

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5847

**Einfluß der
Präparationsparameter
auf Mikrostruktur und
Stromtragfähigkeit von
Bi-2223 Bandleitern**

S. Blüm

Institut für Technische Physik

März 1997

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5847

**Einfluß der Präparationsparameter
auf Mikrostruktur und
Stromtragfähigkeit von
Bi-2223 Bandleitern**

Stefan Blüm

Institut für Technische Physik

Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte

Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1997

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Untersuchungen an einer Probenserie von Leiterbändern aus Bi-2223 Hochtemperatursupraleitern vorgestellt. Bei der Herstellung nach dem Powder-In-Tube-Verfahren (PIT) wurden einzelne Parameter systematisch variiert, um den Zusammenhang zwischen Herstellungsprozedur, Mikrostruktur und kritischer Transportstromdichte j_c^{Tr} zu erforschen. j_c^{Tr} hängt von der mikrostrukturellen Eigenschaften des Filamentes ab, die einen perkolativen Pfad für den Suprastrom verursachen. Die Mikrostruktur wiederum wird von den Präparationsparametern während der Herstellung beeinflusst. Die mikrostrukturellen Eigenschaften, wie die Phasenzusammensetzung und die Kornanordnung, wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht. Der Verlauf von Härte und Dichte des Leiterkerns wurde im Verlauf der Herstellungsprozedur beobachtet sowie Transportstrommessungen am fertigen Leiter vorgenommen.

Wegen der wichtigen Rolle der Grenzfläche zwischen Filament und Matrixmaterial wurde ein neues Verfahren zu deren quantitativen Charakterisierung entwickelt. Es beruht auf einer Kombination der Zehnpunkt-Rauhtiefe R_{10} als *globales* Maß der mittleren Rauheits-Amplitude, und der fraktalen Dimension D_f als ein eher *lokales* Maß für die Zerklüftung der Grenzfläche. Diese **Fraktale Rauheits- Analyse Kombination (FRAK)** wurde auf die oben erwähnten Proben angewendet. Sie erlaubt einen quantitativen Vergleich von unterschiedlich präparierten PIT-Proben und die Beobachtung der Grenzflächenrauheit einzelner Rohre im Verlauf von Kaltverformung und Glühbehandlung. Durch *FRAK*-Analysen können sowohl unterschiedliche Rohrmaterialien als auch Deformationsmethoden unterschieden werden, was eine weitere Parameteroptimierung ermöglicht.

In den fertig behandelten Leitern wurden inhomogene kritische Stromdichten entlang der Bandachse gefunden. Dabei waren niedrige j_c^{Tr} - Werte mit hohen Werten der fraktalen Dimension D_f korreliert (und umgekehrt). Dies wird erklärt durch einen höheren Anteil fehlorientierter Körner im supraleitenden Filament, was auf der einen Seite zu einer starken Zerklüftung der Grenzfläche führt. Andererseits wird damit durch gestörtes Kristallwachstum und größere Korngrößenwinkel die Anzahl schwacher Kornverbindungen im perkolativen Suprastrompfad erhöht. Dies zeigt den begrenzenden Einfluß der Kornverbindungen auf j_c^{Tr} .

Beim Vergleich der unterschiedlichen Hüllmaterialien wird gezeigt, daß AgMg-Legierungen im direkten Kontakt mit dem Filament Nachteile aufweisen. Die überlegenen mechanischen Eigenschaften der dispersionsgehärteten Hüllen können dennoch genutzt werden, wenn eine Pufferschicht aus reinem Silber zwischen Filament und legierter Außenhülle verwendet wird.

Influence of Preparation Parameters on Microstructure and Current Carrying Capability of Bi-2223 Tape Conductors

Abstract

This work presents investigations on a set of tape conductor samples of Bi-2223 high temperature superconductors fabricated by the Powder-In-Tube (PIT) method. During fabrication, individual preparation parameters were varied to investigate the interrelation between fabrication, microstructure and critical current density, j_c^{Tr} . The latter is strongly depending on the microstructural properties of the filament causing a percolative supercurrent path. The microstructure, in turn, is influenced by the fabrication process. The microstructural features such as phase composition and grain arrangement were examined by Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray spectroscopy. During the PIT procedure, hardness and density of the oxide core have been monitored. After completion of the PIT treatment, transport current measurements were also carried out on the final tapes.

Due to the important role of the interface between filament and matrix material, a new method for a quantitative characterization of this interface was developed using a combination of the ten point roughness, R_{10} , as a *global* measure of the mean interface roughness, and the fractal dimension, D_f , as a more *local* measure for the ruggedness of the interface. This Fractal Roughness Analysis Combination (FRAC) was applied on the samples mentioned above. It allows a quantitative comparison of differently prepared PIT tubes and a monitoring of the interface roughness of the individual tubes during deformation and heat treatment. Different tube materials as well as different deformation methods can be distinguished by FRAC, allowing the optimization of material and procedure parameters.

Inhomogeneous critical current densities along the axis of the final tapes were observed. Low values of j_c^{Tr} were found to be correlated with high values of the fractal dimension, D_f , and vice versa. This is explained by a higher fraction of misoriented grains in the superconducting filament. On the one hand, this leads to a rugged interface by grain penetration into the sheath, and on the other hand increases the number of weak links in the supercurrent percolation path due to disturbed grain growth and higher grain boundary angles. This shows the limiting influence of the grain connections on j_c^{Tr} .

Comparing different sheath materials, it is shown that the usage of AgMg alloys in direct contact with the filament has severe disadvantages. In order to use the superior mechanical properties of this material, an outer alloyed sheath should be used along with an inner buffer layer of pure silver.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole	iii
1 Einführung	1
1.1 Grundlegende Eigenschaften	5
1.1.1 Intra-Korn-Eigenschaften	5
1.1.2 Inter-Kornverbindungen	6
1.1.3 Modelle für den Strompfad	8
2 Herstellung von Bi-2223 Bandleitern	12
2.1 Vorläuferpulver	13
2.1.1 Pulverherstellung	14
2.1.2 Kalzinierung	14
2.2 Hüllrohr: Material und Vorbehandlung	15
2.3 Einbringen des Pulvers in das Rohr	17
2.4 Deformation	17
2.5 Thermomechanische Behandlung	19
2.6 Typische Prozeßparameter	21
3 Charakterisierung der Proben	24
3.1 Probenpräparation	24
3.2 Rasterelektronenmikroskopie	26
3.2.1 Aufbau und Funktionsweise eines Rasterelektronen-	
mikroskops (REM)	26
3.2.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	30
3.2.3 Augerelektronenspektroskopie (AES)	31
3.2.4 Technische Details	32
3.3 Weitere experimentelle Methoden	33
3.3.1 Optische Mikroskopie	33
3.3.2 Röntgenbeugung	33
3.3.3 Messungen des kritischen Stromes	33
3.3.4 Messungen der Vickers-Mikrohärte HV	34
3.4 Grenzfläche zwischen Matrix und Filament	35

3.4.1	Grenzflächen-Erfassung	35
3.4.2	Auswerteverfahren	36
3.4.3	Fraktale Dimension	38
3.4.4	Weitere Möglichkeiten der Bildanalyse	42
4	Ergebnisse und Diskussion	43
4.1	Precursor	43
4.1.1	Phasenzusammensetzung	43
4.1.2	Partikelgröße	46
4.2	Hüllmaterial	48
4.2.1	Kornstruktur	48
4.2.2	Härte	49
4.3	Verformungsverhalten und Dichte	52
4.3.1	Volumenänderungen bei der Deformation	52
4.3.2	Vickershärte des Kerns	56
4.4	Eigenschaften des fertigen Filamentes	57
4.4.1	Phasenzusammensetzung	57
4.4.2	Fremdelemente	58
4.4.3	Mikrostruktur / Phasenordnung	61
4.4.4	Weitere Eigenschaften	64
4.4.5	Kritische Stromdichten der Bänder	65
4.5	Grenzfläche	66
4.5.1	Deformation	67
4.5.2	Thermomechanische Behandlung	69
4.5.3	Auswirkungen auf j_c	72
5	Zusammenfassung	76

Abkürzungen und Symbole

PIT	<i>Powder-In-Tube</i>
TMB	Thermomechanische Behandlung
IO	Interne Oxidation
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SE	Sekundär-Elektronen
RE	Rückstreu-Elektronen
EDX	<i>Energy Dispersive Xray analysis</i> , energiedispersive Röntgenanalyse
XRD	<i>XRay Diffraction</i> , Röntgenbeugung
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
FRAK	Fraktale Rauheits-Analyse Kombination
GF	Grenzfläche zwischen Hüllmaterial und Filament
R_{10}	Zehnpunkt-Rauhtiefe (nach ISO)
D_f	Fraktale Dimension
HV_{25}	Vickers-Mikrohärte (Prüflast 25 g), in kg/cm^2
$q_A = \frac{A_{\text{Filament}}}{A_{\text{gesamt}}}$	Filament-Querschnittsflächenanteil (auch: Supraleiteranteil)
$\eta_\rho = 1 - \nu_\rho$	relative Dichte (Füllgrad) = 1 – Porosität
j_c^{Tr}	kritische Transportstromdichte
Bi-2223	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$
Bi-2212	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$
Bi-2201	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$
CPO	Kalzium-Plumbat Ca_2PbO_4
AEC-2:1	<i>Alkaline Earth Cuprate</i> , Erdalkali-Kuprat $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Cu}_1\text{O}_x$; analog: AEC-1:1, AEC:14:24

Kapitel 1

Einführung

Seit der Entdeckung des Phänomens der Supraleitung 1911 durch Onnes [1] an Quecksilber wurden viele Elemente und Verbindungen gefunden, die unterhalb einer materialspezifischen, sog. kritischen Temperatur T_c in den supraleitenden Zustand übergehen. Zu den auffälligsten Eigenschaften dieses Zustandes gehört das Verschwinden des elektrischen Widerstandes (solange die Stromdichte unterhalb eines kritischen Wertes j_c bleibt), wodurch sich auch interessante technische Einsatzmöglichkeiten ergeben.¹

Als 1986 von Bednorz und Müller [4] supraleitende Seltenerd-Kupferoxide gefunden wurden, löste das eine umfangreiche Forschungsaktivität aus. Ein Grund dafür war die Höhe der Sprungtemperatur des untersuchten $(\text{Ba,La})_2\text{CuO}_4$ von $T_c \approx 30$ Kelvin, die deutlich über den bis dahin bekannten Supraleitern lag und das mögliche Potential dieser Materialklasse aufzeigte. Die Hoffnung auf weitere T_c -Steigerungen wurden bald durch immer neue Temperaturrekorde erfüllt. 1987 wurde von Wu et al. [5] an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ("YBCO" oder "Y-123") ein T_c -Wert von 92 K berichtet, also zum ersten Mal eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff statt Helium ermöglicht. Y-123 sowie die verwandten 123-Verbindungen² sind die am besten erforschten Hochtemperatur-Supraleiter.

Im System der 1987/88 entdeckten, seltenerdfreien Wismut-Kuprate gibt es mehrere supraleitende Verbindungen: neben der zuerst gefundenen mit einer Zusammensetzung nahe $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$ (Bi-2201, [6]) mit $T_c \approx 7 \dots 20$ Kelvin das $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212, $T_c \approx 90$ K, [7]) und, mit der höchsten kritischen Temperatur von ca. 110 K, das $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ oder Bi-2223. Bei der letztgenannten Verbindung hat es sich herausgestellt, daß eine partielle Wismut-Substitution durch Blei zu $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ eine stabilere und damit einfacher synthetisierbare Kristallstruktur erzielt

¹Zu Grundlagen und Anwendungen der Supraleitung siehe z.B. [2, 3].

²bei denen das Yttrium durch andere Seltenerd-Elemente substituiert ist

werden kann [8], wodurch phasenreinere Proben möglich werden. Schließlich wurden in den Systemen Tl-Ba-Ca-Cu-O und Hg-Ba-Ca-Cu-O die bisher höchsten Sprungtemperaturen (bis etwa 125 K bzw. 135 K) gefunden.

Kristallstruktur

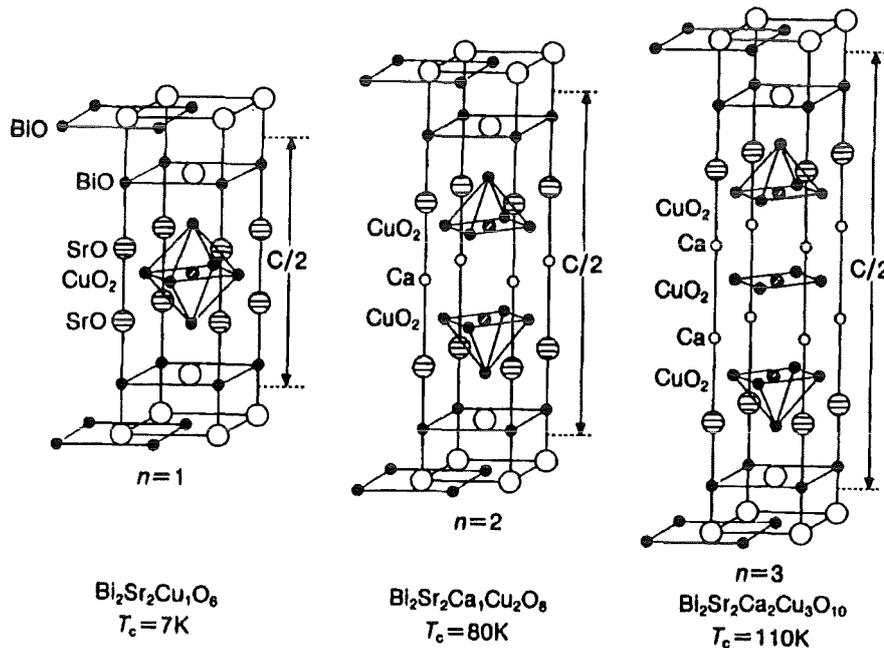


Abb. 1.1: Kristallstrukturen von Bi-2201, 2212 und 2223 (aus [9]). Gitterparameter $a \approx b \approx 5.4 \text{ \AA}$, $c \approx 25 \text{ \AA}$, 31 \AA und 37 \AA , resp. Wegen der Anzahl der direkt übereinanderliegenden Kupfer-Sauerstoff-Ebenen spricht man von der Einschicht-, Zweisicht- bzw. Dreischicht-Verbindung.

Allen Hochtemperatur-Supraleitern gemeinsam ist eine schichtförmige orthorhombische Kristallstruktur, wie sie in Abb. 1.1 am Beispiel der drei Verbindungen $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ (mit $n = 1, 2, 3$) dargestellt ist. Dabei unterscheiden sich im Aufbau die kristallografischen a - und b -Achsen kaum voneinander; die so gebildeten ab -Ebenen sind entlang der mehrfach längeren c -Achse übereinander gestapelt.³ Eine besondere Rolle für die Supraleitung

³In den orthorhombischen 123-Supraleitern sind einige Sauerstoffplätze in a - und b -Richtung unterschiedlich besetzt, was zu Sauerstoffketten entlang der b -Richtung führt. Der in Abb. 1.1 dargestellte tetragonale Aufbau der Bi-HTS stellt nur eine Grundstruktur an, die real durch eine Überstruktur im Sauerstoffgitter in b -Richtung moduliert ist (orthorhombisch-pseudotetragonale Struktur).

spielen dabei Ebenen aus Kupfer- und Sauerstoffatomen. Die anderen Komponenten sind für die Einstellung der Ladungsträgerkonzentration sowie die Stabilisierung dieser Struktur verantwortlich.

Diese Schichtstruktur führt zu einer ausgeprägten Anisotropie der Kristalleigenschaften, die in c -Richtung z.T. um Größenordnungen von denen in der ab -Ebene abweichen. Das äußert sich zum Beispiel in der Form der Kristallite, die aufgrund unterschiedlicher Wachstumsgeschwindigkeiten bzw. Spaltbarkeit fast immer plättchenförmig ist. Insbesondere sind aber auch die supraleitenden Eigenschaften stark anisotrop.

Anwendungen

Technische Einsatzgebiete der Supraleitung liegen beispielsweise im Bau von supraleitenden Magneten zu Forschungs- und Diagnosezwecken, zur Energiespeicherung oder zur magnetischen Lagerung bewegter Teile. Für die in der Forschungs- und Entwicklungsphase befindlichen Kernfusionsreaktoren stellt der magnetische Plasma-Einschluß eine Schlüsseltechnik dar. Im Bereich der supraleitenden Elektronik sind neben Schalt- und Speicherelementen (Kryotrons), Strahlungsmessern (Bolometer) und Resonatoren die sogenannten SQUIDs (*Superconducting QUantum Interference Devices*) von Bedeutung, die eine höchstempfindliche Detektion von magnetischem Fluß ermöglichen.

Die Entdeckung der HTS erweckte Hoffnungen auf Anwendung bei höheren Einsatztemperaturen, die hinsichtlich Kühlmittel und aufzuwendender Kühlleistung technisch einfacher und wirtschaftlich attraktiver als die der konventionellen Supraleiter sind. Das höhere obere kritische Feld B_{c2} ist ein weiterer Vorteil der HTS, durch den eine Erhöhung der bisher erreichbaren Magnetfeldstärken erzielt werden kann.

Während auf den Gebieten der Dünnschichttechnik, der Josephson-Elektronik und der magnetischen Lagerung die 123-Verbindungen bereits erste Erfolge verzeichnen, scheinen sie im Bereich der Leiter- und Magnettechnik aufgrund ihrer starken Granularität weniger geeignet. Hier konzentrieren sich die Arbeiten auf die Bi-2212 und Bi-2223 Phasen. Mit dem Pulver-in-Rohr-Verfahren (*Powder-In-Tube*, PIT) konnten erfolgreich bandförmige Leiter hergestellt werden, in denen das gesinterte HTS-Filament von einer Hülle aus Silber umgeben ist. Das Walzen zu einem flachen Leiterband bewirkt dabei vor allem die Ausrichtung der plättchenförmigen Kristallite (Walztexturierung). Durch stetige Optimierung der Herstellungsbedingungen konnten bisher an Kurzproben kritische Stromdichten j_c von knapp 80 kA/cm^2 (bei Flüssig-Stickstoff-Temperatur $T = 77 \text{ K}$, ohne äußeres Magnetfeld) erreicht werden; Bänder

mit industriell relevanten Leiterlängen weisen generell geringere Werte auf, die besten Werte liegen derzeit bei über 10 kA/cm^2 bei 1000 m langen Leitern unter o.g. Bedingungen [10].

Motivation

Um das Anwendungspotential der Bi-2223 Bandleiter auszuschöpfen, sind jedoch weitere Verbesserungen der Leitereigenschaften, vor allem eine Erhöhung der Stromtragfähigkeit notwendig. Aufgrund der Mikrostruktur des Leiterfilamentes, das aus plättchenförmigen Kristalliten mit einer bevorzugten Ausrichtung parallel zur Bandebene besteht (s. Abb. 4.14), kann diese von zwei prinzipiell verschiedenen Faktoren begrenzt werden: zum einen von der kritischen Stromdichte innerhalb eines Kornes, die mit der Energiedissipation aufgrund von Flußschlauchbewegung verknüpft ist (*Intra-Korn-Eigenschaften*); zum anderen von der Stromtragfähigkeit der Kornverbindungen, die von den geometrischen und chemischen Verhältnissen an den Korngrenzen geprägt sind (*Inter-Korn-Eigenschaften*). Je nach Untersuchungs- bzw. Einsatzbedingungen (Temperatur, Magnetfeld, mechanische Belastung...) kommen unterschiedliche Kombinationen dieser Mechanismen als Begrenzung für j_c in Betracht. Für viele Anwendungen, z.B. Stromkabel, liegen Bedingungen vor, die eine Dominanz der Kornverbindungseigenschaften vermuten lassen. In Abb. 1.2 sind die wichtigsten Einflußgrößen der kritischen Stromdichte skizziert. Während die *Intra-Korn-Eigenschaften* wie die Stromdichten j_c^{ab} und j_c^c parallel und senkrecht zu den Kupferoxid-Ebenen im Wesentlichen von der Kristallstruktur vorgegeben sind⁴, hängen die Mikrostruktur und damit die *Inter-Korn-Eigenschaften* stark von der Verarbeitung des Leiters ab.

Ein Ziel dieser Arbeit war daher, die Einflüsse des *Powder-In-Tube*-Verarbeitungsprozesses auf die Mikrostruktur und dadurch auch auf die Stromtragfähigkeit der Leiterbänder zu untersuchen, um mögliche Begrenzungsfaktoren aufzudecken. Da die Bildung der Bi-2223 Phase durch Bildung einer partiellen Schmelze unter Beteiligung von Silber begünstigt wird, findet sie an der Grenzfläche zur Silberhülle bevorzugt statt. Diese Matrix-Filament-Grenzfläche fand daher besondere Beachtung.

Die dabei untersuchten Proben wurden am Institut für Technische Physik (ITP) des Forschungszentrums Karlsruhe Leiterentwicklung nach einem dort optimierten Verfahren hergestellt [12, 13, 14, 15]. Eine Besonderheit dieser Leiter ist das verwendete Hüllmaterial, das aus einer Silber-Magnesium-Legierung besteht und das durch interne Oxidation des Magnesiums eine

⁴Allerdings zeigen Untersuchungen z.B. von Däumling et al. [11], daß durch Verformung die Flußverankerung verbessert werden kann.

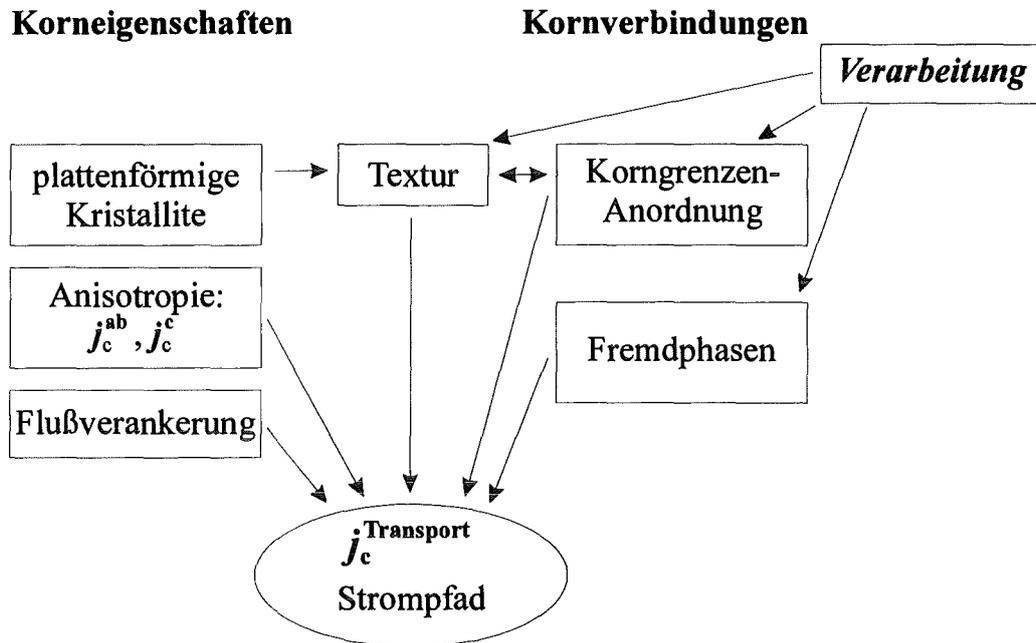


Abb. 1.2: Einflüsse, die die kritische Stromdichte bestimmen

Dispersionshärtung der Hülle und damit eine wesentliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirkt [15, 16].

Zum besseren Verständnis sollen zunächst einige grundlegende Eigenschaften der Bi-Supraleiter erläutert werden.

1.1 Grundlegende Eigenschaften

1.1.1 Intra-Korn-Eigenschaften

Anisotropie

Wie bereits erwähnt, macht sich die Anisotropie des Kristallgitters auch in den supraleitenden Eigenschaften bemerkbar. Magnetisierungsmessungen an Bi-2212 ergaben für das Verhältnis der Kohärenzlängen in den unterschiedlichen Kristallrichtungen einen Anisotropiefaktor $\gamma = \xi_{ab}/\xi_c \geq 150$. Aus einer experimentell bestimmten Kohärenzlänge von $\xi_{ab} \approx 30 \dots 50 \text{ \AA}$ folgt in c -Richtung ein Wert ξ_c , der um Größenordnungen kleiner als der größte Abstand zweier Kupferoxidebenen ($\approx 12 \text{ \AA}$) ist, was eine nur schwache Kopplung der Ebenen⁵ untereinander bedeutet.

⁵genauer: Schichten von zwei (Bi-2212) oder drei (Bi-2223) solcher Ebenen, s. Abb. 1.1

Messungen der Transportstromdichte an Bi-2223/Ag Leiterbändern senkrecht zur Bandebene [17] ergaben dagegen nur einen Anisotropiefaktor von etwa 10. Dies wird aber leicht verständlich durch die bei weitem nicht perfekte Ausrichtung der Kristallite in Bandrichtung, wodurch der Strom in den Körnern entlang der ab -Ebenen fließen kann. Die Intrakorn-Anisotropie wird also auch in Bi-2223 deutlich größer sein.

Flußverankerung

Wie alle HTS sind die Vertreter des Bi-Systems Supraleiter vom Typ II, das heißt, daß oberhalb des unteren kritischen Feldes B_{c1} magnetischer Fluß in Form von Flußlinien (Vortices) in die Probe eindringt. Fließt ein Strom durch den Leiter, erfahren diese Flußlinien eine Lorentzkraft $\vec{F}_L = \vec{I} \times \vec{B}$, die bei nicht ausreichender Flußverankerung zu einer Bewegung der Flußfäden \vec{v}_{vortex} führt. Diese wiederum bewirkt aufgrund der damit verbundenen Energiedissipation einen Spannungsabfall in Richtung des Stromflusses mit $E = |\vec{B} \times \vec{v}_{\text{vortex}}|$. Die Verankerung (*pinning*) der Flußlinien geschieht in sog. Pinning-Zentren, die von Probenbereichen mit gestörten Supraleitungseigenschaften gebildet werden. Dies können beispielsweise Fremdphasenausscheidungen sein, oder auch Gebiete gestörter Kristallordnung, z.B. durch Deformationseinfluß (Versetzungen) oder durch Ionenbeschuß. Die Stärke der Verankerung wird mit dem effektiven Pinning-Potential $U_{\text{eff}}(U_0, j)$ beschrieben, das von der Stromstärke j und dem Potential $U_0 = U_{\text{eff}}(j \rightarrow 0)$ für verschwindende Stromdichte abhängig ist. Für die Form der Abhängigkeit existieren verschiedene Modelle, die zu unterschiedlichen $E(j)$ -Zusammenhängen führen, welche z.B. als Strom-Spannungs-Kennlinien meßbar sind [18, 19, 20, 21].

1.1.2 Inter-Kornverbindungen

Ein makroskopischer Transportstrom muß aufgrund der granularen Mikrostruktur des supraleitenden Filamentes auch über Korngrenzen fließen. Die Qualität dieser Kornverbindungen stellt einen weiteren möglichen Begrenzungsfaktor für den Transportstrom dar, der durch die kleinste Stromtragfähigkeit entlang des gesamten Strompfades limitiert wird. Dabei ist zu beachten, daß nicht nur ein einziger Weg durch das Filament zur Verfügung steht, sondern der Transport perkolativ auf vielen, dreidimensional vernetzten Pfaden stattfindet, die aus einer großen Zahl von Körnern und Kornverbindungen bestehen. Von wesentlicher Bedeutung ist die Frage, ob diese Korngrenzen starke (*strong link*) oder aber schwache supraleitende Verbindungen (*weak link*) der Körner darstellen.

Korngrenzen

Im Fall der Bi-2223 Bandleiter sind unterschiedliche Korngrenzen von Bedeutung, die in Abb. 1.3 skizziert sind.

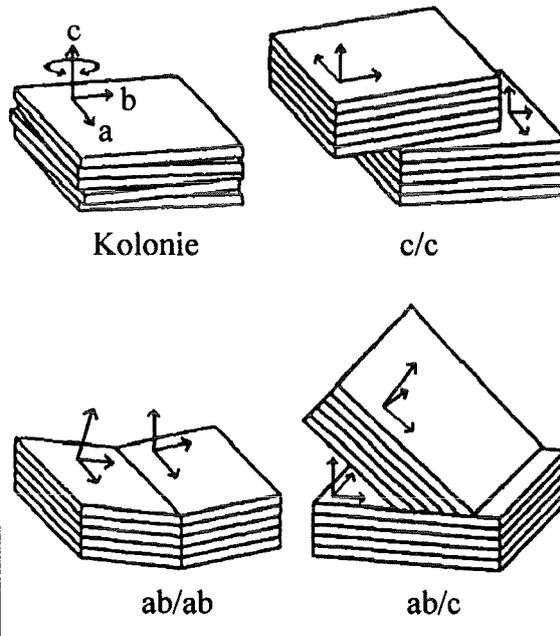


Abb. 1.3: Verschiedene Korngrenzen-Anordnungen

Wie aus Untersuchungen mittels hochauflösender Transmissions-elektronenmikroskopie (HRTEM) bekannt ist [22], sind die z.B. im Lichtmikroskop klar voneinander unterscheidbaren Platten mit typischen Dicken von etwa $1\ \mu\text{m}$ und lateralen Abmessungen von jeweils etwa 20 bis $50\ \mu\text{m}$ keine einkristallinen Körner, sondern aus mehreren, ca. 50 bis 200 nm dicken Subkörnern zusammengesetzt, die schichtartig übereinandergestapelt sind. Die Subkörner eines solchen Plattenstapels ("Kolonie") haben eine gemeinsame c -Achsenausrichtung senkrecht zur Plattenebene und sind durch (001)-Drehwinkelkorngrenzen miteinander verbunden (Abb. 1.3 links oben). Der Einfachheit halber wird weiterhin der Begriff "Körner" für diese Schichtpakete verwendet. In Abb. 1.4 ist die Substruktur einer solchen Kolonie auch im REM-Bild erkennbar.

Die Plattenstapel können wiederum auf verschiedene Weise mit ihren Nachbarn verbunden sein. Eine Möglichkeit stellt wiederum eine Drehwinkelkorngrenze um die c -Achse dar, bei der die benachbarten Platten mit ihren flachen Seiten ($\perp c$) aufeinander zu liegen kommen. Diese Verbindung wird im Folgenden (wie in Abb. 1.3) mit c/c bezeichnet.

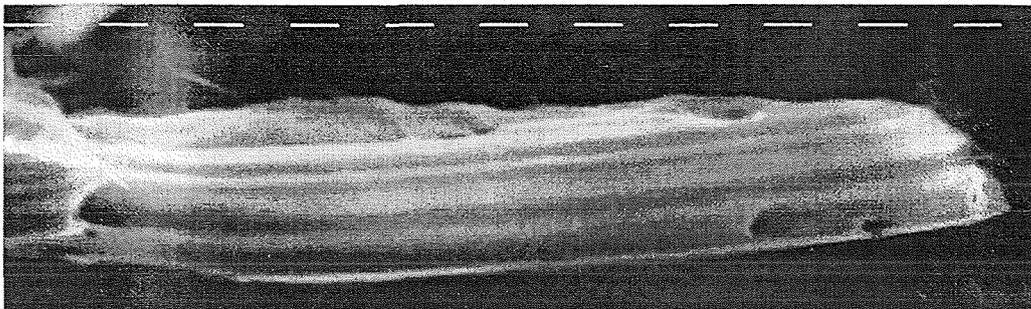


Abb. 1.4: Schichtförmige Substruktur eines Kristallites auf der Oberfläche des Filaments (Silberhülle abgeätzt; SE-Bild, $\times 5000$, $- = 1 \mu\text{m}$)

Eine weitere Konfiguration ist das Aufeinandertreffen von zwei schmalen Seitenflächen benachbarter Körner, entweder in ebener Anordnung als (001)-Drehwinkelkorngrenze, oder aber als Kippwinkelkorngrenze (Abb. 1.3 : ab/ab).

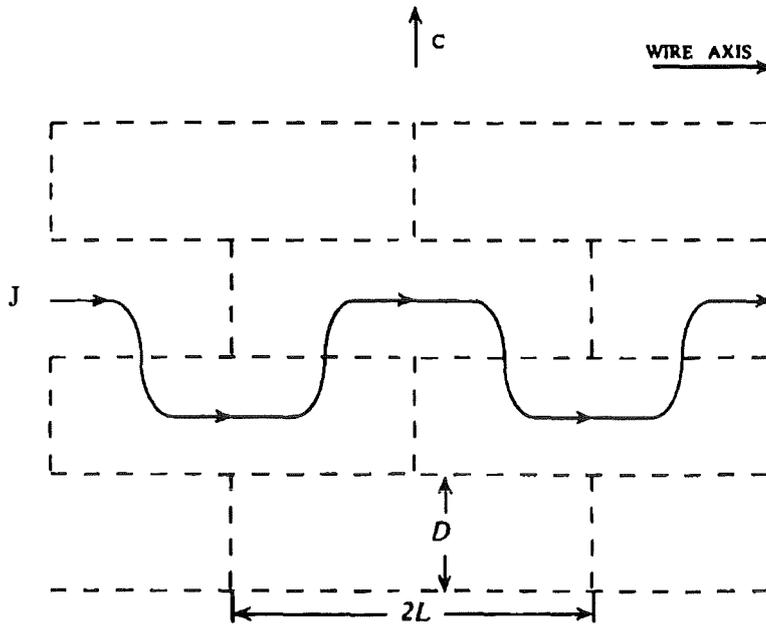
Schließlich wird häufig das spitzwinklige Auftreffen der ab -Ebenen eines Kornes auf die flache Seite der benachbarten Kolonie beobachtet (ab/c -Verbindung). Im realen Filament kommen natürlich auch Mischformen dieser Grundtypen vor.

1.1.3 Modelle für den Strompfad

Aufgrund des perkolativen Strompfades ist die Betrachtung des Einflusses der Anordnung von Körnern und Kornverbindungen auf die Stromtragfähigkeit schwierig; daher müssen Vereinfachungen gemacht werden, die mit der beobachteten Mikrostruktur zu begründen sind. In der Literatur werden zur Beschreibung im Wesentlichen zwei kontrovers diskutierte Modelle vorgeschlagen.

Das "Backsteinmauer"-Modell (*Brick Wall*, BW) [23] nimmt einen Kornverbund ähnlich einer Mauer aus Backsteinen an. Alle Körner haben die gleiche c -Achsenrichtung (ideale Textur), gleiche Dicke, Breite und Länge⁶, und der Stromfluß über die Schmalseiten der Backsteine (ab/ab) wird vernachlässigt. Dies führt zu einem wellenförmigen Verlauf des Transportstrom-Pfades, der *im Korn* Komponenten sowohl in ab - als auch in c -Richtung hat und ausschließlich über c/c -Kornverbindungen zum nächsten

⁶In [24] wird eine Erweiterung des BW-Modells mit zwei verschiedenen Längen vorgestellt, die das unterschiedliche Kornwachstum an der Grenzfläche zum Silber und im Bandinnern berücksichtigen.

Abb. 1.5: *Brick Wall* (BW) - Modell (aus [23])

Korn gelangen kann, s. Abb. 1.5. Nach dem BW-Modell stellen diese c/c Korngrenzen schwache Kornverbindungen (*weak links*) dar und begrenzen daher, zusammen mit der kritischen Intra-Korn-Stromdichte j_c^c entlang der c -Richtung, den gesamten kritischen Transportstrom j_c^{Tr} .

Die hier angenommene ideale Textur ist jedoch in den existierenden Bändern *nicht* verwirklicht. Es wird immer eine Winkelverteilung der Körner beobachtet, deren Halbwertsbreite (z.B. Röntgenbeugungsmessungen) auch in den besten Bändern nie unter etwa 5° , meist bei etwa $8 \dots 12^\circ$ liegen.

Das Bahnweichen-Modell (*Railway Switch*, RS) [25] nimmt daher aufgrund der im Kornverband des Filamentes häufig beobachteten (001)-Kipp-Kleinwinkelkorngrenzen ab/c einen Stromverlauf an, der eher einem Schienennetz ähnelt, s. Abb. 1.6. Der Strom kann hier wegen der leichten Fehlorientierung vieler Körner auch in der Richtung senkrecht zur Bandebene innerhalb der ab -Ebenen des Kornes fließen und über die ab/c Kornverbindungen zur nächsten Kolonie gelangen. Diese aufgrund des spitzen Winkels recht großflächigen ab/c -Korngrenzen werden im RS-Modell als "starke" Verbindungen (*strong links*) der Körner angenommen und stellen demnach keine Begrenzung für den Transportstrom dar.

Allerdings darf nicht übersehen werden, daß die der Verbindung am nächsten liegende ab -Ebene des zweiten Kornes (des unteren in Abb. 1.3)

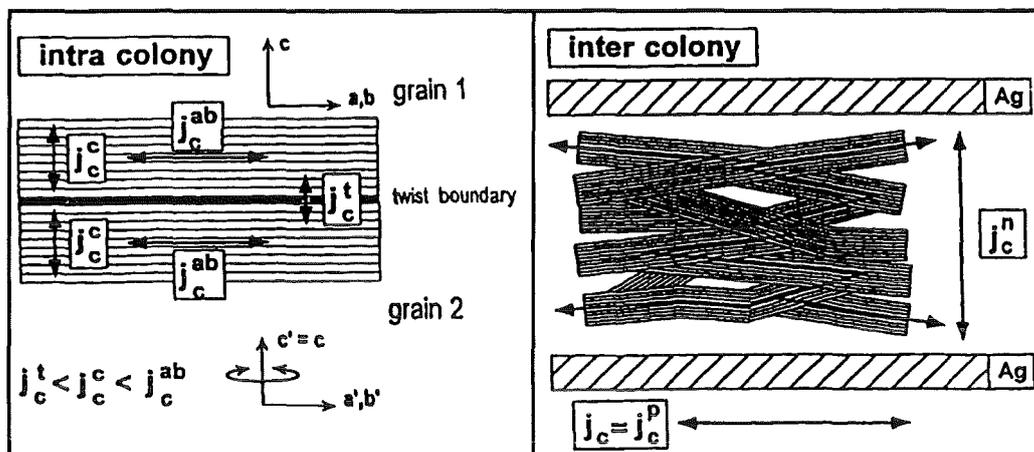


Abb. 1.6: *Railway Switch* (RS) - Modell (aus [25]). Links sind die Verhältnisse innerhalb eines Plattenstapels (*colony*) skizziert, rechts einige mögliche Transportstumpfade.

nicht den gesamten Strom des ersten aufnehmen kann. Auch im *Railway Switch*-Modell (RS) muß daher innerhalb des Kornes ein Strom in c -Richtung fließen. Dies ist nicht nur von Bedeutung wegen der ohnehin schon schwachen Kopplung der Kupferoxid- (ab -) Ebenen aufgrund der starken Anisotropie. Auch die Subkornstruktur der Kolonien und Schichten von Bi-2212 oder sogar amorphen oder Fremdphasen, die sowohl an den Subkorn Grenzen als auch innerhalb der Körner beobachtet wurden [22, 26], schwächen die Stromtragfähigkeit der Körner in c -Richtung weiter. Diese wird vom RS-Modell als die wesentliche Begrenzung für j_c^{Tr} postuliert.

Schließlich sprechen vergleichende magnetischen Messungen an Bändern und an daraus gewonnenem pulverisiertem Filamentmaterial dafür, daß auch der Transportstrom zumindest innerhalb gewisser Temperatur- und Magnetfeldbereiche von der Flußverankerung, also den *Intra-Korn*-Eigenschaften bestimmt wird. Auch Ionenbestrahlungsexperimente, in denen das $j_c^{Tr}(B)$ -Verhalten durch Erzeugung von Pinningzentren in Form von Kristalldefekten verbessert werden konnte, belegen dies.

Beide Ansätze zur Beschreibung des Perkolationsproblems des Suprastroms können die Frage nach dem begrenzenden Faktor nicht eindeutig entscheiden. Es ist naheliegend, daß es nicht nur einen solchen Faktor gibt, zumal für die verschiedenen Einsatzbereiche der Leiter auch unter-

schiedliche Randbedingungen (B, T) relevant sind.⁷ Auch die Probenqualität hinsichtlich Mikrostruktur und Stromtragfähigkeit ist von Labor zu Labor sehr unterschiedlich. Daher scheint es sinnvoll, möglichst ähnliche Proben möglichst umfassend zu charakterisieren.

An Bändern, die — wie die in dieser Arbeit untersuchten — nach dem am ITP verwendeten Verfahren hergestellt wurden, konnte von Betz et al. [18, 14] anhand von magnetfeldabhängigen Transportstrommessungen die Existenz zweier Feldbereiche mit unterschiedlichem $j_c(\vec{B})$ -Verhalten gezeigt werden. Im Bereich höherer Magnetfelder sind demnach die Intrakorn-Eigenschaften bestimmend, während im Niedrigfeldbereich die Inter-Korn-Eigenschaften entscheidend sind.

Wichtige Anwendungen der Bi-2223 Leiter im Bereich der Energietechnik, z.B. Kabel, befinden sich also in dem Temperatur- und Feldbereich, in dem die Qualität der Bänder durch die Kornverbindungen limitiert wird. Von mikrostrukturellen Untersuchungen an den auf diese Weise hergestellten Bänder können demnach weitere Aufschlüsse über den Einfluß der Prozeßparameter auf die Stromtragfähigkeit erwartet werden.

⁷Daher ist die Optimierung der Leiter auch auf den jeweiligen Verwendungszweck abzustimmen.

Kapitel 2

Herstellung von Bi-2223 Bandleitern

Ein großes Problem für den technischen Einsatz von HTS-Materialien stellt deren Sprödigkeit dar, die die Formgebung und die Handhabung sehr schwierig macht. Insbesondere die Umformung zu den anwendungsrelevanten Drähten oder Bändern ist daher auf direktem Wege unmöglich. Das Pulver-in-Rohr-Verfahren (*Powder-In-Tube*, PIT) bietet hier eine Möglichkeit, im Verbund mit einem metallischen Werkstoff als Hülle diese Schwierigkeit zu überwinden und die gewünschte Leiterform herzustellen. Es wurde zuerst eingesetzt in einer Herstellungsvariante von NbSn-Supraleitern, in der Folge bei der Entwicklung von Chevrelphasenleitern [27, 28, 29] und ist inzwischen die gebräuchlichste Methode zur Herstellung von HTS-Leiterbändern.

Hier wird durch Befüllen eines Rohres aus Silber oder einer Silberlegierung mit dem pulverförmigen Ausgangsmaterial für den Supraleiter die Duktilität der metallischen Hülle für die Verformung ausgenutzt. In einer anschließenden Reaktionsglühung wird das keramische Filament zu der gewünschten supraleitenden Phase transformiert.

Das PIT-Verfahren wird in vielen Varianten von zahlreichen Arbeitsgruppen verwendet (wie z.B. in den Übersichtsartikeln [30, 31] dargestellt). In diesem Kapitel werden zunächst die prinzipiellen Prozessschritte und mögliche technische Umsetzungen erläutert. In Abschnitt 2.6 werden am Beispiel einer im Institut für Technische Physik (ITP) des Forschungszentrums Karlsruhe optimierten und eingesetzten Prozedur typische Werte für einige Prozessparameter vorgestellt. Eine detailliertere Beschreibung ist in [12, 32] zu finden.

In Abb. 2.1 ist der Prozeßverlauf schematisch dargestellt.

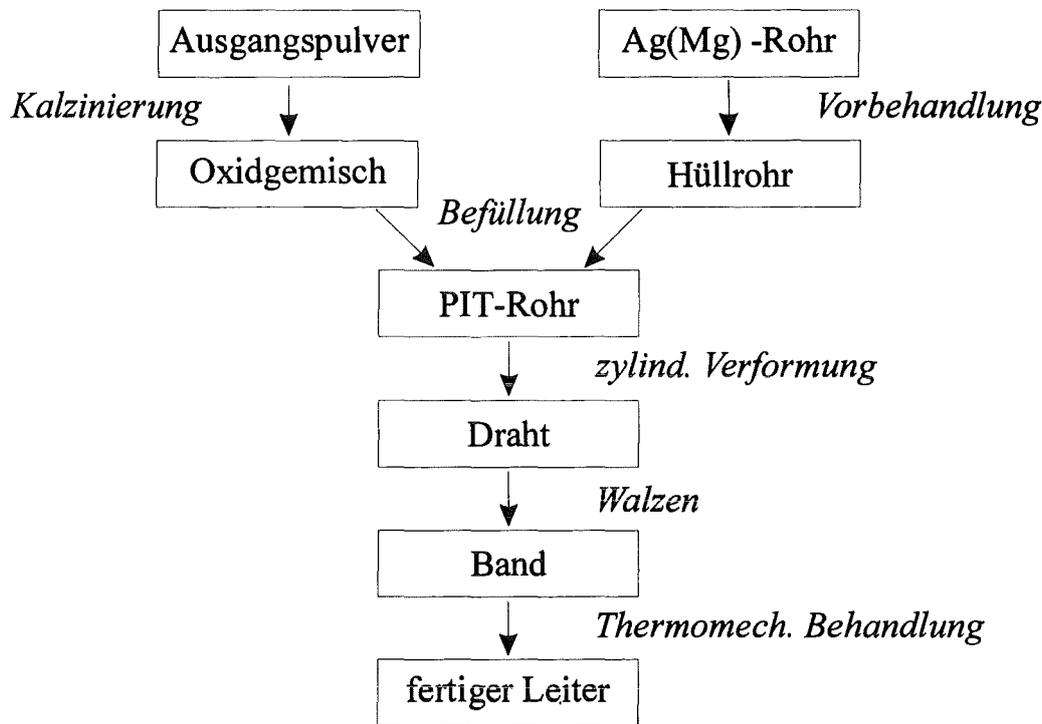


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des *Powder-In-Tube*-Verarbeitungsablaufs

2.1 Vorläuferpulver

Das im PIT-Verfahren verwendete Füllmaterial besteht nicht aus der fertigen Bi-2223 Phase, da für die Ausbildung guter Kornverbindungen während der thermomechanischen Behandlung vorübergehend eine partielle Schmelze notwendig ist. Aus diesem Grund werden die PIT-Rohre mit einem Vorläuferpulver, dem sogenannten *Precursor* befüllt, das zwar eine gemittelte nominelle Stöchiometrie von etwa $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ hat, aber aus mehreren Mischoxidphasen zusammengesetzt ist. Die wesentlichen Komponenten sind (neben einem geringen Bi-2223 Anteil) Bi-2212, Bi-2201, Erdalkali-Kuprate (*Alkaline Earth Cuprate*, AEC) wie z.B. $(\text{Ca,Sr})_2\text{Cu}_1\text{O}_x$ (AEC-2:1), $(\text{Ca,Sr})_1\text{Cu}_1\text{O}_x$ (AEC-1:1), $(\text{Ca,Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_x$ (AEC-14:24), sowie Kalziumpulbat (Ca_2PbO_4 , CPO). Dieses Phasengemisch wird dann später durch die thermomechanische Behandlung zu der gewünschten Bi-2223 Phase transformiert. Blei hat sich als vorteilhaft zur Stabilisierung der Bi-2223 Phase erwiesen; siehe auch Kap. 1 und 2.5.

In der Praxis werden meist von der idealen Stöchiometrie leicht abweichende Ansätze bevorzugt, z.B. da sich einerseits während den

Glühungen für Blei und Wismut größere Verluste durch Abdampfen ergeben; andererseits wird auf diese Weise die Kinetik der Phasenbildung beschleunigt. Schließlich kann durch feinverteilte Fremdphasenausscheidungen eine Verbesserung der Flußfadenverankerung erreicht werden.

2.1.1 Pulverherstellung

Die Herstellung des Precursors beeinflusst indirekt, durch Phasenzusammensetzung, Verunreinigungen durch Fremdelemente, Korngrößenverteilung und Homogenität die Qualität des späteren Leiters. Die gängigsten Verfahren sind folgende (siehe z.B. [30]) :

Oxid-Route : stöchiometrische Mischung von Oxiden und Karbonaten der Metallkomponenten. Vorteile dieser Methode sind gute Kontrolle und einfache Variationsmöglichkeit der Stöchiometrie, ein Nachteil dagegen die groben Teilchen.

coprecipitation : gemeinsame Ausscheidung der Salze aus wässriger Lösung, z.B. Karbonate, Nitrate, Oxalate. Hier läßt sich gute Homogenität erzielen, dagegen sind Stöchiometriekontrolle und Fremdelementgehalt problematischer.

Sol-Gel-Prozeß : die Lösung wird geliert und getrocknet [33, 34, 35]. Dies führt zu sehr feinem Pulver, das aber Citrate oder andere organische Salze (Kohlenstoff!) enthält.

Gefriertrocknen : feinverteiltes Einsprühen der Lösung in flüssigen Stickstoff und anschließendes Trocknen bei tiefen Temperaturen [36]

Sprühpyrolyse : die Lösung fällt als Sprühnebel durch einen Ofen, wodurch das Lösungsmittel verdampft [37]. Dieses Verfahren bietet gute Stöchiometrietreue bei sehr feiner Teilchengröße, wodurch eine bessere Homogenität bewirkt wird. ¹

2.1.2 Kalzinierung

Allen Verfahren gemeinsam ist nach der Pulvergewinnung ein oder mehrere sogenannte Kalzinierungsglühungen in oxidierender Atmosphäre (z.B. Luft) zur Umwandlung der Karbonate bzw. sonstigen Salze in Oxide, d.h. Entfernung der Fremdelemente Kohlenstoff bzw. Stickstoff.

¹Auch am ITP wurde inzwischen zu Sprühpyrolysat-Precursoren zur Leiterherstellung übergegangen. (Fa. Merck, Darmstadt)

Als besonders kritisch hat sich der Kohlenstoff erwiesen, dessen Verunreinigungsanteil so gering wie möglich sein sollte, möglichst unter 300 ppm [38, 39]. Da die Nitrate leichter dissoziieren, gibt es bei dieser Methode weniger Schwierigkeiten durch Fremdelement-Verunreinigungen im Precursor. Allerdings weist sie dafür den Nachteil einer größeren Umweltbelastung durch als Abfallprodukt entstehende Stickoxide auf.

Zwecks eines engeren Kontakts zwischen den Precursorkörnern wird das Pulver zu Tabletten (*pellets*) gepreßt, die nach den einzelnen Kalzinierungsglühungen wieder zerkleinert werden. Das füllfertige Pulver ist empfindlich gegen Feuchtigkeit und Kohlendioxid aus der Luft und sollte unter Schutzgas aufbewahrt werden. Die Herstellungsmethode ist nicht prinzipiell entscheidend für die Qualität des gewonnenen Pulvers; wichtiger ist vielmehr die erreichte Pulverhomogenität, Korngrößenverteilung und Fremdelement-Kontamination, vor allem durch Kohlenstoff.

Mit dem sogenannten Zwei-Pulver-Prozeß, bei dem zwei einphasige Pulverkomponenten im gewünschten Verhältnis gemischt werden (also eher der Phasen- anstelle des Elementgehalt kontrolliert wird), wurden ebenfalls gute Ergebnisse erzielt [40].

2.2 Hüllrohr: Material und Vorbehandlung

Bei der Auswahl des Hüllmaterials sind sowohl die Anforderungen des Prozeßverlaufs der PIT-Methode zu erfüllen als auch die gewünschten Eigenschaften des späteren Leiters zu berücksichtigen. Zunächst muß die Hülle die thermomechanische Behandlung mit ihren hohen Temperaturen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre überstehen, ohne zu schmelzen oder zu oxidieren; außerdem dürfen auch keine störenden Reaktionen zwischen Oxidkern und Hülle stattfinden. Zur Bildung der supraleitenden Bi-2223 Phase ist eine ausreichende Sauerstoffdurchlässigkeit der Hülle erforderlich; dagegen soll später das Filament im fertigen Leiter vor Luftfeuchtigkeit geschützt sein.

Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften der Hülle muß zunächst die beabsichtigte Umformung ermöglicht werden, was eine hinreichende Duktilität voraussetzt. Andererseits darf das Matrixmaterial nicht zu weich sein, damit eine Komprimierung des Kerns bei der Querschnittsreduktion ermöglicht wird. Außerdem ist eine hohe mechanische Belastbarkeit im Hinblick sowohl auf die bei der Leiterverarbeitung vorkommenden Zug- und Biegebeanspruchungen als auch auf die Aufnahme der Lorentzkräfte durch magnetische Felder wünschenswert. Schließlich dient die Matrix auch noch zur thermischen und elektrischen Stabilisierung des Leiters gegenüber

Störungen unter Betriebsbedingungen.

Silber hat sich als einziges Element herausgestellt, das all diese Anforderungen zumindest zu einem akzeptablen Maß erfüllen kann. Bis 1992 hatten daher alle HTS-Leiter eine Reinsilberhülle. Danach kamen Zulegierungen anderer Metalle im Konzentrationsbereich einiger Atomprozent zum Einsatz, vor allem in der Absicht, die mechanischen Eigenschaften des insbesondere nach der Glühbehandlung sehr weichen Silbers zu verbessern. Als besonders erfolgreich hat sich dabei eine Dispersionshärtung durch interne Oxidierung [12] erwiesen. In dispersionsgehärteten Werkstoffen behindern feinverteilte harte Partikel die Bewegung von Versetzungen und damit die plastische Verformung. Sie können beispielsweise durch Ausscheidung harter Teilchen aus einer Legierung oder pulvermetallurgisch unter Beimischung der Härtungspartikel hergestellt werden [41]. Das Phänomen der internen Oxidierung bietet eine alternative Methode zur Dispersionshärtung, das z.B. bei der Herstellung von sog. Kontaktsilber eingesetzt wird [42, 43]. Zur internen Oxidation wird dem zu härtenden Metall unter Sauerstoffabschluß ein zweites zulegiert, das ein stabiles Oxid bilden kann. Durch die nur geringe Legierungshärtung ist das Material immer noch hinreichend verformbar; die Härtung findet durch eine thermische Behandlung unter Sauerstoffatmosphäre statt, bei der das zulegierte unedle Metall zu fein dispergierten Partikeln oxidiert wird, die Versetzungsbewegungen und Korngrößenwachstum behindern. Zur Herstellung von Bi-2223 Leitern mit dispersionsgehärteter Silbermatrix wurden Versuche mit verschiedenen Legierungspartnern durchgeführt, z.B. Cu, Ni, Pb und Mg [44, 45, 46]. Magnesium gehört zu den Elementen mit dem größten Dispersionshärtungseffekt in Silber [47], und die Härtungseffekte in diesem System sind stabil bis zu sehr hohen Temperaturen (ca. 800°C). Da sich außerdem kein nachteiliger Einfluß auf die supraleitenden Eigenschaften bemerkbar macht [48], werden am ITP magnesiumlegierte Hüllrohre verwendet.

Nicht nur das Grundmaterial für das Rohr, sondern auch seine Vorbehandlung bestimmen den weiteren Prozeßverlauf. Kontrollierbare Parameter auf dieser Stufe sind die Verformungshärte, die durch die Umformung zum Rohr entsteht und die durch eine Rekristallisation unter Sauerstoffabschluß wieder abgebaut werden kann, sowie eine (teilweise) interne Oxidierung schon des anfänglichen PIT-Rohres. Hier muß eine Balance zwischen ausreichender Verdichtung (die durch hartes Rohrmaterial begünstigt wird) und fehlerfreier Verformbarkeit (die eine duktile Hülle erfordert) erreicht werden. Schließlich sollten auch die Einflüsse der Vorbehandlung auf Matrixkorngrößen und Sauerstoffdurchlässigkeit berücksichtigt werden.

2.3 Einbringen des Pulvers in das Rohr

Für das Befüllen des vorbehandelten Rohres sind ebenfalls unterschiedliche Methoden gebräuchlich. Zunächst wird ein Ende des Rohres verschlossen, beispielsweise durch Einhämmern eines Stopfens. Danach wird vom anderen Ende her entweder bereits vorkompaktiertes² Precursormaterial eingebracht oder aber pulverförmiges, das ggf. während der Befüllung im Rohr direkt verdichtet wird³. Die anfängliche Füllhöhe bestimmt — zusammen mit der Rohrgeometrie und der Verformungsprozedur — den Filamentflächenanteil q_A an der Gesamtquerschnittsfläche des fertigen Leiters. Es hat sich herausgestellt [12], daß bei ähnlich verlaufender Deformation der Füllgrad η_p am Ende der Deformation nahezu unabhängig von der Anfangsfüllhöhe ist. Dagegen ist der Einfluß der Anfangsdichten auf das mechanische und geometrische Verformungsverhalten bisher wenig untersucht.

2.4 Deformation

Durch den Einsatz der PIT-Methode stehen für die Verformung eine große Fülle von gebräuchlichen Umformungstechniken zur Verfügung. Die für die Herstellung von 2223-PIT-Leitern wichtigsten sind nachfolgend kurz beschrieben. In Abb. 2.2 ist die am ITP verwendete Prozedur skizziert.

Beim *Strangpressen (Extrusion)* wird der Kern zusammen mit umgebenden Hüllmaterial unter hohem Druck durch ein trichterförmiges Werkzeug gepreßt und dadurch auf einen etwa 3 bis 15-fach kleineren Durchmesser gebracht. Die Verformung mittels *Hämmern* geschieht durch sich verengende, vorgeformte Gesenke (zwei oder vier sog. "Hämmerbacken") durch die der Rundling geführt wird. Durch radiale Schläge dieser Backen von allen Seiten wird das Rohr im Durchmesser verjüngt (s. Abb. 2.2 b). Dabei gewährleistet eine umlaufende Bewegung der Gesenke um die Rohrachse eine gleichmäßig runde Verformung. Beim *Drahtziehen* wird der Draht durch den sog. "Ziehstein" mit einer sich verengenden Öffnung gezogen (Abb. 2.2 c).

Der Übergang von der runden zur bandförmigen Leitergeometrie geschieht meist durch *Walzen*. Hierbei läuft das Band durch einen Spalt zwischen zwei gegenläufigen Walzen, die die Dickenreduktion

²z.B. durch uniaxiales Pressen zu Pellets, die in das Rohr gestapelt werden, oder durch kalisostatisches Pressen (*Cold Isostatic Pressing, CIP*) zu einem Stab entsprechenden Durchmessers

³durch Pressen oder Hammern mittels eines Stempels, der genau in die Bohrung des Rohres paßt, oder auch durch Rütteln.

bewirken (Abb. 2.2 d). Der Verformungsgrad liegt bei etwa zehn Prozent Dickenreduktion je Walzschritt. Zur besseren Definition der Querschnittsgeometrie werden auch Vier-Rollen-Walzwerke eingesetzt, wodurch das Band auch an den schmalen Seiten gewalzt und so auch die Breite kontrolliert werden kann. Durch uniaxiales *Pressen* kann ebenfalls die Dicke des Leiterbandes reduziert werden. Bei diesem Verfahren läßt sich ein größerer Verformungsdruck als beim Walzen erreichen. Hier stößt man allerdings bei Leiterlängen größer als einige Zentimeter auf Schwierigkeiten, was für eine industrielle Fertigung das kontinuierliche Verfahren des Walzens favorisiert. Durch sequentielles überlappendes Pressen wurden jedoch auch schon bis zu einigen Metern lange gepresste Leiter hergestellt [49].

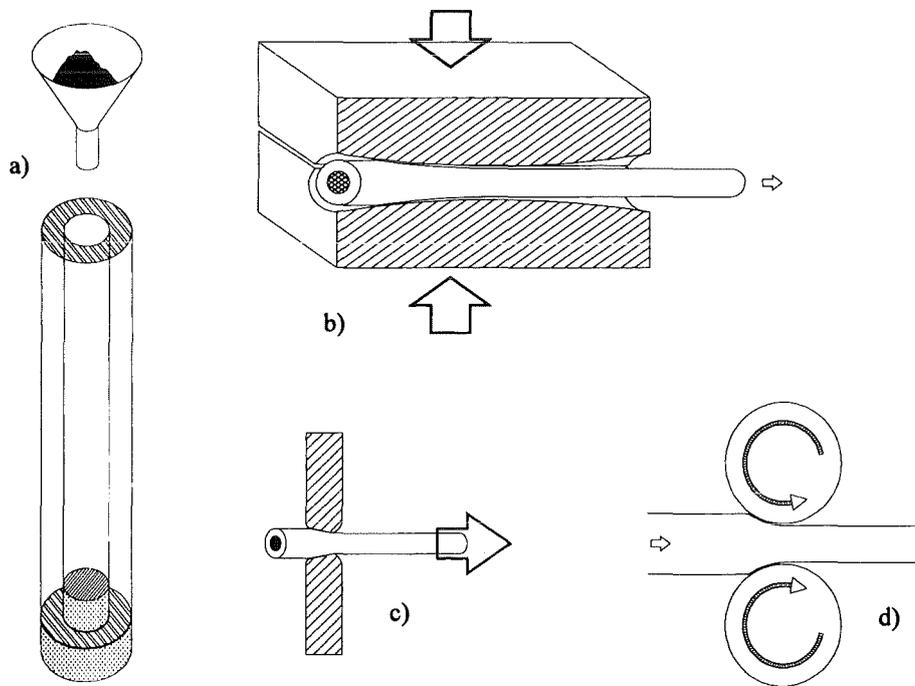


Abb. 2.2: Einzelschritte der hier eingesetzten Deformationsprozedur: a) Befüllen des Rohres, b) Hämmern, c) Ziehen, d) Walzen. Anschließend erfolgt die thermomechanische Behandlung, die Glüh- und weitere Walzschritte beinhaltet.

Hämmern und Ziehen werden meist für runde Leiterquerschnitte verwendet, während Walzen und Pressen zur Deformation von bandförmigen Leitern dienen. Davon abweichend sind beispielsweise bei der Extrusion, beim Profilizien oder -walzen auch andere Querschnittsgeometrien im Einsatz, wie das zum Bündeln von Multifilament-Leitern wichtige Sechseckprofil.

Die zylindersymmetrischen Verformungsschritte bewirken im Wesent-

lichen eine Reduktion des Durchmessers des Rundlings mit gleichzeitiger Verdichtung, während die Preß/Walzschnitte zur gewünschten Ausrichtung der plättchenförmigen 2212- bzw. 2223-Kristallite parallel zur Bandebene (Texturierung) dienen. Zur Herstellung von Multifilamentleitern können im Laufe des Verformungsprozesses ein oder mehrere Bündelungsschritte zwischengeschaltet werden, meist mit vorhergehender Sechseckprofilierung der zu bündelnden Drähte.

Die Abfolge und die jeweilige Querschnittsflächenreduktion der Deformationsschritte sind sorgfältig an die Materialien und Gegebenheiten anzupassen, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten und um Verformungsfehler (Abriß, Geometrieschwankungen wie das sogenannte *sausageing*) zu vermeiden. Die Zug-/Druckspannungsverhältnisse der unterschiedlichen Verfahren beeinflussen das Verdichtungsverhalten und Ribbildung sowie den Filamentflächenanteil q_A [50, 51].

Mit der Absicht, ein möglichst duktileres Filament zu verformen, bietet sich als weitere Variationsmöglichkeit eine Warmumformung an, z.B. Heißextrusion oder Heißwalzen [50, 52, 31].

2.5 Thermomechanische Behandlung

Den letzten und entscheidenden Schritt in der Herstellungsprozedur bildet die Glühung der Leiter in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (z.B. Luft). Hier findet die Bildung der Bi-2223 Phase aus den Vorläuferoxiden statt. Obwohl der genaue Reaktionsmechanismus noch nicht vollständig erforscht ist, gilt die Bildung einer partiellen Schmelze neben der 2212-Phase als wesentliche Voraussetzung für die Phasenkonversion. Dabei wird von vielen Autoren dem Blei eine wesentliche Rolle zugeschrieben [53, 31]. Wie viele Phasendiagramm-Studien ergaben (z.B. [54]), verschiebt die Anwesenheit von Blei auch die Phasentransformation um etwa 10 bis 15°C zu tieferen Temperaturen.

Auch Silber hat einen ähnlichen Einfluß auf die Reaktionstemperatur. Die bevorzugte Bildung der 2223-Phase schon unterhalb der "optimalen" Bildungstemperatur an der Grenzfläche zur Hülle legt eine Schmelzpunktserniedrigung und die Einbeziehung von Silber in diese Schmelze nahe. Die Bildung einer partiellen Schmelze unter Silberbeteiligung wurde auch bei der Herstellung von Bi-2212 Proben beobachtet und gilt als wesentlicher Faktor bei der Phasenkonversion zu Bi-2223.

Der wenige Grad Celsius breite "optimale" Temperaturbereich (derjenige mit dem maximalen Bi-2223 Phasenanteil im fertigen Leiter) liegt zwischen etwa 815°C und 845°C und ist von der Phasenzusammensetzung des

Filamentes abhängig; außerdem spielen Sauerstoffpartialdruck innerhalb des Leiters und die Hülle (durch Korngrößen und Sauerstoffdiffusion) eine wesentliche Rolle.

Bei der Optimierung der supraleitenden Eigenschaften hat es sich als notwendig herausgestellt, die Phasenumwandlung nicht in einem einzigen Glühschritt durchzuführen, sondern in mehrere Teilbehandlungen mit dazwischengeschalteten Kaltverformungsschritten (uniaxiales Pressen oder Walzen) zu unterteilen.⁴

Die Bedeutung der einzelnen Stufen dieser sogenannten *thermo-mechanischen Behandlung (TMB)* ist eine beginnende Bildung von Bi-2223 Kristalliten während der ersten Glühperiode, die in den folgenden als Keimkristalle dienen; die Kaltverformung bewirkt eine nochmalige Durchmischung (Homogenisierung!), Kompaktierung und mechanische Texturierung der Filamentpartikel; die letzte Glühperiode dient schließlich der Vervollständigung der Phasenumsetzung und der Herstellung des supraleitenden Transportstrompfades. Bei der Partitionierung haben sich demzufolge relativ kurze Glühzeiten bei der ersten Periode (etwa 24 h), gefolgt von längeren (etwa 50 h + 100 h), als günstig erwiesen; die Temperaturen der einzelnen Schritte sind gleich oder leicht abfallend, z.B. 835°C - 833°C - 832°C.

Für technische Anwendungen erforderliche Wickelvorgänge (zu Magnetspulen oder Kabeln) können meist nach Ende der Glühbehandlung stattfinden, da eine Verformung der fertigen Leiterbänder ohne Degradation der Stromtragfähigkeit innerhalb gewisser Grenzen möglich ist [15, 14, 16]; für spezielle Anwendungen mit kleinen Biegeradien kann die letzte Glühung in einer vorgeformten Leiteranordnung durchgeführt werden.⁵

Im Fall legierter Silberhüllen findet zu Beginn der TMB auch die Interne Oxidation (IO) des Hüllmaterials statt. Beim Aufheizen auf die 2223-Phasenbildungstemperatur von etwa 830°C wird zunächst das Mg zu molekularen MgO-Ausscheidungen oxidiert, ausgehend von der Oberfläche ins Innere der Legierung. Bei Temperaturen oberhalb etwa 800°C geschieht die Diffusion und Segregation zu größeren Teilchen; Temperaturverlauf und Sauerstoffgehalt der Glühatmosfera beeinflussen die erreichte Dispersionsverteilung und Größe der MgO-Körner. Im Verlauf der IO kann ein Abnehmen der Gitterparameter der Hülle von dem durch die Zulegierung erhöhten Wert zurück auf den des reinen Silbers

⁴Typischerweise werden etwa drei Glüh Schritte verwendet, die dann durch zwei Walzschritte voneinander getrennt sind.

⁵*React-and-Wind (R&W)* bzw. *W&R&W*-Verfahren, im Gegensatz zum beispielsweise bei NbSn-Supraleitern notwendigen *Wind-and-React (W&R)*, das die Leiterhandhabung erschwert.

beobachtet werden [55]. Letzlich befinden sich also MgO-Partikel an den Korngrenzen der Matrix aus Reinsilberkörnern, deren Kornstruktur durch die Ausscheidungen weitgehend fixiert wird.

Da die Oxidierung des Legierungspartners (wie Magnesium) deutlich schneller und auch schon bei niedrigeren Temperaturen⁶ abläuft als die Bildung der Bi-2223 Phase, ist die IO bereits nach einigen Stunden abgeschlossen; die Phasenbildung findet also bereits in der gehärteten Hülle statt.

2.6 Typische Prozeßparameter am Beispiel der PIT-Serie S4

Anhand der speziell für diese Arbeit konzipierten und hergestellten PIT-Proben der Versuchsserie S4 wird in diesem Abschnitt ein konkretes Beispiel zur Darstellung typischer Parameter der Prozeßführung gegeben. Wie fast alle der hier untersuchten Proben wurde die Serie S4 nach der am ITP von Keßler und anderen [12, 56, 32] optimierten Prozedur für Monofilamentleiter hergestellt. Zur Untersuchung des Einflusses von Hüllmaterial und anfänglicher Packungsdichte wurden diesbezüglich leichte Modifikationen eingeführt, die in Tab. 2.1 dargestellt sind.

Die Kalzinierungsprozedur für die Precursorcharge Y16 geht von Oxalatpulver⁷ der Nominalstöchiometrie $\text{Bi}_{1.72}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.83}\text{Ca}_{1.97}\text{Cu}_{3.13}$ aus. Der erste Kalzinierungsschritt findet bei 820°C an Umgebungsluft statt und dauert 24 Stunden. Danach wird das Pulver zunächst in einer Kugelmühle, dann in einer Polyethylenflasche mit Achatkugeln gemahlen und anschließend zu Tabletten gepreßt. Diese werden ein zweites Mal bei 820°C für 24 Stunden geglüht. Nach Zerkleinerung in einem Achatmörser wird der Zyklus aus Mahlen, Tabletten-Pressen und Glühung wiederholt, wobei diese dritte Glühung (wiederum bei 820°C) nur 2 h dauert. Schließlich erhält man nach einem letzten Mahlvorgang das zur Befüllung fertige Precursorpulver.

Als Hüllmaterial wurden verschieden vorbehandelte AgMg-Rohre⁸ mit einem Magnesiumgehalt von zwei Atomprozent verwendet. Die Rohre wurden vom ursprüngliche Außendurchmesser 14 mm auf 8 mm gehämmert, abgelängt, auf den Innendurchmesser ausgebohrt und innen poliert. Anschließend fand eine Rekristallisationsglühung für zwei Stunden bei 500°C in Argon-Atmosphäre⁹ oder eine Intere Oxidierungsglühung für

⁶ab etwa 350°C

⁷Firma Furuuchi, Japan

⁸Fa. Vacuumschmelze, Hanau

⁹für die Rohre *Std*, *LP* und *Bi2212*

45 Minuten bei 500°C an Luft¹⁰ statt. Das Rohr *CW* (*Cold Worked*) wurde nicht rekristallisiert, ebenso wie das Reinsilberrohr¹¹ der Probe *Ag*. Die fertigen Hüllrohre hatten einen Außendurchmesser von 8 mm, einen Innendurchmesser von 4.5 mm bzw. 5 mm und eine Länge von 70 mm.

Zur Befüllung der Rohre wurden zwei unterschiedliche Verfahren eingesetzt. Als Standardfüllmethode wurde eine Verdichtung durch einen in das Rohr passenden Stempel mittels einiger Hammerschläge jeweils nach Einfüllen einer kleinen Pulvermenge verwendet. Im Gegensatz dazu wurde bei einem Rohr (*LP*, Lose Packung) nur eine lose Verdichtung durch Rütteln während und nach dem Einfüllen angewendet. Dabei wurde aufgrund von Vorversuchen zur jeweiligen Füllhöhe der Innendurchmesser des Rohres von 4.5 mm auf 5.0 mm erhöht, um den Filamentflächenanteil q_A des fertigen Bandes etwa konstant zu halten. Das Verschließen der befüllten Rohre geschah durch Kupferstopfen, die mit einer umlaufenden Nut versehen waren, in die beim ersten Verformungsschritt das Hüllmaterial eingepreßt wurde und so für festen Halt des Stopfens sorgte.

Probenbezeichnung	<i>Ag</i>	<i>Std</i>	<i>IO</i>	<i>CW</i>	<i>LP</i>	<i>Bi2212</i>
Ag-Hülle	●					
Ag ₉₈ Mg ₂ -Hülle		○	○	○	○	○
kaltverformt	○	○	○	●	○	○
rekristallisiert, 500°C/2h/Ar		○			○	○
intern oxidiert, 500°C/45min/Luft			●			
Precursor Y16	○	○	○	○	○	
Bi-2212 Füllung						●
Verdichtung mit Stempel	○	○	○	○		○
Verdichtung nur durch Rütteln					●	

Tab. 2.1: Herstellungsparameter der PIT-Rohre der Serie S4. Die im Text beschriebenen "Standard"-Werte sind mit ○ markiert, die eingeführten Modifikationen mit ●

Die weitere Behandlung der Rohre nach Befüllung war für alle Proben der Serie S4 identisch. Die Kaltverformung erfolgte für die runden Querschnitte durch Vier-Backen-Hämmern (Außendurchmesser 8...3.5 mm), Zwei-Backen-Hämmern (∅ 3.5...2.05 mm) und Ziehen (∅ 2.05...1 mm), in Deformationsschritten mit jeweils weniger als 15% Reduktion der Querschnittsfläche. Anschließend wurden die Drähte auf einem Zwei-Rollen-Walzwerk mit einem Rollendurchmesser von 90 mm zu Bändern

¹⁰Probe *IO*

¹¹Fa. Degussa

gewalzt. Bis zu einer Dicke von ca. 300 μm wurde eine Schrittweite von 5% Dickenreduktion gewählt; danach erfolgte ein letzter großer Zustellschritt bis auf die Enddicke von 105 bis 125 μm .¹²

Die thermomechanische Behandlung fand für alle Proben gleichzeitig statt und bestand in einer ersten Glühung von 24 h bei 833°C an Umgebungsluft, einem Zwischenwalzschritt und der abschließend zweiten Glühung von 100 h, ebenfalls bei 833°C an Luft. Die jeweils etwa 20 cm langen Probenstücke, die aus der Mitte der Bänder entnommen waren, lagen dabei alle im gleichen Tiegel aus Aluminiumoxid auf einer Unterlage aus Zirkonoxidgewebe.

Im Verlauf des Herstellungsprozesses wurden Proben zur Charakterisierung entnommen, s. Tab. 2.2. Dabei wurde in den ersten Stadien das Ende des Oxidkernes des verbliebenen PIT-Rohres zum Wiederverschließen mit einem neuen Stopfen ausgebohrt. In späteren Stufen war dies wegen des kleinen Durchmessers und der großen Probenlänge nicht mehr nötig.

Probenbez.	d	Prozeßstadium
A	7.5 mm	Anfang 4-Backen-Hämmern
B	5.2 mm	Mitte 4-Backen-Hämmern
C	3.5 mm	nach 4-Backen-Hämmern
D	2.75 mm	Mitte 2-Backen-Hämmern
E	2.05 mm	nach 2-Backen-Hämmern
F	1.38 mm	Mitte Ziehen
G, H	1.0 mm	nach Ziehen
I	700 μm	Walzen, Beginn des Längenwachstums
J	300 μm	Walzen, Ende der 5%-Schritte
K	120 μm	Walzen, nach großem Schritt
L	120 μm	TMB, nach 1. Glühung
M	110 μm	TMB, nach Zwischenwalzen
N	110 μm	TMB, nach 2. Glühung (fertiges Band)

Tab. 2.2: Bezeichnungen der Proben, die in verschiedenen Herstellungsstadien der S4-PIT-Leiterbänder entnommen wurden. Für Rundproben ist für d der Nenndurchmesser der Hämmer- bzw. Ziehsteine angegeben, für gewalzte Proben die nominelle Dicke (Walzenabstand).

¹²Dabei wurden für alle Drähte identische Zustellschritte verwendet, sodaß sich während des Walzens leicht unterschiedliche Dicken ergaben.

Kapitel 3

Charakterisierung der Proben

Zur Optimierung der vielen Prozeßparameter des *Powder-In-Tube*-Verfahrens müssen deren Auswirkungen auf die Leitereigenschaften untersucht werden. Ziel dieser Arbeit war daher, möglichst viele relevante Größen an identischen oder ähnlich hergestellten Proben zu charakterisieren, unter systematischer Variation weniger Parameter. Dabei müssen immer die für verschiedene Charakterisierungsmethoden unterschiedlichen Anforderungen an die Probenvorbereitung berücksichtigt werden; sollen mehrere Untersuchungen an einer Probe gemacht werden, muß sich die Reihenfolge danach richten.

In diesem Kapitel werden die Untersuchungsmethoden und die dazu notwendigen Präparationsprozeduren vorgestellt. Im Folgenden wird die Richtung der Längsachse des Leiters mit x und seine Länge mit l bezeichnet. Weiter bezeichnet d bei zylindrischen Proben den Durchmesser und bei bandförmigen die Dicke, die in der z -Richtung liegt. Schließlich stellt b die Breite des Bandes entlang der y -Koordinate dar. Die Querschnittsfläche des Leiters liegt demnach senkrecht zur x -Achse, Längsschnitte senkrecht zur y -Achse, und die z -Achse steht senkrecht auf der Bandebene.

3.1 Probenpräparation

Bei der Probenvorbereitung ist oft der entscheidende Schritt die Freilegung der zu charakterisierenden Probenstelle, um sie den den jeweils beabsichtigten Untersuchungen zugänglich zu machen. Dazu wurden Schnitte in verschiedenen Orientierungen zur Probe angefertigt. Außerdem wurden Spalt- oder Bruchflächen oder durch naßchemisches Ätzen freigelegte Filamentoberflächen untersucht.

Zur Anfertigung von metallografischen Schliffen wurden die Proben

in der gewünschten Orientierung in einer Einbettform fixiert und mit flüssigem Kunstharz¹ umgossen. Nach Aushärtung wurde die Probe bis zur erwünschten Tiefe angeschliffen und poliert.² Bei geringeren Anforderungen an die Schliffqualität wurden auch Klemmhalter aus Plexiglas mit einem Schlitz zur Aufnahme von Bändern verwendet; dies lieferte Proben ohne Einbettmittel-Kontamination und vereinfacht die Schliffanfertigung.

Um Untersuchungen am "nackten", von der Silberhülle befreiten Filament zu ermöglichen, wurden umfangreiche Tests von Ätzmitteln durchgeführt. Gute Ergebnisse, d.h. kontrollierbare Entfernung des Silbers ohne wesentliche Schädigung der Filamentoberfläche, wurde mit folgenden Ansätzen erzielt: konz. Perchlorsäure HClO_4 (70%) wird mit destilliertem Wasser im Massenverhältnis 1:100 verdünnt und diese Lösung zu etwa gleichen Teilen mit Wasserstoffperoxid H_2O_2 (30%) versetzt. Damit können Bänder in etwa einer Minute von der Hülle befreit werden, wobei sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch mäßiges Erwärmen steuern läßt. Bei dieser Ätzlösung ist jedoch auf sofortiges Herausnehmen und Spülen nach Reaktionsende zu achten, da sonst doch Filamentschädigungen durch den Perchlorsäure-Anteil entstehen können. Deshalb wurde auch nach alternativen Ätzmitteln gesucht. Reproduzierbarere Ergebnisse konnten mit einer Mischung aus Ammoniaklösung NH_4 und Wasserstoffperoxid H_2O_2 erzielt werden.

An den so freigelegten Filamentstücken sind einerseits Untersuchungen der Oberfläche möglich; andererseits erhält man durch die fehlende Stabilisierung durch die Silberhülle leicht Bruchflächen quer oder längs zur Bandrichtung, an denen gut die Textur des Filaments beobachtet werden kann. Um auch in der Bandebene liegenden Flächen im Inneren des Filamentes experimentell zugänglich zu machen, wurden (neben bandparallelen Schliffen) auch Spaltbruchflächen der Bänder präpariert. Dazu wurden die beiden Kanten der Hülle bis zum Sichtbarwerden des Filamentes weggeschliffen und das so entstandene "sandwich" mit einer Klinge entlang der Bandebene gespalten. Die Vorteile dieser Methode sind die einfache und schnelle Präparation und die Vermeidung von Schleifspuren und eventuelle chemischen Oberflächenveränderungen durch Ätzen. Dafür muß bei dieser Methode eine unregelmäßige, meist nicht in der Mittelebene liegende Bruchfläche in Kauf genommen werden.

¹Araldit, Fa. Ciba Geigy; Technovit 5071, Fa. Kulzer-Heraeus

²Knuth-Rotor mit Siliziumkarbid-Schleifpapier, Körnung 120 bis 4000, Fa. Struers; Planopol Poliergerät mit Diamantspray oder -paste bis $0.25\mu\text{m}$, Fa. Struers; Kühlmittel beim Grobschliff Wasser, danach Ethanol

3.2 Rasterelektronenmikroskopie und verwandte Methoden

3.2.1 Aufbau und Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops (REM)

In Abb. 3.1 ist der Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (REM, oder *Scanning Electron Microscope*, SEM) schematisch dargestellt. Da dieses Gerät das für diese Arbeit wichtigste Instrument zur Probencharakterisierung darstellt, wird die Funktionsweise in diesem Abschnitt etwas näher erläutert. Für eine detaillierter Darstellung wird auf entsprechende Literatur verwiesen, z.B. [57, 58]; eine ausführliche Beschreibung der am ITP installierten Geräte ist z.B. bei Wüst[59] zu finden.

In einer evakuierten Säule werden Elektronen durch eine Hochspannung U_0 beschleunigt und durch magnetische Linsen auf die Probenebene fokussiert.³ Durch zeitlich periodische zeilen- und spaltenweise Auslenkung wird der Elektronenstrahl von einer Ablenkeinheit in einem Rechteckraster über den interessierenden Bereich der Probe gefahren. Dort erfahren die mit einer kinetischen Energie $E_0 = eU_0$ einfallenden Elektronen (Primärelektronen, PE) elastische und inelastische⁴ Streuprozesse an den Atomen der Probe. Die unterschiedlichen "Produkte" dieser Wechselwirkung werden von entsprechenden Detektoren in intensitätsproportionale elektrische Signale umgewandelt, die eventuell noch verstärkt und/oder durch elektronische Signalverarbeitung (Differenzierung, Kontrastverstärkung...) weiter modifiziert werden.

Die für diese Arbeit wichtigsten Signalarten sind rückgestreute und Sekundärelektronen sowie die charakteristische Röntgenstrahlung und Augerelektronen.

Durch Stöße an den Atomrümpfen der Probe können die einfallenden Elektronen ihre Richtung so ändern, daß sie wieder aus der Probenoberfläche austreten. Je nach bis dahin erlittenem Energieverlust durch inelastische Stöße haben diese sog. *Rückstreuielektronen (RE)* eine Energie von wenigen eV bis zur PE-Energie E_0 ; die Austrittsrichtungen sind statistisch verteilt.

Hochenergetische PE (oder auch RE) können Hüllelektronen aus den Atomen der Probe heraus schlagen. Diese *Sekundärelektronen (SE)* haben Energien von einigen (bis etwa 50) eV.

³Beschleunigungsspannung $U_0 \approx 1 \dots 50$ keV ; Durchmesser des Strahls im Brennpunkt $d_0 \approx 10 \dots 100$ nm

⁴elastische Stöße haben den weitaus größeren Wirkungsquerschnitt als die inelastischen Prozesse

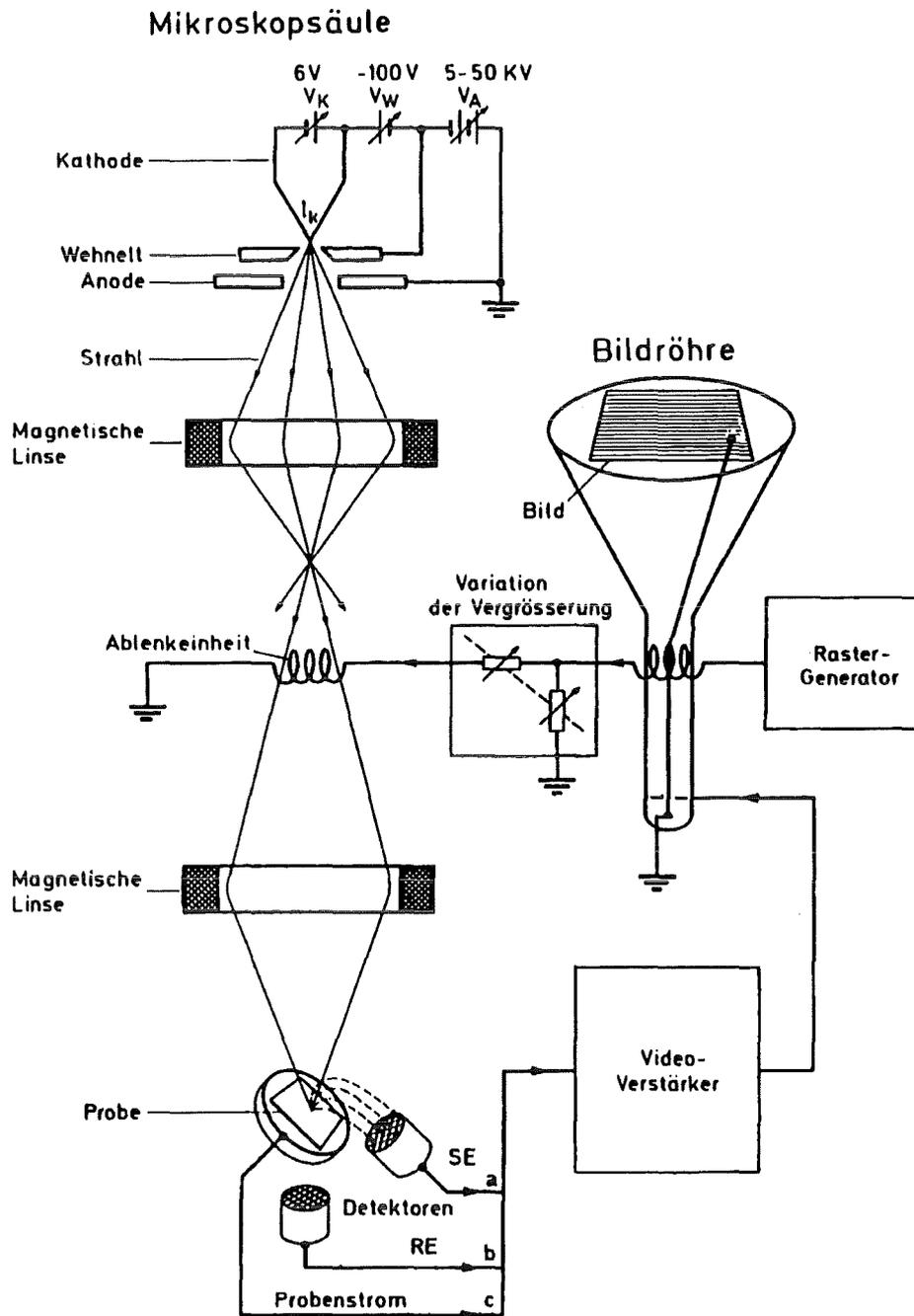


Abb. 3.1: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (aus [58])

Bei der durch den Primärelektronenstrahl generierten *Röntgenstrahlung* unterscheidet man die durch Streuung an den Kernen hervorgerufene "Bremsstrahlung", die praktisch über den gesamten Spektralbereich $\hbar\omega \leq E_0$ auftritt, und die "charakteristische" Strahlung. Letztere entsteht durch Ionisation in einer der inneren Atomschalen (z.B. K-Schale) mit der Bindungsenergie E_K und anschließende Rekombination aus einer der weiter außen liegenden Schalen (z.B. L-Schale) mit der Bindungsenergie E_L . Die bei dieser Relaxation freiwerdende Energie $\Delta E = E_K - E_L$ kann dabei entweder als Röntgenphoton der Energie $\hbar\omega = \Delta E$ oder als sog. Augerelektron (s.u.) freigesetzt werden. Da ΔE die Energieniveaus des Atoms charakterisiert, kann das Röntgenphoton zur Elementidentifikation verwendet werden.

Die bei der o.g. Rekombination freiwerdende Energie kann auch einem weiteren Hüllelektron (z.B. aus der M-Schale) mitgegeben werden, das das Atom mit einer kinetischen Energie $E_{Auger} = \Delta E - E_M = E_K - E_L - E_M$ verläßt. Durch Spektroskopie an diesen *Auger-Elektronen (AE)* können also ebenfalls Informationen über die an der untersuchten Probenstelle vorhandenen Elemente gewonnen werden. Dieser Auger-Effekt ist für leichtere Atome wahrscheinlicher, während die Röntgenanregung bei den schwereren Elementen bevorzugt ist.

Abb. 3.2 veranschaulicht die Abmessungen der Wechselwirkungsregion und die sogenannte "Ausdringtiefe", d.h. die Tiefe, aus der noch ein Signal an die Oberfläche der Probe gelangen kann. Es wird deutlich, daß je nach Signalart die räumliche Auflösung weniger durch den Strahldurchmesser, sondern vielmehr durch das Anregungsvolumen bestimmt wird. Dies gilt am meisten für die Röntgenstrahlung, bei der durch Fluoreszenz und große Ausdringtiefe eine Ortsauflösung von der Größenordnung $1 \mu\text{m}$ bedingt wird.

Bilderzeugung

Zeitlich parallel zum PE-Strahl, d.h. mit der gleichen Zeilen- und Spalten-Bildfrequenz, wird eine Kathodenstrahlbildröhre (*Cathode Ray Tube, CRT*) betrieben, deren Intensität mit dem jeweiligen Detektorsignal moduliert wird. Auf diese Weise werden die von Probenstelle zu Probenstelle variierenden Signale zeitlich aufgelöst und wieder in ein räumliches Bild verwandelt, das je nach Signalart topografische, stöchiometrische und physikalische Probeneigenschaften abbildet.

Die Sekundärelektronen sind das routinemäßig am häufigsten verwendete, da von der Zählstatistik intensivste Signal. Zudem können die niedrigenergetischen SE durch ein Gitter vor dem SE-Detektor, das auf positivem Potential (bis etwa 250 V) liegt, in die Richtung des Detektors

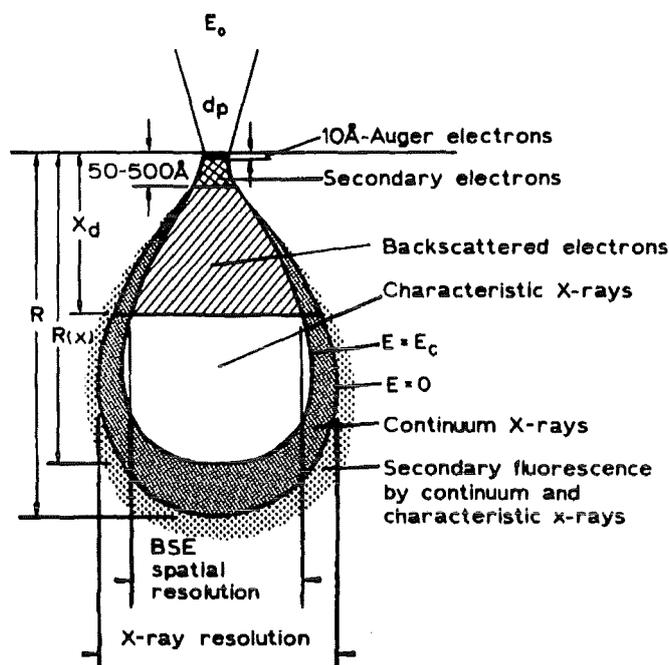


Abb. 3.2: Räumliche Abmessungen der Wechselwirkung von Elektronenstrahl mit der Probe. Die angegebenen Längen sind teilweise stark von Primärenergie und Massendichte abhängig. aus [60]

abgelenkt werden. So können praktisch alle SE jeder Austrittsrichtung nachgewiesen werden, wogegen für die anderen Signalarten nur eine Vergrößerung der Detektorfläche die Winkelverteilung in alle Richtungen zum Teil ausgleichen kann.

Das Sekundärelektronen(SE)- und in ähnlicher Weise auch das Rückstreuungselektronen(RE)-Signal liefert bei homogener Probenzusammensetzung, aber unebener Oberfläche ein Bild, das einem lichteoptischen Bild mit Licht- und Schatteneffekten ähnelt (Topografie-Kontrast; s. beispielsweise Bilder von abgeätzten Bi-2223 Filamenten in Kap. 4). Bei ebener Oberfläche dagegen (wie in den Schlibfbildern in Kap. 4) kann man bei stöchiometrisch inhomogenen Proben den sogenannten Ordnungszahl-Kontrast beobachten, da die Rückstreuungswahrscheinlichkeit mit zunehmender mittlerer Ordnungszahl ansteigt. Schwerere Elemente erscheinen also heller (mehr emittierte Elektronen) als leichtere.

3.2.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Energie entstehende Röntgenstrahlung (s.o.) kann in einem Halbleiterdetektor nachgewiesen und in einen Spannungsimpuls umgewandelt werden, der proportional zu der im Detektor deponierten Energie ist. In einem nachgeschalteten Vielkanal-Analysator (VKA) werden diese Pulse nach ihrer Spannung aufgeschlüsselt, gezählt und an einen Auswertungsrechner übergeben, der das Intensitätsspektrum in Abhängigkeit von der Röntgenenergie darstellen und speichern kann. Aus diesem EDX-Spektrum (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*, EDX), das aus elementcharakteristischen Peaks auf einem "weißen" Bremsstrahlungsuntergrund besteht, kann aus der Lage und der Höhe der Peaks auf die an der untersuchten Stelle vorhandenen Elemente und ihre Konzentration geschlossen werden. Dabei sind die schwereren Elemente aufgrund höherer Röntgenausbeute (s.o.) leichter zu detektieren. Je nach Detektorbauweise lassen sich Elemente unterhalb einer Ordnungszahl von etwa 4 (Beryllium) bis 11 (Natrium) nicht mehr nachweisen.

Das spektrale Auflösungsvermögen war für die untersuchten Verbindungen ausreichend, da die Röntgenlinien der enthaltenen Elemente kaum überlappen. Lediglich die L-Linien von Bi (Ordnungszahl 83) und Pb (Ordnungszahl 82) können im verwendeten EDX-Spektrometer nicht aufgelöst werden, sodaß die weniger intensiven, aber energetisch weiter auseinanderliegenden M-Linien verwendet wurden.⁵

Quantitative Analyse

Zur Berechnung von Elementkonzentrationen aus EDX-Spektren wurde das vom Hersteller der EDX-Detektor/Auswerteeinheit mitgelieferte Softwarepaket *Standardless Quantitative Analysis*, SQ, verwendet. Bei diesem Verfahren wird zunächst vom gemessenen Spektrum ein durch Anpassungsrechnung gewonnener Untergrund abgezogen sowie eine Mittelung zur Glättung statistischer Schwankungen durchgeführt (*Filter-Fit-Methode*; s. z.B. [57]). Durch Vergleich mit in einer internen Datenbank gespeicherten Reinelementstandards als Referenzspektren, die auf die gleiche Weise gefiltert werden, wird dann iterativ in einer χ^2 -Fit-Methode das gemessene Spektrum $f(E)$ entfaltet, indem die besten Koeffizienten a_i einer

⁵Werden die Röntgenquanten durch Beugung an einem Einkristall nach ihrer Wellenlänge aufgeschlüsselt (*Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy*, WDX), kann ein besseres Auflösungsvermögen erzielt werden, allerdings zum Preis einer deutlich niedrigeren Zählrate.

Linearkombination der Referenzspektren $\tilde{f}_i(E)$ berechnet werden:

$$f(E) = \sum_i a_i \cdot \tilde{f}_i(E) + f_{statist}(E), \quad (3.1)$$

wobei die Summe über alle in der Probe vorhandenen Elemente i läuft. Anschließend werden zur Berücksichtigung von unterschiedlicher mittlerer Ordnungszahl Z in Probe und Standard, Röntgenabsorption A und Fluoreszenz F in der Probe die Korrekturfaktoren k_Z , k_A und k_F berechnet; da sie von der Probenzusammensetzung abhängen, muß ihre Berechnung iterativ erfolgen (ZAF -Methode). Mit diesen Faktoren können aus den Intensitätsverhältnissen $k_i = I_i/\tilde{I}_i$ nach $c_i = k_i k_Z k_A k_F$ die Konzentrationen c_i berechnet werden.⁶

Abbildende EDX-Verfahren

Bei Abtastung einer Linie oder einer Fläche durch den anregenden Elektronenstrahl entsteht so eine Abbildung der stöchiometrischen Verhältnisse auf der Probenoberfläche (*EDX-Linescan* bzw. *EDX-Mapping*). Diese Methoden erfordern allerdings — wegen der (gegenüber z.B. der Elektronenemission) deutlich kleineren Röntgenintensität, die dann auch noch auf die Kanäle des VKA verteilt werden — zur Erreichung einer befriedigenden Zählstatistik einen entsprechend hohen Zeitaufwand.

3.2.3 Augerelektronenspektroskopie (AES)

Ähnlich wie bei der Röntgenstrahlung können auch aus der Energieverteilung der emittierten Elektronen Schlüsse auf die Zusammensetzung der Probenstelle gezogen werden. Hier sind es die emittierten Auger-Elektronen, die die elementspezifische Information tragen. Sie haben eine Energie E_{Auger} zwischen etwa 50 und 2000 eV. Im gleichen Energiebereich liegen aber auch die deutlich häufigeren rückgestreuten Elektronen, deren Beitrag den im Vergleich zu EDX viel höheren Untergrund ausmacht. Daher wird das Signal der emittierten Elektronenintensität nach der Energie differenziert; so findet man die Peaks im Energiespektrum bei den Lagen der Auger-Elektronen, aus denen ähnlich wie bei der EDX-Methode Information über die chemische Zusammensetzung gewonnen werden kann.

⁶Neben dieser ZAF -Methode gibt es weitere Berechnungsmethoden, von denen hier nur die ebenfalls verwendete $\phi(\rho z)$ - oder PROZA-Methode erwähnt werden soll.

3.2.4 Technische Details

Das am ITP zur Verfügung stehende Rasterelektronenmikroskop⁷ ist u.a. mit Detektoren für SE, RE, Probenstrom sowie einem EDX-Detektor mit zugehöriger Auswertungs elektronik ausgestattet.⁸ Damit wurden vor allem mikrostrukturelle Eigenschaften, Mikrostöchiometrie und Homogenität der Leitermaterialien sowie die Grenzfläche zwischen Kern/Hülle untersucht.

Die in den REM-Abbildungen oft eingeblendeten gestrichelte Marker-Linie dient dem Größenvergleich. Je nach Lage der Codierungslinie am linken Rand oberhalb, auf gleicher Höhe oder unterhalb der eigentlichen Marker-Linie ist der haben die Striche eine Länge von 100, 10 oder 1 μm .

In einer zweiten Anlage⁹ sind außerdem AES-Analysen möglich, die eine bessere Ortsauflösung besitzen. Zusätzlich besteht hier die Möglichkeit, Material von der Probenoberfläche durch Beschuß mit Argon-Ionen (*Sputtering*) abzutragen und so ein Konzentrations-Tiefenprofil zu erstellen. Dieses Gerät konnte aber aus Verfügbarkeitsgründen nicht routinemäßig, sondern nur für einige ausgewählte Proben benutzt werden.

Zur Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop müssen die Proben an der Oberfläche sauber, vakuumbeständig, elektronenstrahlfest und leitfähig sein. Deshalb wurden sie zunächst in Ethanol in einem Ultraschallbad gereinigt. Zur Montage auf der Probenhalterbühne wurden Stiftprobenteller aus Aluminium verwendet, auf die die Proben mit einem leitfähigen Kohlenstoffkleber (*Conductive Carbon Cement, CCC*) aufgeklebt wurden. Bei eingebetteten Schlißproben muß zusätzlich die Oberfläche der Kunststoff-Einbettmasse abgedeckt werden, um Aufladung oder Elektronenstrahlschädigung zu verhindern. Dies kann durch Besputtern der gesamten Probenoberfläche mit einem dünnen Metallfilm erreicht werden. Da dieser Film jedoch bei EDX-Untersuchungen störend ist, wurde meist das Einbettmittel mit CCC abgedeckt und die eigentliche Probenoberfläche freigelassen. Für quantitative EDX-Analysen sollte die Probenoberfläche möglichst eben sein, da in die Konzentrationsberechnungen auch die Winkel zwischen einfallendem Strahl, lokaler Probenneigung und Detektorposition eingehen. Diese Anforderung kann nur von den Schlißproben erfüllt werden.

Für die AES-Untersuchungen müssen die Proben ähnliche Anforderungen wie für das REM erfüllen; da hier jedoch bei deutlich geringerem Restdruck gearbeitet werden muß ($p_{\text{Rest}} < 10^{-10}$ mbar), kann der Kohlenstoffkleber

⁷Philips SEM 501, Bj. 1970

⁸Tracor Northern Micro-Z II Detektor, Series II X-Ray Microanalysis System mit TN5500 Software; später wurde ein moderneres System, PioneerExtreme/VOYAGER, nachgerüstet

⁹PHI 500, Fa. Elmer Perkin

nicht verwendet werden. Die Proben wurden daher mit einem zu einem feinen Klemmbügel gebogenen dünnen Kupferdraht auf dem Aluminiumteller befestigt.

3.3 Weitere experimentelle Methoden

3.3.1 Optische Mikroskopie

Zur schnellen und einfachen Kontrolle während der Präparation (Schliffe) sowie zur serienmäßigen Bestimmung von Leiterquerschnittsflächen erwiesen sich Lichtmikroskope¹⁰ als nützliche Hilfsmittel. Da das REM jedoch eine höhere Auflösung bei sehr viel größerer Tiefenschärfe sowie zusätzliche analytische Möglichkeiten bietet, wurden Mikrostruktur-Untersuchungen nur gelegentlich mit dem Lichtmikroskop durchgeführt.

3.3.2 Röntgenbeugung

Die am ITP zur Verfügung stehende Röntgenbeugungsanlage, ein Pulverdiffraktometer in Bragg-Brentano Geometrie¹¹, wurde zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung von Precursorpulver und geglähten Leitern eingesetzt. Aufgrund von unterschiedlichen Röntgen-Eindringtiefen und Textureffekten waren dabei nur halbquantitative Auswertungen möglich, s. Kap. 4.1.1 und 4.4.1. Texturuntersuchungen mit Hilfe von sog. ω -scans wurden bereits von Keßler[12] durchgeführt.

3.3.3 Messungen des kritischen Stromes

Das hier verwendete Meßverfahren zur I_c -Bestimmung wird von Betz et al. in [18, 13] ausführlicher beschrieben.

Zur Transportstrommessung nach der Vierpunktmethode wurden die etwa 20 cm langen Bandstücke mit Klemmen auf einem GFK-Probeträger befestigt, auf dem sich an beiden Enden Stromkontakte und dazwischen mit jeweils 15 mm Abstand zehn Spannungskontakte befinden. Auf diesen Kupferkontaktschichten wurden die Proben mit Silberleitkleber kontaktiert; von dort führen angelötete Stromzuleitungen zur Stromquelle bzw. Meßleitungen zum Digitalmultimeter, die wiederum mit einem Computer verbunden sind. Durch Umschalten der Spannungsabgriffe können die zwischen jeweils zwei Spannungskontakten liegenden Bandstücke

¹⁰Zeiss Axiomat IAC; Olympus BH; Leitz Präparationsmikroskop Stereo DRC

¹¹XRD 3000 TT, Fa. Seifert, Ahrensburg

untersucht werden. Dabei ist die Spannungsaufösung $\Delta U \leq 0.3\mu V$. Die Messungen wurden in einem Flüssigstickstoffbad durchgeführt.

Durch rechnergesteuerte Erfassung der Spannung U und Regelung des Stromes I lassen sich sowohl eine Erfassung von Strom-Spannungskennlinien $I(U)$ mit linear ansteigendem und abfallendem Strom als auch eine schnelle Bestimmung des kritischen Stromes I_c realisieren. Letzteres wurde durch einen Regelalgorithmus erreicht, der zunächst den Meßstrom bis zum ersten Auftreten einer meßbaren Spannung erhöht. Anschließend wird dann der Stromwert I_c^{regel} ermittelt, bei dem die gemessene Spannung U dem gewählten Feldstärkekriterium (standardmäßig $1\mu V/cm$) entspricht. Dies geschieht, ähnlich einer Intervallschachtelung, durch Nachregelung der Stromquelle bis zu diesem Strom I_c^{regel} .

Nach der Bestimmung der Querschnittsflächen A_{Quer} aus digitalisierten lichtmikroskopischen Schlibbildern wurde die Umrechnung der I_c^{regel} -Werte in kritische Stromdichten $j_c = I_c/A_{\text{Quer}}$ durchgeführt.

3.3.4 Messungen der Vickers-Mikrohärte HV

Unter der Härte eines Materials versteht man i.a. seinen Widerstand gegen die Verformung seiner Oberfläche durch einen Prüfkörper. Neben Ritzversuchen, die vor allem in der Mineralogie eine Rolle spielen, und dynamischen Methoden (die z.B. die Auswirkungen auf die Oberfläche fallender Prüfkörper analysieren), sind quasistatische Eindringvorgänge die gebräuchlichsten Untersuchungen. Bei vom Verfahren vorgegebener Geometrie des Eindringkörpers wird die Fläche des bleibenden Eindruckes in Abhängigkeit von der angewendeten Kraft gemessen; es wird also die plastische Verformbarkeit geprüft.

Das verwendete Gerät zur Bestimmung der Vickers-Mikrohärte¹² benutzt eine Diamantpyramide mit quadratischem Grundriß und dem Spitzenflächenwinkel $\alpha=136^\circ$ als Eindringkörper, der durch Auflagegewichte mit einer Prüflast P in die Probenfläche eingedrückt wird. Mit Hilfe eines Meßmikroskopes wird der Mittelwert d der Längen der beiden Eindruckdiagonalen bestimmt und mit der Prüflast P und einem vom Pyramidenwinkel α gegebenen Geometriefaktor zur Vickershärte $HV=2P \sin(\alpha/2)/d^2 = 1.8544 P/d^2$ umgerechnet.¹³ Da der so bestimmte Härtewert noch eine leichte Abhängigkeit von der Prüflast P zeigt (vor allem aufgrund des unterschiedlichen Verhältnisses von plastischem zu elastischem Verformungsanteil), sollte P mit angegeben werden. In dieser Arbeit wird

¹²Durimet Kleinhärteprüfer, Fa. Leitz, Wetzlar; $t_{\text{Eindring}} = 30$ Sekunden, Auflagegewichte P von 5 bis 500 Gramm

¹³Dabei wird üblicherweise P in kg, d in mm und damit HV in kg/mm^2 angegeben.

die bei Mikrohärtmessungen gebräuchliche Schreibweise 85 HV₂₅ für einen Härtewert von 85 kg/mm² verwendet, der mit $m_p=25$ g ermittelt wurde.

Die Messungen der Vickershärte wurden verwendet, um die Effekte der inneren Oxidation (Dispersionshärtung) zu untersuchen; die Änderungen während Vorbehandlung, Verformung und Glühungen wurden verfolgt. Dabei wurden von jeder Probe mehrere Stellen an den polierten Längsschliffen untersucht, zum einen um eventuelle Inhomogenitäten zu beobachten, zum anderen um verlässlichere Werte durch Mittelung zu erhalten. Auch in Hinblick auf die Grenzflächenuntersuchungen ist die Vickershärte der Hülle relevant, da das Eindringen der harten Precursorkörner in das Hüllmaterial eine sehr ähnliche Materialbeanspruchung darstellt.

In der Literatur wird von mehreren Arbeitsgruppen [61, 62, 63, 50] die "Härte" des Precursor-Kerns als Maß für seine Massendichte ρ_m herangezogen, die sich bei den kleinen Probenquerschnitten direkt nur sehr schwer bestimmen läßt. Da es sich hier um ein erstens poröses und zweitens phaseninhomogenes Material handelt, ist diese Messung keine Härteprüfung im eigentlichen metallurgischen Sinn. Die typischen Diagonalenlängen liegen im Bereich von 10 bis 50 μm , sind also deutlich größer als die Mikrometergroßen Körner. Dennoch kann mit einem etwas weiter gefaßten Härtebegriff diese Messung sinnvolle Aussagen liefern, da von der Annahme ausgegangen werden kann, daß die Prüfspitze in einen stärker verdichteter Kern weniger tief eindringt. Daher wurden am Precursorkern der o.g. Längsschliffproben ebenfalls Messungen der Mikrohärt durchgeführt. Zwar wurden hier größere Schwankungen innerhalb der Proben festgestellt; dies wurde jedoch durch Mittelung über mehrere Meßwerte und Anpassung der Prüflast an die zu erreichende Eindruckgröße ausgeglichen.

3.4 Analyse der Grenzfläche zwischen Matrix und Filament

Zur Untersuchung rauher Oberflächen und Grenzflächen sind sowohl zahlreiche experimentelle Methoden zur Erfassung der Grenzfläche als auch Verfahren zur quantifizierenden Auswertung bekannt.

3.4.1 Grenzflächen-Erfassung

Wird die Grenzfläche (GF) beispielsweise durch eine Menge von Punkten (x, y, z) dargestellt, betrachtet man die Rauheit z als die Abweichung einer *idealen* Fläche, die in der xy -Ebene liegt. Im Fall einer frei zugänglichen

Oberfläche kann dies als Funktion $z(x, y)$ z.B. durch Rastertunnel- oder Rasterkraft-Mikroskopie abgebildet werden. Nimmt man eine bezüglich x und y isotrope Rauheit an, kann zur Vereinfachung die Schnittkurve der GF mit einer dazu senkrechten Ebene (xz) herangezogen werden, die beispielsweise durch Abtasten der Oberfläche entlang der x -Richtung (Profilometrie) oder, wie in dieser Arbeit, durch einen polierten Schnitt in der xz -Ebene erfaßt werden kann. Dazu wurden von Drähten und Bändern der Serie S4 in unterschiedlichen Stadien der Verformung Schriffe in der xz -Ebene (entlang der Längsachse) angefertigt. Die Schriffproben wurden im REM untersucht und die Grenzlinie (also die Schnittkurve der GF mit der Schliffebene) fotografiert.

Digitalisierung

Zur weiteren Auswertung wurde jedes der Bilder zunächst mittels eines Flachbettscanners¹⁴ auf einen Rechner als Graustufenbild eingelesen und anschließend mit Hilfe eines Bildbearbeitungsprogramms¹⁵ die Matrix-Filament-Grenze so herausgearbeitet, daß nur noch die schwarze Grenzlinie auf weißem Hintergrund erscheint. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde diese mühsame Arbeit wesentlich durch eine kommerzielle Bildanalysesoftware¹⁶ erleichtert, die die Grenzlinie durch Kontrastkantenfilterung halbautomatisch verfolgen kann.

3.4.2 Auswerteverfahren

Zur Charakterisierung ist es notwendig, ein Maß für die Rauheit zu finden, das für unterschiedliche Probendurchmesser und unabhängig von der Bildvergrößerung die Schriffbilder quantifiziert, um so Vergleiche der verschiedenen Proben zu ermöglichen. Weiter ist es wichtig, ob sich die GF-Kurven als Funktion $z(x)$ darstellen lassen, oder ob Stellen x mit mehreren z -Werten auftreten. Im letzteren Fall sind einige Verfahren nur unter sehr viel größerem Aufwand oder überhaupt nicht möglich. Bei den untersuchten Proben treten solche Mehrdeutigkeiten z.B. aufgrund von Precursor-Einschlüssen in der Hülle (s. Abb. 3.4) auf, d.h. es muß mit einer Parameterdarstellung der GF-Kurve gearbeitet werden.

¹⁴HP DeskScan Iip, Fa. Hewlett Packard

¹⁵PhotoFinish, Fa. Hewlett Packard

¹⁶Image Pro Plus, Fa. Media Cybernetics

Umrechnung in physikalische Koordinaten

Dazu werden zunächst die Pixel dieser Grenzlinie mit den bekannten Werten Bildvergrößerung und Scannerauflösung in eine Reihe von n Koordinatenpunkten $(X, Z)_i$ umgewandelt und sortiert, sodaß mit $i = 1 \dots n$ die GF-Kurve in der richtigen Reihenfolge durchlaufen wird. Um eine eventuelle Verkippung des Bildes zu korrigieren, wird durch diese Punkte eine Ausgleichsgerade gelegt, deren Winkel mit der X -Achse bestimmt, und die Kurve um diesen Winkel gedreht; außerdem werden alle Punkte verschoben, sodaß die "neue" Kurve entlang der neuen x -Achse verläuft und ihr Anfangspunkt bei $x = 0$ liegt.

Die so erhaltene Parameterdarstellung $(x, z)_i$ der GF-Kurve dient als Ausgangspunkt für die weitere Auswertung mittels eines hierzu entwickelten Programmpaketes.¹⁷ Die schrittweise Weiterverarbeitung durch modulare Programme und Speicherung von Zwischenergebnissen ermöglicht es, auch noch weitere Eigenschaften der GF als die hier dargestellten zu analysieren.

Rauhtiefe

Ist $\langle z \rangle$ der Erwartungswert der z -Koordinate, so kann die mittlere Rauhtiefe $\langle R \rangle = \sqrt{\langle [z(x) - \langle z \rangle]^2 \rangle}$ als Maß für die Amplitude der GF-Fluktuationen dienen. Außerdem ist die Zehnpunkt-Rauhtiefe R_{10} nach ISO-Norm[64] üblich, die definiert ist als der arithmetische Mittelwert der fünf höchsten Erhebungen z_j^{\max} und fünf tiefsten "Tälern" z_j^{\min} eines Profiles über eine feste Bezugslänge: $R_{10} = \frac{1}{10} \sum_{j=1}^5 z_j^{\max} + z_j^{\min}$.

$\langle R \rangle$ erhält man aus den $(x, z)_i$ -Kurven als das arithmetische Mittel aller z -Werte. Die fünf Maxima z_j^{\max} bzw. Minima z_j^{\min} für R_{10} können unmittelbar aus der Kurve entnommen werden; das Programm muß jedoch berücksichtigen, nicht zu nahe beieinanderliegende Punkte zu verwenden. Zu Kontrollzwecken wurden auch die absoluten Maximal- und Minimalwerte der z -Koordinate protokolliert; während diese Extremalwerte stärker streuten, wurde eine sehr gute Korrelation zwischen R_{10} und $\langle R \rangle$ festgestellt, s. Abb. 3.3. Das bedeutet, daß schon durch die Zehnpunkt-Methode eine repräsentative Mittelung über die Bezugslänge erreicht wird. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird deshalb einheitlich R_{10} als Rauhtiefenmaß verwendet.

Die Rauhtiefen liefern also eine *globale* Information über die maximal auftretenden *transversalen* Abweichungen von der Idealgeometrie. Darüber hinausgehend sind jedoch weitere Kenntnisse über charakteristische

¹⁷Turbo Pascal, Fa. Borland

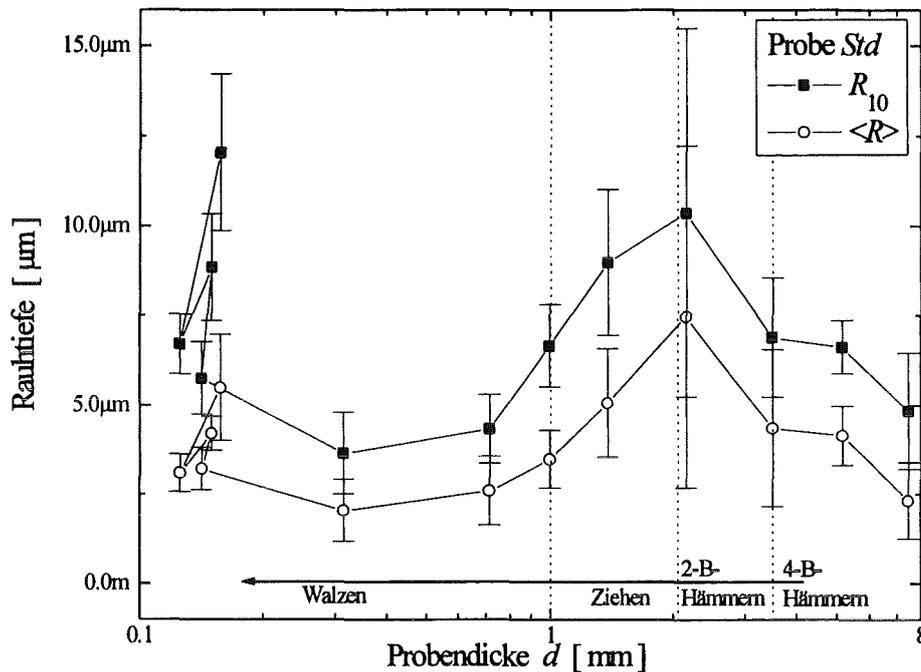


Abb. 3.3: Mittlere und Zehnpunkt-Rauhtiefe der *Std*-Probe im Prozeßverlauf. Die Fehlerbalken kennzeichnen die Streuung der Werte von unterschiedlichen Probenstellen.

Längen in *lateral*er Richtung sowie über die *lokalen* Rauheitsverhältnisse wünschenswert.

Bei einer Darstellung $z(x)$ als Funktion ist eine hierfür oft verwendete Methode die sog. Rückkehrwahrscheinlichkeit $P_1(x) = \langle [z(x) - z(0)]^2 \rangle$, die (unter anderem) eine Korrelationslänge ξ liefert, nach der im Mittel die z -Koordinate wieder ihren ursprünglichen Wert $z(0)$ annimmt. Die Autokorrelationsfunktion ist ein damit verwandtes Verfahren. Auch aus einer Fourieranalyse der $z(x)$ -Kurve ließe sich die Verteilung ihrer räumlichen Frequenzen gewinnen.

3.4.3 Fraktale Dimension

Die Struktur der Grenzfläche legt das von Mandelbrot [65, 66, 67] eingeführte Konzept des *Fraktals* nahe. Darin wird z.B. die Tendenz einer Kurve, die Zeichenebene auszufüllen, in der sie dargestellt ist, mit der *fraktalen Dimension* D_f charakterisiert. Im Gegensatz zur topologischen Dimension D_t ist D_f eine reelle Zahl, die im o.g. Beispiel zwischen der topologischen Dimension der Kurve ($D_t=1$) und der der Fläche ($D_t=2$) liegt. D_f repräsentiert sozusagen die "Flächigkeit" der Kurve.

Die in der Literatur vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung der fraktalen Dimension D_f mittels Längenmessungen der Kurve wurden modifiziert, um auch den Anforderungen von Grenzflächen gerecht zu werden.

Die parametrisch geordnete $(x, y)_i$ -Kurve ist ein Streckenzug mit von Punkt zu Punkt unterschiedlicher Kantenlänge. Sie wird durch einen Polygonzug mit vorgegebener Kantenlänge ϵ angenähert. Die Länge dieses Polygonzugs ergibt sich aus der Anzahl n der benötigten Einzelstrecken und deren Länge ϵ zu $L(\epsilon) = n\epsilon + r$, wobei r der Abstand vom letzten Polygonzugpunkt zum letzten Kurvenpunkt ist. Variiert man nun die Länge des "Maßstabes" ϵ und wiederholt diese Längenmessung immer wieder, erhält man mit schrumpfendem ϵ immer größere Längen $L(\epsilon)$, da der Polygonzug nun immer feineren Details der Originalkurve folgen kann.

Abb. 3.4 zeigt oben das SE-Bild eines exemplarischen GF-Schliffs, darunter einen Ausschnitt (vom rechten Bildrand) der daraus digitalisierten GF-Linie, zusammen mit zwei Polygonen verschiedener Kantenlänge ϵ sowie einem der R_{10} -Maxima abgebildet.

Im sogenannten Richardson-Diagramm wird $\log L(\epsilon)$ über $\log \epsilon$ aufgetragen. Dabei findet man fast immer einen oder auch mehrere lineare Bereiche mit

$$\log L(\epsilon) = c + m \log \epsilon, \quad (3.2)$$

deren (negative) Steigung m angibt, wie "schnell" sich mit variierender Maßstablänge ϵ die Gesamtlänge ändert. Abb. 3.5 zeigt diese Auftragung für die in Abb. 3.4 dargestellte GF-Linie. Die Steigung hängt stark von der "Zerklüftung" der Kurve ab, und m kann daher als Maß dafür dienen. Tatsächlich hängt m mit der fraktalen Dimension D_f zusammen nach

$$D_f = 1 - m, \quad (3.3)$$

wie von Mandelbrot gezeigt wurde[65]. Die fraktale Dimension der GF-Linie wird daher als *lokales* Rauheitsmaß der Grenzfläche verwendet.

Der Algorithmus zur Längenmessung der Polygonzüge wurde gegenüber den in der Literatur angegebenen Verfahren[65, 67] modifiziert, um einerseits die Asymmetrie der "inswing"- bzw. "outswing"-Methode bezüglich Innen(Filament)- und Außen(Matrix)-Seite der Linie zu eliminieren, andererseits aber die schwierig zu implementierenden Überdeckungsmethoden (Minkowski-sausage) zu vermeiden. Dies konnte durch folgende Kombination beider Verfahren erreicht werden: der $n + 1$ -te Eckpunkt des Polygonzugs wurde bestimmt, indem ein Kreis mit Radius ϵ um den n -ten gelegt. Die Punkte der Originalkurve wurden, beginnend am Kreismittelpunkt, weiterverfolgt bis der Kreis zum ersten Mal verlassen wird. Der Schnittpunkt von Kreis und Originalkurve definiert dann den neuen Eckpunkt des Polygons.

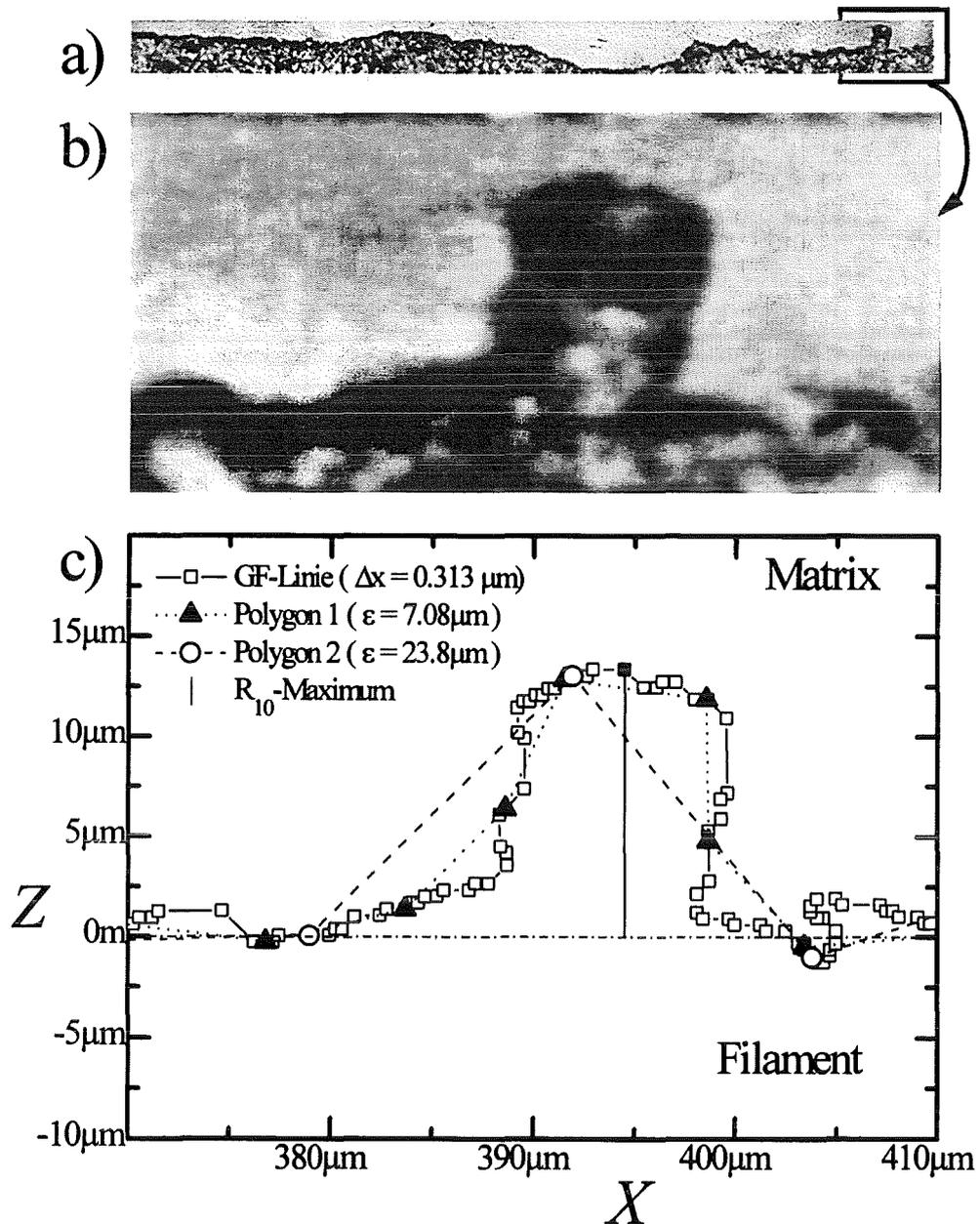


Abb. 3.4: a) : Längsschliff zur Untersuchung der Grenzflächengeometrie, REM-SE-Bild; b) : Ausschnittsvergrößerung aus a) (rechter Bildrand); c) : aus b) erhaltene GF-Linie und Polygone mit $\epsilon \approx 7 \mu\text{m}$ und $\epsilon \approx 24 \mu\text{m}$.
 Probe : S4-Std-H, Außendurchmesser $d = 1 \text{ mm}$.

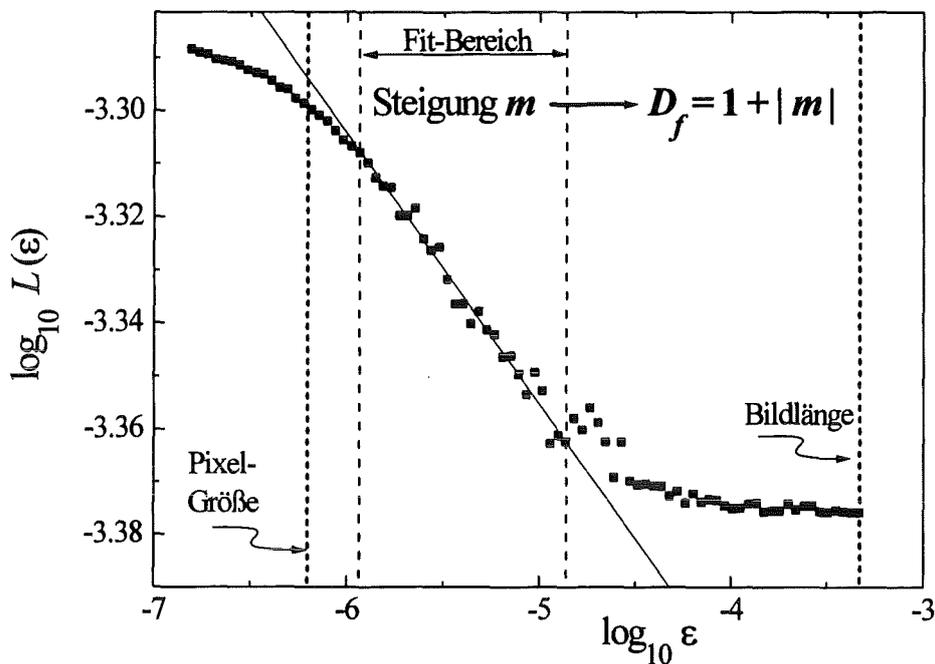


Abb. 3.5: Zunahme der Gesamt-Polygonzuglänge L bei abnehmender Maßstabslänge ϵ in doppeltlogarithmischer Auftragung (Richardson-Diagramm) für die in Abb. 3.4 gezeigte GF-Linie

Fehlerbetrachtung

Bei der Abschätzung des Einflusses möglicher Fehlerquellen erwiesen sich sowohl Digitalisierungsfehler des Scanners als auch die Rechenungenauigkeiten der verwendeten Auswerteprogramme als vernachlässigbar. Nach Ausschaltung der o.g. Asymmetrie des Algorithmus blieb noch die Frage offen, ob die willkürliche Wahl des Startpunkts eine Rolle spielt. Dieser Einfluß konnte durch mehrfache Auswertung mit statistischer Variation des Anfangspunkts unter 0.1% reduziert werden. Der relative Fehler bei der Steigungsbestimmung aus dem Richardson-Diagramm lag bei höchstens drei Prozent.¹⁸ Der weitaus größte Einfluß ist jedoch durch die statistische Probenentnahme zu verzeichnen. Zwischen den unterschiedlichen untersuchten Stellen der Grenzfläche innerhalb derselben Probe wurden (je nach Behandlungszustand) mehr oder weniger stark unterschiedliche D_f Werte bestimmt.¹⁹

Von jeder Probe wurden daher an mehreren Stellen entlang der

¹⁸Daraus folgt ein Fehler von unter 1% in D_f .

¹⁹Dieser Punkt trifft natürlich auch auf die Rauhtiefenmessungen zu.

Längsschliffe REM-Fotos mittlerer Vergrößerung (etwa $\times 320$) aufgenommen, um einerseits genügend lange GF-Linien untersuchen zu können, andererseits aber auch eine hinreichende räumliche Auflösung zu erhalten. Die Bilder wurden dann nach der beschriebenen Weise ausgewertet und die Mittelwerte und Standardabweichungen für R_{10} und D_f für diese Probe bestimmt. Proben, für die nicht mindestens vier auswertbare Fotos der Grenzfläche zur Verfügung standen (z.B. durch Probenbeschädigungen beim Schleifen), wurden nicht weiter berücksichtigt.

3.4.4 Weitere Möglichkeiten der Bildanalyse

Mit den dargestellten Methoden sind die Möglichkeiten zur Auswertung digitalisierter Schliffbilder längst nicht erschöpft. Weitere Untersuchungen können wertvolle ergänzende Informationen liefern. Zunächst sind die bereits erwähnten Verfahren der Autokorrelationsfunktion und der Fourieranalyse von Interesse, die allerdings in diesem Fall zweidimensional durchgeführt werden müßten. Davon sind Aufschlüsse über die Verteilung der räumlichen Frequenzen zu erwarten. Weiter kann die Untersuchung der Winkelverteilung der Grenzfläche weitere Aussagen über die Textur der Körner liefern; bei Erfassung der Korngrenzen innerhalb des Filamentes ließe sich dies auch tiefenabhängig im Inneren des Leiters durchführen. Insbesondere im Hinblick auf die über den Leiterquerschnitt inhomogene Stromverteilung ist dies von Interesse, auch im Vergleich mit Texturuntersuchungen durch Röntgenbeugung und feldrichtungsabhängiger $j_c(\vec{B})$ -Messung. Schließlich ist bei hinreichender Abbildungsqualität hinsichtlich des Kontrastes zwischen den im Filament vorliegenden Phasen auch eine quantitative Phasenanalyse möglich. Dies ist am besten durch RE-Bilder gut polierter Schliffe zu erreichen.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

Die kritische Stromdichte $j_c(\vec{B}, T)$ ist die entscheidende Größe, deren Maximierung unter gewissen Nebenbedingungen das Ziel der Parameteroptimierung im PIT-Prozeß ist. Dazu ist eine möglichst umfassende Untersuchung des Zusammenspiels der Einflußgrößen notwendig, um die wichtigen Variablen in der gewünschten Richtung beeinflussen zu können. Abb. 4.1 stellt die komplexe Wechselwirkung von Precursor- und Hüllmaterial mit einigen für diese Arbeit relevanten Prozeßparametern und Eigenschaften des Leiters dar.

4.1 Precursor

4.1.1 Phasenzusammensetzung

In Abb. 4.2 ist das Röntgenbeugungsspektrum des für die PIT-Rohre der Serie S4 verwendeten Precursorpulvers Y16 dargestellt. Aus den Peakhöhenverhältnissen und der nominellen Stöchiometrie von $\text{Bi}_{1.72}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.83}\text{Ca}_{1.97}\text{Cu}_{3.13}\text{O}_{10+y}$ ergibt sich eine ungefähre Phasenzusammensetzung des Precursors von etwa 63 Volumenprozent Bi-2212 Phase, 12% CPO, 11% CuO und jeweils etwa 7% Bi-2201 und $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Cu}_1\text{O}_x$ Phasen [55]. Beim Vergleich mit anderen verwendeten Precursoren dieser Kalzinierungsvariante [12, 32] ergeben sich ähnliche Spektren. Da die Röntgenbeugung keine orts aufgelöste Messung liefern kann, wurde dieses Verfahren im Rahmen dieser Arbeit nur selten eingesetzt. Für detailliertere XRD-Phasenanalysen am Precursor wird auf [55, 68] verwiesen.

Die quantitative EDX-Analyse erwies sich wegen des räumlichen Auflösungsvermögens nur bei den größeren Precursorkörnern als erfolgreich; bei den kleineren waren die Ergebnisse wenig reproduzierbar, was

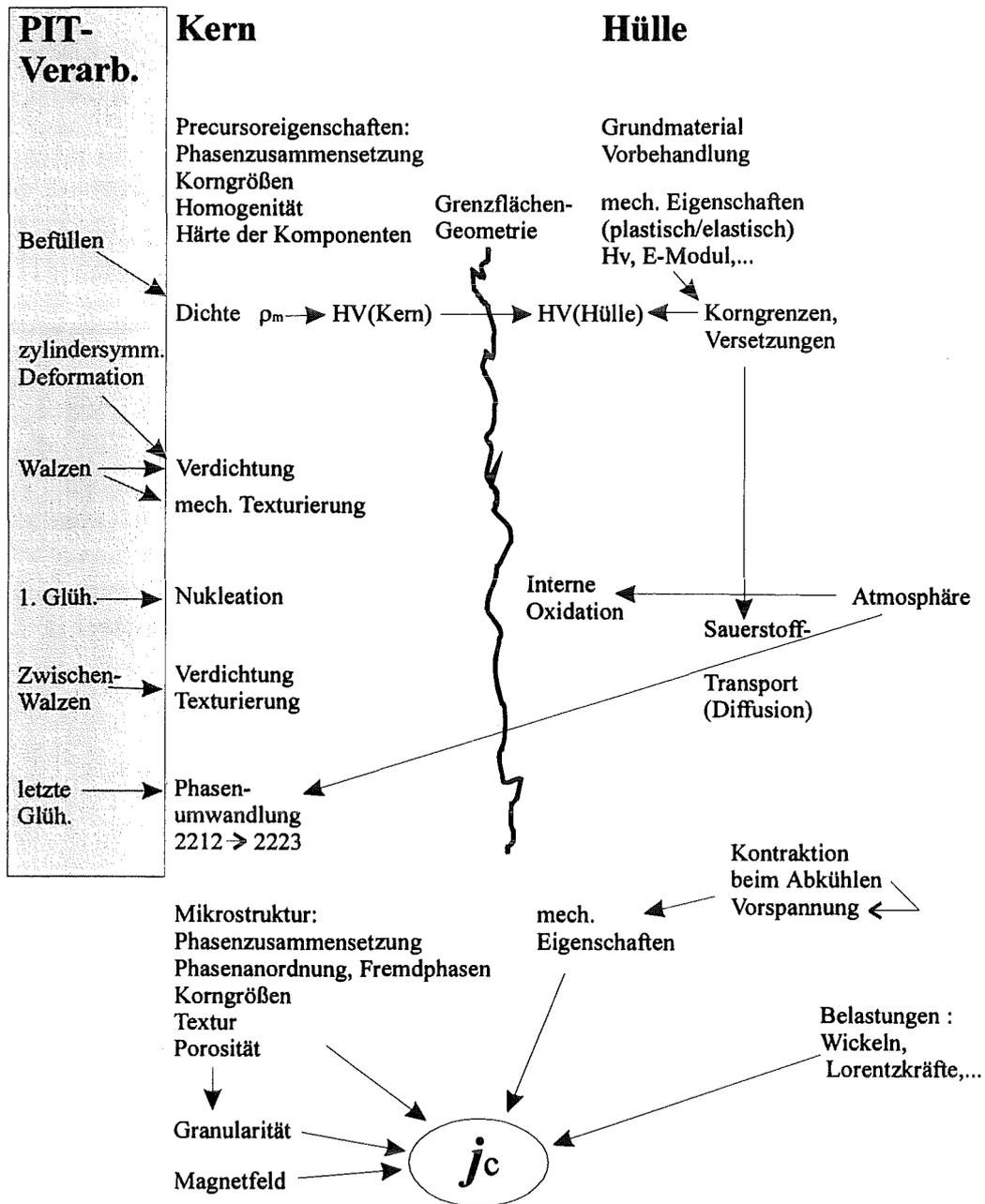


Abb. 4.1: Zusammenhang wichtiger Größen in der *Powder-In-Tube*-Leiterherstellung. Die Pfeile kennzeichnen Auswirkungen der Verarbeitungsschritte auf die Eigenschaften des Oxidkerns und der Hülle.

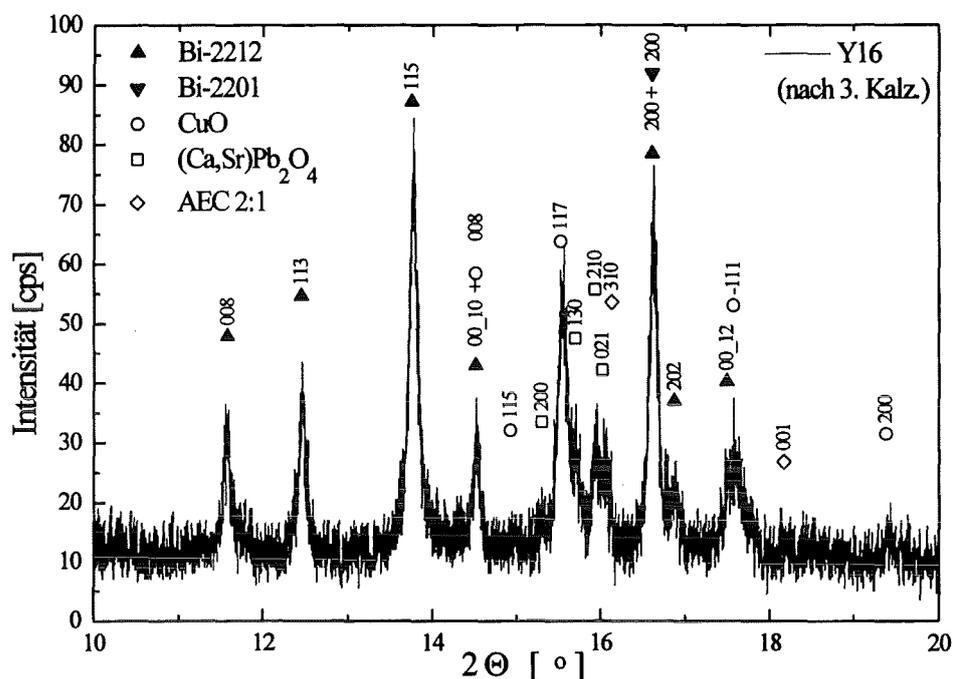


Abb. 4.2: Röntgenbeugungsspektrum (Ausschnitt) des Precursorpulvers Y16 nach der letzten Kalzinierungsglühung.

auf Röntgenfluoreszenzanregung umliegender Körner (mit anderer Zusammensetzung) zurückzuführen ist. Zusammen mit der Kenntnis der im Precursorpulver vorliegenden Phasen lassen sich jedoch schon aus den relativen Konzentrationsverhältnissen die Phasenzugehörigkeit der Körner bestimmen. Insbesondere EDX-Mappings erwiesen sich als hilfreich bei der Identifikation. Außerdem kann man wegen des Ordnungszahlkontrastes (s. Kap. 3.2) schon aus RE- und SE-Bildern die mittlere Kernladungszahl erkennen. Deswegen erscheinen Gebiete mit vorwiegend leichteren Elementen (z.B. Ca, Cu; siehe Abb. 4.4) dunkler als Bi- und Pb-reichere Verbindungen. Größe und Habitus der Körner sind weitere Indizien für die Phasenzugehörigkeit. Mit dieser Kombination (XRD-Phasenzusammensetzung, Helligkeit und Morphologie der Körner, EDX-Analysen) läßt sich eine schnelle und treffsichere Phasenzuordnung der Körner erreichen. Die wesentlichen Merkmale der einzelnen Phasen werden in Abschnitt 4.4.1 näher erläutert.

Auf diese Weise wurden (üblicherweise in Längsschliffen von ungeglühten PIT-Proben) im Precursorpulver bis zu 30 μm große dunkle, meist polygonale Partikel gefunden, die sich als Kupferoxid und Erdalkalikulprate (AEC-1:1 und 2:1) herausstellten (s. Abb. 4.4). Wenn diese in der Nähe

der Grenzfläche auftreten, können sie tief in das Hüllmaterial eingedrückt werden, was auch schon z.B. von Fischer et al. vermutet wurde [69]. Auch heller erscheinende Teilchen mit runderen Kanten scheinen diesen Effekt zu bewirken. Diese Körner haben eine Größe von bis zu ca. 5 μm und wurden durch EDX als Kalziumpulmbat identifiziert, das eine geringere Härte als die anderen Precursor-Komponenten besitzt. Daher haben diese Teilchen einen geringeren Einfluß als die oben genannten. Die Auswirkungen der Grenzflächendeformation werden in Abschnitt 4.5 diskutiert.

Der Kohlenstoffgehalt des Precursorpulvers wurde in früheren naßchemischen Analysen an Pulver, das mit der selben Kalzinierungsprozedur aus der gleichen Oxalatpulvercharge gewonnen wurde, zu etwa 0.07 ± 0.02 Gewichtsprozent bestimmt [12].

4.1.2 Partikelgröße

Nicht nur Nominalstöchiometrie und Phasenzusammensetzung, sondern auch die Größe der Partikel und die Homogenität der Verteilung sind von Bedeutung für die Vorgänge während der Reaktionsglühungen. Hierbei finden im Bandinneren eine ganze Reihe von aufeinanderfolgenden und gleichzeitig ablaufenden Reaktionen statt, die aber ein räumliches Zusammentreffen der entsprechenden Reaktionspartner voraussetzen. Die Wahrscheinlichkeit für ein solches Zusammentreffen nimmt jedoch mit wachsender Korngröße ab, weshalb ein möglichst feines Pulver und eine gute Durchmischung angestrebt werden müssen. Eine frühere Teilchengrößenbestimmung nach einer auf Lichtstreuung beruhenden Methode [12] ergab eine sehr breite Verteilung von unter 1 μm bis etwa 100 μm , mit einem Medianwert von 11 μm . Wie REM-Untersuchungen an losem Precursorpulver ergaben, ist dies auf Zusammenballungen einzelner Körner zu größeren kugelförmigen Agglomeraten zurückzuführen, s. Abb. 4.3.

Die Abmessungen der kleinsten Körner (unter 1 μm) und der größten Agglomerate (ca. 100 μm) stimmen gut mit obiger Verteilung überein; ungeklärt bleibt hier jedoch die Frage, aus Körnern welcher maximalen Größe und welcher Phasenanteile die Zusammenballungen bestehen. Diese Frage konnte aus REM-Bildern von Längsschliffen unreaktierter PIT-Rohre beantwortet werden. Hier wurden viele bis zu etwa 30 μm große Körner gefunden, deren EDX-Spektren CuO und AEC-Phasen anzeigten. Abb. 4.4 zeigt ein etwa 20 μm großes Fremdphasenkorn an der Grenzfläche zur Silber-Magnesium-Hülle, zusammen mit dem Verlauf der Elementkonzentrationen von der Kornmitte bis ins Hüllmaterial.

Da an der Oberfläche der Precursor-Zusammenballungen immer kleine

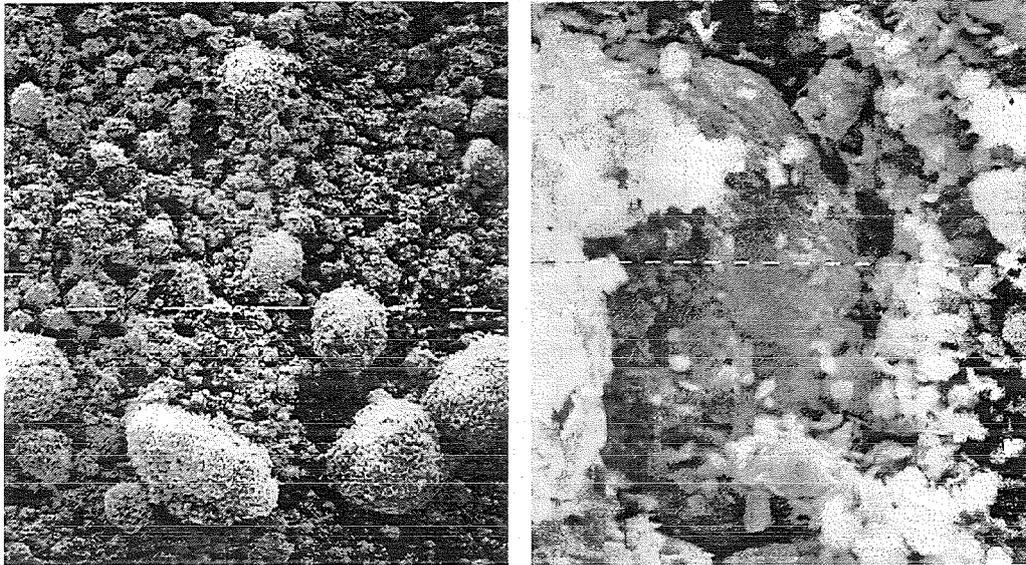


Abb. 4.3: Precursorpulver nach dem letzten Mahlschritt der Kalzinierung, SE-Bilder (Vergrößerung: links $\times 80$, Marker: $- = 100 \mu\text{m}$; rechts: $\times 2500$, $- = 1 \mu\text{m}$).

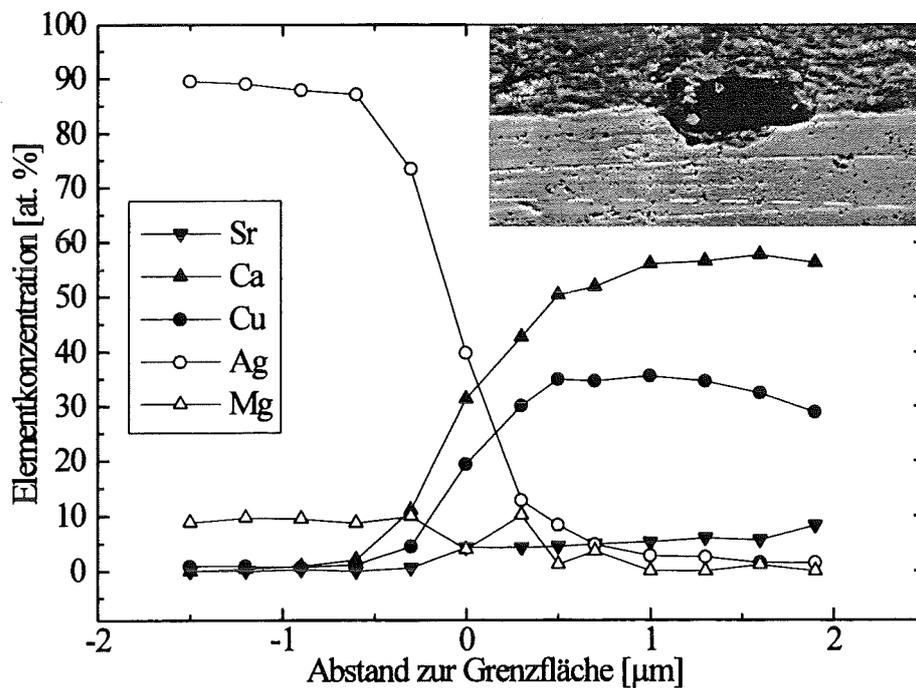


Abb. 4.4: EDX-linescan vom Hüllmaterial bis in die Mitte des abgebildeten dunklen Precursorkorns (eingesetztes SE-Bild, $- = 10 \mu\text{m}$). Durch quantitative SQ-Auswertung wurde die AEC-2:1 Phase identifiziert.

Körner zu sehen waren und sich mittels EDX daran keine systematischen Inhomogenitäten nachweisen ließen, legt dies den Schluß nahe, daß die Klumpen aus einem großen CuO- bzw. AEC-Kern und einer "Schale" kleinerer Körner der anderen, Bi- und Pb-reicheren Phasen zusammensetzen.¹

Diese Agglomeration sowie eine Fraktionierung des Pulvers aufgrund unterschiedlicher Komponenteneigenschaften stellen ernstzunehmende Probleme für die Homogenität des Precursorkerns dar. Die Bemühungen, vor der Kalzinierungsstufe ein möglichst feinkörniges Ausgangspulver zu erhalten, können dadurch zunichte gemacht werden. In dieser Hinsicht sollte eine Optimierung vor allem der Mahlprozedur zu einer kleineren Partikelgröße durch verringerte Agglomeration führen.²

4.2 Hüllmaterial

4.2.1 Kornstruktur

Bei den eingesetzten Hüllmaterialien waren zunächst die Unterschiede in der Kornstruktur der fertigen Bänder mit Reinsilber- und verstärkter Hülle von Interesse. Die Korngrößen konnten aus SE-Bildern von angeätzten Proben sowie von Schliffen bestimmt werden, bei denen die Korngrenzen aufgrund Dekoration mit MgO-Partikeln (oder auch mit Diamant-Polierspray-Körnern) deutlich erkennbar waren. Die Körner in den Reinsilber-Bändern haben einen Durchmesser von etwa 30 bis 150 μm , wohingegen die dispersionsgehärteten Hüllen nur 5 bis 15 μm große Silberkörner aufweisen (s. Abb. 4.5).

Die interne Oxidation kann also bei der Glühbehandlung eine feinkristalline Kornstruktur effektiv fixieren, was sich in den besseren mechanischen Eigenschaften auswirkt. (Zum Beispiel können aufgrund der geringeren plastischen Verformung deutlich höhere Zug- oder Biegebelastungen ohne Degradation der Stromtragfähigkeit aufgenommen werden [15, 16].)

Die Größe der etwa kugelförmigen MgO-Einschlüsse selber kann aus REM-Schliffaufnahmen am Hüllmaterial entnommen werden und liegt bei

¹Einen weiteren Hinweis auf die Neigung des Precursorpulvers zum Zusammenballen gibt die relativ hohe mechanische Stabilität des Oxidkerns, die bei Längsschliffen und chemisch von der Hülle freigeätzten Kernen schon nach den ersten Verdichtungsschritten beobachtet wurde.

²Inzwischen wird in der ITP-Arbeitsgruppe vorwiegend ein Sprühpyrolysat-Precursor verwendet, der neben veränderten Pulvereigenschaften auch ein deutlich anderes Phasenbildungsverhalten aufweist.

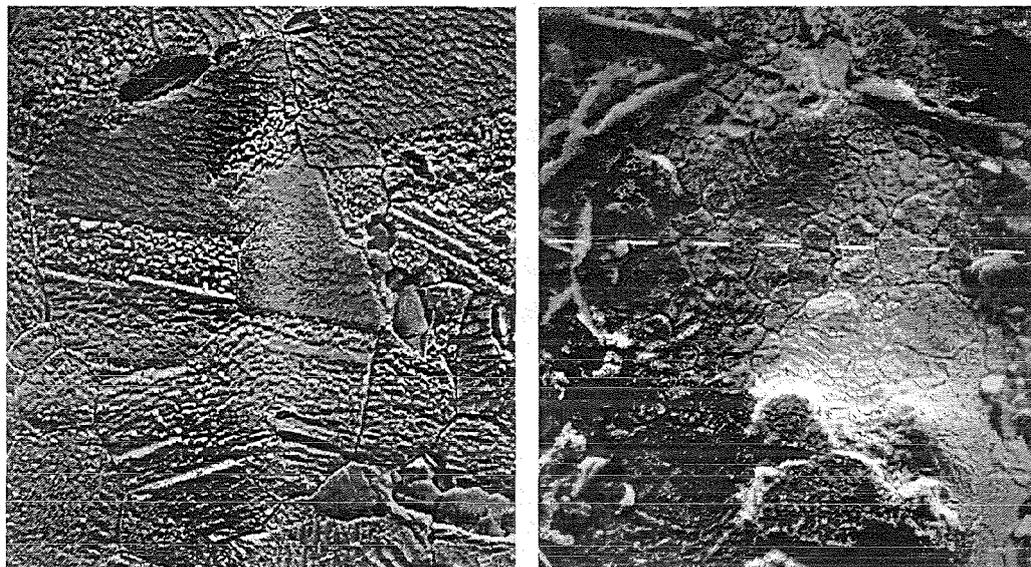


Abb. 4.5: Vergleich der Korngrößen in Hüllmaterial aus Reinsilber (links) und AgMgO (rechts). SE-Aufnahmen von Silber-Resten auf abgeätzten Bändern, Vergrößerung in beiden Bildern $\times 640$. Marker: — = $10 \mu\text{m}$.

etwa 0.3 bis $0.5 \mu\text{m}$, s. Abb. 4.6, links. Auch bei den freigeätzten Proben liegen immer MgO-Partikel, die beim Wegätzen der Silbermatrix übrigbleiben, auf der Filamentoberfläche (Abb. 4.6 rechts). Dort erscheinen die schlecht leitenden Teilchen aufgrund von Aufladungseffekten sehr hell, weil die REM-Strahlelektronen durch die kleine Kontaktfläche nicht schnell genug abfließen. Die in der Silbermatrix eingebetteten Teilchen werden wegen hinreichendem Ladungsabfluß dunkel abgebildet, wie aufgrund des Ordnungszahlkontrastes zu erwarten ist.

4.2.2 Härte

Ein wesentlicher Aspekt bei der Probenkonzipierung der Serie 4 war die Auswahl des Hüllmaterials. Der Einfluß unterschiedlicher Grundmaterialien und Vorbehandlungen der Rohre auf das Verdichtungsverhalten wird im folgenden Abschnitt 4.3 dargestellt; hier wird das Hüllmaterial selbst betrachtet. Die Messung der Vickers-Härte ist eine geeignete Methode, um den Widerstand des untersuchten Materials gegen plastische Verformung zu charakterisieren. Insbesondere ist die Prüfmethode (s. Abschnitt 3.3.4) dem Eindringen von harten Precursorpartikeln in die Rohrrinnenfläche durch die PIT-Kaltverformung sehr ähnlich.

Aus den Härteprofil-Meßpunkten wurde zunächst die mittlere

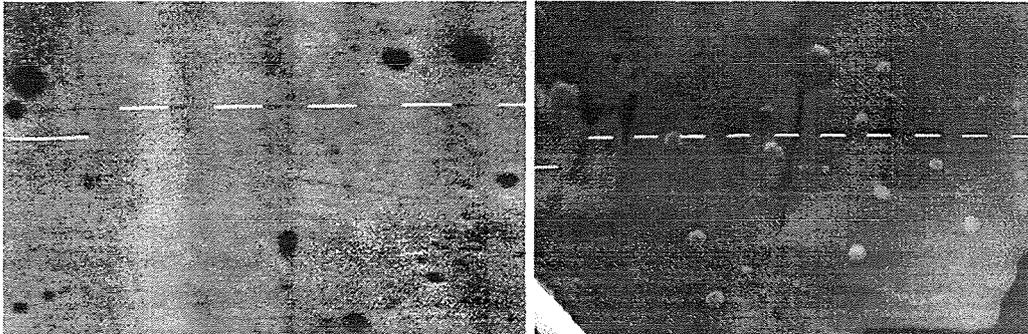


Abb. 4.6: MgO in Hüllmaterial (links, SE2A28a, $V \times 10000$) und beim Abätzen der Silbermatrix auf dem Filament verbliebene MgO-Partikel (rechts, SE2A02j, $V \times 5000$). Marker: — = $1 \mu\text{m}$.

Vickershärte des Matrixmaterials bestimmt. Dabei wurde mit zunehmender Kaltverformung ein leichter Anstieg von 80 bis 95 HV_{25} nach dem ersten Verformungsschritt auf etwa 120 HV_{25} unmittelbar vor der ersten TMB-Glühung festgestellt (s. Abb. 4.7). Alle Rohre liegen innerhalb eines Härtebereiches von $\pm 10\%$, wobei das in der Vorbehandlung nicht rekristallisierte Rohr CW anfangs höhere Werte als die anderen aufwies. Das ebenfalls nicht rekristallisierte Reinsilberrohr Ag zeigte den legierten Rohren sehr ähnlichen Härtewerte während der Kaltverformung. Bei den Glühungen fiel der HV_{25} -Wert auf etwa 105 für die AgMg-Legierungsrohre und auf ca. 75 für das Reinsilberrohr. Ein solches Verhalten ist durch Erhöhung der Versetzungsdichte (Verformungshärtung) bzw. Rekristallisation zu erwarten; dabei ist der Effekt der Fixierung einer feineren Kornstruktur mit mehr Versetzungen durch die interne Oxidation (Dispersionshärtung) erkennbar. Die Legierungshärtung spielt bei den AgMg-Rohren ganz offensichtlich keine wesentliche Rolle.

Die Auswertung der Härteprofile lieferte weitere Informationen über die Homogenität der Härte über den Durchmesser der jeweiligen Probe. Besonders auffällig ist hier das vor Befüllung intern oxidierte Rohr (IO). Aus den Härteprofilen über den Probendurchmesser ist erkennbar, daß die anfänglich etwa $25 \mu\text{m}$ dicke IO-Schicht an der Innen- und der Außenfläche des Rohres, die eine etwa doppelt so große Härte wie das Bulkmaterial aufweist, zunächst dünner wird und dann unregelmäßig aufreißt. Das macht sich sowohl im Lichtmikroskop als auch in den Härtemessungen unmittelbar an der Filamentgrenzfläche bemerkbar, wo nach einigen Verformungsschritten *zwei* HV-Häufungspunkte (nämlich der IO- und der Bulkwert) auftauchen, s. Abb. 4.8.

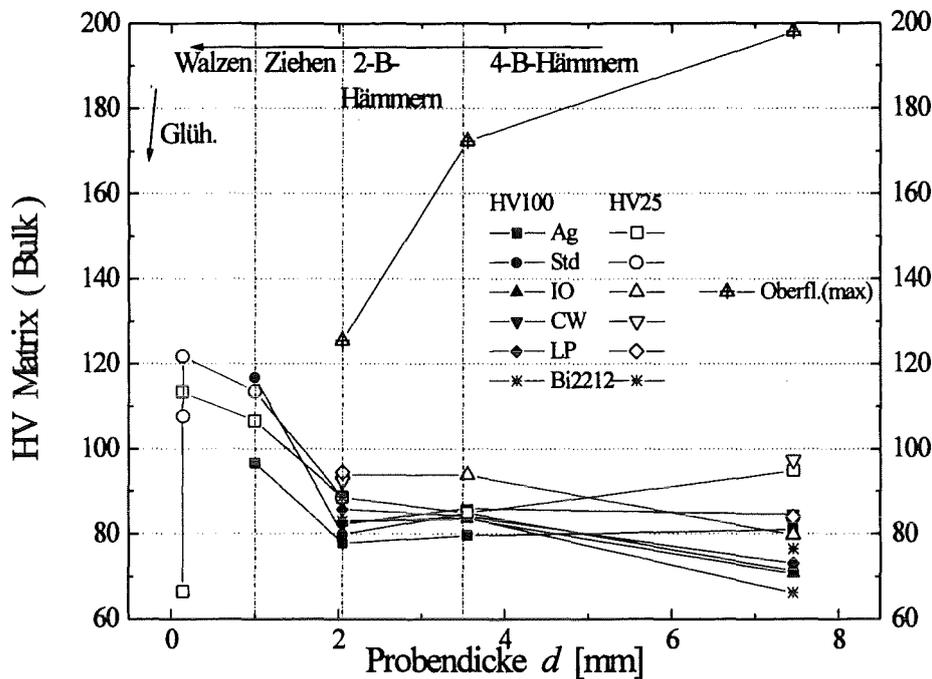


Abb. 4.7: Vickershärten HV_{100} und HV_{25} der verschiedenen Hülmaterialien im Verlauf des PIT-Prozesses, aufgetragen über dem Durchmesser des Drahtes bzw. der Dicke des Bandes, d . Der Verarbeitungsprozeß verläuft von rechts (Anfangsdurchmesser 8 mm) nach links (Enddicke der Bänder ca. 0.1 mm)

Außerdem zeigte es sich, daß diese sehr unregelmäßige Verformung der IO-Haut eine ungünstige Veränderung der Grenzflächengeometrie verursacht. Diese Vorbehandlung ist also für den Einsatz im PIT-Verfahren ungeeignet. Auch beim Reinsilberrohr konnte anfangs eine inhomogene Härteverteilung festgestellt werden. An der Außenseite wurde 97 HV_{25} gemessen, an der Innenseite (Grenzfläche zum Filament) nur 82 HV_{25} . Dieses Rohr war in der Vorbehandlung keiner abschließenden Rekristallisationsglühung unterworfen, sondern wie vom Hersteller erhalten verwendet worden, um den AgMg-Rohren ähnliche Härtewerte zu erreichen. Die inhomogene Härteverteilung kann daher auf den Herstellungsprozeß zurückgeführt werden, wo z.B. durch Extrusion oder Ziehen eine außen stärkere Aufhärtung als innen stattgefunden haben muß.

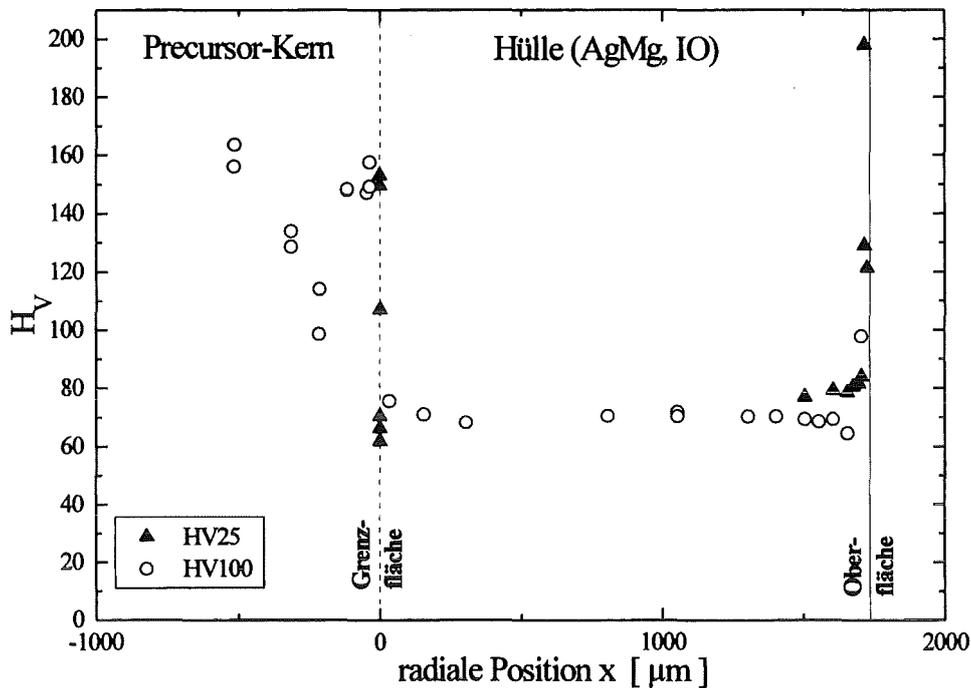


Abb. 4.8: Vickers-Härte in Abhängigkeit von der radialen Position der Meßstelle. Die senkrechte gestrichelte Linie markiert die Grenzfläche zwischen Kern und Matrix, die durchgezogene die äußere Probenoberfläche. Probe: IO-A (\varnothing 7.5 mm)

4.3 Verformungsverhalten und Dichte

4.3.1 Volumenänderungen bei der Deformation

Aus den bei der Kaltverformung protokollierten Abmessungen der Proben (Länge, Außendurchmesser bei runden bzw. Dicke und Breite bei Bandproben) können Informationen über das Volumen und damit — unter der Annahme konstanter Dichte des Hüllmaterials — auch über die Verdichtung des Kernes gewonnen werden. Eine exakte Quantifizierung ist jedoch aus mehreren Gründen nicht möglich.

Zunächst wird die Genauigkeit der Messung von Dicke und Breite durch Schwankungen längs des Leiters gemindert; dieses Problem läßt sich noch durch Mittelung genügend vieler Messungen lösen.

Weiter macht der Anteil des Precursors nur etwa ein Viertel des gesamten Probevolumens aus; außerdem muß der Volumenanteil der Verschlußstopfen ebenfalls berücksichtigt werden. Jede Probenentnahme (in der Serie S4 elf) erschwert die Verfolgung des Precursorvolumens weiter wegen der notwendigen Arbeitsgänge des Abschneidens, Ausbohrens und Wiederverschließens der Probe, deren Auswirkungen auf das

Precursorvolumen nicht hinreichend genau zu erfassen sind. Diese Komplikationen erlauben nur noch halbquantitative Aussagen über die Volumenänderungen von Schritt zu Schritt.

Schließlich ist die Querschnittsgeometrie beim Walzen nur teilweise definiert; durch Messung der Dicke d und der Breite b kann die Rundung der schmalen Seitenfläche des Bandes nicht erfaßt werden. Daher wurden verschiedene Modelle zur Berechnung der Querschnittsflächen verwendet, die in Abb. 4.9 dargestellt sind.³

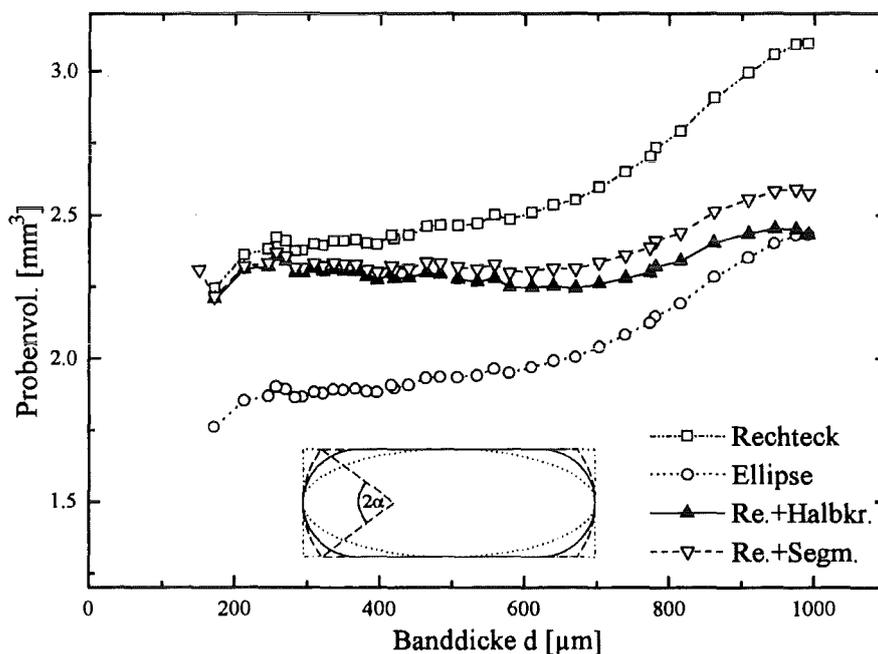


Abb. 4.9: Volumen einer Probe beim Walzen bei Annahme der skizzierten Querschnittsflächen: Rechteck, Ellipse, Rechteck mit seitlich angesetzten Halbkreisen bzw. Kreisabschnitten mit Öffnungswinkel 2α .

Für kleine Dicken d ist das Rechteck $d \times b$ eine gute Näherung, während eine Ellipse mit den Achsen d und b nur bei noch nahezu runden Leiterquerschnitten sinnvoll ist. Dagegen kann ein Rechteck mit seitlich angesetzten Halbkreisen (Öffnungswinkel $2\alpha = 180^\circ$) die Querschnittsgeometrie für den ganzen Verformungsbereich modellieren. Verwendet man nicht halbkreisförmige Kanten, sondern Kreisabschnitte mit empirisch bestimmten Öffnungswinkel 2α (s. Skizze in Abb. 4.9), ergibt sich zwar eine noch etwas bessere Übereinstimmung mit den beobachteten

³Dazu wurde eine weitere Probe wie *Std* hergestellt, aber mit nur einer Probenentnahme.

Querschnitten.⁴ Dieses Modell zeigt jedoch beim Übergang vom Draht her eine Diskontinuität, da hier der Winkel 2α noch nahe bei 180° liegt. Da der Unterschied zwischen Halbkreis- und Kreissegment(α)-Modell im schlechtesten Fall nur eine relative Abweichung von 1.5% ergab, wurde bei den weiteren Berechnungen aus Konsistenzgründen das Rechteck mit Halbkreisen verwendet. Damit kann trotz der angesprochenen Probleme die Verdichtung des Precursorkerns verfolgt werden.

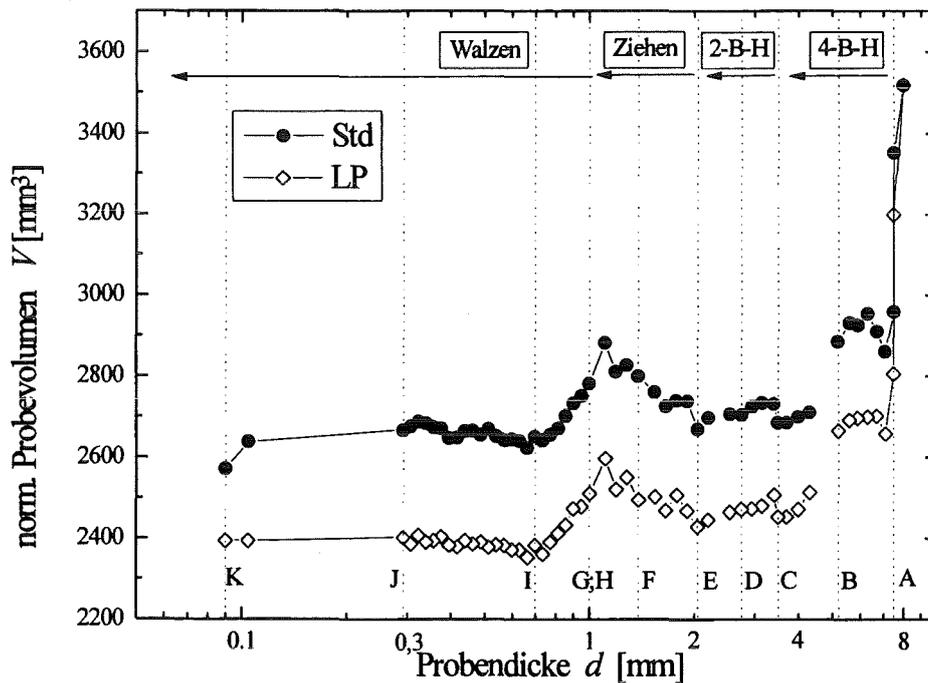


Abb. 4.10: Volumina der Proben *LP* und *Std* im Verlauf der Deformation. Die Volumenänderungen durch Probenentnahmen wurden durch Normierung auf den Wert vor der Entnahme korrigiert. Die senkrechten, mit Buchstaben A bis K markierten gestrichelten Linien kennzeichnen die Probenentnahmen.

In Abb. 4.10 ist für die Proben *Std* und *LP* das aus den Abmessungen berechnete Probenvolumen V über dem Außendurchmesser bzw. der Banddicke d im Verlauf der Verformung von rechts (Anfangsdurchmesser 8 mm) nach links (Enddicke $120 \mu\text{m}$) aufgetragen. Dabei wurde der Einfluß der Probenentnahmen (an den mit Buchstaben A bis K markierten Linien) durch Normierung des Volumens *nach* einer Entnahme auf den Wert *vor* der Entnahme korrigiert. Wie erkennbar, lassen sich deren Auswirkungen

⁴Aus Querschliffen von Proben aus unterschiedlichen Walzstadien wurden Winkel α von $47^\circ \leq \alpha \leq 56^\circ$ ermittelt.

dennoch nicht ganz eliminieren, insbesondere bei den großen Durchmessern, wo nach Probenentnahme ein Wiederverschließen notwendig ist (s. Kap. 2.6).

Aus dem Verlauf der Kurven ergeben sich im Einzelnen folgende Aussagen für den Verdichtungsverlauf während der Kaltverformungsphase:

- Die ersten Schritte des 4-Backen-Hämmerns (4BH) bewirken eine starke Verdichtung. Dies macht sich am deutlichsten bei der Probe *LP* mit der geringsten Anfangsdichte bemerkbar.
- Danach bewirkt das 4BH eine mäßige Weiterverdichtung, ebenso das 2BH.
- Dagegen lockert sich der Kern beim Ziehen offenbar wieder auf, was auf veränderte Zug/Druckspannungsverhältnisse bei dieser Verformungsmethode zurückgeführt werden kann.
- Bei den ersten Walzschritten ist erneut eine Volumenreduktion zu beobachten.
- Schließlich bewirkt auch das Walzen keine weitere Verdichtung mehr, sondern eher wieder eine leichte Auflockerung des Filamentes. Dieser erneute "Richtungswechsel" der Verdichtung erfolgt genau bei dem Walzschrift, bei dem der Übergang von einer lediglich den Querschnitt umformenden Deformation, mit fast ausschließlichem Wachstum in die Breite, zu einem zusätzlichen Längenwachstum stattfindet.
- Über den letzten, großen Walzschrift lassen sich keine eindeutigen Aussagen bezüglich der Verdichtung machen; hier wurden sowohl Volumenzunahmen wie -abnahmen gefunden.

Zu dem vorletzten Punkt dieser Liste ist zu bemerken, daß sich möglicherweise mit einem Vier-Rollen-Walzwerk wesentlich andere Verhältnisse ergeben können als bei dem hier verwendeten Zwei-Rollen-Werk, da dort auch die Breite des Bandes — und damit der ganze Querschnitt — kontrolliert wird. Hierzu liegen jedoch bisher keine Untersuchungen vor.

Beim Vergleich der S4-Proben untereinander ist zunächst der für alle Kurven sehr ähnliche Verlauf festzustellen, d.h. die Variation Rohrmaterial und Anfangsdichte in diesem Rahmen macht keine wesentlichen Unterschiede aus bezüglich des Verdichtungsverhaltens. Am auffälligsten ist hier die Kurve *LP*, die aufgrund der losen Packung eine starke Kompaktierung zu Beginn der Verformung zeigt und daher anschließend immer unterhalb der anderen Kurven verläuft, jedoch lediglich parallel nach unten versetzt. Auch *CW* und *IO* zeigen im ersten Hammerschritt eine etwas größere

Volumenreduktion als der Rest der Proben, woraus sich ein positiver Effekt des etwas härteren Ausgangsmaterials erhoffen ließe; doch schon bald verschwindet der Unterschied zu den anderen Kurven. Es stellen sich im Gegenteil sogar Nachteile dieser Methoden der Rohrvorbehandlung heraus, wie in Abschnitt 4.5 gezeigt wird.

Zusammenfassend ist die Verfolgung der äußeren Abmessungen der Probe während der Verformung als eine wenig aufwendige, aber aussagekräftige Methode zur routinemäßigen Qualitätskontrolle zu bewerten.

4.3.2 Vickershärte des Kerns

Da die direkte Bestimmung der Dichte bei den dünnen Filamenten mit Schwierigkeiten verbunden ist, wird in verschiedenen Arbeiten in der Literatur die Vickershärte HV des Kerns als Maß für dessen Dichte herangezogen. Die Annahme, daß die Prüfspitze in einen stärker kompaktierter Pulverkern weniger tief eindringen kann, scheint plausibel und wurde empirisch bestätigt. Satou et al. [62] geben eine lineare Beziehung $\rho = \rho_0 + c \cdot HV$ mit $\rho_0 = 4 \text{ g cm}^{-3}$ und $c = (1 \text{ g cm}^{-3}) / (110 \text{ kg cm}^{-2})$ an. Yamada et al. korrelierten die Härte des Kerns mit der kritischen Stromdichte [61] und fanden mit zunehmender Dichte höhere j_c -Werte.

Dagegen wurden von Parrell et al. [63] Härtemessungen auch an *reagierten* Filamenten, in Abhängigkeit von der Glühzeit, unternommen. Die festgestellte Abnahme der Härte zu Beginn der TMB wurde mit dem abnehmenden Gehalt an harten Fremdphasenkörnern und der Abnahme der Filamentdichte während der Phasenbildung (*retrograde densification*) erklärt. Nach mehreren Glüh- und Verdichtungsschritten stiegen die Härtewerte wieder an. Die ebenfalls gefundene lineare Korrelation von HV und j_c wurde auf die Qualität der Kornverbindungen zurückgeführt, die beide Größen entscheidend beeinflussen.

Die in Abb. 4.11 dargestellten eigenen Messungen an den Filamenten der S4-Serie stimmen mit den o.g. Beobachtungen aus der Literatur überein. Die Änderung der Vickershärte während der Kaltverformung entspricht dem in Abschnitt 4.3.1 dargestellten Dichteverlauf: beide nehmen während des Hämmerns zu, beim Ziehen ab und steigen beim Walzen wieder an. Benutzt man die oben angegebene Formel zur Abschätzung der Dichte, erhält man aus HV_{100} für die Probe *Std* am Ende der Kaltverformung einen Wert von $\rho = 5.8 \text{ g/cm}^3$, was einer Verdichtung auf $\eta_\rho = 88\%$ der theoretisch möglichen Dichte entspricht. Die oben angegebene Folgerung "hohe Dichte \rightarrow hohe j_c -Werte" kann allerdings nicht bestätigt werden, wie der Vergleich mit der *Ag*-Probe zeigt: hier wurden sogar etwas höhere kritische Stromdichten gemessen (s.u., Abb. 4.16) bei deutlich geringerer (aus HV_{100} bestimmter)

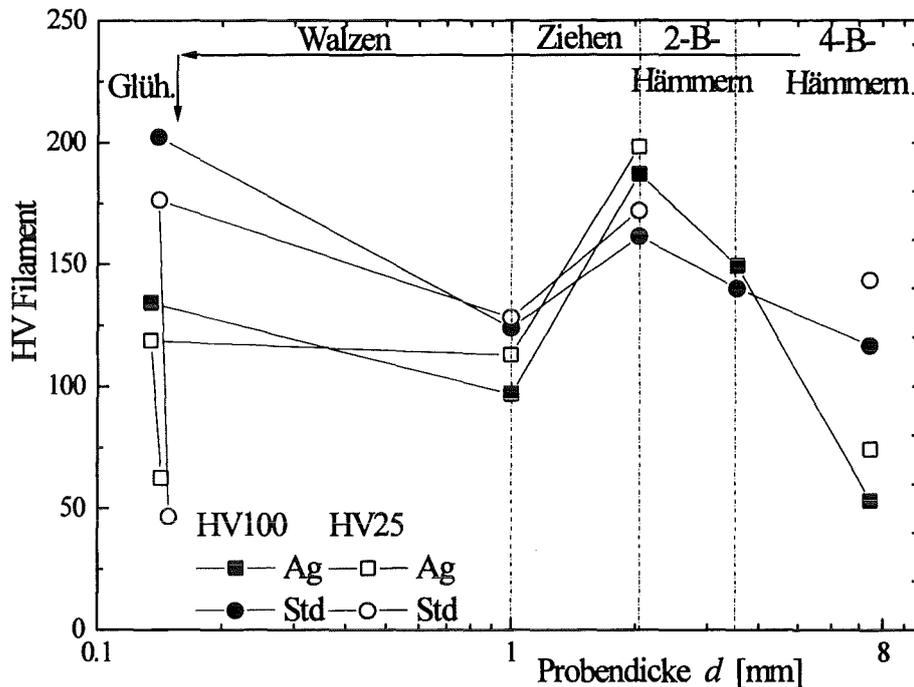


Abb. 4.11: Entwicklung der Härte des Oxidkerns während Verformung und TMB (Proben Ag und Std, die anderen Proben zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf).

relativer Dichte $\eta_p = 79\%$. Hier müssen also auch noch andere Einflußfaktoren berücksichtigt werden.

Auch die Härteabnahme während der beiden TMB-Glühungen wurde beobachtet. Eine Vergleich der HV-Werte der fertig behandelten Bänder mit [63] zeigt auch quantitativ gute Übereinstimmung mit der angegebenen anfänglichen Abnahme; der Wiederanstieg auf Härtewerte über 100 HV liegt bei Gesamtglühzeiten von mehr als 150 Stunden, die für die S4-Bänder nicht angewendet wurden.

4.4 Eigenschaften des fertigen Filamentes

4.4.1 Phasenzusammensetzung

Nach abgeschlossener thermomechanischen Behandlung sind im Filament neben dem dominierenden Bi-2223 weitere Phasen zu erwarten. Nach dem von Strobel et al. angegebenen Phasendiagramm [54] sind je nach Glühbedingungen Bi-2223, Bi-2212, Bi-2201, drei AEC-Phasen unterschiedlicher relativer Zusammensetzung (2:1, 1:1, 14:24), CPO, CaO und CuO möglich. Von High et al. wurde auch eine Bi-reiche Phase gefunden [70].

In Röntgenbeugungsaufnahmen wurden von diesen lediglich 2223, 2212, AEC-2:1 und AEC-14:24 gefunden. Da die Kristallite der Hauptbestandteile 2223 und 2212 stark texturiert sind, ist eine quantitative Erfassung der Phasenzusammensetzung bei Proben in Bandform durch XRD nicht möglich. Aufgrund der Ausrichtung parallel zur Bandebene sind die (00*l*)-Reflexe sehr viel höher als für ein statistisch orientiertes Pulverspektrum zu erwarten wäre. Aus den Intensitätsverhältnissen nahe zusammenliegender Reflexe von 2223 und 2212 ist jedoch eine halbquantitative Auswertung der relativen Anteile q_{2223} und q_{2212} dieser Phasen und damit eine Aussage über die Vollständigkeit der Phasenumwandlung des Precursor (mit dem Hauptbestandteil 2212) zu Bi-2223 möglich. Üblicherweise definiert man $q_{2223} = I_{2223}/(I_{2223} + I_{2212})$ sowie analog q_{2212} , wobei I_{xxxx} entweder für die maximalen Reflexintensitäten oder aber die "Flächen" der Intensitätsmaxima von jeweils benachbarten (00*l*)-Reflexen⁵ der entsprechenden Phasen steht. Bessere Ergebnisse sind durch Abätzen der Silberhülle und anschließendes Pulverisieren des Filamentes zu erzielen.

Aus schon in Abschnitt 4.1.1 erwähnten Gründen wurde Röntgenbeugung auch bei den fertig behandelten Bändern im Rahmen dieser Arbeit nicht routinemäßig eingesetzt. Untersuchungen des Phasengehaltes der Filamente in den am ITP hergestellten Bi-2223 Bändern in Abhängigkeit von Glühzeit und Temperatur finden sich jedoch in [12, 32, 55, 68].

4.4.2 Fremdelemente

Obwohl in früheren Arbeiten lokale **Kohlenstoff**-Anreicherungen bis zu 10 Atomprozent in den Korngrenzengebieten gefunden wurde [39, 38], konnte bei einer neueren Untersuchung im Rahmen der AES-Auflösung keine C-Verunreinigung festgestellt werden [71]. Da es sich bei den hierbei untersuchten Proben sowohl um Filamentstücke handelt, die durch Ätzen von der Hülle befreit wurden, als auch um parallel zur Bandebene gespaltene Bandproben, kann davon ausgegangen werden, daß es bei diesen neueren Proben zu keinen derartigen C-Ansammlungen wie bei früheren kommt. Das kann nur bedeuten, daß entweder weniger Kohlenstoff in den Bändern vorhanden ist, oder aber daß er in den neueren Proben gleichmäßiger verteilt vorliegt und so unterhalb der AES-Nachweisgrenze bleibt. Außerdem besteht bei AES-Analysen durch den Topografie-Effekt prinzipiell die Gefahr einer Überschätzung des Kohlenstoffgehaltes an Kanten, wie z.B. den Korngrenzen.

Bei den o.g. AES-Untersuchungen wurde sowohl an den gespaltenen

⁵beispielsweise $(0010)_{2223}/(008)_{2212}$, $(0012)_{2223}/(0010)_{2212}$ oder $(0020)_{2223}/(0024)_{2212}$

als auch an den freigeätzten Proben größere Ansammlungen von Silber innerhalb des Filamentes gefunden. Bei Tiefenprofil-Messungen steigt die Silberkonzentration innerhalb eines Tiefenbereiches von etwa $0.5 \mu\text{m}$ von unter 0.5 Atomprozent an der Probenoberfläche auf mehr als 30% an; für noch größere Sputtertiefen fällt der Ag-Gehalt wieder auf den ursprünglichen niedrigen Wert ab (s. Abb. 4.12).

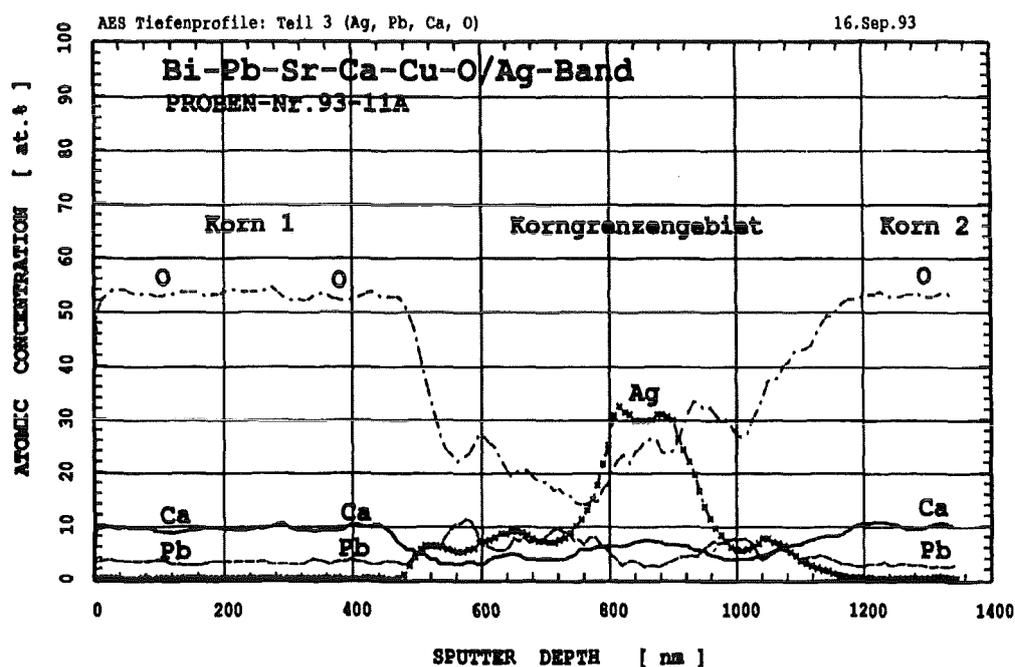


Abb. 4.12: AES-Konzentrationsprofil einer gespaltenen Bandprobe, aufgetragen über der Sputtertiefe [71]. Im Verlauf der Messung wurde die Probenoberfläche an der untersuchten Stelle vom ursprünglichen Niveau (linker Bildrand) durch Sputtern abgetragen.

Auch bei den REM/EDX-Untersuchungen an solchen Proben wurden Bereiche mit hohen Silberkonzentrationen im Filament gefunden. Dabei waren zunächst im SE-Bild keine auf Fremdelemente hindeutenden Gebiete (Form, Helligkeit) in der Kornstruktur zu entdecken. Erst in EDX-Konzentrationsabbildungen (*mappings*) zeigten sich klar erkennbare silberangereicherte Gebiete, deren laterale Ausdehnung in der Bandebene bei etwa $10 \mu\text{m}$ liegt, s. Abb. 4.13. Quantitative EDX-Messungen ergaben berechnete Silberkonzentrationen von 20 bis zu 50 Atomprozent, wogegen in direkt angrenzenden Gebieten kein Ag-Peak im EDX-Spektrum vorhanden war.

Daß die Silberanhäufungen mit der im SE-Bild beobachteten

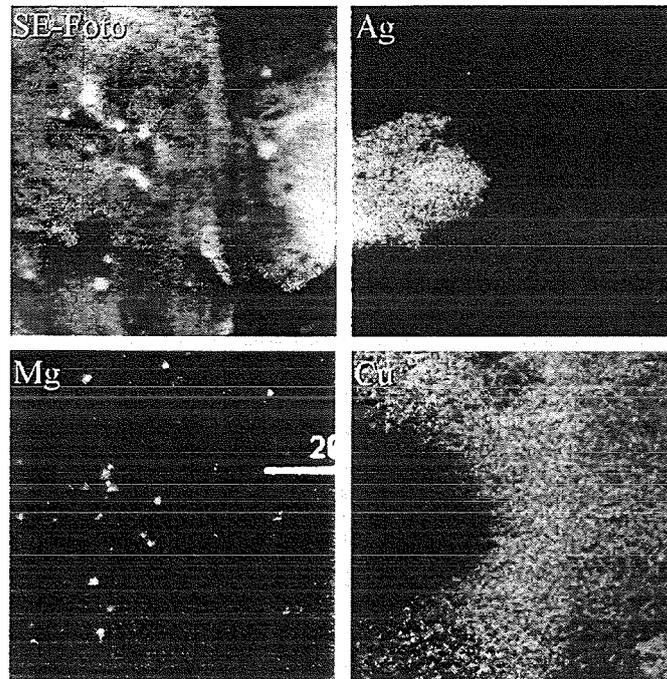


Abb. 4.13: Silberansammlungen im Filament. REM-Foto (SE-Modus) und EDX-Konzentrationsabbildungen (*mappings*) von Ag, Mg und Cu, alle vom gleichen Probenbereich. In den *mappings* kennzeichnen hellere Bildbereiche höhere Konzentrationen des jeweiligen Elements an dieser Probenstelle.

Kornstruktur an der Oberfläche nicht korreliert sind, deutet stark auf unter einer dünnen Schicht Filamentmaterial verborgenes Silber hin, das im Elektronenbild nicht sichtbar ist, aber von EDX aufgrund der größeren Ausdringtiefe der charakteristischen Röntgenstrahlung nachgewiesen wird. Die unterschiedlichen EDX-Quantifizierungen sind leicht durch unterschiedlich dicke Deckschichten, z.B. Bi-2223 oder 2212 Plättchen erklärbar. Insbesondere die AES-Tiefenprofilmessung durch Absputtern der untersuchten Oberfläche untermauert diese Erklärung.

Bei den freigeätzten Proben könnte noch auf unter den äußersten Bi-2223 Kristalliten verbliebene Silberreste geschlossen werden; bei den gespaltenen Proben ist dies jedoch ein deutliches Indiz für eine silberhaltige Schmelze im Grenzflächenbereich, die sich einige μm weit ins Filament ausdehnt, und aus der sich beim Abkühlen das Silber wieder ausscheidet. Auch die in den Längs- und Querschliffen inselförmig erscheinenden Ag-Ansammlungen unterstützen dieses Bild. Schließlich wurden auch MgO-Einschlüsse im Filament gefunden, die in Größe und Form denen im Hüllmaterial gleichen (s. Abb. 4.6). Auch dies läßt sich durch Wegschmelzen der umgebenden

Silbermatrix, zusammen mit Filamentmaterial, bei der die nicht mit aufschmelzenden MgO-Partikel an anderen Stellen wieder von erstarrender Flüssigkeit (Silber oder Bi-2223) eingeschlossen wird.

An Stellen, an denen Filamentkristallite durch die Hülle hindurchwachsen, können sich Löcher von einigen 10 μm Durchmesser bilden, in denen die Bi-2223 Phase zu Bi-2212 zersetzt ist. Solche Löcher sind auch bei vielen in dieser Arbeit untersuchten Bändern vorhanden. Wie schon von Wüst [59] in einer eingehenden Untersuchung gefunden wurde, findet sich in der unmittelbaren Umgebung dieser Löcher außen auf der Hülle ein Strontium- und Schwefelhaltiger Belag.⁶ Das läßt auf eine peritektische Reaktion mit einer Absenkung des Schmelzpunktes des Silber durch Schwefel schließen, die zu der Lochbildung führt. Auch um dieses Durchwachsen des Filamentes durch die Hülle zu reduzieren, ist es wichtig, eine bessere bandparallele Ausrichtung der Kristallite zu erreichen. Wie in Abschnitt 4.5 wird, ist damit eine weniger rauhe Filament-Matrix-Grenzfläche verbunden.

4.4.3 Mikrostruktur / Phasenordnung

Zur Untersuchung der geometrischen Anordnung der Kristallite der vorhandenen Phasen wurden verschiedene Verfahren eingesetzt. Abb. 4.14 zeigt REM-Aufnahmen eines Band-Längsschliffs (links) und der Bruchfläche eines durch Abätzen von der Hülle befreiten Filaments (rechts).

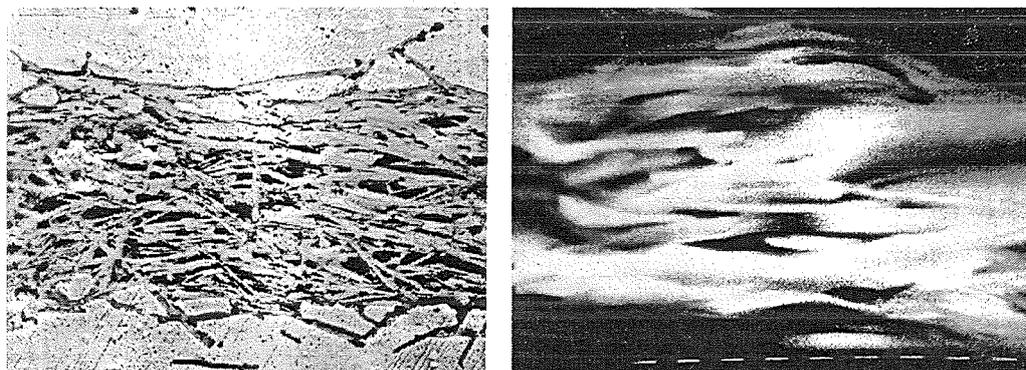


Abb. 4.14: REM-Fotos (SE-Modus) eines Band-Längsschliffs (links) und Bruchfläche eines durch Abätzen von der Hülle befreiten Filaments (rechts)

⁶Mit Röntgenbeugung wurden $(\text{Ca},\text{Sr})\text{SO}_4$ sowie Ag_2S nachgewiesen [72]. Der Schwefel kommt aus Verunreinigungen der Glühatmosfera (Luft) und verbindet sich mit Strontium aus dem Precursor.

Die bereits im vorigen Abschnitt erwähnten AES-Untersuchungen konnten aus Verfügbarkeitsgründen nur für einige ausgewählte Proben durchgeführt werden. Dabei konnten mit Punktanalysen, Sputter-Tiefenprofilen und Oberflächen-*linescans* Sekundärphasenkörner wie Kalziumpulmat (CPO) oder Erdalkalikulprate (AEC) nachgewiesen werden [71]. Aufgrund der lateralen und Tiefenauflösung der AES-Analysen sollten auch die Grenzgebiete aneinanderstoßender Körner für quantitative Analysen zugänglich sein. Hier wurden sehr unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse festgestellt, die von Kupfer- und Kalziumanreicherungen (bis 30 bzw. 20 Atomprozent) bis zu Wismutkonzentrationen um 25 at.% reichen. Dies kann entweder auf Reste der partiellen Schmelze zurückzuführen sein, die beim Abkühlen in verschiedenen Zusammensetzungen zwischen den bereits kristallisierten Filamentkörnern zurückbleibt; andererseits können hier doch schon die Grenzen insbesondere des lateralen AES-Auflösungsvermögens erreicht sein, das im Wesentlichen durch den Elektronenstrahldurchmesser gegeben ist. Das AE-Signal rührt dann auch von benachbarten Regionen her. Um diese Frage zu klären, sind allerdings umfangreichere AES-Untersuchungen notwendig, um eine ähnliche Erfahrungsbasis wie bei REM/EDX zu erarbeiten.

Wie bei den Untersuchungen am Precursor gelten auch für die Messungen am fertigen Filament die schon in Abschnitt 4.1 genannten Einschränkungen bei der EDX-Analyse (wegen der geringeren Ortsauflösung sind quantitative Analysen nur bei sehr großen Partikeln möglich). Trotzdem ist in Kombination mit den anderen Detektionsmöglichkeiten die REM/EDX-Kombination für die routinemäßige Untersuchung gut geeignet, insbesondere wenn Informationen von anderen Meßverfahren zur Verfügung stehen. Abb. 4.15 zeigt das SE-Bild und EDX-Konzentrationsabbildungen (*mapping*) der Filament-Elemente an einer Längsschliffprobe.

Die Erfahrungen bezüglich Helligkeit und Erscheinung der Körner der einzelnen Phasen im RE- oder SE-Bild lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

CPO : etwa 3...8 μm große, eher unregelmäßig geformte ("kartoffelförmige") Körner mit runden Kanten; erscheint in RE- und SE-Bild heller als 2223

Bi-2212 und Bi-2223 : beide etwa 1 μm \times 20...50 μm große plattenförmige Körner mit hohem Aspektverhältnis, im SE-Modus auch von der Helligkeit schwierig zu unterscheiden; bei guten Schliffen ist 2212 im RE-Modus etwas heller.

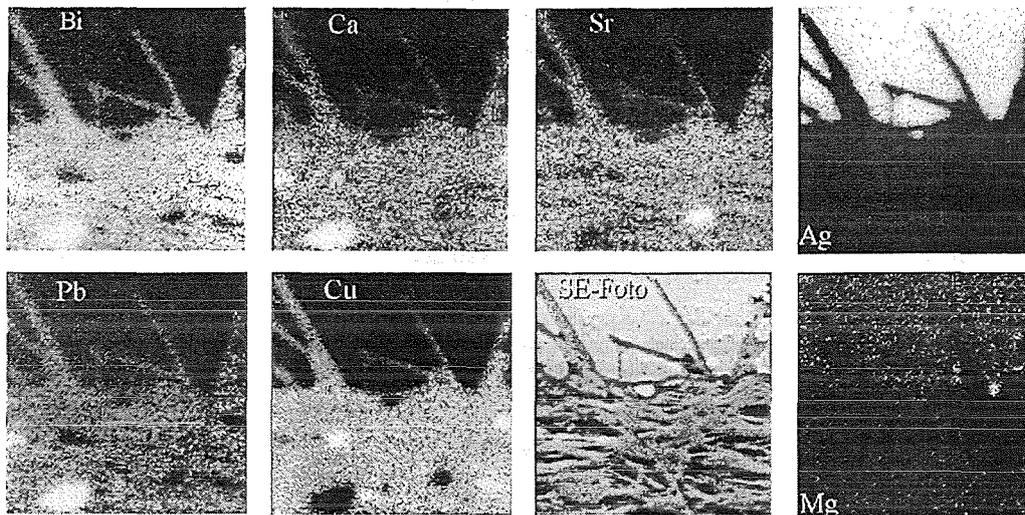


Abb. 4.15: SE-Foto und EDX-Mappings an der gleichen Probenstelle. Helle Bereiche in den Mappings markieren hohe Konzentration des abgebildeten Elementes. Aus der räumlichen Korrelation der verschiedenen Elementabbildungen lassen sich Fremdphasen lokalisieren (hier z.B. AEC, CPO).

CuO : etwas heller als AEC; scharfe Kanten, oft rechteckige Platten (ca. $3 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$), aber auch dreieckige bis polygonale Körner

AEC : neben SrO dunkelste Filament-Komponente, bis zu $20 \mu\text{m}$ groß werdende polygonale Körner mit einem Aspektverhältnis nahe 1

SrO : sehr dunkel, $3 \dots 5 \mu\text{m}$, "kartoffelförmig"; Aspektverhältnis um 2; es wurden auch kleine polygonale Einschlüsse in der Matrix beobachtet

MgO : $0.3 \dots 1 \mu\text{m}$, fast kreisrund bis leicht oval, sehr dunkel; s. Abb. 4.6

Dabei sind die einzelnen Phasen nach der Helligkeit in durchschnittlich belichteten SE-Bildern in absteigender Reihenfolge aufgezählt, also ist das Kalziumplumbat CPO die hellste Komponente, dagegen sind AEC, SrO und MgO die dunkelsten. Bei partieller Substitution von Ca durch Sr steigt (bei isostruktureller Substitution) die mittlere Ordnungszahl und damit die Helligkeit im SE-Bild. Von High et al. [70] wird eine ähnliche Abstufung für den RE-Abbildungsmodus angegeben.

4.4.4 Weitere Eigenschaften

Vorspannung der Bänder

Bei vorsichtiger Handhabung konnten Bänder auch teilweise abgeätzt werden, beispielsweise nur die eine der beiden Hüllenseiten. Dabei wurde bei den dispersionsgehärteten Bändern während des Ätzvorganges eine Durchbiegung beobachtet, sodaß ein Kreisbogen mit der Filamentseite nach außen und der am Filament verbliebenen Seite nach innen entstand. Bei Reinsilberhüllen war diese Durchbiegung weit weniger ausgeprägt oder überhaupt nicht festzustellen.

Der Effekt beruht auf einer kompressiven Vorspannung der Hülle auf das Filament, die zunächst auf beiden Hüllenseiten gleichmäßig vorliegt. Durch das Abätzen der einen Seite werden die Spannungsverhältnisse asymmetrisch, was zu der beobachteten Durchbiegung führt.

Die Ursache der Vorspannung liegt in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Matrix und Filament (Ag: ca. 20×10^{-6} , Bi-2223: ca. 14×10^{-6}). Beim Abkühlen von der Glüh Temperatur der Thermo-mechanischen Behandlung (und später auch weiter bis zur Einsatztemperatur der Leiteränder) zieht sich die Hülle stärker zusammen als das Filament und komprimiert es auf diese Weise. Der Effekt ist bei den Reinsilberhüllen sehr klein, da diese sich durch plastische Verformung an das Filament anpaßt; bei intern oxidierten Hüllen wird die plastische Verformung durch den Dispersionshärtungs-Effekt verhindert bzw. reduziert.

Diese kompressive Vorspannung ist im Hinblick auf die mechanischen Beanspruchungen des Leiters (z.B. in der Verarbeitung beim Wickeln, oder bei den in Spulen auftretenden Lorentzkraften) durchaus wünschenswert, da es sich hierbei vor allem um Zugspannungen handelt. Die kompressive Vorspannung bewirkt, daß das Filament durch die äußere Zugkraft zunächst in einen ungedehnten Zustand entspannt wird; erst bei noch weiterer Erhöhung der Zugkraft wird das Filament gedehnt. Die j_c -degradierende Ribbildung setzt somit erst bei höheren Kräften ein.

Dickeschwankungen

Die in den S4-Längsschliffen festgestellten periodischen Filamentdicke-modulationen traten zum ersten Mal bei dem letzten großen Walzschrift der Kaltverformung auf. Die "Wellenlänge" dieses *sausageing* beträgt unmittelbar nach diesem Schritt ca. $144 \mu\text{m}$ und ist bei allen sechs S4-Proben etwa gleich groß. Die Dicke des Filamentes schwankt dabei zwischen etwa $70 \mu\text{m}$ und $45 \mu\text{m}$. Auffällig ist die nicht sinusförmige, sondern eher rechteckige bis trapezförmige Wellenform. Durch die weitere Behandlung,

insbesondere das Zwischenwalzen der TMB, wird die Wellenlänge auf etwa $170 \mu\text{m}$ (beim fertigen Band) gestreckt und die Amplitude der Schwankung reduziert.

Als Ursachen für diesen Verformungsfehler kommen nur dynamische Deformationseffekte innerhalb des Bandes in Frage, weil die Gesamtdicke praktisch konstant bleibt. Da alle S4-Proben ein ähnliches Verhalten zeigen, ist das Problem nicht einer speziellen Werkstoffeigenschaft, sondern allein dem zu großen Verformungsschritt zuzuschreiben. Derart große Zustellschritte müssen also künftig vermieden werden.

4.4.5 Kritische Stromdichten der Bänder

Mit der in Kap. 2 beschriebenen PIT-Prozedur konnten von Keßler [12] und Mossang et al. [32, 55] monofilamentäre Bi-2223/AgMgO Bandleiter hergestellt werden, deren kritische Stromdichten im Bereich von 12 bis 20 kA/cm^2 liegen. Die nach dieser Prozedur hergestellten Bänder der PIT-Serie 4 blieben jedoch hinter diesen Werten zurück; insbesondere traten starke Schwankungen über die jeweils zehn gemessenen Probenstellen auf, wie in Abb. 4.16 gezeigt ist.

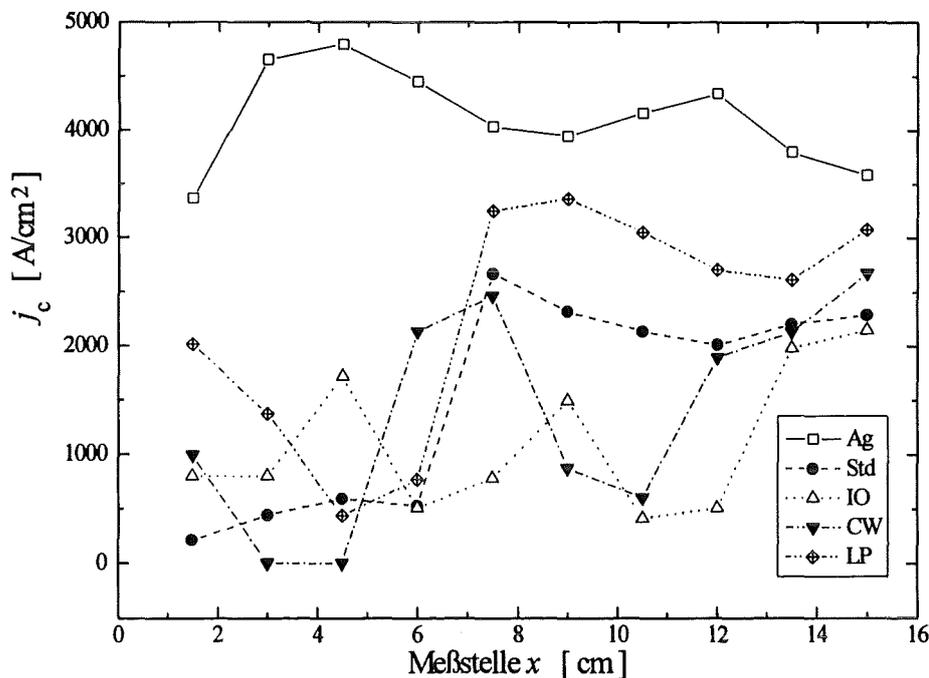


Abb. 4.16: Kritische Stromdichten in Bändern der Serie S4. Aufgetragen sind die j_c -Werte der jeweils zehn Meßstellen jedes Bandes über der Längenkoordinate x entlang der Bandrichtung; Feldstärkekriterium $1 \mu\text{V}/\text{cm}$.

Zur Erforschung der Ursache dieser starken Schwankungen innerhalb derselben Bänder wurden von jeder Probe mehrere Abschnitte mittels REM näher untersucht. Daher werden die Supraleitungseigenschaften im Zusammenhang mit den Ergebnissen dieser Untersuchungen in Abschnitt 4.5.3 ausführlicher diskutiert.

4.5 Grenzfläche

Bei den REM-Untersuchungen an Längs- und Querschliffen wurden bei verschiedenen Proben zum Teil erhebliche Unterschiede in der "Unregelmäßigkeit" der Geometrie der Grenzfläche (GF) zwischen Kern und Hülle festgestellt. Daher wurde eine Möglichkeit zur Quantifizierung dieser Beobachtung angestrebt. Die zur Charakterisierung rauher Oberflächen häufig eingesetzte Zehnpunkt-Rauhtiefe R_{10} (s. Abschnitt 3.4) ist prinzipiell auch für Grenzflächen zwischen Materialien verwendbar. Sie liefert einen Mittelwert über die maximal auftretenden Abweichungen von der idealen Geometrie. Wünschenswert sind jedoch auch detailliertere Informationen darüber, wie häufig Störungen welchen Ausmaßes auftreten, also ein Spektrum räumlicher Frequenzen in longitudinaler (entlang der Idealgeometrie, x -Richtung) und transversaler Richtung (Abweichung von der Idealfäche, y). Daraus können Rückschlüsse auf Defektursachen (Teilchengröße, Härte, Häufigkeit) gezogen werden, die sich in Frequenz und Amplitude widerspiegeln.

Daher, und aufgrund der Struktur der GF, bietet sich das von Mandelbrot [65] eingeführte Konzept der fraktalen Dimension D_f an. Die dort vorgeschlagene Methode wurde in Vorversuchen im Hinblick auf die speziellen Gegebenheiten weiterentwickelt und auf ihren Nutzen überprüft. Zum Vergleich wurde parallel auch eine Auswertung der Zehnpunkt-Rauhtiefe R_{10} vorgenommen. Die Bestimmung der fraktalen Dimension D_f liefert zu R_{10} komplementäre Kenntnisse: zunächst können aus dem Richardson-Diagramm Informationen über charakteristische Längenskalen nicht nur der z -, sondern auch der x -Koordinate entnommen werden; darüber hinaus ist auch ein Wechsel der geometrischen Eigenschaften mit dem Längenmaßstab als Veränderung in der Steigung erkennbar.⁷ Schließlich soll betont werden, daß die dimensionslose Größe D_f eine *relative* Aussage über die "Zerklüftung" der GF macht, während R_{10} die *absoluten* Werte für die

⁷Dies wurde beispielsweise bei der Charakterisierung von Staubpartikeln mit dieser Methode [67] festgestellt, wo bei kleinen Maßstäben eine andere Steigung als bei großen ermittelt wurde, was auf Agglomeration von sehr feinen Teilchen zu größeren Clustern zurückgeführt werden konnte.

mittlere Rauheitsamplitude angibt.

Mit dieser in Abschnitt 3.4 beschriebenen Fraktalen Rauheits-Analyse-Kombination (*FRAK*) aus D_f und R_{10} wurden die Proben der Serie S4 untersucht. Bei der Diskussion der Ergebnisse ist es sinnvoll, die Stufen der Kaltverformung und der TMB getrennt zu betrachten; in Abschnitt 4.5.3 wird eine Korrelation von *FRAK*-Untersuchungen mit Messungen des kritischen Stromes I_c diskutiert.

4.5.1 Deformation

In Abb. 4.17 ist der Verlauf der fraktalen Dimension D_f und der Zehnpunkt-Rauhtiefe R_{10} während der Kaltverformung der S4-Proben dargestellt. Im qualitativen Vergleich der Kurven stellt man zunächst einen ähnlichen Verlauf von D_f und R_{10} mit anfänglichem Anstieg, einem Maximum, danach abfallenden Werten, um zum Schluß der Verformung wieder anzusteigen. Diese Berg-Tal-Struktur ist allen Proben gemeinsam; kleine Unterschiede werden weiter unten diskutiert. Gemeinsames Merkmal von D_f und R_{10} ist auch das Auftreten von "Ausreißen" an den selben Proben, z.B. IO(5.2 mm), CW(3.5 mm). Auffälligster Unterschied ist das schärfere Maximum in D_f , das auch etwas später im Deformationsverlauf auftritt.

Bei der D_f -Auswertung wurde im Richardson-Diagramm aller Proben aus dem Kaltverformungsstadium eine einzige Steigung über einen Längenmaßstabs-Bereich von $\epsilon \approx 0.7 \mu\text{m}$ bis über $10 \mu\text{m}$ gefunden.

Diese Feststellungen deuten darauf hin, daß die GF-Rauheit vor allem durch die Korngrößenverteilung des Precursorpulvers vorgegeben wird, die in o.g. Größenbereich liegt. Dabei sind die durch D_f charakterisierten lokalen Rauheitsverhältnisse über diesen Bereich selbstähnlich, was auf Beiträge unterschiedlich großer Körner hinweist. Die maximalen Abweichungen der GF von der Idealgeometrie liegen im Bereich der größten Precursorkörner. Die in REM-Bildern oft beobachteten Fremdphasenkörner direkt an der GF sprechen ebenfalls dafür, daß sich durch eine kleinere Korngröße die GF-Rauheit vermindern läßt.

Die unterschiedlichen eingesetzten Kaltverformungsmethoden lassen sich ebenfalls durch die *FRAK*-Ergebnisse beurteilen. Zwar liegt das von R_{10} detektierte Rauheitsmaximum in einem früheren Deformationsstadium (nämlich am Ende des Hämmerns) als das D_f -Maximum (in der Ziehverformung), doch muß dabei berücksichtigt werden, daß der ständig kleiner werdende Drahtdurchmesser d den maximalen GF-Abweichungen, also den R_{10} -Werten, eine obere Grenze steckt. (Für immer kleineres d muß natürlich auch R_{10} verschwinden). Der Wiederanstieg beider Rauheitsgrößen im letzten großen Walzschrift ist wahrscheinlich durch das beobachtete

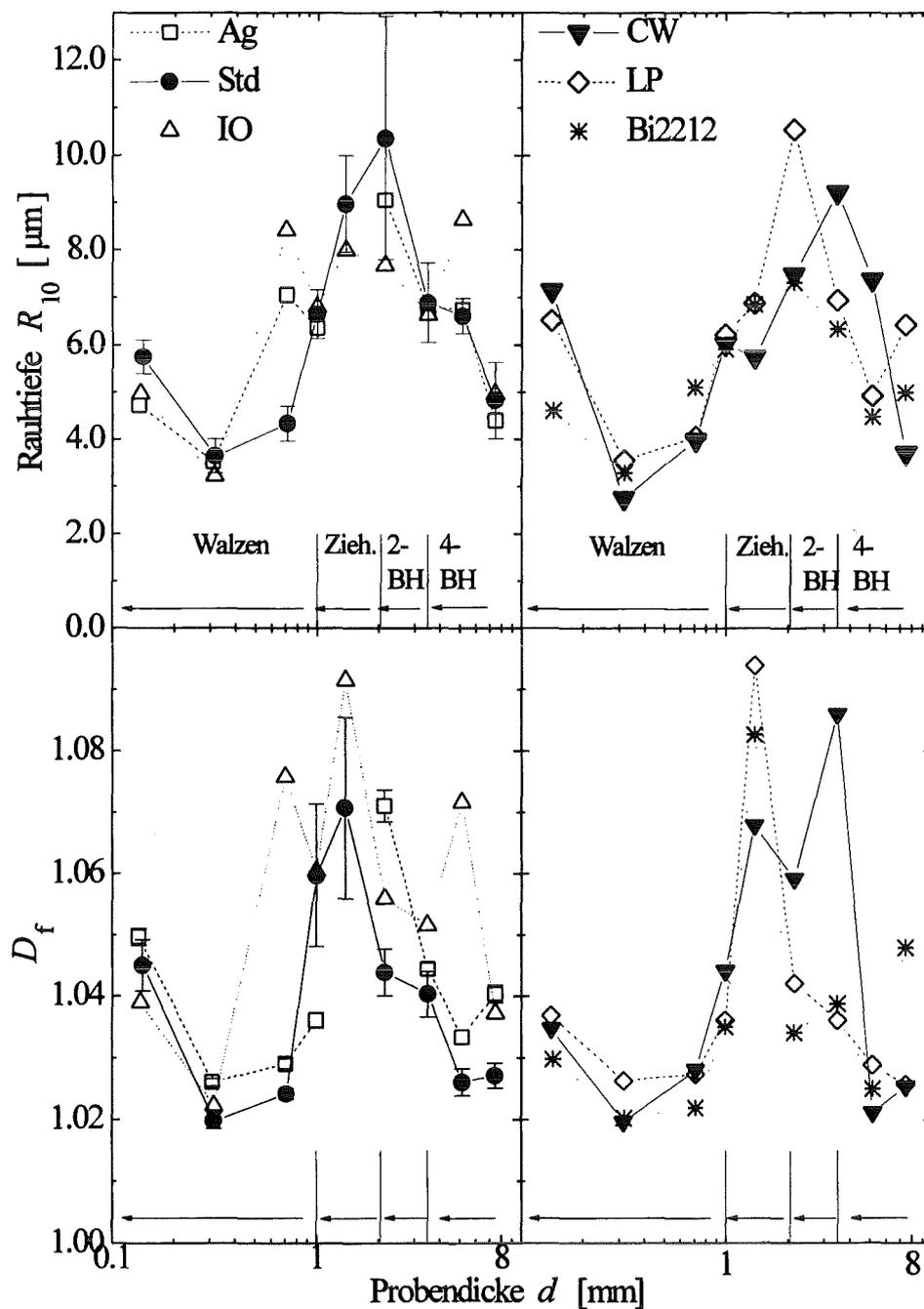


Abb. 4.17: Entwicklung von D_f (oben) und R_{10} (unten) während der Kaltverformung. Die Fehlerbalken an den Ag-Symbolen markieren den Fehler bei der Bestimmung der Steigung aus dem Richardson-Diagramm, bei den Std-Symbolen die Streuung der Werte von unterschiedlichen Probestellen.

sausageing verursacht. Weitere Versuche, bei denen die Einflüsse unterschiedlicher Verformungsprozeduren (bei gleicher Rohrvorbehandlung) verglichen werden, können darüber Aufschluß geben. Der negative Einfluß dieses großen Zustellschritts für die Leitergeometrie ist aufgrund des hier auftretenden *sausageing* offensichtlich; s. Kap. 4.4.4) Es ist wahrscheinlich, daß zumindest die starken j_c -Schwankungen innerhalb der Proben durch Verformungsfehler in diesem Walzschritt verursacht wurden, vermutlich auch die vergleichsweise niedrigen Absolutwerte.

Im Vergleich der Proben untereinander fallen vor allem die "Ausreißer" bei den *IO*- und *CW*-Proben auf, die sich in beiden gemessenen Rauheitsgrößen und an den gleichen Stellen finden. Dabei liegt beispielsweise der auffällige *IO*-Meßpunkt (bei $d=5.2$ mm) in dem Verformungsbereich, bei dem in den Härtemessungen das Aufreißen der dünnen *IO*-Haut festgestellt wurde; daß dies zu einem Rauheitsanstieg führen kann, ist einsichtig.

Im Fall der *CW*-Probe (bei $d=3.5$ mm) wurde im HV-Profil an den inneren und äußeren Begrenzungsflächen des Hüllmaterials eine Erhöhung von etwa $HV_{10}=110$ kg/cm² (Bulk) auf $HV_{10}=140$ kg/cm² festgestellt. Die Ursache dafür ist nicht eindeutig geklärt; da in dieser Probe die Verformungshärtung vor der Befüllung nicht durch eine Rekristallisation abgebaut worden ist, ist möglicherweise auf dieser Stufe der Kaltverformung das Material in den Randbereichen zum Filament nicht mehr hinreichend duktil, so daß sich ähnliche Effekte wie bei der *IO*-Probe einstellen können. Hier sind mehr Informationen über die mechanischen Eigenschaften, besonders der Kaltverformbarkeit des Hüllmaterials notwendig.

Daß die *Bi2212*-Probe in beiden Diagrammen fast durchgehend am unteren Ende der beobachteten Bandbreite liegt, liegt an einer homogeneren Korngrößenverteilung und am Fehlen harter Fremdphasen im Oxidkern.

4.5.2 Thermomechanische Behandlung

Im Verlauf der Thermomechanischen Behandlung ergibt die *FRAK*-Auswertung ebenfalls für D_f und R_{10} ähnliche Kurven, s. Abb. 4.18. Der zickzackförmige Verlauf ist dabei durch die TMB-Prozedur zu erklären, bei dem die Dicke der Bänder von dem durch die Kaltverformung erreichten Wert zuerst wächst (1. Glühung), dann durch den Zwischenwalzschritt wieder reduziert wird und anschließend nochmals ansteigt. Dabei ist eine deutliche Zunahme der Rauheitswerte D_f und R_{10} bei den Glühritten zu verzeichnen, während das intermediäre Walzen sogar einen leichten Rückgang in beiden Größen bewirkt. Die nicht mit Linien verbundenen einzelnen Meßpunkte sind — neben dem letzten Punkt der Linie — ebenfalls Werte von fertigbehandelten Bändern. Da bei den Messungen des kritischen

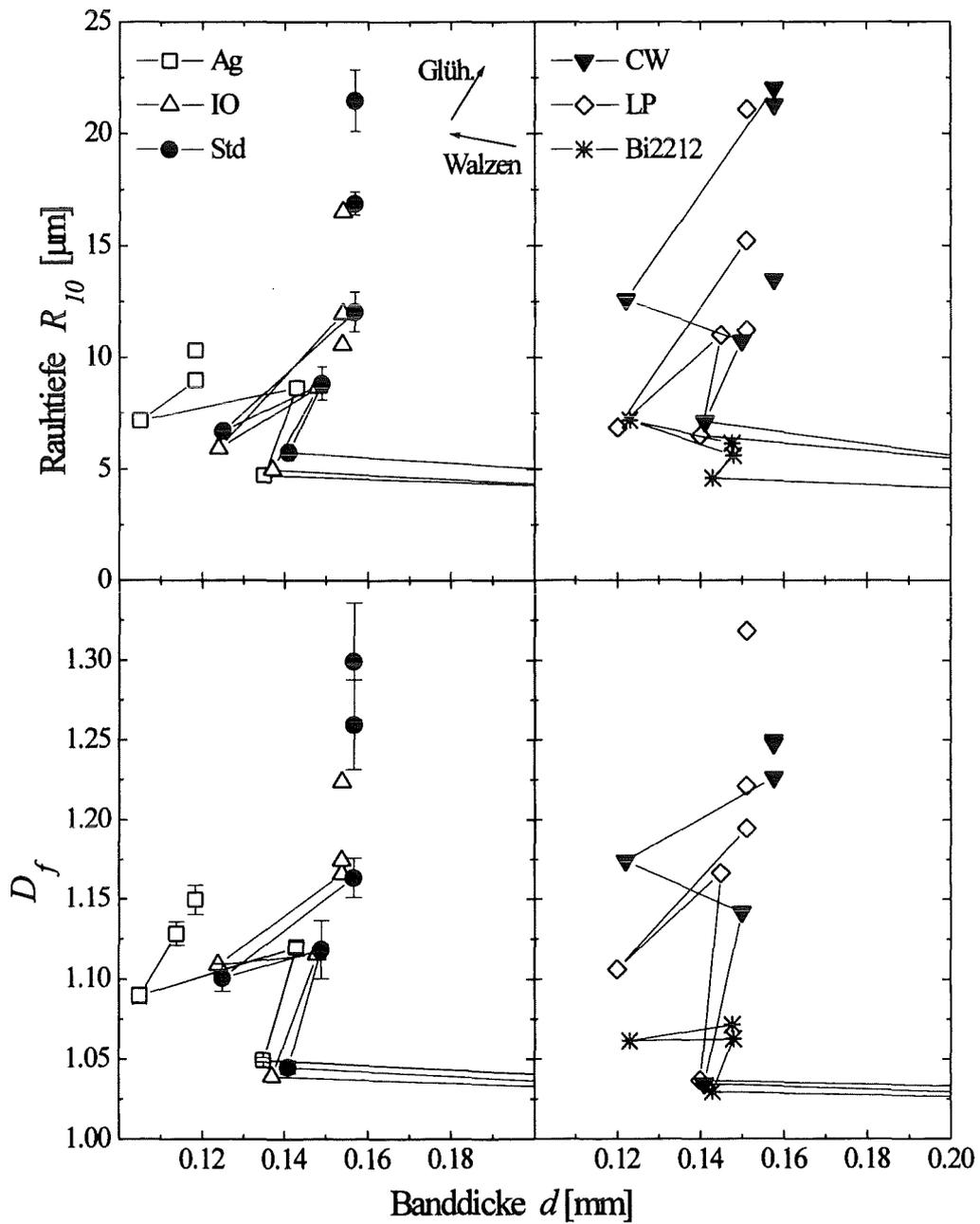


Abb. 4.18: R_{10} (oben) und D_f (unten) im Verlauf der thermomechanischen Behandlung. Bedeutung der Fehlerbalken wie in Abb. 4.17

Stromes starke Abweichungen innerhalb der Bänder (von Meßstelle zu Meßstelle) auftraten, wurden von jedem dieser Bänder jeweils mindestens eine "gute" (höheres j_c) und eine "schlechte" Stelle des Bandes mittels *FRAK* analysiert. Trägt man die erreichten j_c -Werte der jeweiligen Bandstellen über der gemessenen fraktalen Dimension auf, wird deutlich, daß bei allen Bändern die "schlechten" Stellen generell die höheren D_f -Werte aufweisen, s. Abschnitt 4.5.3. (Bei der analogen Auftragung über R_{10} ergibt sich ein sehr ähnliches Bild).

Bei der Auswertung der Richardson-Plots der geglühten Proben fiel das Auftreten von *zwei* linearen Bereichen mit um etwa einen Faktor 2 unterschiedlichen Steigungen auf. Die charakteristischen Längen, bei denen diese Bereiche beginnen und enden, sind für die Probe *Std* in Abb. 4.19 aufgetragen. Bei der fertig behandelten Bandprobe mit hohem j_c -Wert reicht dabei die flachere Region (kleinere D_f -Werte) über einen Längenmaßstabsbereich von $2.5 \mu\text{m} < \epsilon < 10 \mu\text{m}$ und geht in einem scharfen Knick in den steileren Bereich über, der bis $25 \mu\text{m}$ reicht. Bei den "schlechten" Bandstellen dagegen sind die Anfangs-, Knick- und Endwerte zu größeren Längen verschoben ($5 \mu\text{m}$, $18 \mu\text{m}$ bzw. $60 \mu\text{m}$).

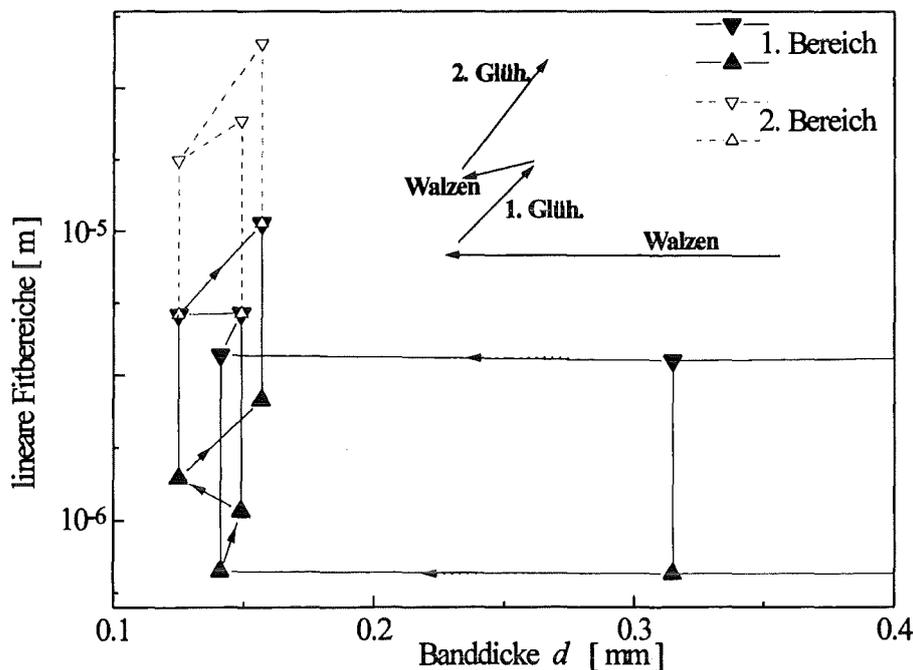


Abb. 4.19: Anfangs- und Endwerte der linearen Fitbereiche in den Richardson-Plots und zugehörige D_f -Werte (Probe *Std*). Die ausgefüllten Symbole markieren die Grenzen des ersten linearen Bereiches, die offenen die des zweiten, der bei der TMB zusätzlich auftritt.

Die dargestellten Ergebnisse legen folgende Schlüsse nahe: Das Auftreten von *zwei* Steigungen ist durch unterschiedliche lokale Rauheitsverhältnisse bedingt. Die Längenskala und der Zeitpunkt des Auftretens der zweiten Steigung deuten auf die in den TMB-Glühungen in das Hüllmaterial einwachsenden Filament-Kristallite hin, zusätzlich zu der durch das Einpressen der Precursorkörner in die GF verursachten Rauheit. Der zusätzliche Beitrag macht sich bei Maßstabslängen ϵ bemerkbar, die den typischen Ausdehnung der in die Silberhülle eingewachsenen Bi-2223 Kristallite entsprechen.

4.5.3 Auswirkungen auf j_c

Dieser durch das Wachstum fehlausgerichteter Keimkristalle entstandene GF-Rauheitsbeitrag hat auch Folgen für die Stromtragfähigkeit der Leiter. In Abb. 4.20 sind die j_c -Werte der verschiedenen Probenstellen der S4-Bänder über der entsprechenden fraktalen Dimension aufgetragen. Aus

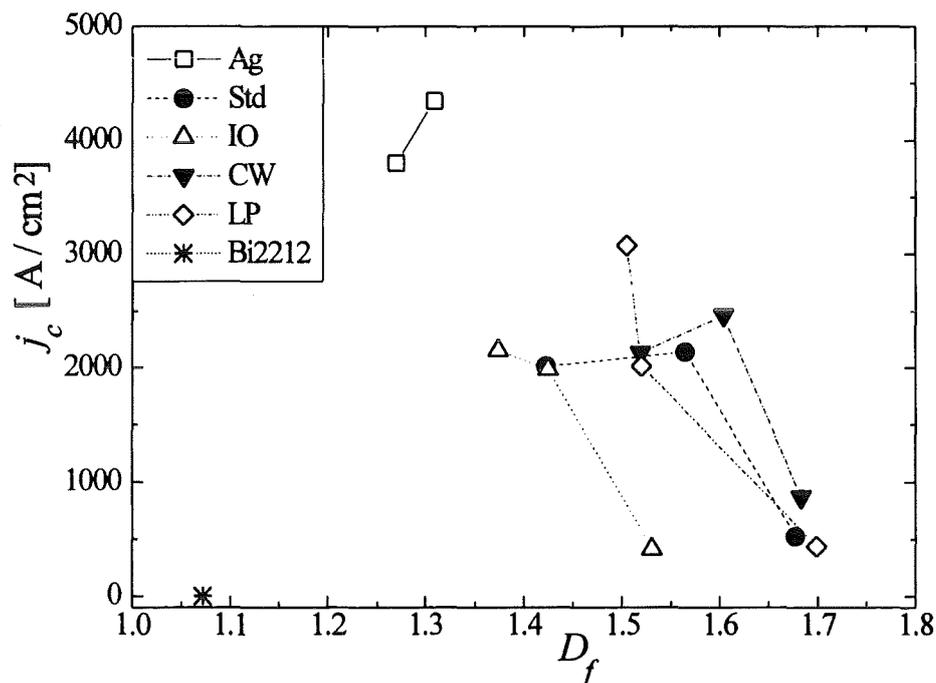


Abb. 4.20: Kritische Stromdichten von unterschiedlichen Probenstellen der fertig behandelten Bänder über deren fraktaler Dimension D_f .

diesem Diagramm wird der Zusammenhang der GF-Geometrie mit den supraleitenden Eigenschaften der Bänder ersichtlich: bei allen Proben (außer der relativ homogenen *Ag* und natürlich der nicht supraleitenden *Bi2212*)

sind die niedrigen j_c -Werte mit den jeweils höchsten gefundenen D_f -Werten der entsprechenden Probe korreliert.

Diese Beobachtungen sprechen für eine in erster Linie durch die Filamenttextur begrenzte Transportstrom-Tragfähigkeit. Aufgrund der beobachteten Anordnung der Körner liegt eine Korrelation von Texturqualität und Grenzflächenrauigkeit nahe, die durch das Einwachsen fehlorientierter Körner in die Hülle verursacht wird. Dies wird auch durch die Beobachtung niedrigerer D_f -Werte bei höherer Stromtragfähigkeit der Ag-Probe im Vergleich zu den Bändern mit Legierungshülle belegt (und dies, obwohl die gemeinsame Reaktionsglühung aller Bänder bei der für die AgMg-Hüllen optimalen Temperatur stattfand; bei der etwa 7°C höheren Optimaltemperatur für Reinsilberhüllen sind noch bessere Stromdichten zu erwarten).

Die für Bänder mit verstärkten Hüllen geringere Stromtragfähigkeit ist ein generelles Problem dieser Leiter. Eine naheliegende Erklärung ist deren deutlich (etwa um einen Faktor 10) geringere Matrix-Korngröße, die zwar einerseits zu den erwünschten Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften führen, auf der anderen Seite jedoch das fehlorientierte Einwachsen von Filamentkristalliten entlang der nun viel häufigeren Korngrenzen erleichtert. In diesem Zusammenhang ist auch die Beobachtung wichtig, daß nahe der Grenzfläche höhere Stromdichten (wegen des in der Nähe des Silbers besseren Phasenwachstums[73]) als im Bandinneren vorliegen [74, 75]. Eine Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften gerade in dieser Region hat also einen besonders gewichtigen negativen Einfluß auf die Gesamt-Stromtragfähigkeit. Weiter kann angenommen werden, daß ein stark unregelmäßiges Bi-2223 Kornwachstum an der Grenzfläche auch weiter innen im Filament fortsetzt und so für eine insgesamt schlechtere Textur verantwortlich ist.

Die Vorteile der dispersionsgehärteten Hüllen können jedoch weiter genutzt werden, wenn das Filament zunächst von einer Reinsilber-Zwischenhülle umgeben wird, die dann von einem äußeren AgMg-Mantel umschlossen wird. Insbesondere bei den für technische Anwendungen besser geeigneten Multifilament-Leitern bietet sich an, die Einzelfilamente mit einer Ag-Matrix herzustellen und dann in AgMg-legierten Rohren zu bündeln. Diese Technik befindet sich in der Entwicklung [16].

Die Ursache der Inhomogenität der S4-Bänder hinsichtlich der j_c -Werte liegen vermutlich in Verformungsfehlern beim Walzen, die einerseits zu periodischen Modulationen der Filamentdicke (*sausageing*) und andererseits zu kleinen Rissen/Löchern führen. Während das *sausageing* durch kleinere Querschnittsflächen an den Einschnürungen den kritischen Strom reduziert, sind durch Defekte in der Hülle die Phasenbildungsverhältnisse

(der Sauerstoff-Partialdruck "paßt" nicht mehr zur Glüh­temperatur) nicht mehr optimal, was sich in einem erhöhten Fremdphasenanteil, schlechteren Kornverbindungen und damit niedrigen j_c -Werten äußert.

Diese Ergebnisse betonen die Wichtigkeit der Verformungsprozedur bei der Herstellung der Leiter. Die Deformation und die thermomechanische Behandlung bestimmen im Wesentlichen die intergranularen Eigenschaften des Leiters, also die Qualität der Kornverbindungen. Diese wirken als die schwächsten Glieder in der Kette des Stromperkolationspfades, die bei "Belastung" (durch Strom bzw. Magnetfeld) als erste versagen können. Die verbliebenen, stark gekoppelten Teilpfade machen nur einen Bruchteil q der prinzipiell möglichen aus. Dies läßt sich durch eine *effektive* Leiterquerschnittsfläche $A_{\text{eff}} = qA_{\text{geom}}$ ausdrücken, die um diesen Faktor q kleiner ist als der zur Verfügung stehende geometrische Querschnitt. Die Begrenzung von j_c^{Tr} durch diesen *effektiven* Supraleiterquerschnitt wird auch durch die Magnetfeldabhängigkeit und die Irreversibilität des kritischen Stroms belegt; schon eine relativ kleine äußere Feldstärke kann einen Teil dieser schwachen Verbindungen "ausschalten".

Im Vergleich mit den in Kap. 1 vorgestellten Modellen für den perkolativen Strompfad bedeutet dies, daß weder *Brick Wall* (BW)- noch *Railway Switch* (RS)-Modell eine vollständige Beschreibung liefert. Das BW-Modell sagt zwar im Bereich kleiner Magnetfelder eine j_c^{Tr} -Limitierung durch schwache Kornverbindungen (*weak links*) voraus, doch werden Textureffekte aufgrund der stark vereinfacht modellierten Mikrostruktur vernachlässigt. Diese wiederum sind zwar wesentlicher Bestandteil des RS-Modells, doch wird hier durch die Annahme starker ab/c -Kornverbindungen die Bedeutung der *weak links* als strombegrenzende Eigenschaft nicht berücksichtigt. Transportstrommessungen im äußeren Magnetfeld (z.B. [18, 14]) zeigen dagegen, daß im Bereich kleiner Felder eine Begrenzung durch *weak links* vorliegt und erst bei höheren Feldwerten durch Intrakorn-Eigenschaften (pinning) limitiert ist. Ein verbessertes Modell sollte also — neben den Intrakorn-Eigenschaften — sowohl die tatsächliche Mikrostruktur mit den verschiedenen vorkommenden Korngrenzen-Typen in Betracht ziehen als auch die Tatsache, daß diese starke oder schwache Kornverbindungen darstellen können. Im Hinblick auf diesen letzten Punkt ist der Kippwinkel Θ an den wichtigen ab/c Kornverbindungen von besonderer Bedeutung: Einerseits wurde schon im RS-Modell darauf hingewiesen, daß aus einem erhöhten Winkel Θ (bei gleicher Korndicke) eine um $1/\sin \Theta$ kleinere Fläche folgt, durch die der Strom zum nächsten Korn übertreten muß. Andererseits ist auch zu vermuten, daß mit zunehmendem Θ die Qualität der Verbindung abnimmt, was zu einem *weak link*-Verhalten führen kann.

Faktoren, die durch intragranulare Effekte den Transportstrom

begrenzen, kommen also erst dann zur Geltung, wenn es ausreichend viele starke Kornverbindungen gibt, über die der Stromperkolationspfad durchgehend verbunden ist. Erst bei hinreichend guter intergranularer Qualität der Filamente ist es also sinnvoll, z.B. durch Ionenbestrahlung die Flußfadenverankerung innerhalb des Korns zu verbessern, zumal dies nur bei höheren Magnetfeldstärken B einen positiven Einfluß auf j_c^{Tr} hat.

Wichtiger ist es zunächst, eine gute mikrostrukturelle Qualität der Filamente durch Anpassung der Deformationsparameter an Ausgangsmaterial und gewünschte Leitereigenschaften zu gewährleisten. Dabei kann die Beobachtung der Grenzfläche im Verlauf des PIT-Prozesses mit der vorgestellten *FRAK*-Methode ein wertvolles Werkzeug zur routinemäßigen Qualitätskontrolle sowie zur Parameteroptimierung sein. In weitergehenden Experimenten können damit die Einflüsse der Deformations- und Glühparameter untersucht und mit den supraleitenden Eigenschaften verknüpft werden. Hier ist beispielsweise eine systematische Analyse unterschiedlicher Verformungsverfahren und Glühprozeduren von großem Interesse.

Schließlich bietet die *FRAK*-Methode viele Möglichkeiten zur Erweiterung hinsichtlich der untersuchten Eigenschaften. Zum Beispiel sind die Charakterisierung durch Fourieranalyse, Autokorrelationsfunktion und Rückkehrwahrscheinlichkeit (s. Abschnitt 3.4) interessante Verfahren, die sich prinzipiell ebenfalls zur quantitativen Erfassung der Grenzfläche eignen. (Bei den hier vorliegenden Proben müssen diese Untersuchungen allerdings zweidimensional durchgeführt werden.) Wie erste Voruntersuchungen ergaben, kann im Inneren des Filamentes bei geeigneten Schlifffildern eine direkte Texturuntersuchung, z.B. durch Winkelhistogramme, eingeführt werden, die dann auch orts aufgelöste Informationen über den Ausrichtungsgrad der Kristallite geben kann. Aufgrund ihrer Vielseitigkeit und Erweiterbarkeit ist die *FRAK*-Methode auch für viele andere Probleme an Oberflächen und Grenzflächen einsetzbar.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen der Mikrostruktur und der kritischen Transportstromdichte j_c^{Tr} von Bi-2223 HTS-Leiterbändern mit Silber- und dispersionsgehärteten Silber-Magnesium-Hüllen vorgestellt, die nach dem *Powder-In-Tube*-Verfahren hergestellt wurden. Im Rahmen der Forschungs- und Entwicklungstätigkeit zur Verbesserung der Leitereigenschaften der Bänder dienen diese Untersuchungen der Einflüsse des Herstellungsprozesses zu dessen Optimierung.

Dazu wurden verschieden präparierten Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie hinsichtlich Phasenzusammensetzung und Kornanordnung im HTS-Filament analysiert. Weiterhin wurde der Verlauf von Härte und Dichte des Leiterkerns während der Herstellungsprozedur beobachtet sowie Transportstrommessungen am fertigen Leiter vorgenommen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen beleuchten den Einfluß des *Powder-In-Tube*-Prozesses auf die mikrostrukturellen Eigenschaften einerseits und die Auswirkungen auf die Transportstrom-Tragfähigkeit j_c^{Tr} andererseits. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei der Rolle der Grenzfläche zwischen Matrix und Filament als Bindeglied während der Leiterherstellung.

Zur quantitativen Charakterisierung der Geometrie dieser Grenzfläche wird ein neuentwickeltes Analyseverfahren vorgestellt. Dazu wird eine Kombination aus Zehnpunkt-Rauhtiefe R_{10} als *globales* Maß für die Amplitude der Grenzflächenvariation und fraktaler Dimension D_f zur Charakterisierung der *lokalen* Rauheitsverhältnisse verwendet. Mit dieser **Fraktalen Rauheits-Analyse Kombination (FRAK)** wurde eine Serie von unterschiedlich vorbehandelten Proben in verschiedenen Stadien der Kaltverformung und der thermomechanischen Behandlung untersucht.

Die *FRAK*-Ergebnisse eignen sich zur Verfolgung der Qualität der

Grenzfläche während der Kaltverformung und ermöglichen so eine Kontrolle der Deformationsbedingungen. Dabei ist die große Bedeutung dieser Stufe im Herstellungsprozeß zu betonen. Für die Erzielung einer guten Leiterqualität ist eine Anpassung von Schrittabfolge und Verformungsparametern auf die Ausgangsmaterialien und deren Vorbehandlung notwendig.

Während der thermomechanischen Behandlung ist die durch *FRAK* charakterisierte Grenzflächen-Rauheit eng mit der Textur des Filaments verknüpft, die wiederum wesentlich die Transportstromtragfähigkeit beeinflusst. Untersuchungen an unterschiedlichen Teilstücken des selben Bandes mit hoher bzw. niedriger kritischer Stromdichte ergaben, daß geringere Stromtragfähigkeit generell mit hohen Werten der fraktalen Dimension D_f korreliert ist. Dies ist auf einen höheren Anteil an fehlorientierten Filament-Kristalliten an der Grenzfläche zurückzuführen, wie auch qualitativ aus elektronenmikroskopischen Bildern ersichtlich ist. Zum einen wachsen diese entlang der Matrixkorn Grenzen weit in das Hüllmaterial ein. Zum anderen ist die schlechtere Ausrichtung für eine erhöhte Dichte schwacher Kornverbindungen im Perkolationspfad des Suprastromes verantwortlich, weil dadurch die Korngrenzenkippwinkel erhöht und das Kornwachstum behindert wird (das vor allem in der *ab*-Ebene stattfindet). Dies zeigt deutlich den begrenzenden Einfluß der Kornverbindungen auf j_c^{Tr} (zumindest ohne äußeres Magnetfeld).

Beim Vergleich der unterschiedlichen Hüllmaterialien stellt sich heraus, daß AgMg-Legierungen im direkten Kontakt mit dem Filament aufgrund von negativen Einflüssen auf die Textur weniger als Matrixmaterial geeignet sind als unlegiertes Silber. Die mechanischen Vorteile der dispersionsgehärteten Hüllen können jedoch durch einen mehrlagigen Aufbau des Leiters mit einer innersten Schicht aus Reinsilber weiter genutzt werden. Diese Technik, die sich vor allem in der Mehrkernleiter-Produktion wegen der ohnehin notwendigen Filamentbündelung anbietet, wird inzwischen am ITP eingesetzt.

Für weitergehende Untersuchungen wurde mit der *FRAK*-Methode ein Werkzeug zur Erforschung der Verarbeitungseinflüsse auf die Eigenschaften der Leiterbänder zur Verfügung gestellt. Das Verfahren eignet sich zur Qualitätskontrolle im Herstellungsprozeß ebenso wie zur Erfassung der Auswirkungen von Parametervariationen zur Leiteroptimierung. Für weitere Experimente bieten sich die Untersuchung verschiedener Verformungsverfahren und Glühprozeduren an. Da die Methode vielfältige Anpassungs- und Erweiterungsmöglichkeiten bietet, ist sie ebenso für zahlreiche andere Untersuchungen an Oberflächen und Grenzflächen geeignet.

Literaturverzeichnis

- [1] HEIKE KAMERLINGH ONNES. *Comm. Leiden*, **120b** (1911).
- [2] WERNER BUCKEL. *Supraleitung*. VCH, Weinheim, 4. Auflage, 1990.
- [3] PETER KOMAREK. *Hochstromanwendungen der Supraleitung*. Teubner, Stuttgart, 1995.
- [4] J.G. BEDNORZ, K.A. MÜLLER. *Z. Phys. B*, **64** (1986), p. 189.
- [5] M.K. WU, J.R. ASHBURN, C.J. TORNG, P.H. HOR, R.L. MENG, L. GAO, Z.J. HUANG, C.W. CHU. *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987), p. 908.
- [6] C. MICHEL, M. HERVIEU, M.M. BOREL, A. GRANDIN, F. DESLANDES, J. PROVOST, B. RAVEAU. *Z. Phys. B*, **68** (1987), pp. 421–423.
- [7] HIROSHI MAEDA, YOSHIKI TANAKA, MASAO FUKUTOMI, TOSHIHISA ASANO. *Japan. J. Appl. Phys.*, **27**(2) (1988), pp. L209–210.
- [8] M. TAKANO. *Japan. J. Appl. Phys., Pt. 2*, **27**(6) (Juni 1988), pp. L1041–L1043.
- [9] T. KAWAI. *ISTEC Journal*, **2**(3) (1989), pp. 19–24.
- [10] GAS online. Ausgabe 3/96, Gesellschaft für Angewandte Supraleitung, 1996.
- [11] M. DÄUMLING, J.-C. GRIVEL, B. HENSEL, R. FLÜKIGER. *Physica C*, **219** (1994), pp. 429–434.
- [12] J. KESSLER. *Präparation und supraleitende Eigenschaften von Bi(2212)-Drähten und Bi(2223)-Bändern mit Ag- und dispersionsgehärteten AgMg-Hüllen*. Dissertation, Universität Karlsruhe, Kernforschungszentrum Karlsruhe (Institut für Technische Physik), 1993.

- [13] B. ULLMANN, O. BETZ, S. BLÜM, A. GÄBLER, W. GOLDACKER, E. MOSSANG, M. RIKEL. In: *Proceedings of the 7th International Symposium on Superconductivity, Kitakyushu, Japan, November 1994*, pp. 753–756.
- [14] B. ULLMANN, O. BETZ, A. GÄBLER, W. GOLDACKER. *European Conference of Applied Superconductivity (EUCAS 95), Edinburgh, Scotland, Juli 1995*.
- [15] W. GOLDACKER, J. KESSLER, B. ULLMANN, E. MOSSANG, M. RIKEL. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **5**(2, pt. 2) (Juni 1995), pp. 1834–1837.
- [16] ANDREAS GÄBLER. Dissertation, Universität Karlsruhe, in Vorbereitung.
- [17] B. HENSEL, G. GRASSO, D.P. GRINDATTO, H.U. NISSEN, R. FLÜKIGER. *Physica C*, **249**(3-4) (Juli 1995), pp. 247–54.
- [18] OLIVER BETZ. *Untersuchung der kritischen Transportstromdichte in Bi2223-Bändern*. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Oktober 1995.
- [19] P.W. ANDERSON, Y.B. KIM. *Rev. Mod. Phys.*, **36** (1964), p. 39.
- [20] M.V. FEIGEL'MAN, V.B. GESHKENBEIN, A.I. LARKIN, V.M. VINOKUR. *Phys. Rev. Lett.*, **63** (1989), p. 2303.
- [21] D.S. FISHER, M.P.A. FISHER, D.A. HUSE. *Physical Review B*, **43** (1991), p. 130.
- [22] A. UMEZAWA, Y. FENG, H.S. EDELMAN, T.C. WILLIS, J.A. PARRELL, D.C. LARBALESTIER, JR. RILEY, G.N., W.L. CARTER. *Physica C*, **219**(3-4) (Januar 1994), pp. 378–388.
- [23] L.N. BULAEVSKII, J.R. CLEM, GLAZMANN L.I., A.P. MALOZEMOFF. *Physical Review B*, **45**(5) (1992), pp. 2545–2548.
- [24] L.N. BULAEVSKII, L.L. DAEMEN, M.P. MALEY, J.Y. COULTER. *Physical Review B*, **48**(18) (1993), pp. 13798–13815.
- [25] B. HENSEL, J.-C. GRIVEL, A. JEREMIE, A. PERIN, A. POLLINI, R. FLÜKIGER. *Physica C*, **205** (1993), p. 329.
- [26] Y.H. LI, J.A. KILNER, M. DHALLE, A.D. CAPLIN, G. GRASSO, R. FLÜKIGER. *Supercond. Sci. Technol.*, **8** (1995), pp. 764–768.

- [27] R. CHEVREL, M. SERGENT, J. PRIGENT. *Journal of Solid State Chemistry*, **3**(4) (November 1971), pp. 515–19.
- [28] O. FISCHER, R. ODERMATT, G. BONGI, H. JONES, R. CHEVREL, M. SERGENT. *Physics Letters A*, **45**(2) (September 1973), pp. 87–8.
- [29] W. GOLDACKER, G. RIMIKIS, E. SEIBT, R. FLÜKIGER. *IEEE Trans. Magn.*, **27**(2) (1991), p. 1779.
- [30] S.X. DOU, H.K. LIU. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**(5) (Mai 1993), pp. 297–314.
- [31] R. FLÜKIGER, G. GRASSO, B. HENSEL, M. DÄUMLING, R. GLADYSHEVSKII, A. JEREMIE, J.-C. GRIVEL, A. PERIN. In: H. MAEDA, K. TOGANO, Hrsg., *Bismuth-Based High Temperature Superconductors*, pp. 319–367. Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
- [32] E. MOSSANG, ET AL. unveröffentlichter Bericht, 1996.
- [33] A. NOZUE, H. NASU, K. TANAKA, K. KAMIYA. *Japan. J. Appl. Phys., Pt. 2*, **28**(12) (1989), pp. L2161–4.
- [34] M. DHALLE, C. VAN HAESSENDONCK, Y. BRUYNSERAEDE, J. KWARCIAK, O. VAN DER BIEST. *Journal of the Less-Common Metals*, **164-165** (Oktober 1990), pp. 663–670.
- [35] V. BEILIN, M. SCHIEBER, Y. YAROSLAVSKY, I. SOSONKIN, H. HERMON, L. BEN-DOR, J. GREENBERG. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **5**(2) (Juni 1995), pp. 1263–6.
- [36] KANG-HO SONG, HUA-KUN LIU, SHI-XUE DOU, C.C. SORRELL. *Journal of the American Ceramic Society*, **73**(6) (Juni 1990), pp. 1771–1773.
- [37] FUENG-HO CHEN, TSEUNG-YUEN TSENG. *Journal of the American Ceramic Society*, **73**(4) (April 1990), pp. 889–892.
- [38] A. JEREMIE, R. FLÜKIGER, E.W. SEIBT. *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-30** (1994), p. 1883.
- [39] E.W. SEIBT, A. JEREMIE, R. FLÜKIGER. *Thin Solid Films*, **228**(1-2) (Mai 1993), pp. 196–200.
- [40] S.E. DORRIS, B.C. PROROK, M.T. LANAGAN, S. SINHA, R.B. POEPEL. *Physica C*, **212**(1-2) (Juli 1993), pp. 66–74.

- [41] M. PONIATOWSKI, M. CLASING. *Z. Metallkde.*, **59**(3) (1968), pp. 165–170.
- [42] H. SPENGLER. *Metall* (1959, 1960, 1963), pp. 646–651; 685–686; 710–715.
- [43] J.S. HIRSCHHORN, F.V. LENEL. *Trans. Am. Soc. Met.*, **59** (1966), pp. 208–222.
- [44] Y. TANAKA, T. ASANO, H. MAEDA, T. YANAGIYA. In: *Proceedings of the Beijing International Conference: High Temperature Superconductivity (BHTSC '92), Beijing, China, 25.–29. Mai 1992*, pp. 338–42.
- [45] J.-H. AHN, K.-H. HA, S.-Y. LEE, J.-W. KO, H.-D. KIM, H. CHUNG. *Physica C*, **235**(5) (Dezember 1994), pp. 3405–6.
- [46] M. ISHIZUKA, Y. TANAKA, H. MAEDA. *Physica C*, **252**(3-4) (Oktober 1995), pp. 339–47.
- [47] H. SPENGLER. *Metall*, **7** (1963), pp. 727–731.
- [48] T. ASHIZAWA, S. SHIMODA, S. YAMANA, K. SUMIYA, M. ISHIHARA, H. KUWAJIMA. *Japan. J. Appl. Phys.*, **28**(7) (1989), pp. L1140–3.
- [49] S.P. ASHWORTH, B.A. GLOWACKI, M.P. JAMES, R. GARRE, S. CONTI. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **5**(2) (Juni 1995), pp. 1271–4.
- [50] I. HUSEK, P. KOVAC, W. PACHLA. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**(8) (August 1995), pp. 617–25.
- [51] P. KOVAC, I. HUSEK, W. PACHLA, T. MELISEK, V. KLIMENT. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**(5) (Mai 1995), pp. 341–6.
- [52] A. PERIN, G. GRASSO, M. DÄUMLING, B. HENSEL, E. WALKER, R. FLÜKIGER. *PhC*, **216** (1993), p. 339.
- [53] YUTAKA IWAI, YOSHIKI HOSHI, HIROSHI SAITO, MASASUKE TAKATA. *Physica C*, **170**(3/4) (September 1990), pp. 319–324.
- [54] P. STROBEL, J.C. TOLEDANO, D. MORIN, J. SCHNECK, G. VACQUIER, O. MONNEREAU, J. PRIMOT, T. FOURNIER. *Physica C*, **201**(1-2) (Oktober 1992), pp. 27–42.

- [55] M. RIKEL. *Advantages and disadvantages of using Ag-MgO sheath for (Bi,Pb)-223 tapes.* Report DAAD (Deutscher Akademischer Auslandsdienst), 1994.
- [56] J. KESSLER, S. BLÜM, U. WILDGRUBER, W. GOLDACKER. *J. All. Comp.*, **195**(1/2) (Mai 1993), pp. 511–514.
- [57] J.I. GOLDSTEIN, D.E. NEWBURY, P. ECHLIN, D.C. JOY, C. DIORI, E. LIFSHIN. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Analysis.* Plenum Press, New York, London, 1984.
- [58] L. REIMER, G. PFEFFERKORN. *Raster-Elektronenmikroskopie.* Springer Verlag, Berlin, 1977.
- [59] F. WÜST. *Rasterelektronenmikroskopische und röntgenspektroskopische Untersuchungen an silberumhüllten Bi(2223)-Bandleitern.* Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Juni 1992.
- [60] J.I. GOLDSTEIN, H. YAKOWITZ, D.E. NEWBURY, E. LIFSHIN, J.W. COLBY, J.R. COLEMAN. *Practical Scanning Electron Microscopy.* Plenum Press, New York, 1977.
- [61] Y. YAMADA, M. SATOU, S. MURASE, T. KITAMURA, Y. KAMISADA. In: *Advances in Superconductivity V. Proceedings of the 5th International Symposium on Superconductivity (ISS '92), Kobe, Japan, 16.–19. Nov. 1992,* pp. 717–720.
- [62] M. SATOU, Y. YAMADA, S. MURASE, T. KITAMURA, Y. KAMISADA. *Applied Physics Letters*, **64**(5) (Januar 1994), pp. 640–2.
- [63] J.A. PARRELL, S.E. DORRIS, D.C. LARBALESTIER. *Physica C*, **231**(1-2) (September 1994), pp. 137–46.
- [64] W. DUBBEL. *Taschenbuch für den Maschinenbau.* Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 18. Auflage, 1995.
- [65] BENOIT B. MANDELBROT. *The Fractal Geometry of Nature.* W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1982.
- [66] KENNETH J. FALCONER. *Fraktale Geometrie.* Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, 1993.
- [67] BRIAN H. KAYE. *A random walk through fractal dimensions.* VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 2. Auflage, 1994.

- [68] M. QUILITZ ET AL. wird veröffentlicht.
- [69] K. FISCHER, M. SCHUBERT, C. RODIG, P. VERGES, H.-W. NEUMÜLLER, M. WILHELM, B. ROAS, A. JENOVELIS. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **5**(2) (Juni 1995), pp. 1259–62.
- [70] Y. E. HIGH, Y. FENG, Y. S. SUNG, E. E. HELLSTROM, D. C. LARBALESTIER. *Physica C*, **220** (1994), pp. 81–92.
- [71] E.W. SEIBT, J. PYTLIK. unveröffentlichter Analysebericht, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Physik (1993)
- [72] J. KESSLER. Private Mitteilung.
- [73] YI FENG, Y.E. HIGH, D.C. LARBALESTIER, Y.S. SUNG, E.E. HELLSTROM. *Applied Physics Letters*, **62**(13) (März 1993), pp. 1553–5.
- [74] D.C. LARBALESTIER, X.Y. CAI, Y. FENG, H. EDELMAN, A. UMEZAWA, JR. RILEY, G.N., W.L. CARTER. *Physica C*, **221**(2-3) (März 1994), pp. 299–303.
- [75] G. GRASSO, B. HENSEL, A. JEREMIE, R. FLÜKIGER. *Physica C*, **241**(1-2) (Januar 1995), pp. 45–52.