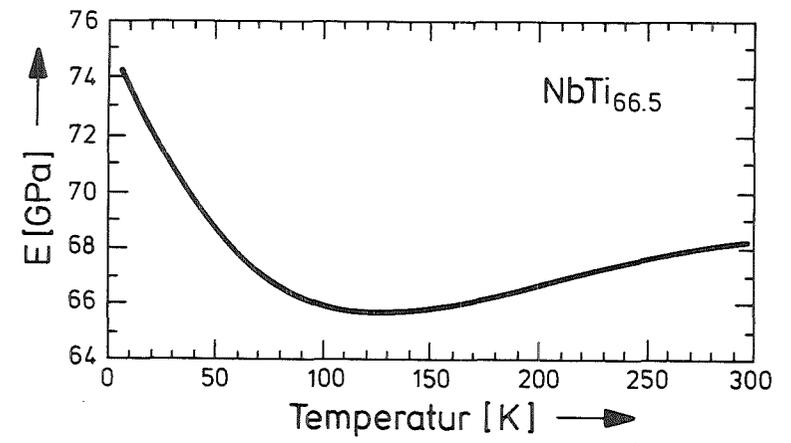
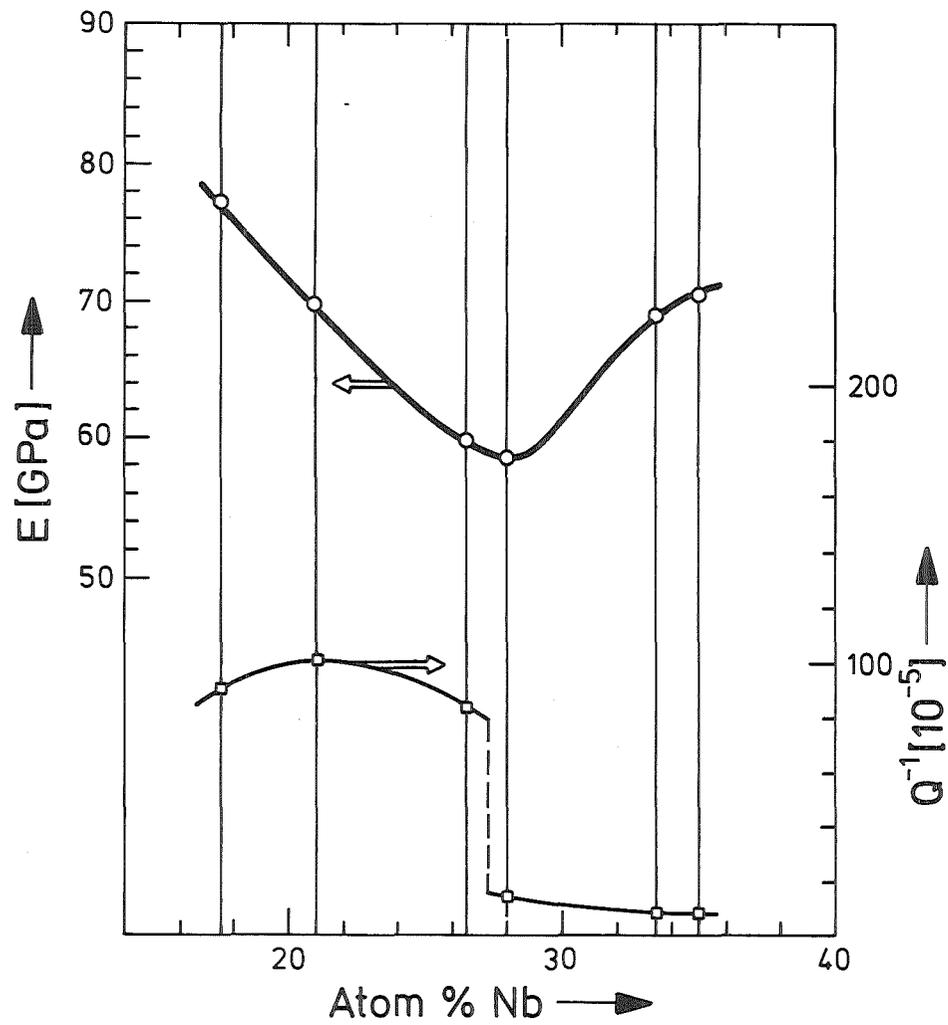


Abb. 14: Äquivalenz von Konzentration und Temperatur im Hinblick auf die Transformationsneigung

Bemerkenswert ist, daß das Maximum in der Dämpfung nicht mit dem Minimum im E-Modul-Verlauf zusammenfällt. Die Dämpfung ist also nicht maximal, wenn die Gitterinstabilität am größten ist, sondern erst dann, wenn bereits deutlich ein Stabilisierungsprozeß eingesetzt hat. Im folgenden soll geklärt werden, welche Prozesse hier zur Gitterstabilisierung führen.

5.2 Produkte der Beta-Instabilität

Es wurde gezeigt, daß in einem bestimmten Konzentrationsbereich die β -Struktur durch Abschrecken von hoher Temperatur in einen metastabilen Zustand gebracht werden kann. Strukturelle Instabilitäten sind die Folge eines solchen Zustands. Vor dem Übergang in den thermodynamischen Gleichgewichts-Zustand ($\alpha+\beta$) können verschiedene metastabile Zwischenzustände durchlaufen werden. Abhängig vom Grad der Gitterinstabilität und von der Prozeßführung (Anlegen äußerer Spannungsfelder, Absenkung der Temperatur, Auslagerung) sind verschiedene Umwandlungen möglich.

Im folgenden wird das Auftreten der verschiedenen Umwandlungsprodukte in den metastabilen β -NbTi-Legierungen anhand der Meßergebnisse diskutiert. Die Vielfalt an Möglichkeiten zur Erzeugung metastabiler Phasen in den abgeschreckten NbTi-Proben ist ein weiteres Indiz dafür, daß die unterkühlte β -Phase sich in einem Zustand hoher Instabilität befindet.

5.2.1 ω -Phase: Struktur und Umwandlungskinetik

Es gilt als gesichert, daß in allen Legierungen, in denen die β -Struktur metastabil auf Raumtemperatur unterkühlt werden kann, die ω -Bildung möglich ist. Modelle für Mechanismen der ω -Bildung wurden von verschiedenen Autoren beschrieben /34,43/, für zusammenfassende Darstellungen wird auf die Artikel von Hickman /41/ und Sikka et al. /35/ verwiesen.

Ohne auf die energetischen Ursachen der Transformation einzugehen (siehe z.B. /62/ zum Einfluß der d-Band-Besetzung auf die freie Energie und die Stabilität von ω), soll zunächst der Mechanismus der Umwandlung in einem statischen Modell vorgestellt werden. Das Entstehen hexagonaler Bereiche im kubischen Gitter läßt sich beschreiben als ein paarweises Kollabieren von $(111)\beta$ -Netzebenen, wobei jede dritte erhalten bleibt /40/. Dieser Vorgang wird anhand der Abbildungen 15 und 16 verdeutlicht.

Dazu sind in die bcc-Elementarzelle (Abb. 15a) verschiedene (111) -Ebenen eingetragen und mit A, B und C bezeichnet. Durch Projektion dieser Netzebenschar in die Bildebene erhält man eine Darstellung des kubischen Gitters als Stapelfolge ABCABC von (111) Netzebenen (Abb. 15b). Die Mittelebene zwischen den Ebenen B und C sei als " ω -Position" bezeichnet. Ein paarweises Kollabieren der B- und C-Netzebenen in diese ω -Position, wobei jeweils die A-Ebenen unverändert bleiben, führt nun zur Bildung des idealen hexagonalen ω -Gitters mit der neuen Stapelfolge AB'AB' (Abb. 15d). Erfolgt der Kollaps unvollständig, wie in Abb. 15c angedeutet, so bildet sich das gestörte, sog. "rumpled" ω aus /35/. Während das ideale ω hexagonale Symmetrie aufweist und in der Bezeichnung nach Hermann-Mauguin zur Raumgruppe $P6/mmm$ gehört, erhält man für das "rumpled ω " trigonale Symmetrie ($P\bar{3}m1$) /36,37/.

Aufgrund der vier $\langle 111 \rangle$ -Richtungen im Gitter gibt es vier gleichwertige ω -Varianten, zusätzlich existieren je drei Subvarianten wegen der drei Möglichkeiten (AB), (BC) oder (CA) für einen Kollaps der Netzebenen.

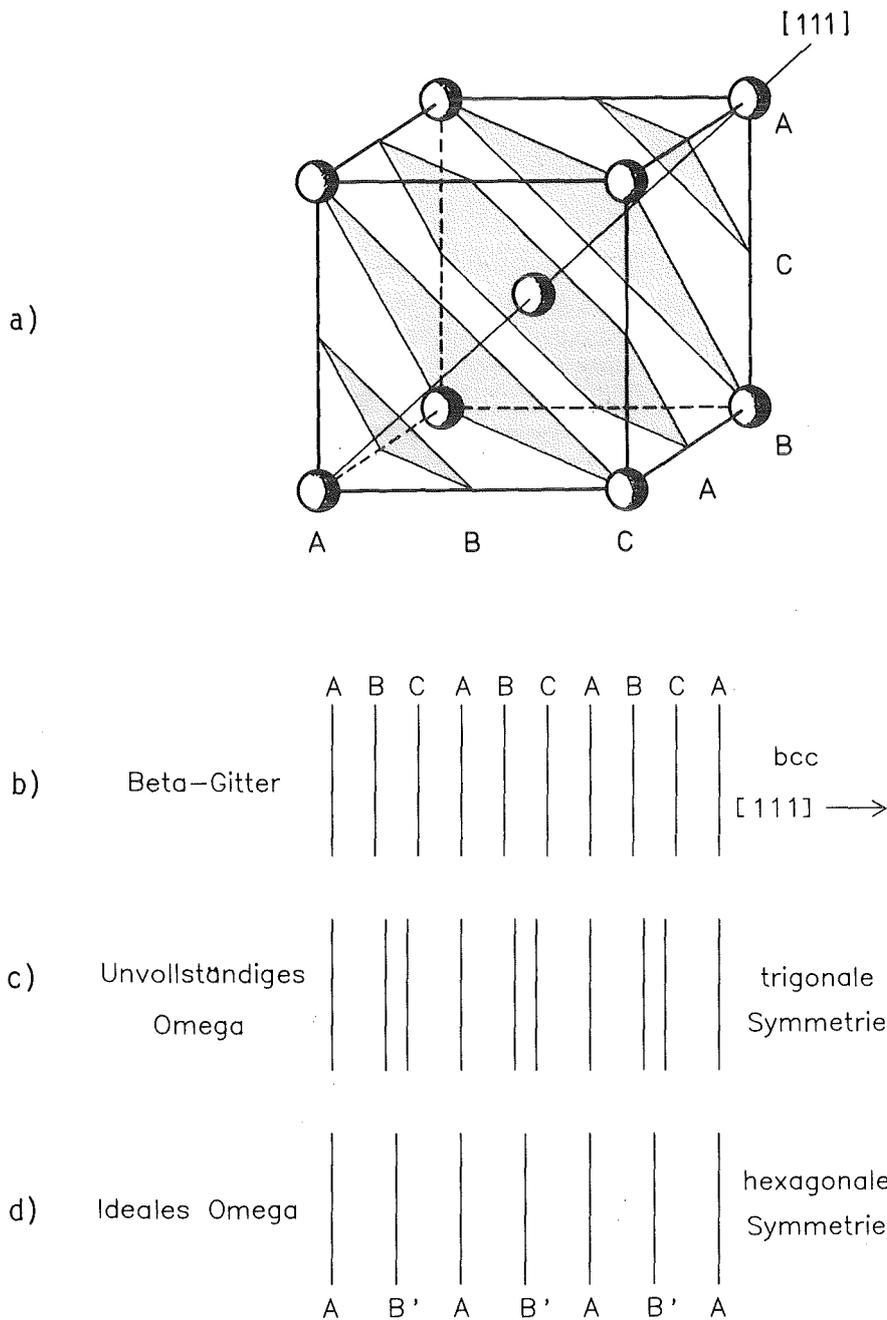


Abb. 15: Omega-Bildungsmechanismus

- a) Elementarzelle des β -Gitters (bcc) mit eingezeichneten (111)-Netzebenen
- b) Die (111)-Ebenen im bcc-Gitter besitzen die Stapelfolge ABC. Ein paarweises Kollabieren solcher Ebenen, wobei jede dritte Ebene erhalten bleibt, führt zum Auftreten der idealen ω -Struktur mit hexagonaler Symmetrie und der Stapelfolge AB' (Abb. 15d). Bei unvollständigem Kollaps liegt eine trigonale Symmetrie vor (Abb. 15c).

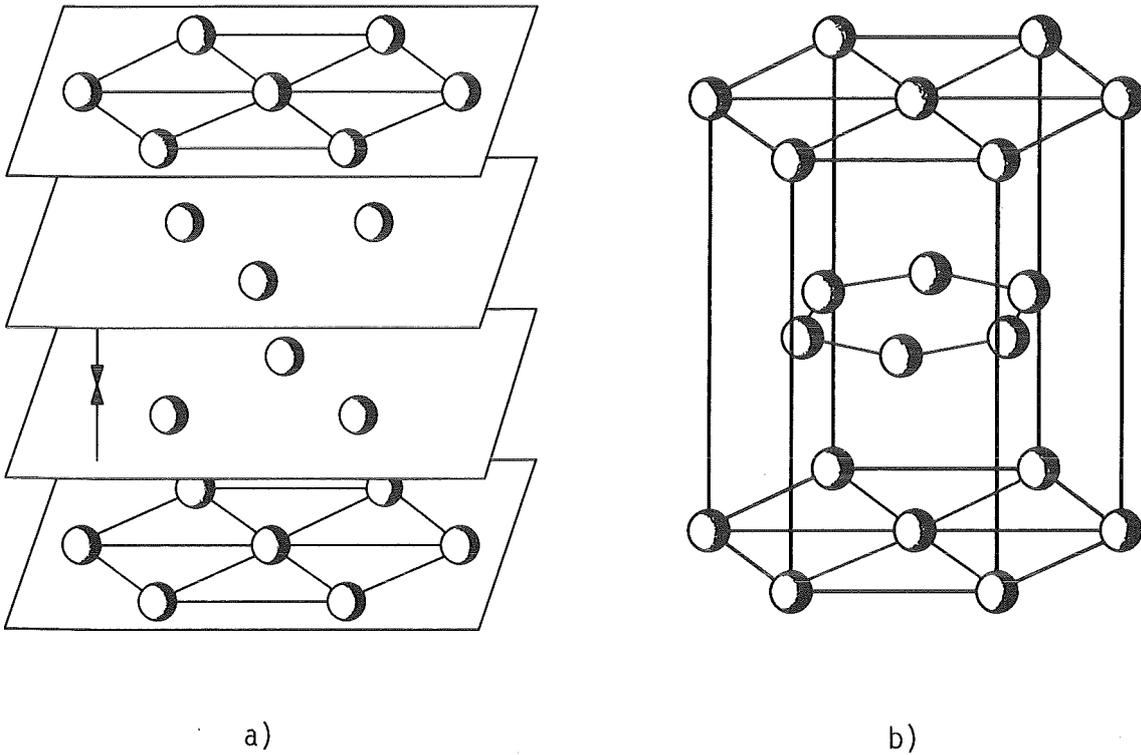


Abb.16: Symmetrie von Omega

a) $(111)\beta$ -Netzebenen mit Atombelegung

Ein Kollabieren der beiden mittleren Ebenen (in Pfeilrichtung) führt zum ω -Gitter mit hexagonaler Symmetrie.

b) Elementarzelle des idealen ω

Die c -Achse ist der Übersichtlichkeit wegen stark verlängert dargestellt. Das reale c/a -Verhältnis beträgt 0.613.

Die Abbildung 16 veranschaulicht die Symmetrie von ω : In Abbildung 16a ist eine Folge von (111)-Ebenen dargestellt, wobei jetzt zusätzlich die Belegung der Netzebenen mit den Gitteratomen angegeben ist. Durch ein geringfügiges Verschieben der beiden mittleren Ebenen in die ω -Position (Kollaps in Pfeilrichtung) wird eine neue Ebene B' mit hexagonaler Belegung erzeugt. Betrachtet man die A-Ebenen als Basisflächen der neuen hexagonalen Zellen, so hat man zusammen mit den durch Netzebenenkollaps entstandenen Ebenen die Stapelfolge AB'AB'. Die c-Achse ist dann eine Drehachse mit sechszähliger Symmetrie, die Raumgruppe wird mit P6/mmm bezeichnet. In der Abbildung 16b ist das Produkt dieser Transformation, die ideale ω -Zelle, dargestellt. (Im Fall des unvollständigen ω sind die inneren Atome noch leicht nach oben und nach unten aus der ω -Ebene verlagert, die Symmetrie ist daher trigonal.)

Die Gitterkonstanten a und c dieser neuen hexagonalen Zelle lassen sich unter Berücksichtigung der Geometrien des kubischen Ausgangs- und des hexagonalen Endgitters aus stereometrischen Zusammenhängen ableiten. Für die neuen Gitterkonstanten gilt im Idealfall:

$$a_{\omega} = \sqrt{2} a_{\beta} = 0.4646 \text{ nm}$$

$$c_{\omega} = \sqrt{3}/2 a_{\beta} = 0.2845 \text{ nm}$$

(wobei mit $a_{\beta} = 0.3285 \text{ nm}$ gerechnet wurde). Ein Vergleich mit den von Hickman /37/ angegebenen Werten ($a = 0.4627 \text{ nm}$ und $c = 0.2836 \text{ nm}$) zeigt, daß die gemessenen Werte kleiner sind als die berechneten. Die Diskrepanz wird dadurch erklärbar, daß die Messungen an getemperten Proben durchgeführt wurden, in denen bereits Diffusionsprozesse abgelaufen waren, bei denen Nb-Atome aus dem ω -Gitter in die β -Matrix umverlagert wurden (reduzierte Löslichkeit von Niob im hexagonalen Gitter). Eine Folge davon ist, daß beim Auftreten der ω -Struktur lokal Verspannungen zwischen der β -Matrix und den darin kohärent eingelagerten ω -Bereichen auftreten. Das führt insgesamt zu einer Erhöhung der Härte und zu einer Zunahme der Dichte des Materials.

Neben diesem statischen Bild des Netzebenenkollapses, das gut das Produkt der Umwandlung beschreibt, gibt es dynamische Modelle der $\beta \rightarrow \omega$ Transformation, durch die Aussagen über die Kinetik gemacht werden können /40,67/. So werden beispielsweise in einem solchen Modell $\langle 111 \rangle$ -Atomreihen des β -Gitters longitudinalen "Verschiebungswellen" unterworfen. Als Ausdruck und Produkt wachsender β -Instabilität treten zunächst kurzreichweitige Korrelationen der Gitteratome zwischen Ausgangs- und Produktzustand auf (lineare Defekte, /32/), mit wachsender β -Instabilität nehmen diese dynamischen ω -Fluktuationen an Intensität zu. Beim Erreichen bestimmter Amplituden einer $2/3 \langle 111 \rangle$ -Longitudinalwelle werden die Gitterionen des Ausgangsgitters derart verlagert, daß sich lokal die (ideale) ω -Struktur ausbildet. Dazu sind jedoch korrelierte Atomverrückungen über weite Gitterbereiche notwendig und daher tritt der spontane Übergang in die ω -Struktur erst auf, wenn die bcc-Instabilität eine bestimmte Schwelle erreicht (athermische Transformation unterhalb der Einsatztemperatur T_ω).

In diesen Modellen lassen sich auch die Effekte des "diffusen ω " (Streaking) erklären, nämlich als Produkte der unvollständigen dynamischen Verlagerung. Mit dem Übergang von kurzreichweitigen zu langreichweitigen (d.h. über mehrere Gitterperioden) korrelierten Verschiebungen kommt es zum Übergang von diffusen zu scharfen Reflexen /40,32/.

Für eine mögliche Beschreibung der ω -Transformation mittels Ladungsdichtewellen (CDW: Charge density waves) sei auf die Literatur verwiesen /43, 35/.

Das Auftreten von ω beim Erreichen einer bestimmten Unterkühlung führt zum Abbau der freien Energie des Gesamtsystems /40,67/ und damit zu einem Abbau der Instabilität des Systems. Leibovitch /6/ spricht von einem "Entladen" der β -Instabilität im Auftreten von ω .

Oberhalb von T_ω treten dynamische ω -Fluktuationen auf, es liegt eine zeitlich und örtlich fluktuierende Struktur vor. Nach Lin et al. /61/ lassen sich bereits weit oberhalb der Temperatur T_ω solche Fluktuationen nachwei-

sen, ihre mittlere Lebensdauer beträgt ca. 10^{-7} sec. In diesem Bereich kann die ω -Phase in einer isothermen Transformation gebildet werden. Thermisch aktiviert treten durch Fluktuationen in der chemischen Zusammensetzung im β -Gitter Nb-arme Zonen auf, in denen dann der ω -Gitterkollaps bevorzugt stattfindet. Durch Diffusion werden diese ω -Domänen anschließend stabilisiert, damit geht die dynamische Natur verloren. Wenn dieser Prozeß abgelaufen ist, befindet sich die Probe nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht (Quasigleichgewicht, vgl. 4.1).

Nach den für metastabile β -Titan-Legierungen charakteristischen Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagrammen begünstigt eine Alterung bei 300 - 400°C die isotherme ω -Transformation, eine Alterung bei ca. 500°C resultiert in der Ausbildung einer $(\alpha+\beta)$ -Struktur. Bei sehr langen Temperdauern geht die $(\beta+\omega)$ -Struktur auch bei niedrigeren Temperaturen in den $(\alpha+\beta)$ -Gleichgewichtszustand über.

Die erläuterten Äußerungen der β -Instabilität in zunehmenden ω -Fluktuationen sowie der Abbau der Instabilität durch athermische und isothermische ω -Transformation lassen sich durch die neuen Messungen im NbTi-System experimentell belegen.

Das Auftreten der ω -Fluktuationen konnte in früheren Messungen des elektrischen Widerstands von abgeschreckten NbTi-Proben (60 Gew% Ti nach Analyse) beobachtet werden. Infolge zusätzlicher Elektron-Phonon-Streuung trat zwischen 300 K und ca. 80 K ein negativer Temperaturkoeffizient auf /60/. In den hier vorliegenden Messungen der thermischen Ausdehnung wurde in abgeschreckten NbTi₇₉-Proben im Vergleich zu der Probe im Quasigleichgewicht (vgl. 4.1 und Kurven 1 und 3 in Abb. 3a) beim Abkühlen auf LHe-Temperatur eine deutlich reduzierte thermische Kontraktion beobachtet, die ebenfalls diesen Fluktuationen zugeschrieben werden kann: Die mit wachsender Unterkühlung zunehmenden Fluktuationen in Richtung auf die ω -Struktur führen zu einer zunehmenden Anharmonizität des Gitterpotentials. Der weitgehend reversible Verlauf der thermischen Ausdehnung deutet auf die dynamische Natur dieser ω -Fluktuation hin. Es liegt eine zeitlich und örtlich fluktuierende ω -Struktur vor, die reversibel in der Temperatur verläuft. Dem Auftreten dieser dynamischen ω -Fluktuationen kann die beobachtete Gitterstabi-

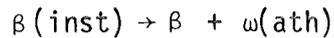
lisierung beim Abkühlen (z.B. von metastabil abgeschrecktem NbTi_{66.5} unterhalb von etwa 120 K) wie auch die Stabilisierung beim Zulegieren von Titan (vgl. Abb. 14) zugeschrieben werden. Durch Diffusionsprozesse werden mit der Zeit einzelne ω -Bereiche stabilisiert, was sich in den geringfügigen thermischen Hysteresen bei den Dilatationsmessungen andeutet.

Die Existenz solcher Diffusionsprozesse auch bei tieferen Temperaturen wird durch die Zeitabhängigkeit von E-Modul und Dämpfung abgeschreckter Proben bestätigt. Der Anstieg des E-Moduls bei RT-Auslagerung ist verbunden mit einer Abnahme der Dämpfung, wobei die in gleichen Zeiten erreichbare Steigerung des E-Moduls eine Abhängigkeit vom Ti-Gehalt zeigt. Die Dämpfung in solchen Proben kann nach /63/ der Wechselwirkung zwischen den kurzreichweitigen Atomverschiebungen (" ω -shuffles" /40/, ω -Keime) und der externen Erregerwelle zugeschrieben werden. Wenn also die relativ hohe Dämpfung mit dem Vorhandensein von dynamischen ω -Keimen verbunden ist, muß die Dämpfung dieser Proben abnehmen, sobald der größte Teil der Keime (" ω -Embryos") in irreversiblen ω -Partikeln stabilisiert wurde. Dies kann durch Temperbehandlungen bei relativ niedrigen Temperaturen erreicht werden, wie die Ergebnisse einer längeren Auslagerung der Proben bei einer Temperatur von 650 K beweisen. Durch eine solche Behandlung wird die isothermische ω -Transformation unterstützt, und die Probe nähert sich stark dem thermodynamischen Gleichgewichts-Zustand. Die Ausbildung stabiler ω -Domänen auf Kosten der dynamischen Struktur äußert sich in einer deutlichen Erhöhung des E-Moduls und einer Abnahme der Dämpfung (Abb. 7). Die in solchen Proben beobachtete Dichtezunahme wurde bereits diskutiert, der starke Härteanstieg resultiert aus der Kohärenz der ω -Bereiche mit der β -Matrix. Dichtezunahme und Härteanstieg sind auch in der Literatur beim Auftreten von isothermischen ω -Ausscheidungen berichtet /31/.

Die an NbTi₇₉ im Quasigleichgewichtszustand gemessene thermische Ausdehnung (Abb. 3a, Kurve 3) zeigt keinerlei anomales Verhalten mehr und verläuft mit vernachlässigbarer thermischer Hysterese, der stark gestiegene E-Modul (Abb. 7) belegt den Abbau der Instabilität. Die bei den Ti-ärmeren Proben NbTi₆₅, NbTi_{66.5} und NbTi₇₂ beobachtete relativ geringe E-Modul- bzw. Härtezunahme bei der 650 K-Temperung im Vergleich zum abgeschreckten

Zustand könnte auf die Ausbildung einer $(\alpha+\beta)$ -Struktur zurückzuführen sein. Diese Interpretation der Meßergebnisse wird unterstützt durch die gleichzeitig beobachtete Dämpfungszunahme, was auch Knorr et al. /66/ bei Anlaßuntersuchungen in TiV beobachten.

Im Falle des abgeschreckten NbTi_{82.5} (vgl. Abb. 4) kommt es beim Abkühlen bereits bei ca. 260 K zum Einsetzen einer starken Kontraktion der Probe, die mit einer deutlichen Erhöhung des E-Moduls und einer Abnahme der Dämpfung verbunden ist. Die aufgetretene Längenänderung ist in diesem Temperaturbereich irreversibel, d.h. sie verschwindet nicht wieder beim Aufwärmen bis zu RT. Dieses Verhalten kann dem Auftreten der athermischen ω -Phase zugeschrieben werden, die jedoch aufgrund der langen Zykluszeit des Experiments bereits von einem Diffusionsprozeß begleitet ist, der die entstandenen ω -Bereiche stabilisiert. Sowohl die beobachtete Dichtezunahme als auch das Ausmaß der E-Modul-Zunahme sprechen für eine Umwandlung



Die Einsatztemperatur der ω -Transformation hängt nicht nur von der Legierungszusammensetzung ab, sondern auch vom Reinheitsgrad. Nach Untersuchungen von Paton und Williams /64/ an TiV-Legierungen ist die Temperatur T_{ω} stark vom Sauerstoffgehalt der Proben abhängig. Interpoliert man bei ihren Untersuchungen die Ergebnisse für Ti-18V (TiV₁₇) und Ti-19V (TiV₁₈), was im e/a-Verhältnis der NbTi_{82.5}-Probe etwa entspricht, so ist für einen Sauerstoffgehalt von ca. 500 ppm (vgl. Analysenergebnis in Tabelle 1) ein T_{ω} im Bereich von wenigen Minusgraden zu erwarten. De Fontaine et al. /40/ berichten in TiV₂₀ (e/a \approx 4.19) die Bildung von $\omega(\text{ath})$ bei einer Temperatur von -13°C .

Die fluktuierende ω -Struktur wird bei Raumtemperatur langsam stabilisiert, wodurch die dynamische Natur abgebaut wird. Möglicherweise besitzt das in relativ verdünnten Legierungen durch Abschrecken erhaltene ω zunächst nicht die ideale hexagonale Symmetrie, sondern erreicht diese erst, wenn Diffusion wirksam geworden ist. Cometto et al. /31/ geben am Beispiel von NbZr an, daß die Gitteratome der kollabierten Ebenen im Fall der abgeschreckten Probe nicht die ideale Lage einnehmen, sondern jeweils nach

oben und unten verlagert sind (vgl. "rumpel ω ", unvollständiger Kollaps). Erst nach Alterung dieser Proben treten scharfe ω -Reflexe und (zeitlich) stabile Gitterkonstanten auf.

Die starke Zunahme der Transformationsneigung beim Unterschreiten von M_S ohne eine zwangsläufige Martensit-Transformation läßt den Schluß zu, daß M_S in diesem Konzentrationsbereich eine Stabilitätskurve* darstellt.

Oberhalb von M_S nimmt die Gitterstabilität beim Annähern an diese Grenze stetig ab, unmittelbar unter M_S setzt ein stabilisierender Prozeß ein (u.a. deutlich in der sprunghaften Dämpfungsänderung). Der Prozeß ist zunächst dynamischer Natur, mit Zunahme des Ti-Gehalts nimmt die Amplitude der "Verschiebungswellen" zu. Schließlich setzt eine Umwandlung ein, da für das abgeschreckte NbTi_{82.5} die Amplitude der Verschiebungswelle so groß ist, daß bereits bei geringer T-Absenkung unter Raumtemperatur der vollständige Kollaps der Netzebenen in die ideale ω -Struktur möglich ist. Es kommt zur athermischen Transformation ins ω -Gitter. Aufgrund der langsamen Prozeßführung im Dilatationsexperiment kann die neue Struktur durch Diffusion stabilisiert werden und verläuft bis RT nicht mehr reversibel. Der Temperaturverlauf von E-Modul und Dämpfung bei den Ti-ärmeren Proben (z.B. NbTi_{66.5}) zeigt im Vergleich mit den konzentrationsabhängigen Messungen eine Äquivalenz auf zwischen der Unterkühlung einer metastabilen β -Legierung und dem Zulegieren von Ti. Gleichzeitig wird die Reversibilität des Vorgangs deutlich für Bedingungen, unter denen keine Diffusion möglich ist.

* im Gegensatz zu einer "Koexistenzkurve"

5.2.2 Martensit: Spannungsunterstützte und athermische Bildung

Legierungen im Zustand des metastabilen β (gehemmtes Gleichgewicht) sind instabil bezüglich innerer und äußerer (Scher-)Spannungen. In den Proben des Bereichs II, die ohne zu transformieren metastabil auf RT unterkühlt werden, kann bereichsweise eine Gitterumwandlung durch Kaltverformung induziert werden. Das Produkt dieser Transformation ist eine Martensitphase, und der erreichbare Volumenanteil ist vom Grad der Instabilität abhängig.

Die spannungsunterstützte Martensitbildung wirkt sich auf den E-Modul aus, wie man aus Abbildung 12c im Vergleich mit Abbildung 12b erkennt. Ausgehend von NbTi_{73,5} nimmt der E-Modul zu den titanreichen Proben hin stark zu. Das kann damit erklärt werden, daß sich zunächst, wenn sich die Probe bei RT nahe an M_S bzw. M_D (vgl. S. 9) befindet, nur ein geringer Anteil an Martensit gebildet hat. Erst wenn in den Ti-reicheren Proben eine massive Umwandlung einsetzt, kommt es zu einer zunehmenden Verspannung des Materials und damit verbunden zu einer Erhöhung des E-Moduls. Daher bewirkt eine Kaltverformung in NbTi₇₉ eine leichte, in NbTi_{82,5} bereits eine massive Erhöhung des E-Moduls im Vergleich zum abgeschreckten Zustand. Nach Literaturangaben /57,65,66/ wird in den Proben des Bereichs I, wo eine vollständige Transformation in Martensit auftritt, wieder ein deutlich niedrigerer E-Modul beobachtet. Der starke Anstieg der Dämpfung bei den verformten Proben kann dem Auftreten von Grenzflächen zwischen Martensit und Matrix zugeschrieben werden. Diese Phasen-Grenzflächen sind hochbeweglich unter dem Einfluß äußerer Spannungsfelder (so auch unter dynamischer Beanspruchung bei der zyklischen Probenerregung). Im Gegensatz zum Fall der abgeschreckten Proben korreliert nun das Dämpfungsmaximum mit dem Minimum im E-Modul (vgl. Abb. 6). Das kann darauf zurückgeführt werden, daß die maximale Beweglichkeit der Grenzflächen bei einem geringen Anteil an Martensit-Phase gegeben ist. Bei zunehmendem Ti-Gehalt der Proben steigt der Martensit-Anteil stark an, die Beweglichkeit der Grenzflächen wird durch steigende elastische Verspannung zunehmend reduziert. Der Volumenanteil an athermischer Martensitphase hängt von der Unterkühlung unter M_S ab (vgl. Kap. 1.3.1) und so wird auch der spannungsunterstützt bei Temperaturen unterhalb von M_S bzw. M_D gebildete Martensit in jeder Legierung einen der Unterkühlung entsprechenden charakteristischen Volumenanteil nicht überschreiten. Neben

der direkten Umwandlung durch die Kaltverformung kommt es aber auch zur Erzeugung von Gitterdefekten (Versetzungen), die geeignet sind, beim Abkühlen als Keime für eine fortschreitende Umwandlung zu wirken. Beim weiteren Abkühlen bis Tieftemperatur, wobei M_f nicht erreicht wird (Kap. 1.3.1), wird der Martensitanteil stetig mit der Unterkühlung zunehmen.

Der in der Abbildung 3a (Kurve 2) vorgestellte Verlauf der thermischen Dilatation von kaltverformtem NbTi₇₉ zeigt zwischen Raumtemperatur und 4 K einen negativen Temperaturkoeffizienten. Die stetige Längenzunahme mit fallender Temperatur kann erklärt werden durch die zunehmende Bildung einer neuen Phase und/oder die Zunahme der Gitterkonstanten mit abnehmender Temperatur. Tatsächlich findet man röntgenographisch in diesen Proben nach Kaltverformung eine zweite Phase mit orthorhombischer Struktur, deren Volumenanteil bei 10 K größer ist als bei 300 K. Die b- und c-Achse dieser (α'' -)Phase zeigen eine Tendenz zu vergrößerten Werten beim Abkühlen. Im Vergleich mit der Konzentrationsabhängigkeit der α'' -Gitterparameter (Abb. 13), wo in Ti-reicheren Proben diese Gitterkonstanten ebenfalls zugenommen haben, scheint sich auch hier eine Analogie zwischen Unterkühlung und Zulegieren von Titan anzudeuten.

Für die Kinetik der Martensit-Transformation kann also folgendes festgestellt werden: Bei Raumtemperatur wird in der metastabilen β -Legierung spannungsunterstützt der Volumenanteil an Martensit-Phase gebildet, der dem Grad der Unterkühlung unter die Stabilitätskurve entspricht. Die abgelaufene Transformation äußert sich in geänderten Dämpfungs- und E-Modul-Werten. Beim weiteren Abkühlen nimmt der Volumenanteil weiter zu, was sich in der Dilatationsmessung der NbTi₇₉-Probe in einer stetigen Längenzunahme mit fallender Temperatur äußert. Als Maß für den Volumenanteil an Martensit-Phase kann die Diskrepanz zwischen dem Dilatationsverlauf der kaltverformten und dem der abgeschreckten, einphasigen Probe gelten. Demnach ist die von beiden Kurven aufgespannte Fläche (vgl. Abb. 17a) ein Ausdruck des Instabilitätsgrads der Probe. Die Abnahme dieser Fläche mit abnehmendem Ti-Gehalt der Legierungen (Abb. 17b-d) belegt eindrucksvoll die Abnahme der Instabilität mit fallendem Ti-Gehalt.

Im Gegensatz zu NbTi_{73.5}, das bei RT unterhalb von M_S - mit der Bedeutung einer M_D -Temperatur - liegt und für das eine leichte Abnahme des E-Moduls nach Kaltverformung festgestellt wird, zeigt NbTi₇₂ nach Kaltverformung eine starke Zunahme des E-Moduls. Diese Zunahme deutet darauf hin, daß eine Stabilisierung des β -Gitters auch durch die Spannungsfelder der bei der Verformung erzeugten Versetzungsstruktur möglich ist. Dieser Prozeß ist damit äquivalent einer Stabilisierung des Gitters durch die elastischen Domänen bei der Martensit-Bildung. Beim Abkühlen der Legierung auf tiefe Temperaturen wird dann aber die M_S -Temperatur unterschritten und durch das Vorhandensein geeigneter Gitterdefekte (Transformationskeime) tritt ebenfalls der athermische Martensit auf (jedoch mit geringerem Volumenanteil), was sich aus dem Dilatationsverlauf ableiten läßt.

Für die Ti-ärmeren Legierungen - wie beispielsweise NbTi_{66.5} - kennt die Literatur weder ω - noch Martensit-Bildung. Dennoch zeigt sich im Vergleich zwischen dem Dilatationsverlauf der abgeschreckten und der kaltverformten NbTi_{66.5}-Probe eine Diskrepanz, die in die Systematik der Ti-reicheren Proben paßt und nur entsprechend schwächer ausgeprägt ist (Abb. 17d). Wäre die kaltverformte Probe nur durch Versetzungen geprägt, sollte sie in der thermischen Ausdehnung entsprechend ihrer Defektstruktur eine größere thermische Ausdehnung zeigen als die ideale einphasige Probe. Textureffekte können als Ursache ausgeschlossen werden, da die abgeschreckten Proben aus den kaltverformten erzeugt wurden und Änderungen der Kornorientierung bei solch kurzen Glühzeiten und unterhalb der homologen Temperatur nicht zu erwarten sind.

Die NbTi_{82.5}-Probe zeigt im kaltverformten Zustand beim Abkühlen eine normale thermische Schrumpfung mit vernachlässigbarer Hysterese. Es gibt dafür zwei mögliche Erklärungen: Zum einen kann die Ursache sein, daß hier keine vergleichbare Verformungstextur vorliegt, die das Auftreten einer athermischen Martensit-Transformation als eine Verlängerung der Probe in einer Vorzugsrichtung sichtbar machen könnte. Zum anderen kann hier bereits die vollständige Transformation durch die Kaltverformung abgelaufen sein. M_S liegt bei dieser Probe weit oberhalb von RT (ca. 600 K), und es ist wahrscheinlich, daß durch die Verformung bei RT in dieser Probe der

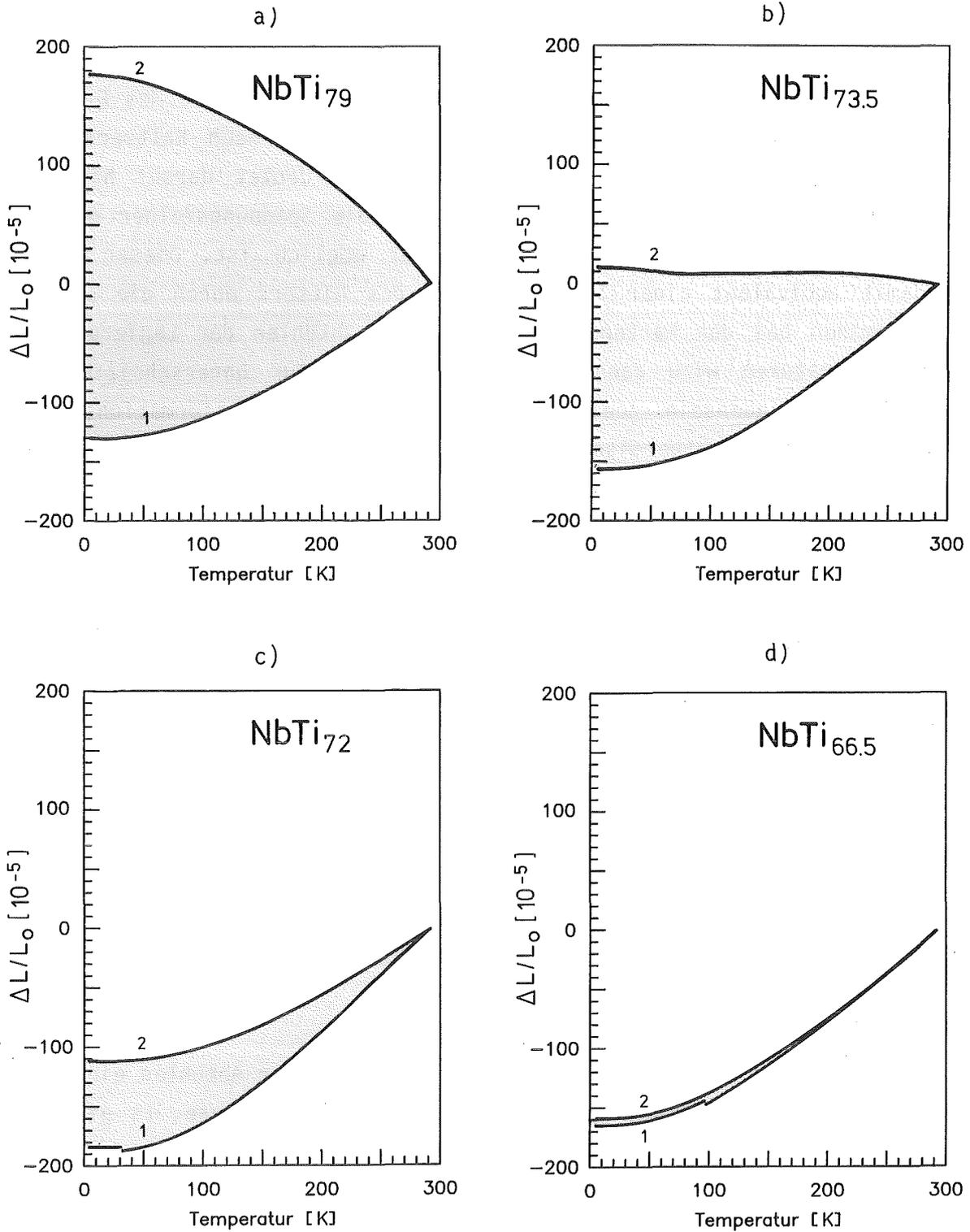


Abb. 17: Abnahme der Transformationsneigung mit fallendem Ti-Gehalt:

Die von den Dilatationsverläufen im abgeschreckten und im kaltverformten Zustand aufgespannte Fläche kann als Maß für die Instabilität der Legierung interpretiert werden.

maximal mögliche Anteil an spannungsinduziertem Produkt (α'' und/oder ω) gebildet wurde. Daher zeigt die Probe beim Abkühlen keine weiteren Auffälligkeiten mehr.

Aussagen über die Kinetik des thermoelastischen Martensits sind auch den Messungen des E-Moduls in Abhängigkeit von der Temperatur zu entnehmen. Die Messungen an kaltverformtem NbTi_{73.5} (ohne Abb.) und an NbTi₇₉ (vgl. Abb. 8c) zeigen bereits von RT an beim Abkühlen eine Gitterverfestigung. Der Effekt ist schwach ausgeprägt beim NbTi_{73.5}, stark jedoch beim NbTi₇₉. Hier wird zwischen 300 K und 5 K eine E-Modul-Zunahme von mehr als 30% verzeichnet.

Eine E-Modul-Steigerung dieses Ausmaßes zwischen RT und TT kann nur mit dem Auftreten einer zweiten Phase erklärt werden. Diese Interpretation wird unterstützt durch die Beobachtung einer anhaltend hohen Dämpfung im gesamten Temperaturbereich. Ein so breiter Dämpfungspeak kann nicht einem einzigen Relaxationsprozeß oder einer scharfen Umwandlung zugeschrieben werden. Die Phasenumwandlung verläuft kontinuierlich und reversibel in T und kann als weiterer Beleg für die in der thermischen Ausdehnung beobachtete athermische Martensit-Transformation betrachtet werden.

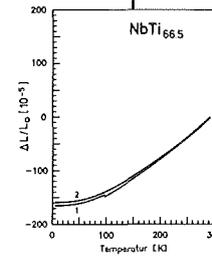
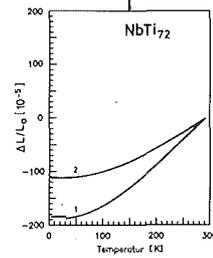
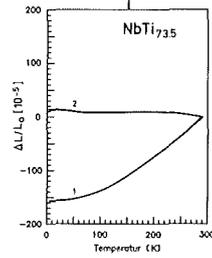
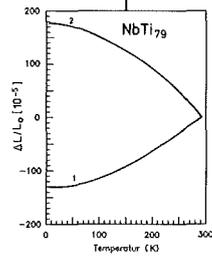
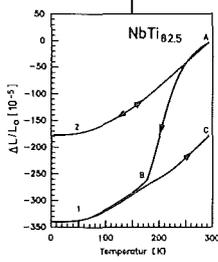
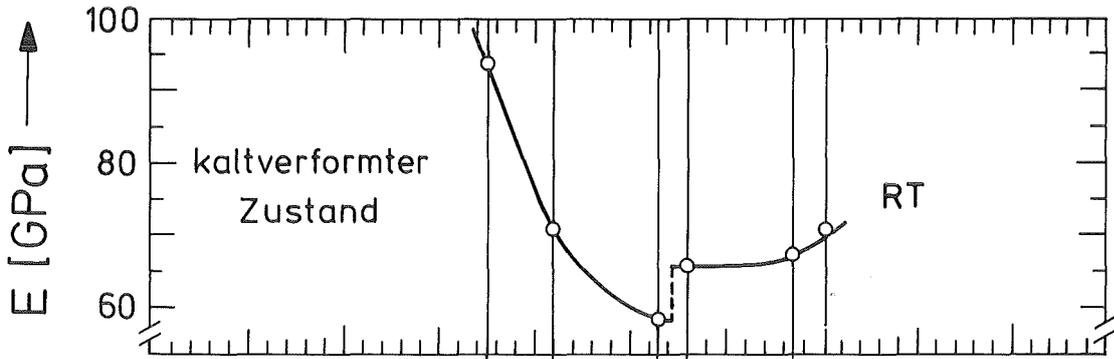
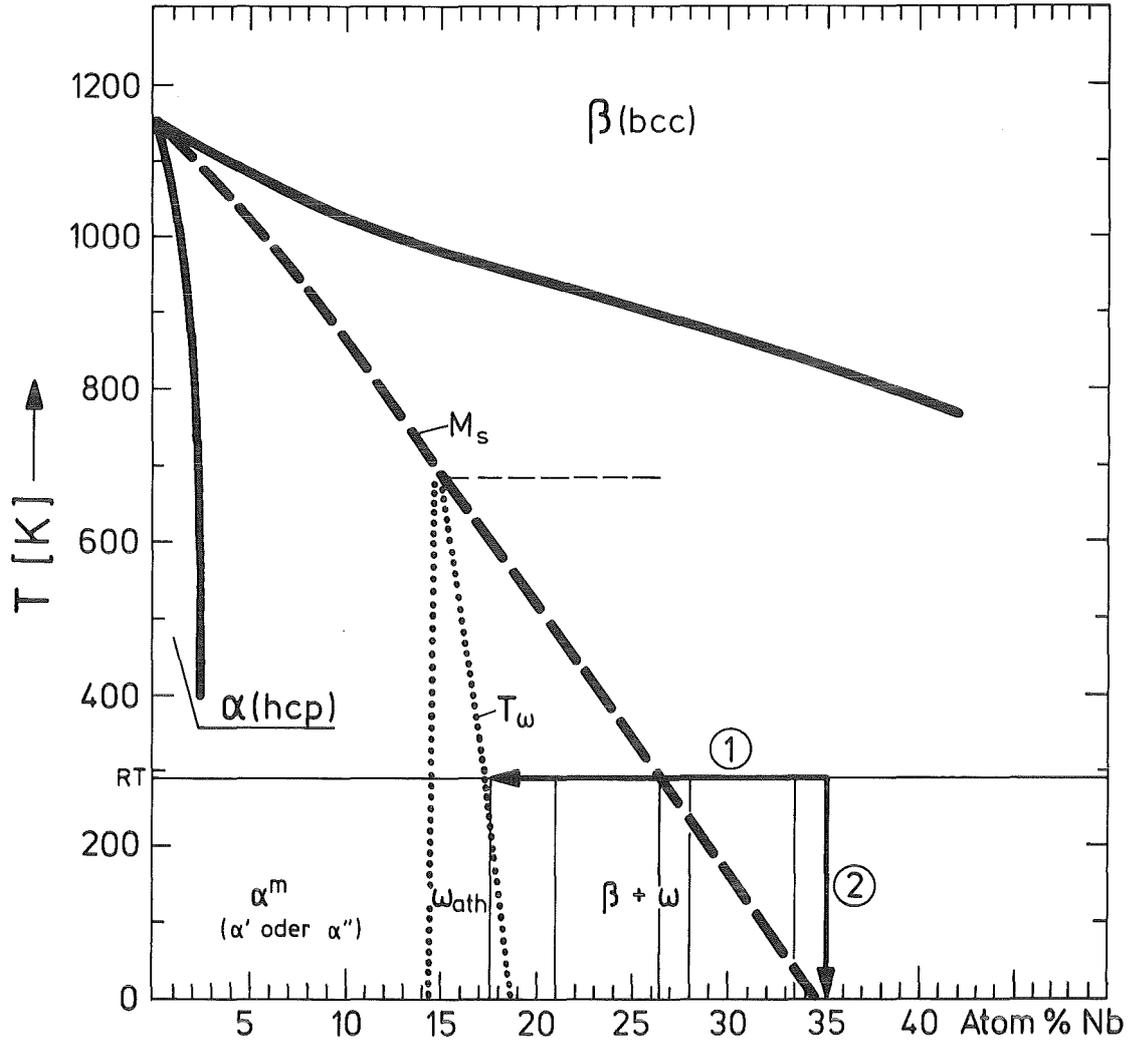


Abb. 18: Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse

a) Modifiziertes "Zustandsdiagramm" für die Nicht-Gleichgewichts-Phasen

- Athermisches ω bildet sich in einem engen Konzentrationsbereich am linken Ende des β -unterkühlbaren Bereichs. Für die Titan-ärmeren Legierungen treten dynamische ω -Fluktuationen auf.

- Hinsichtlich der Zunahme der Transformationsneigung besteht eine Äquivalenz von Unterkühlung einer Legierung (Weg 2) und Zulegieren von Titan (Weg 1).

b) Die Extrapolation der M_S -Kurve zu tiefen Temperaturen kann als M_D betrachtet werden. Nach Kaltverformung wird im Bereich des Schnittpunkts von " M_S " mit der Raumtemperatur-Konode eine unstetige Änderung des E-Moduls gefunden.

c) Die zunehmende Diskrepanz zwischen der thermischen Dilatation abgeschreckter und kaltverformter Proben mit zunehmendem Ti-Gehalt kann als Maß für eine wachsende Transformationsneigung angesehen werden.

6. Schlußfolgerungen

Die Einstellung des Phasengleichgewichts in NbTi-Supraleitern vollzieht sich nur träge, es kommt dabei sehr leicht zum Auftreten metastabiler Phasen, die Übergangsstrukturen zwischen der Hochtemperatur-Phase und dem Tieftemperatur-Zweiphasenzustand ($\alpha+\beta$) bilden. Die Phaseneinstellung ist empfindlich auf die Keimbildungsbedingungen, und es sind auch spannungsunterstützte Umwandlungen ("strain-controlled transition") möglich. Daher hängt die Ausbildung bestimmter metastabiler Strukturen stark von den Spannungszuständen des Materials und vom Fremdatomgehalt (speziell interstitielle Einlagerungen von O, N, etc.) ab.

Trotz der vielfältigen Abhängigkeiten lassen sich aus den vorliegenden Messungen Charakteristika des Systems Niob-Titan ableiten, die zu einer Modifizierung des eingangs als Arbeitshypothese aufgestellten Phasendiagramms für den Nichtgleichgewichts-Fall führen (vgl. Abb. 2). Im einzelnen läßt sich folgendes feststellen:

- a) Die athermische Bildung von ω ist beim Abkühlen (Unterschreiten von T_ω) in einem engen Konzentrationsbereich am Ti-reichen Ende des β -unterkühlbaren Bereichs möglich und wurde in NbTi_{82.5} beobachtet. Die Bildung von athermischem ω in einem solchen eng begrenzten Konzentrationsbereich bestätigt ein NGG-Phasendiagramm der Art, wie es von Hickmann /37/ und de Fontaine /40/ für binäre Systeme von Titan mit Übergangsmetallen vorgeschlagen wurde. Der Grund dafür, daß die experimentelle Beobachtung von ω (atherm) im NbTi erschwert ist, liegt darin, daß dieses ω (atherm)-Gebiet in einem Konzentrationsbereich liegt, wo sich der orthorhombische Martensit noch leicht bildet und sogar bevorzugt auftritt.
- b) Die Beta-Instabilität z.B. in Form von ω -Fluktuationen äußert sich in den Legierungen des untersuchten Konzentrationsbereichs in verschiedenen Meßgrößen durch Anomalien und eine isotherme Drift. Der Effekt ist um so stärker, je Ti-reicher die Legierung ist, und die Tendenz vergrößert sich nach diesen Beobachtungen unstetig beim Unterschreiten der extrapolierten " M_S -Kurve". Das deutet darauf hin, daß die M_S -Kurve

in diesem Konzentrationsbereich als Stabilitätskurve für die β -Phase betrachtet werden kann. Das Unterschreiten von M_S führt in diesem Bereich aber nicht zwangsläufig zu einer Martensit-Transformation, sondern es existieren hier zwei alternative Prozesse: Je nach Probenvor- geschichte und Prozeßführung ist die Bildung von α'' oder ω möglich.

Im Fall der abgeschreckten Proben zeigt sich im Verlauf des E-Moduls als Funktion der Ti-Konzentration eine zunehmende Gittererweichung beim Annähern an die M_S -Kurve, nach dem Unterschreiten dieser Stabi- litätskurve setzt zunehmend wieder eine Gitterverfestigung (Stabi- lisierungsprozesse) ein.

Die Rolle von " M_S " als Stabilitätskurve wird noch unterstrichen durch die unstetige Änderung von E-Modul und Dämpfung beim Unterschreiten von M_S im Fall der kaltverformten Proben. Die Ergebnisse unterstützen die von Collings vorgeschlagene Interpretation von M_S als M_d in diesem Konzentrationsbereich /23/. Für die Legierungen unterhalb von M_d kann das bcc-Gitter durch eine spannungsunterstützte Martensit-Transforma- tion stabilisiert werden, für Proben oberhalb dieser Stabilitätskurve setzt eine Stabilisierung durch die Spannungsfelder der bei der Kalt- verformung entstehenden Versetzungsstrukturen ein. Beim weiteren Abküh- len der kaltverformten Ti-reichen Proben schreitet die Martensitumwand- lung athermisch fort, sie verläuft kontinuierlich und reversibel in der Temperatur.

Möglicherweise tritt für Legierungen knapp oberhalb der Stabilitäts- grenze (z.B. im Fall der NbTi₇₂-Proben) eine Stabilisierung auch durch eine spannungsinduzierte ω -Bildung auf, doch sind zur Klärung dieser Frage weitere Untersuchungen nötig.

- c) Bezüglich der Transformationsneigung wurde eine Äquivalenz von Temperatur und Ti-Konzentration gefunden. Ein Vergleich der konzentrationsabhängigen E-Modul-Messungen bei RT und der temperaturabhängigen Messung des E-Moduls an NbTi₆₅ und NbTi_{66.5} zeigt, daß das Unterkühlen einer Legierung und das Zulegieren von Titan im Hinblick auf die Ausbildung einer Gitterinstabilität zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Das Annähern an die Stabilitätsgrenze führt "wegunabhängig" (vgl. in Abb. 18: Weg 1 - isotherm, und Weg 2 - feste Konzentration) zu einer Zunahme der Instabilität und schließlich zum Auftreten von Stabilisierungsprozessen in Form von ω -Fluktuationen.

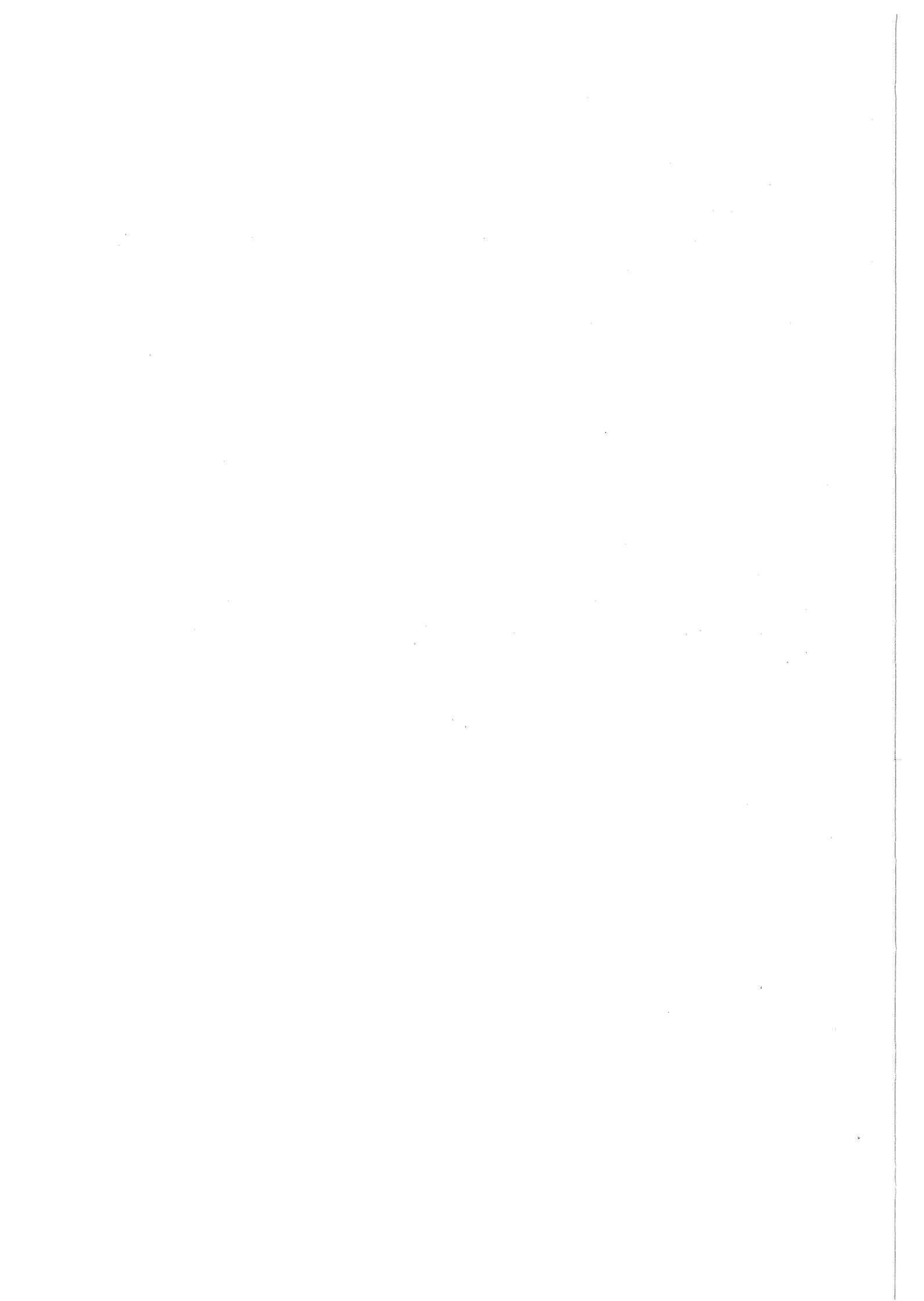
Die Amplitude der Verschiebungswelle in Richtung auf den vollständigen Gitterkollaps wächst mit der Unterkühlung und mit dem Ti-Gehalt und resultiert schließlich für die Ti-reichste Probe bei "endlicher" Temperatur in der spontanen Bildung von ω (athermisch).

- d) Für die Legierungen, für die eine athermische Transformation nicht auftreten kann, weil T_{ω} nicht erreicht wird, tritt die isotherme Bildung von ω auf. Aufgrund einer Instabilität des Beta-Gitters bei tiefen Temperaturen liegt in diesem Material eine ständig fluktuierende ω -Struktur vor, der Gitterkollaps ist im statistischen Mittel unvollständig (vgl. 5.2.1). Der Grad der Instabilität, deren Ausdruck die ω -Fluktuationen sind, ist abhängig vom Ti-Gehalt. Dabei liegen auch weit oberhalb von T_{ω} noch ω -Keime vor, die sich in isothermen Prozessen sogar bei Raumtemperatur stabilisieren können (ω -isotherm).

Die Bildung von ω -isotherm wird erleichtert durch Temperung (Alterung) bei geringfügig erhöhten Temperaturen. Der Anteil an ω -Phase wächst mit dem Ti-Gehalt entsprechend dem Grad der Instabilität resp. der Tendenz zur Gitterumwandlung.

Diese für das System NbTi erstmals experimentell belegte Systematik im Auftreten der metastabilen Phasen zeigt, daß in dem für technische Supraleiter relevanten Bereich die Nicht-Gleichgewichts-Strukturen eine bedeutende Rolle spielen. Daher müssen diese Strukturen auch im Hinblick auf die Supraleitung berücksichtigt werden. Je nach Legierungsgehalt und thermo-mechanischer Vorgeschichte des Materials können verschiedene metastabile Phasen auftreten. Dabei nimmt die Neigung zur Bildung dieser Strukturen sowohl mit steigendem Ti-Gehalt als auch mit fallender Temperatur zu.

Diese Nicht-Gleichgewichtsstrukturen tragen zur Flußverankerung bei, und der kritische Zustand ist dieser Mikrostruktur angepaßt. Infolgedessen führt jede Veränderung dieser metastabilen Phasen zu einer Veränderung im kritischen Zustand oder auch zu einer Beeinflussung der Stromtragfähigkeit. So können beispielsweise strukturelle Instabilitäten, die durch externe Spannungsfelder induziert werden, zu Instabilitäten des supraleitenden Zustands führen (Degradation und Training mechanisch beanspruchter Supraleiter). In ersten Ergebnissen an NbTi₇₉ wurde ferner nachgewiesen, daß die Stromtragfähigkeit durch Auftreten der ω -Phase deutlich erhöht werden kann /69/. Weitere systematische Messungen dazu sind geplant.



A) Anhang: Die Meßmethoden

A1) Dynamischer E-Modul und Dämpfung

a) Dynamischer E-Modul

Die Messung des dynamischen E-Moduls ist eine zerstörungsfreie Meßmethode im Gegensatz zu sog. statischen E-Modul-Bestimmungen aus Biege- oder Zugversuchen. Sie beruht auf der Messung der Schallgeschwindigkeit, dazu gibt es zwei Verfahren:

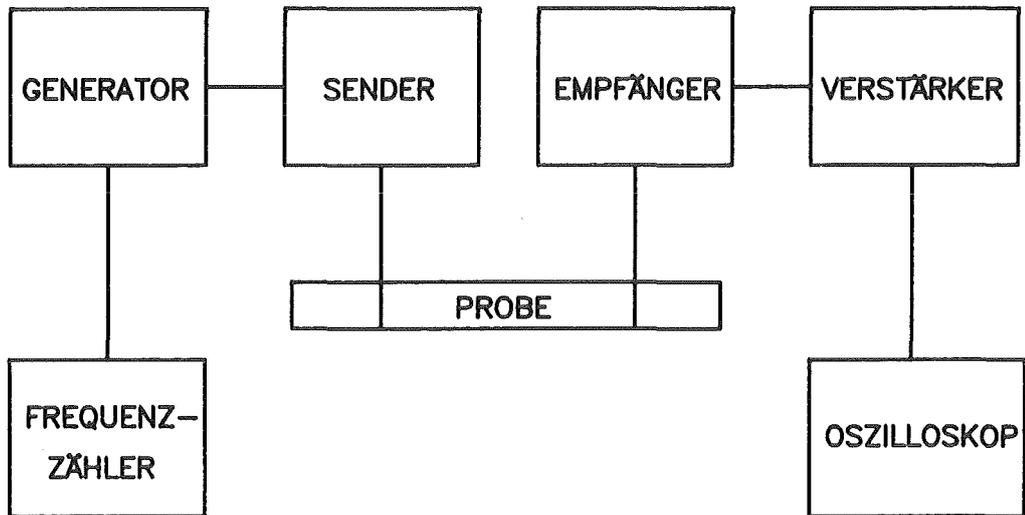
- die Laufzeitmethode, bei der unter Verwendung eines kurzen Schallimpulses der E-Modul aus der Laufzeit des Signals durch die Probe ermittelt wird
- die Resonanzmethode, bei der die Probe einer zyklischen Beanspruchung unterworfen wird.

Bei dem hier diskutierten Meßaufbau wird eine Resonanzmethode verwendet. Dazu wird eine modifizierte ELASTOMAT-Anordnung /44/ eingesetzt. Das Meßprinzip des dynamischen E-Moduls nach der Resonanzmethode ist in der Abbildung A-1 schematisch dargestellt: Die stabförmige Probe wird mittels eines "Senders" in Schwingungen versetzt, ein entsprechender "Empfänger" registriert die Schwingungsamplitude. Dabei können je nach Anordnung der Sender/Empfängersysteme longitudinale, transversale und u.U. torsionale Schwingungen angeregt werden.

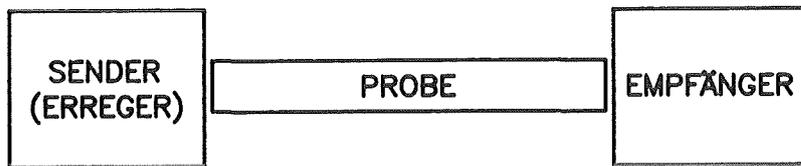
Die Anregung der Proben kann auf unterschiedliche Arten erfolgen, beispielsweise ist bei ferromagnetischen Proben eine Anregung über elektromagnetische Systeme möglich. Im vorliegenden Fall, bei nichtmagnetischen Proben, erfolgt die Anregung mittels Piezokeramik-Schallgebern. Die Empfänger-mimik arbeitet dabei im umgekehrten Sinn wie der Sender, liefert also eine der Schwingungsamplitude der Probe proportionale Spannung.

Der Erreger (Sender) wird von einem Frequenzgenerator gespeist. Bei Variation der Frequenz des Generators wird man bei bestimmten Frequenzen Resonanzen finden, die aus stehenden Wellen auf der Probe resultieren und daher neben den Materialeigenschaften auch mit den Abmessungen der Probe korreliert sind (deshalb sind Proben definierter Geometrie notwendig).

a) Prinzip der Resonanzmethode:



b) Anregung von longitudinalen Schwingungen:



c) Anregung von transversalen Schwingungen:

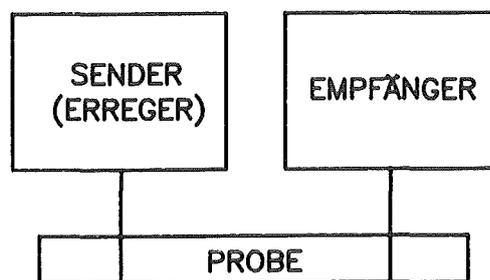


Abb. A-1: Dynamischer Elastizitätsmodul: Meßprinzip

Zusätzliche Resonanzen im Spektrum können bei Verwendung der piezoelektrischen Systeme als parasitäre Effekte aus den Halterungen bzw. der Sender/Empfänger-Anordnung auftreten. Ein solches Resonanzspektrum ist in der Abbildung A-2a zu sehen.

Aus dem Resonanzspektrum und den geometrischen Daten der Probe kann der E-Modul berechnet werden. Dazu wird die bekannte Beziehung für die (longitudinale) Schallgeschwindigkeit zwischen Dichte und E-Modul verwendet:

$$c = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad \text{für Longitudinal-Wellen} \quad (1)$$

Die Wellenlängen der Resonanzen sind mit den Abmessungen der Probe verknüpft und es gilt

$$c = \lambda \cdot f \quad (2)$$

und $L = n \cdot \lambda/2 \quad (3)$

Aus (1) und (2) folgt unter Verwendung der geometrischen Daten (3) für den E-Modul:

$$E = \frac{4 \cdot L^2 \cdot \rho \cdot K_n \cdot f_n^2}{n^2} \quad (4)$$

Dabei bedeuten L = Probenlänge

ρ = Dichte des Materials

n = Ordnung der Schwingung

f_n = longitudinale Resonanzfrequenz (n-te Harmonische)

K_n = Korrekturfaktor

Die Korrekturfaktoren ergeben sich aus der Elastizitätstheorie als Folge der Tatsache, daß die Proben nicht unendlich ausgedehnt sind.

Analog zur Gleichung (4) für longitudinale Anregung ergibt sich bei Anregung von Transversalschwingungen (Abb. A-1c) als Beziehung für den E-Modul:

$$E = \frac{64 \cdot L^4 \cdot \pi^2 \cdot \rho \cdot K_n \cdot f_n^2}{m_n^4 \cdot d^2} \quad (5)$$

mit den zusätzlichen Parametern d = Probendurchmesser

m_n = Konstanten aus Elast. Theorie.

Aus den geometrischen Daten einer Probe und den gemessenen Resonanzfrequenzen läßt sich nach obigen Gleichungen der E-Modul berechnen. Es wurde ein Computerprogramm geschrieben, mit dem diese Berechnungen durchgeführt werden können. Dieses Programm ermöglicht auch, unter Vergabe bestimmter Randbedingungen (beispielsweise der Grundschiwingung oder der elastischen Moduln) die Resonanzfrequenzen einer Probe rechnerisch vorherzusagen bzw. zu überprüfen. Erst dadurch wird es in vielen Fällen möglich, das gemessene Schwingungsspektrum zu indizieren und die Resonanzen richtig zuzuordnen. Zum einen nämlich treten in den Spektren zusätzliche Resonanzen aus den Sensoren und Halterungen auf, zum anderen kommt es infolge der Faltung der Eigenresonanzen mit dem (temperaturabhängigen) Empfindlichkeitsspektrum der Sensoren zu Überhöhungen bzw. zu Ausfällen von Probenresonanzen, was die Interpretation der Spektren erschwert. Die mittels Piezo-Aufnehmern gewonnenen Spektren sind nur noch durch Vergleich mit iterativ aus der Vorgabe einer Grundschiwingung und den Probedaten rechnerisch gewonnenen Referenzspektren (Abb. A-2b) zu indizieren.

Bei der verwendeten Elektronik liegt der nutzbare Frequenzbereich des Generators, der das Erregersystem speist, zwischen 0,5 und 100kHz. In diesem Frequenzbereich sollen die Grundschiwingung der Probe und die ersten drei bis vier Oberschwingungen liegen. Das stellt bestimmte Mindestanforderungen an die Dimensionierung der Proben. Als besonders geeignet im Hinblick auf die Lage der Eigenresonanzen sowie die Intensität des Signals haben sich Probenabmessungen von 8 bis 12 mm Durchmesser und 100 bis 150 mm Länge erwiesen. Für das NbTi-Probenstet wurde einheitlich eine Länge von 120 mm gewählt.

Hat man für eine Probe bei einer bestimmten Temperatur, z.B. Raumtemperatur, das Schwingungsspektrum indiziert, läßt sich daraus der Elastizitäts-Modul berechnen, je nach Schwingungstyp nach Gleichung (4) oder (5).

Um die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls zu bestimmen, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

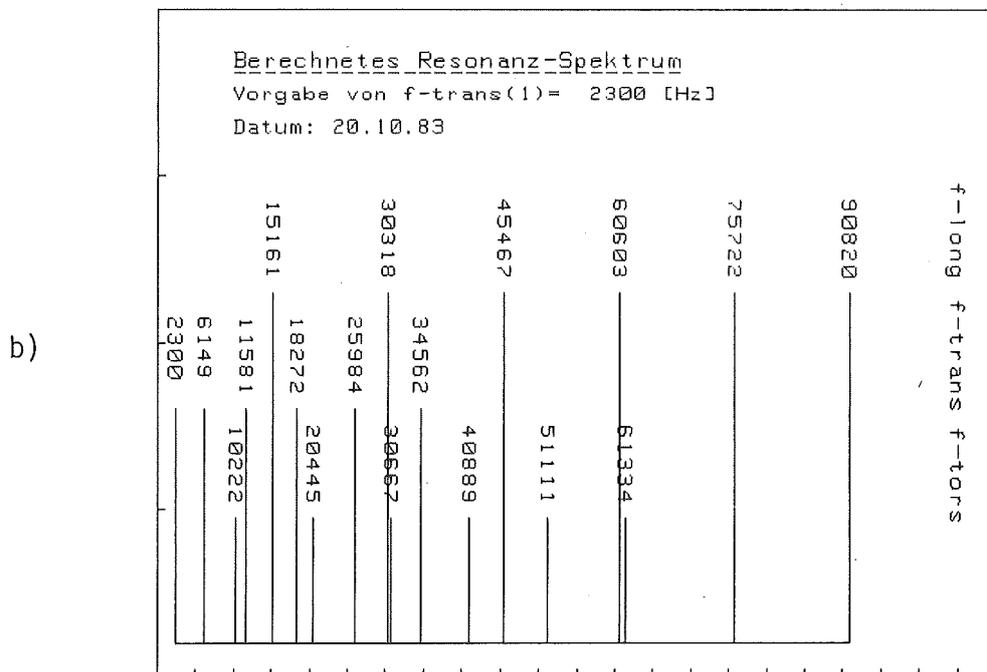
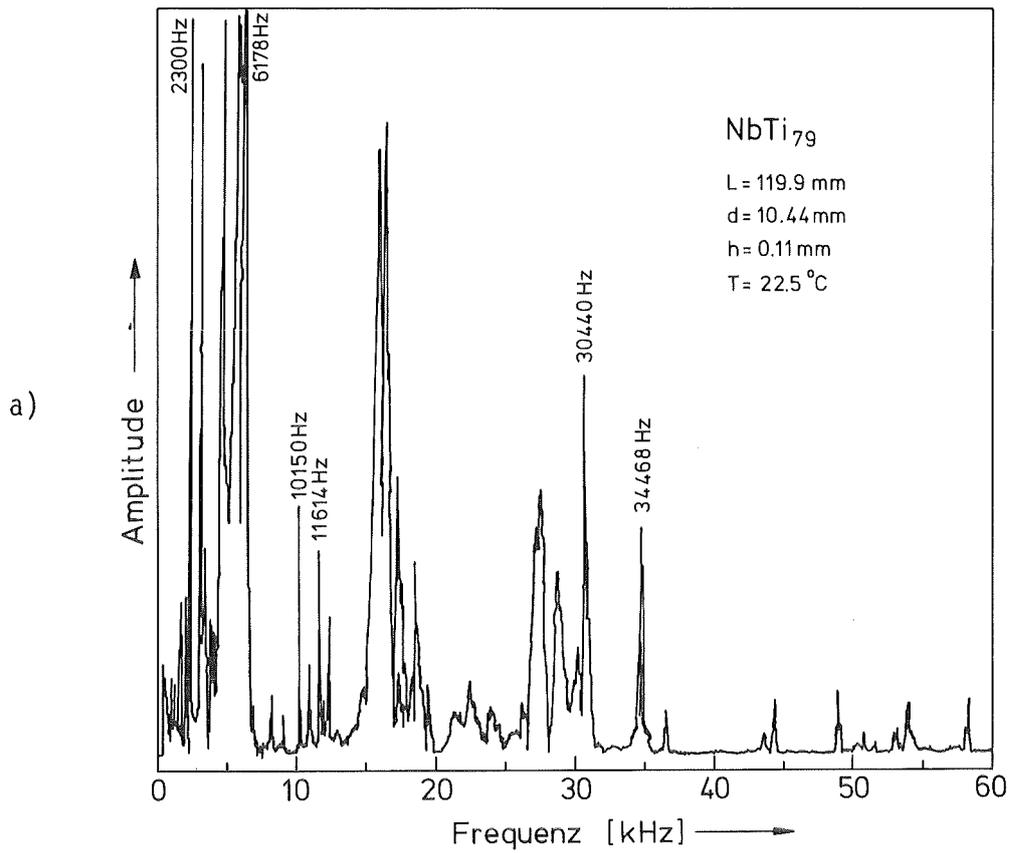


Abb. A-2: Dynamischer Elastizitätsmodul: Resonanzspektren

a) gemessenes Spektrum

b) berechnetes Spektrum

- a) Punktuelle Aufnahme des gesamten Schwingungsspektrums bei verschiedenen Temperaturen
- b) Kontinuierliches Verfolgen des Temperaturgangs einer bestimmten Eigenresonanz.

Im vorliegenden Fall wurde der Temperaturverlauf des E-Moduls nach der zweiten Methode verfolgt. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß durch die kontinuierliche Registrierung ggf. auch sprunghafte Änderungen in einem engen Temperaturbereich erfaßt werden können.

Um solche temperaturabhängigen Messungen im Bereich von 300 K bis 4 K durchführen zu können, mußten die Erreger- und Empfängersysteme für den Einsatz bei tiefen Temperaturen modifiziert werden. Die Messungen werden in einem eigens für diesen Zweck gebauten Verdampferkryostaten in horizontaler Ausführung durchgeführt. Die waagrechte Bauweise ermöglicht ein problemloses Einfahren der Meßanordnung in den Probenraum, ohne daß die Lage der auf dünnen Drähten (bzw. in späteren Versuchen auf Kohlefasern) gelagerten Probe verändert wird.

Das Verdampferprinzip erlaubt über eine variable LHe-Durchsatzregelung eine kontinuierliche Temperaturvariation im Bereich zwischen 300 K und 4 K. Um Temperaturgradienten auf der Probe gering zu halten, erfolgt das Abkühlen bzw. Aufwärmen oberhalb von 20 K mit 0,1 bis 0,5 K pro Minute, unterhalb von 20 K sind größere Änderungsgeschwindigkeiten möglich.

Wegen der langen Zeiten für eine Meßzyklus (Dauer für ein volles Experiment: 1 Woche) und um stets reproduzierbare Versuchsbedingungen zu schaffen (Vergleichbarkeit verschiedener Messungen) wurde das Experiment weitgehend automatisiert. Dazu wurden ein HP86-Rechner und eine HP3497A-Datenerfassungs-Einheit verwendet. Der Umbau der ELASTOMAT-Elektronik brachte neben der automatischen Meßwerterfassung und Speicherung noch die Vorteile einer höheren Meßgeschwindigkeit (Mittelwertbildung) und eines variablen Meßablaufs im Vergleich zum kommerziellen Gerät.

Im Blockschaltbild der Abb. A-3 sind noch einmal die wesentlichen Bestandteile des Meßaufbaus zusammengefaßt.

b) Dämpfung ("Innere Reibung")

Ein Material, das sich ideal elastisch verhält, verliert keine Energie, wenn es in Schwingungen versetzt wird, abgesehen von der an die Luft abgegebenen Schwingungsenergie. Darauf beruht die klassische Elastizitätstheorie. Der Verformungstensor ist dann eine zeitunabhängige lineare Funktion des Spannungstensors.

Messungen zeigen, daß Metalle eine deutliche Dämpfung aufweisen. Belastungs- und Entlastungskurve in der Spannungs(σ)-Dehnungs(ϵ)-Relation fallen nicht zusammen. Das bedeutet, daß kein ideal elastisches Verhalten vorliegt.

Diese zeitlich verzögerte Einstellung des Gleichgewichts führt zur Ausbildung von Hystereseeffekten in $\sigma(\epsilon)$, die Dehnungskomponente ist gegenüber der Spannungskomponente phasenverschoben. Man spricht dann von anelastischem Verhalten des Materials oder auch von "Innerer Reibung".

Das anelastische Verhalten bewirkt, daß aus dem Hooke'schen Modul E ein komplexer Modul \underline{E} wird:

$$\underline{E} = E' + iE'' = |E| \cdot e^{i\theta} \quad (1)$$

E' wird als Speichermodul und E'' als Verlustmodul bezeichnet. Der Tangens des Phasenwinkels ist ein Maß für die Dämpfung und es gilt:

$$\tan \theta = \frac{E''}{E'} = Q^{-1} \quad (2)$$

Dabei ist Q^{-1} die Güte der Resonanzkurve.

Physikalische Ursachen für das Auftreten von Dämpfungseffekten sind mikroskopische Prozesse, die mit endlichen Relaxationszeiten verbunden sind. So lassen sich in Dämpfungsmessungen nachweisen:

- Diffusionsvorgänge (Platzwechsel- und Ausheilvorgänge)
- Bewegung von Versetzungen und Versetzungsstücken
- Bewegungen von Grenzflächen (Korngrenzen, Phasengrenzen)
- Magnetisierungsänderungen
- Wärmeströme (infolge zusätzlicher Kompression/Dilatation)

Im Hinblick auf die Untersuchungen der Phaseninstabilität in NbTi und das Auftreten metastabiler Phasen sind vor allem Einflüsse aus Defektstrukturen und Grenzflächen auf die Dämpfung zu erwarten bzw. bei Temperung der Proben Änderungen der Dämpfung infolge von Diffusionsprozessen. Über die Dämpfungsbestimmung als Meßverfahren in der Metallkunde gibt Koester /70/ eine Übersicht.

Die Dämpfung läßt sich im Verlauf einer E-Modul-Messung nach dem Resonanzprinzip nach zwei Verfahren bestimmen, nach der "Abklingmethode" und der sog. "Verstimmungsmethode".

Die Abklingmethode mißt das logarithmische Dekrement der nach Abschalten der Erregung frei abklingenden Schwingung. Dabei wird die Anzahl N der Schwingungen gezählt, bis die Amplitude von ihrem Anfangswert A_0 auf $1/e$ abgefallen ist, wobei folgende Überlegung zugrunde liegt:

Das Dämpfungsverhältnis k zweier aufeinanderfolgender Schwingungen ist definiert als:

$$k = \frac{A_n}{A_{n+1}} = e^{\delta \cdot T} \quad (3)$$

mit T = Zykluszeit und δ = Dämpfungskonstante.

Das logarithmische Dekrement Λ berechnet sich dann aus

$$\Lambda = \ln k = \ln \frac{A_n}{A_{n+1}} = \delta \cdot T \quad (4)$$

Beobachtet man nicht nur zwei aufeinanderfolgende Schwingungen, sondern mehrere (z.B. m), so ergibt sich für das Amplitudenverhältnis

$$\ln \frac{A_n}{A_{n+m}} = \delta \cdot t = \delta \cdot m \cdot T \quad (5)$$

Insbesondere gilt für N Schwingungen, nach denen die Amplitude auf $1/e$ abgeklungen ist

$$\ln \frac{A}{A/e} = 1 = \delta \cdot N \cdot T \quad (6)$$

Aus (6) ergibt sich mit (4) direkt

$$\Lambda = 1/N \quad (7)$$

Das logarithmische Dekrement ist also in diesem einfachen Fall das Inverse der Anzahl der zwischen A_0 und A_0/e gezählten Schwingungen.

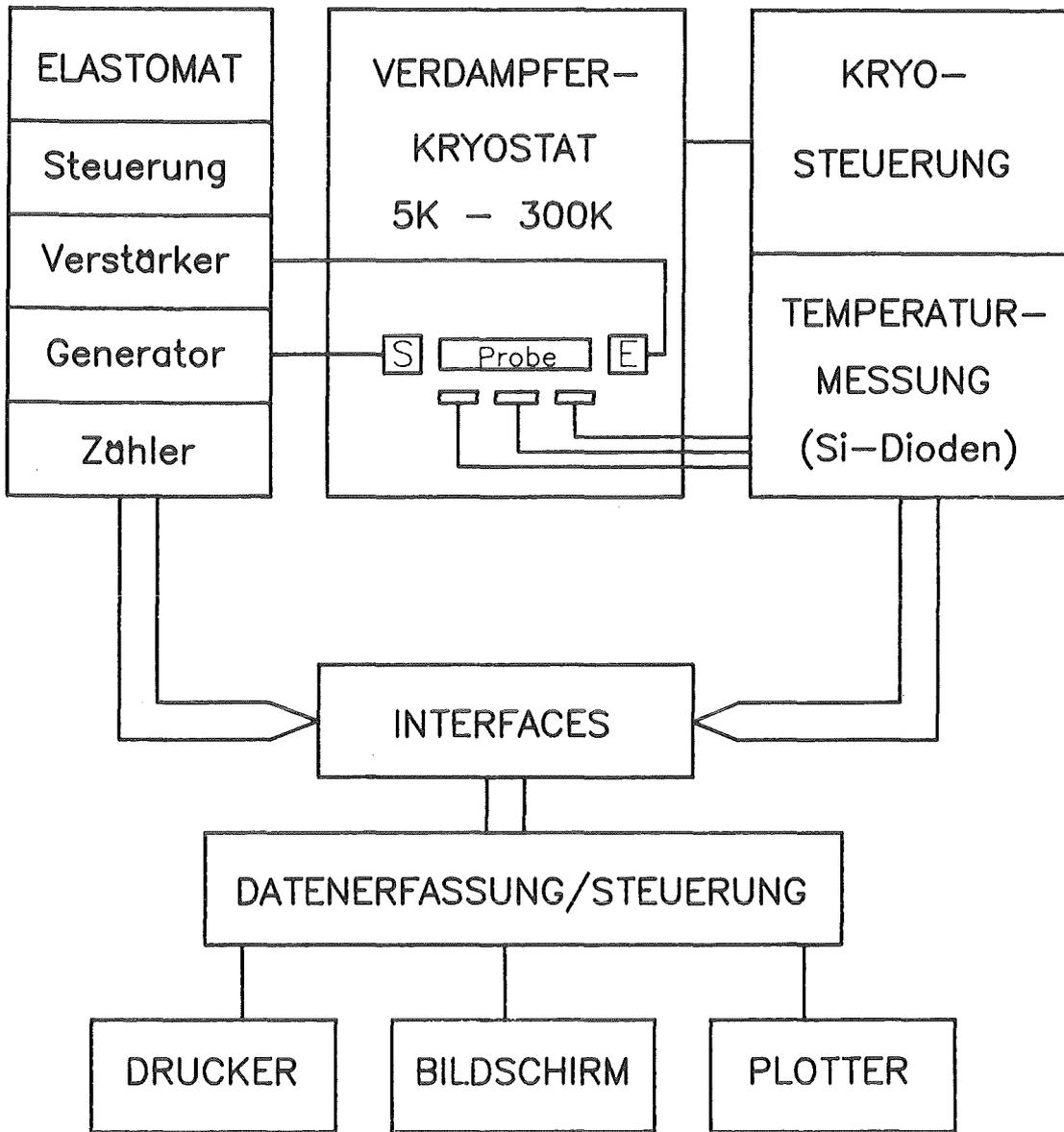


Abb. A-3: Dynamischer Elastizitätsmodul: Blockschaltbild

Diese Methode ist mit akzeptablem Fehler nur dann anwendbar, wenn genügend viele Perioden gezählt werden können, d.h. wenn die Abklingzeit lang ist. Hat man hochdämpfendes Material vorliegen, zu dem auch NbTi in einigen der untersuchten Zustände zählt, versagt die Abklingmethode, und man muß die Dämpfung über die Halbwertsbreite (Q^{-1} , Güte) der Resonanzkurve bestimmen.

Dies geschieht bei der verwendeten Apparatur durch ein automatisches Verstimmen der Meßfrequenz auf den halben Wert der Resonanzamplitude mit Registrierung der Frequenzverschiebung Δf .

Die Dämpfung ergibt sich dann zu

$$Q^{-1} = \frac{\Delta f}{\sqrt{3} \cdot f_0} \quad (8)$$

Der Korrekturfaktor $\sqrt{3}$ kommt aus der meßtechnischen Vereinfachung, daß die Frequenz um Δf auf den halben Resonanzamplitudenwert verstimmt wird und nicht auf den $\sqrt{2}$ -ten Teil /71/.

Die einzelnen Größen der Dämpfung sind verknüpft durch

$$\tan \theta = \frac{\Lambda}{\pi} = Q^{-1} = \frac{\Delta f}{\sqrt{3} \cdot f_0} \quad (9)$$

Einzelheiten zu den verwendeten Verfahren sind den Handbüchern zum ELASTOMAT /44,71/ zu entnehmen.

A2) Dilatometrie (Thermische Ausdehnung)

Für die Messung der thermischen Ausdehnung der NbTi-Proben wurde ein Dilatometer gebaut, das Proben derselben geometrischen Abmessungen aufnehmen kann, wie sie für die E-Modul-Bestimmung notwendig sind.

Die Messung erfolgt dabei mittels einer kapazitiven Methode in Achsrichtung der stabförmigen Proben. Es werden dazu kapazitive Wegaufnehmer /72/ verwendet, die nach dem Ringkondensatorprinzip arbeiten. Dadurch wird der Einfluß von Streukapazitäten weitgehend eliminiert. Als Gegenelektrode dient direkt die Stirnfläche der zu vermessenden Probe.

Für alle Halterungsteile des Dilatometers wurde OFHC-Kupfer verwendet, nachdem Versuche mit Quarzglas und Invarstahl nicht voll befriedigten. Die Vorteile der OFHC-Halterung sind, daß sich in diesem Material wegen der guten Wärmeleitfähigkeit das thermische Gleichgewicht schneller einstellt und daß die Einflüsse der thermischen Ausdehnung der Halterung durch Verwendung der bekannten Eichkurve rechnerisch leicht eliminiert werden können. Das Dilatometer wird in einem Verdampferkryostaten (Fa. Leybold, Köln) betrieben, der kontinuierliche Temperaturvariation im Bereich von 3 K bis 300 K erlaubt. Um Temperaturgradienten zu minimieren, mußten wegen der Größe der Proben ähnlich lange Abkühl- und Aufwärmzeiten in Kauf genommen werden wie bei den E-Modul-Messungen (vgl. S. 76).

Ein Blockschaltbild der Dilatometer-Apparatur ist in der Abbildung A-4 dargestellt, die Meßwerterfassungs- und Rechereinheit ist identisch mit der für die E-Modul-Messungen verwendeten. Zur Überprüfung der Apparatur wurde die integrale thermische Ausdehnung von Stahlproben gemessen, für die Vergleichswerte vorlagen. Die maximalen Abweichungen im Absolutwert lagen jeweils unter 5%, die Reproduzierbarkeit war besser als 1%.

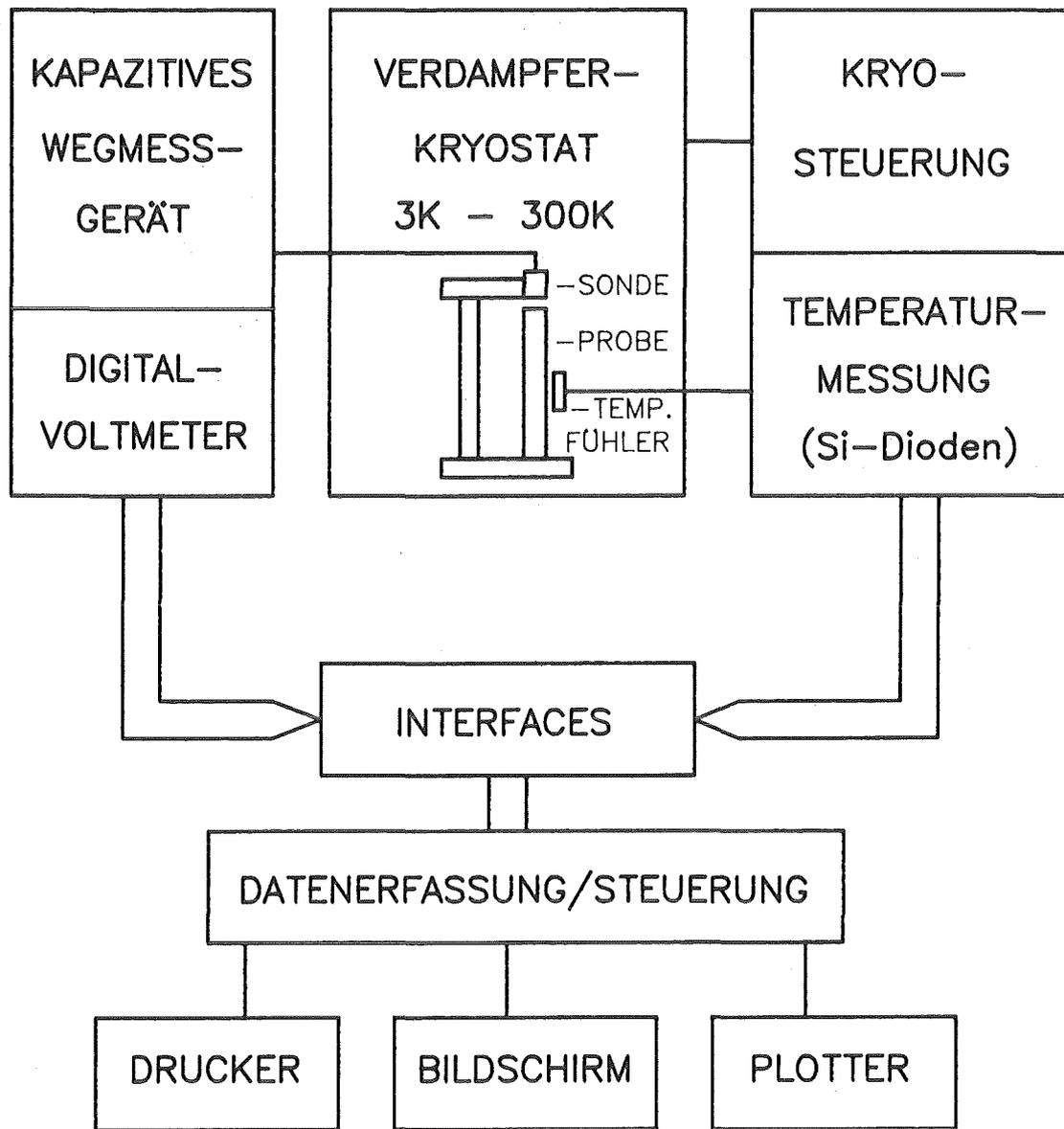


Abb. A-4: Kapazitives Dilatometer: Blockschaltbild

Literaturverzeichnis

- /1/ B. Obst, D. Pattanayak, and P. Hochstuhl
J. Low Temp. Physics 41 (5/6), (1980) 595
- /2/ P. Hochstuhl, KfK-Bericht Nr. 3141 (1981)
- /3/ I. Pfeiffer and H. Hillmann, Acta Met. 16 (1968) 1429
- /4/ E.W. Collings
Sourcebook of Titanium Alloy Superconductivity, Plenum Press
New York (1983)
- /5/ M. Peters, Metall 37 (6) 584
- /6/ Ch. Leibovitch, E. Gartsstein, and A.G. Rabinkin
Z. Metallk. 71 (7), (1980) 438
- /7/ M. Hansen
Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill (1958)
- /8/ A.G. Imgram, D.N. Williams, R.A. Wood, H.R. Ogden, and R.J. Jaffee
WADC Tech. Report 59-595 Battelle Memorial Inst. (1961)
- /9/ A.R.G. Brown and K.S. Jepson,
Mem. Sci. Rev. Metall. 63 (6), (1966) 575
- /10/ Bulletin of Alloy Phase Diagrams 2 (1) (1981) 55
- /11/ A.L. Roitburd and G.V. Kurdjumov
Mat. Science and Eng. 39 (1979) 141
- /12/ J. Perkins (ed.)
Shape Memory Effects in Alloys (Plenum Press, New York 1977)
- /13/ M. Wuttig and T. Suzuki
Mat. Science and Eng. 25 (1976) 135
- /14/ H. Warlimont, Mat. Science and Eng. 25 (1976) 139
- /15/ L. Delaey, R.V. Krishnan, H. Tas, and H. Warlimont
Journal of Mat. Science 9 (1974) 1521
- /16/ R.V. Krishnan, L. Delaey, H. Tas, and H. Warlimont
Journal of Mat. Science 9 (1974) 1536
- /17/ H. Warlimont, L. Delaey, R.V. Krishnan, and H. Tas
Journal of Mat. Science 9 (1974) 1545
- /18/ F. Falk, J. de Phys. Colloque C4 (1982) 3
- /19/ J.P. Morniroli and C.R. Gantois
C.R. Acad. Sci. (Paris), 275C, 869 (1972)
- /20/ Yu. A. Bagariatskii, G.I. Nosova, and T.V. Tagunova
Dokl. Akad. Nauk SSSR 122 (1958) 593
TR: Sov. Phys. Dokl. 3 (1958) 1014
- /21/ C. Hammond, Scr. Metall. 6 (1972) 569

- /22/ K.S. Jepson, A.R.G. Brown, and J.A. Gray
Sci. Technol. Appl. Tit.
Proc. Int. Conf. J.R. Jaffee ed. 677 (1974)
- /23/ E.W. Collings in Ref. /4/, S. 215
- /24/ S. 51 in Ref. /10/
- /25/ E.W. Collings, Phys. Rev. B 9 (10), (1974) 3989
- /26/ R.P. Reed and J.F. Breedis, in:
Behaviour of Materials at Cryogenic Temperatures, published by
the American Society for Testing and Materials (1965)
- /27/ I.V. Lyasotskiy, G.N. Kadykova, and Yu.D. Tyapkin
Phys. Met. Metall. 46 (1), (1979) 120
- /28/ D. Pattanayak, B. Obst und U. Wolfstiegl
Z. Metallk. 72 (7), 481 (1981)
- /29/ G.D. Sandrock, Met. Trans 5 (1974) 299
- /30/ H. Livingston and K. Mukherjee, J. Appl. Phys 43 (12), (1972) 4944
- /31/ D.J. Cometto, G.L. Houze, Jr., and R.F. Hehemann
Trans. of Met. Soc. of AIME 233 (1965) 30
- /32/ J.C. Williams, D. de Fontaine, and N.E. Paton
Met. Trans 4 (1973) 2701
- /33/ S.C. Moss, D.T. Keating, and J.D. Axe, in:
Phase Transformations, Pennsylvania State University
Pergamon Press (1973) 179
- /34/ D. de Fontaine and R.K. Kikuchi, Acta Met. 22 (1974) 1139
- /35/ S.K. Sikka, Y.K. Vohra, and R. Chidambaram, in:
Progress in Materials Science (J.W. Christian ed.)
Pergamon Press, 27 (1982) 245
- /36/ J.M. Silcock, Acta Met. 6 (1958) 481
- /37/ B.S. Hickman, Trans. TMS-AIME 245 (1969) 1329
- /38/ J.M. Silcock, M.H. Davies, and H.K. Hardy, in:
The Mechanism of Phase Transformations in Metals
Institute of Metals Monograph No. 18 (1955)
- /39/ A.T. Balcerzak and S.L. Sass, Met. Trans. 3 (1972) 1601
- /40/ D. De Fontaine, N.E. Paton, and J.C. Williams
Acta Met. 19 (1971) 1153
- /41/ B.S. Hickman, J. Mat. Science 4 (1969) 554
- /42/ E.W. Collings, in Ref. /4/, S. 247
- /43/ H.E. Cook, Acta Met. 23 (1975) 1041
- /44/ ELASTOMAT 1.024, Institut Dr. Förster, Reutlingen
- /45/ T.S. Luhman and A.E. Curzon
J. Mat. Science Letters 7 (1972) 710

- /46/ W.G. Brammer and C.G. Rhodes, *Phil. Mag.* 16 (1967) 477
- /47/ B.S. Hickman, *J. Inst. Metals* 96 (1968) 330
- /48/ Yu. A. Bagariatskii, T.V. Tagunova and G.I. Nosova
Probl. Metall. Fis. Metallov, Moskow 5 (1958) 210
- /49/ F.R. Brotzen, E.L. Harmon and A.R. Trojano
J. Met. 7 (1955) 413
- /50/ R.M. Wood, *Acta Met.* 11 (1963) 907
- /51/ N.S. Afonikova, V.F. Degtyareva, Qu.A. Litvin, A.G. Rabinkin,
and Yu.A. Shakov, *Sov. Phys. Solid State* 15 (4), (1973) 746
- /52/ V.N. Sikorov and V.F. Degtyareva
Phys. Met. Metall. 48 (1) (1980) 181
- /53/ E. Macherauch, *Praktikum in Werkstoffkunde*, Vieweg Verlag (1983)
- /54/ P. Duwez, *Trans ASM* 45 (1953) 935
- /55/ Y. Hariharan, private Mitteilung
- /56/ C.C. Chen, wird veröffentlicht in
Titanium 84, Proc. of the 5th Int. Conf. on Titanium
München (1984)
- /57/ E.W. Collings, *Titanium 80, Proc. of the 4th Int. Conf. on*
Titanium, Kyoto (1980) 77
- /58/ E.W. Collings, in Ref. /4/ S. 248
- /59/ J.C. Williams, private Mitteilung
- /60/ P. Hochstuhl and B. Obst, *J. de Physique Coll.* C4 (1982) 133
- /61/ W. Lin, H. Spalt, and W. Batterman
Phys. Rev. B 13 (12) (1976) 5158
- /62/ Y.K. Vohra, *Acta Metall.* 27 (1979) 1671
- /63/ A.W. Sommer, S. Motokura, K. Ono, and O. Buck
Acta Met. 21 (1973) 489
- /64/ N.E. Paton and J.C. Williams, *Scripta Metall.* 7 (1973) 647
- /65/ S.G. Fedotov, in:
Titanium Science and Technology, Vol. 2
R.J. Jaffee and H.M. Burte (eds.), Plenum Press (1973) 871
- /66/ W. Knorr und H. Scholl, *Z. Metallk.* 51 (10) (1960) 605
- /67/ H.E. Cook, *Acta Met.* 22 (1974) 239
- /68/ M.J. Blackburn and J.C. Williams
Trans. of Met. Soc. of AIME 242 (1968) 2461
- /69/ R. Meier-Hirmer, private Mitteilung
- /70/ W. Köster, *Z. Metallk.* 53 (1) (1962) 17
- /71/ A. Kalisch, *Automatische Messung elastischer Werkstoffgrößen*
Firmenschrift des Institut Dr. Förster, Reutlingen
- /72/ Fa. Eichhorn und Hausmann, Karlsruhe