

- [8] de Geenes P. // J. Phys. et Rad. 1962. V. 23. N 8—9. P. 510—517.  
 [9] Parviainen S. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 60. N 1. P. 13—16.  
 [10] Buschow K. H. J. // J. Less-Comm. Metals. 1975. V. 43. N 1. P. 55—59.  
 [11] Robinson L. B., Ferguson L. N. Jr., Milstein F. // Phys. Rev. 1971. V. B3. P. 1025—1035.

Московский государственный  
 университет им. М. В. Ломоносова  
 Москва

Поступило в Редакцию  
 16 августа 1988 г.  
 В окончательной редакции  
 30 января 1989 г.

УДК 539.216.2 : 546

Физика твердого тела, том 31, в. 7, 1989  
 Solid State Physics, vol. 31, № 7, 1989

## ДИФФУЗИЯ УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТЬ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

В. Н. Льяной

Распад пересыщенных твердых растворов углерода в никеле, кобальте и железе при определенных термообработках в вакууме сопровождается образованием и ростом на готовых поверхностях раздела углеродной пленки [1]. К таким поверхностям относят и границу твердый раствор—вакуум. Выделение углерода на ней связано с меньшими энергетическими затратами, чем внутри раствора.

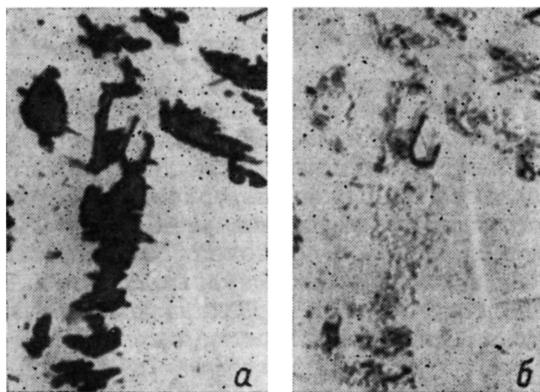


Рис. 1. Один и тот же участок поверхности Ni—C (0.3 % C) сплава с графитовыми кристалликами (а) и после их растворения (б).  $\times 200$ .

Механизм роста графитовой пленки обычно связывают с диффузионными потоками углерода, которые возникают в контактом приповерхностном слое пересыщенного твердого раствора [2, 3]. При этом полагают, что графитовые сетки в процессе роста располагаются параллельно поверхности раствора. В настоящем сообщении приводятся некоторые новые экспериментальные факты, которые сопровождают процесс формирования углеродной пленки.

Первая группа опытов убеждает в том, что рост графитовой пленки происходит в результате возникновения не только диффузионных потоков углерода, но и матрицы. Об этом свидетельствует визуальное наблюдение за состоянием поверхности матрицы после растворения графитовых кристалликов. Если образцы Ni—C, Co—C или Fe—C сплавов с выделившимися на поверхности графитовыми кристалликами нагревать до области

однофазного состояния, то в результате перегрева кристаллики растворяются и непосредственно в этих участках поверхности появляется рельеф. Микрофотографии (рис. 1) подтверждают сказанное. На рис. 1, *a* зафиксированы отдельные графитовые кристаллики на поверхности образца Ni—C (0.3 % C) сплава при температуре 1315 К после охлаждения от области однофазного состояния со скоростью 3 К/мин. На рис. 1, *б* представлена микрофотография того же участка поверхности при температуре 1335 К после растворения графитовых кристалликов. При больших переохлаждениях рельеф под графитовой пленкой проявляется еще резче [4], однако наглядность того, что рельеф обязан своим появлением именно росту пленки, теряется. Воздействие пленки на матрицу, приводящее к возникновению рельефа, имеет место лишь после того, как графитовые кристаллики приобретают металлический блеск, т. е. утолщаются настолько, что становятся непрозрачными для лучей, отраженных от поверхности раствора. Под тонкими углеродными пленками рельеф не просматривается.

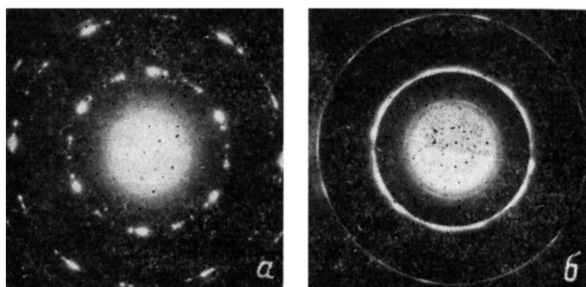


Рис. 2. Ориентированная (*a*) и дезориентированная (*б*) кристаллизация графита на поверхности Ni—C (0.2 % C) сплава.

Электроннограммы получены при перпендикулярном расположении пленки к электронному лучу.

Вторая группа опытов относится к определению ориентации графитовых кристалликов относительно поверхности матрицы. При умеренных скоростях охлаждения графитовые кристаллики ориентируются своими базисными плоскостями параллельно поверхности. На рис. 2, *a* приведена электроннограмма от графитовой пленки Ni—C (0.2 % C) сплава, охлажденного из области однофазного состояния со скоростью  $\sim 50$  К/мин. Такая ориентировка обусловлена максимальным выигрышем в свободной энергии. Ситуация меняется, если переохлаждение в несколько сот градусов достигнуто с критической скоростью охлаждения, т. е. скоростью, когда при охлаждении кристаллики графита не образуются. Электроннограмма от графитовой пленки образца того же сплава, охлажденного со скоростью 130 К/с от 1273 до 723 К и выдержанного при этой температуре в течение 5 мин, представлена на рис. 2, *б*. Наличие дифракционного кольца от плоскости (002) свидетельствует о произвольной ориентации графитовых кристалликов.

Появление рельефа в процессе роста графитового кристаллика можно объяснить следующим образом. Начальная стадия выделения углерода из твердого раствора при умеренных скоростях охлаждения заключается в образовании мономолекулярного слоя в виде графитовых сеток. Процесс полностью определяется диффузионным потоком атомов углерода на поверхность. Когда же поверхность твердого раствора уже покрыта углеродом, механизм роста меняется. На этой стадии рост определяется не только диффузией углерода к границе раздела твердый раствор—пленка, но и отводом атомов металлической матрицы, что и приводит к образованию рельефа. В пользу такого заключения говорит соизмеримость энергетических затрат, необходимых для протекания диффузионных процессов углерода и атомов матрицы. Так, энергия активации диффузии углерода в  $\gamma$ -железе, никеле и кобальте соответственно равна 1.26, 1.75 и 1.67 эВ;

в той же последовательности энергия активации миграции вакансий по данным работ [5, 6] — 1.24, 1.32 и 1.53 эВ. Примерно такие же значения имеет и энергия образования вакансий.

Однозначная трактовка механизма распада раствора в условиях больших переохлаждений, когда наблюдается дезориентированная кристаллизация графита, затруднена. Возможно, графитовые кристаллики в этих условиях не просто полностью дезориентированы, а вытягиваются в трубочки с боковыми поверхностями, образованными плоскостями (002).

### Список литературы

- [1] Салли И. В., Льяной В. Н., Пясецкий И. И. Углерод на поверхности растворов внедрения. Киев: Наукова думка, 1973. 150 с.
- [2] Тонтегоде А. Я. // ЖТФ. 1973. Т. 43. № 5. С. 1042—1048.
- [3] Тонтегоде А. Я., Рутков Е. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1306—1311.
- [4] Льяной В. Н. // Изв. вузов, чер. мет. 1984. № 3. С. 73—76.
- [5] Штремель М. А. Прочность сплавов. Дефекты решетки. М.: Металлургия, 1982. 278 с.
- [6] Смитлз К. Дж. Металлы. М.: Металлургия, 1980. 446 с.

Днепропетровский  
государственный университет  
Днепропетровск

Поступило в Редакцию  
1 ноября 1988 г.  
В окончательной редакции:  
30 января 1989 г.

УДК 537.312.62

Физика твердого тела, том 31, в. 7, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, № 7, 1989

## О ТЕПЛОЕМКОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ В ОБЛАСТИ $T \simeq T_c$

А. В. Гуревич, А. Л. Разманов

Прецизионные измерения теплоемкости  $C(T)$  высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) вблизи критической температуры  $T_c$  показали, что в отличие от традиционных сверхпроводников в монокристаллах ВТСП наблюдаются выраженный флуктуационный пик в  $C(T)$  и относительно широкая критическая область [1] (рис. 1). Для количественного объяснения зависимости  $C$  от  $T$  в ряде работ предлагалось учитывать многокомпонентность параметра порядка [1], в частности возможность триплетного либо  $d$ -спариваний [2], влияющие двойники [3] и т. д. В настоящей работе будет показано, что наблюдавшаяся в [1] для монокристалла  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  зависимость  $C(T)$  хорошо описывается также и в рамках стандартной теории Гинзбурга—Ландау (ГЛ) с учетом гауссовых флуктуаций параметра порядка, если принять во внимание наличие в ВТСП относительно малых случайных макронеоднородностей  $T_c$ , обусловленных теми или иными структурными или химическими неоднородностями [4].

Рассмотрим случай, когда размеры неоднородностей  $l$  велики по сравнению с длиной когерентности  $\xi(T)$ . При характерных значениях  $l \sim 10^4 \text{ \AA}$  [4],  $\xi(0) \sim 10 \text{ \AA}$  это условие не выполняется лишь в узком интервале температур  $|T - T_c| \leq (\xi(0)/l)^2 T_c \sim 10^{-8} T_c$ . Вне этой области усредненную по неоднородностям теплоемкость  $C(T)$  с учетом гауссовых флуктуаций параметра порядка можно записать в виде

$$C(T) = \int_0^{\infty} F(T_k) \nu(T, T_k) dT_k, \quad (1)$$

$$\nu(T, T_k) = C_0(T) + \Delta C [\theta(T_k - T) + \gamma(T) (\delta T_f / |T - T_k|)^{1/2}], \quad (2)$$