

УДК 669.15:621.785

Э.А. Елисеев¹, Г.С. Севальнев¹, А.В. Дорошенко¹, М.Э. Дружинина¹**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ
ДЛИТЕЛЬНОЙ ВЫДЕРЖКИ НА ПРЕВРАЩЕНИЯ
В КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЯХ (обзор)**

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-15-23

Низкотемпературное азотирование сталей проводят, как правило, в температурном интервале развития обратимой отпускной хрупкости. Продолжительность выдержки при этих температурах значительно превосходит выдержку при обычном отпуске, что может отрицательно сказаться на свойствах стали. Рассмотрены теории, объясняющие процессы, происходящие в сталях в интервале температур отпускной хрупкости. Сделан вывод о том, что воззрения, связывающие охрупчивание с присутствием в стали легирующих элементов, таких как никель, не подтверждаются экспериментами, а лучше объясняют процессы в стали положения, основанные на классических представлениях о диффузии химических элементов.

Ключевые слова: отпускная хрупкость, сегрегации, границы зерен, легированные стали, электронная Оже-спектроскопия, высокий отпуск, фрактография изломов.

E.A. Eliseev¹, G.S. Sevalnev¹, A.V. Doroshenko¹, M.E. Druzhinina¹**INFLUENCE OF TIME-TEMPERATURE PARAMETERS
OF LONG-DURATION EXPOSURE ON TRANSFORMATIONS
IN STRUCTURAL STEELS (review)**

Low-temperature nitriding of steels is usually carried out in the temperature range of development of reversible temper brittleness. The holding time at these temperatures significantly exceeds the holding time during normal tempering, which can negatively affect the properties of steel. The article considers theories that explain the processes occurring in steels in the temper brittleness temperature range. It may be concluded that views linking the embrittlement of steel with alloying elements such as nickel in its content are not confirmed by the experiments; at the same time ideas based on classical views about the diffusion of chemical elements explain the processes in steel better.

Keywords: temper brittleness, segregation, grain boundaries, alloy steel, Auger electron spectroscopy, high-temperature tempering, fractography of fractures.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время исследование процессов вязко-хрупкого перехода в сталях различных систем легирования является перспективной областью исследования в материаловедении [1–4]. В производстве применяется достаточно большое количество технологических процессов, при проведении которых стали выдерживают в температурном интервале отпускной хрупкости или они проходят через этот интервал при медленном охлаждении. Некоторые стали достигают температур появления обратимой отпускной хрупкости при эксплуатации. Таким образом, рассмотрение причин и движущих сил процессов, приводящих к появлению обратимой отпускной хрупкости в стали, является весьма актуальной задачей.

Например, низкотемпературное азотирование сталей проводят, как правило, в температурном интервале развития обратимой отпускной хрупкости (500–550 °С). Продолжительность выдержки при этих температурах значительно превосходит выдержку при обычном отпуске. В итоге температура вязко-хрупкого перехода возрастает и может превысить рабочую температуру азотирования деталей. Такое повышение температуры вязко-хрупкого перехода обнаруживается обычно как резкое снижение уровня ударной вязкости.

К тому же при выборе или разработке сталей, упрочняемых низкотемпературным азотированием, в научно-технической литературе даются рекомендации по содержанию в них различных элементов [5]. Например, обосновывается положительное влияние никеля на структуру азотированного слоя. В то время как в других работах утверждается усиливающее действие никеля на процессы, приводящие к повышению отпускной хрупкости [6]. Это же относится и к разрабатываемым сталям со сверхравновесным содержанием азота [7].

Общепризнано, что существуют стали, не склонные к обратимой отпускной хрупкости. Во-первых, это углеродистые стали, содержащие в своем составе <0,5 % (по массе) Mn. Во-вторых, это легированные стали очень высокой чистоты. В научно-технической литературе также утверждается, что необходимым условием развития обратимой отпускной хрупкости является присутствие в промышленных сталях атомов примесных элементов, прежде всего Sb, P, Sn, As, и легирующих элементов (Cr, Mn, Ni) [8, 9].

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 8.3. «Высокопрочные наноструктурированные конструкционные стали и диффузионные покрытия, получаемые методами химико-термической обработки» [10, 11].

Исследования формирования отпускной хрупкости

В настоящее время не существует общепризнанной теории, которая объясняла бы всю совокупность явлений, приводящих к развитию отпускной хрупкости. Однако все исследователи согласны с тем, что охрупчивание в сталях происходит по причине выделения на границах зерен атомов примесных элементов в виде монослоев [12–14]. В работе [15] впервые было высказано предположение о том, что при нагреве атомы примесей перемещаются к дефектам, что приводит к существенному уменьшению внутренней энергии системы. В работе [16] путем измерения электродвижущей силы, возникающей между участками структуры с разным химическим составом в сплавах с варьирующимся содержанием фосфора, доказана связь охрупчивания с обогащением границ зерен этим химическим элементом. В этой же работе обогащение границ зерен охрупченной стали атомами фосфора было подтверждено методом радиометрического анализа травителей.

Применение Оже-спектроскопии для исследования отпускной хрупкости

С появлением возможности осуществлять химический анализ тонких поверхностных слоев металла (0,5–2 нм) методом Оже-электронной спектроскопии проведение исследований отпускной хрупкости вышло на принципиально иной уровень. Первые опыты с использованием Оже-спектроскопии проводились на хромоникелевых сталях [17, 18]. В этих исследованиях, как и в целом ряде последующих [19–22], использовали следующую схему эксперимента: образцы из хромоникелевой стали, содержащие некоторое количество примесных элементов (Sb – в [23, 24], P – в [25–27], Sn – в [27, 28]) и почти не содержащие таковых (тысячные доли процента), отпускали при одинаковой температуре и продолжительности; затем делали изломы при температуре существенно ниже 0 °С, после чего производили химический анализ излома путем снятия Оже-спектров. С целью изучения распределения концентрации химических элементов вглубь от поверхности излома в некоторых работах применялось распыление

материала. Для оценки изменения концентрации примесного элемента в работах рассматривали значение приведенной концентрации $\frac{C(A) - C_{\infty}}{C(O) - C_{\infty}}$, где $C(A)$ – общая концентрация легирующих и примесных элементов в данной точке исследуемого образца; $C(O)$ – концентрация исследуемого элемента в данной точке исследуемого образца.

Исследования сегрегаций примесных элементов на изломах

На образцах сталей, содержащих в своем составе в значительном количестве атомы примесных элементов, обнаруживали их в изломе в количестве в 100–300 раз больше, чем в среднем в стали (рис. 1). Тем самым были подтверждены выводы, сделанные в работе [16]. Наряду с примесными элементами, на границе обнаруживали повышенное содержание хрома, и особенно никеля (в 2–3 раза больше, чем в среднем в стали). В образцах, не содержащих атомов примеси, на поверхности излома какие-либо сегрегации отсутствовали. Эти работы создали впечатление, что легирующие элементы на границах появляются только при наличии в стали достаточного количества атомов примеси. Такие выводы легли впоследствии в основу теории синергетической сосегрегации М. Гуттмана, представленной в работах [29–32].

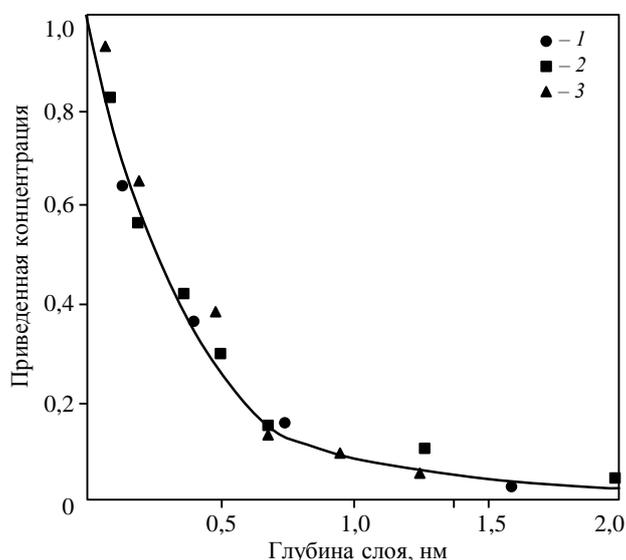


Рис. 1. Зависимость приведенной концентрации примесных элементов на поверхности излома от глубины слоя, удаленного ионным распылением [29]: 1 – P в стали Fe–0,3C–3,7Ni–1,7Cr–0,01P; 2 – S в стали Fe–0,39C–3,5Ni–1,6Cr–0,004S; 3 – Sb в сплаве Fe–0,6Sb (состав – в % (по массе))

В соответствии с представлениями теории синергетической сосегрегации граница зерна рассматривалась как двумерная фаза. Атомы примеси и легирующих элементов диффундируют к этой границе. Движение как одних, так и других носит взаимно обусловленный характер, т. е. наиболее подвижные атомы примеси усиливают диффузию атомов легирующих элементов (даже если они не проявляют значительной диффузионной активности), а последние в свою очередь усиливают диффузию атомов примеси. Основываясь на этих представлениях, авторы работы [6] для борьбы с отпускной хрупкостью предлагают, в частности, уменьшать содержание никеля в сталях, поскольку утверждается, что никель усиливает диффузию фосфора к границам зерен. Кроме того, согласно этой теории, на границе происходит конкуренция («конкуренция мест») между атомами различных элементов.

Вывод о конкуренции между атомами химических элементов за места на границе зерен принадлежит Е.И. Гликману [33, 34]. Многие исследователи делали аналогичные выводы [35–37]. Однако приводимые в таких работах экспериментальные факты допускают неоднозначное толкование.

Ошибочность представлений теории М. Гуттмана заключается, по-видимому, в неправильном толковании результатов исследований. Бесспорно, что появление атомов примеси на границах зерен существенно уменьшает эффективную поверхностную энергию разрушения по границам. Выделение атомов легирующих элементов, таких как никель, на границах зерен несколько усиливает границы, поскольку никель имеет более высокую поверхностную энергию, чем железо. Поэтому хрупкий излом в образце, не содержащем атомов примеси, даже при низкой температуре не обязательно будет интеркристаллическим. Существуют работы, например [38], где указывается, что по фрактографии хрупкого излома, полученной в электронном микроскопе, нельзя абсолютно точно определить – является ли он транс- или интеркристаллическим.

Автор работы [39] справедливо замечает, что синергетическая сосегрегация атомов разнородных элементов представляет собой как бы новый вид диффузии, когда элементы с различной величиной разности химических потенциалов между их состоянием в объеме зерен и на границах и с различной диффузионной подвижностью участвуют в одном совместном диффузионном потоке на границе зерен. Это различие обязывает двигаться в первую очередь атомы тех элементов, которые приведут к большему снижению свободной энергии системы, т. е. атомы примеси. Конкуренция за места на границе зерен между атомами, имеющими различную разность химических потенциалов, заранее предрешена в пользу элемента, сильнее снижающего свободную энергию сплава.

Вследствие этого обстоятельства можно утверждать, что обусловленность зернограницных выделений легирующих элементов наличием в сплаве значительного количества примесных атомов не может считаться доказанной. Бесспорно лишь наличие на границах зерен такого количества примесных атомов, которое значительно превышает их среднее содержание в стали, чем определяется низкое сопротивление развитию интеркристаллитного разрушения, и повышенного содержания легирующих элементов, в частности Ni.

В работе [40] показано, что никель распределяется по поверхности излома неравномерно, т. е. атомы образуют «сгустки» на границах зерен. Применением распыления при Оже-спектроскопических исследованиях установлена глубина зернограницной сегрегации никеля 15–20 нм [19, 20] и более (рис. 2) [41].

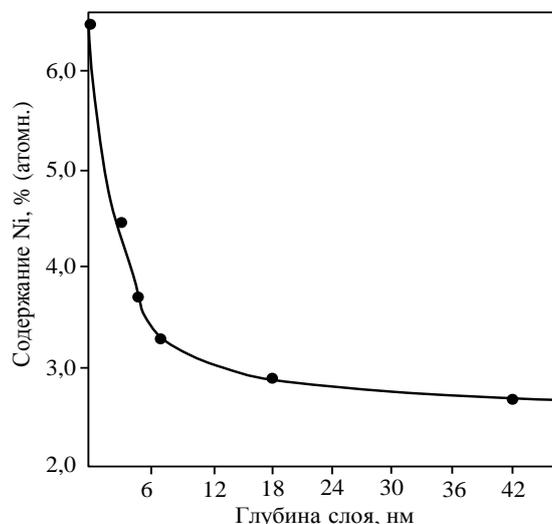


Рис. 2. Зависимость содержания никеля от толщины слоя, удаленного ионным распылением [41]

Положение теории М. Гуттмана о том, что присутствие на границах зерен повышенного количества легирующих элементов является показателем выделения на них сегрегаций примеси, опровергнуто работами немецких ученых [42–44], а также исследованиями в работах [37, 45]. На примере сплавов системы Fe–Ni–P с различным содержанием никеля и фосфора в работе [37] показано, что концентрация обоих химических элементов на границе зерна зависит исключительно от их среднего содержания в стали и не определяется содержанием другого элемента. Обнаружено также, что фосфор скапливается на границах в виде монослоя, в то время как сегрегации никеля имеют значительную толщину. Следовательно, скопление атомов P не может быть причиной концентрации никеля вблизи границ.

Никелевые стали, содержащие до 4 % (по массе) Ni и до 0,4 % (по массе) P, исследованные в работе [46], оказались невосприимчивыми к отпускной хрупкости. Никелевая сталь с содержанием 3 % (по массе) Ni и 0,1 % (по массе) P, по данным работы [47], также практически не показала охрупчивания после выдержки в течение 24 ч при температуре 500 °С, хотя автор отмечает усиление травимости границ зерен. Остается открытым вопрос о том, каким образом усиление склонности стали к хрупкому разрушению связано со скоплением атомов Ni на границах зерен. Достаточно большое количество работ указывает на наличие такой взаимосвязи, например статьи [48–50]. Объяснение, данное в монографии [51], согласно которому зернограницные кластеры атомов никеля усиливают притягивающую способность границ зерен для атомов примеси – например, фосфора, нельзя считать удовлетворительным. Во-первых, вследствие высокой энергии связи атомов примесей с границами зерен, они неизбежно будут продвигаться к границам. Во-вторых, атомы Ni, даже находясь в скоплении, не способны существенно повлиять на это движение из-за малой энергии взаимодействия между некарбидообразующими элементами, каким является Ni, и примесными (P, Sb, Sn и др.).

В отличие от представленной теории сосегрегации атомов имеются достаточно разработанные представления, изложенные в целом ряде работ, наиболее значимые из которых [39, 51, 52]. В концепции, развитой в этих работах, делаются попытки с использованием исключительно классических понятий связать все процессы образования второй фазы из твердого раствора, перераспределения в нем элементов замещения и элементов внедрения, а также явления, приводящие к возникновению отпускной хрупкости, и объяснить их на единой теоретической основе.

Традиционные представления заключаются в том, что, если каким-либо путем при данной температуре получен неустойчивый твердый раствор, то он должен претерпеть двухфазный распад с образованием фаз, имеющих меньшую объемную свободную энергию [53]. Такой распад может идти двумя принципиально разными путями: по спинодальному механизму и по механизму образования и роста зародышей.

Суть предложенного в работах [39, 51, 52] подхода заключается в том, что спинодальный механизм распада сплавов нестехиометрического состава рассматривается как единственно возможный механизм определяемых диффузией фазовых превращений. В работе [39] показано, что классическая теория зарождения и роста зародышей не выполняется и что сплавы всех составов, за исключением стехиометрического, распадаются по спинодальному механизму.

В отличие от теории зарождения и роста зародышей, где дефекты кристаллического строения имеют определяющее значение в процессе зарождения, являясь местами, в которых вероятность образования новой фазы резко возрастает по сравнению с бездефектными участками матрицы, для формирования новых фаз по спинодальному механизму наличие в сплавах дефектов кристаллического строения совершенно не обязательно. В соответствии с этими представлениями вакансии во время распада имеют чисто кинетическое значение, а роль дислокаций и границ зерен определяется кинетикой и термодинамикой распада.

На кинетику эти дефекты влияют посредством ускорения диффузии легирующих элементов. Например, скорость диффузии элементов внедрения по дислокациям на два порядка выше, чем в относительно бездефектных участках кристалла. На термодинамику распада дислокации и границы зерен влияют в зависимости от природы растворенных химических элементов. Поведение растворенных атомов зависит от вклада химической энергии $E_{\text{см}}^{\text{хим}}$ и упругой энергии $E_{\text{см}}^{\text{уп}}$ в общую энергию смешения $E_{\text{см}}$:

$$E_{\text{см}} = E_{\text{см}}^{\text{хим}} + E_{\text{см}}^{\text{уп}}. \quad (1)$$

Так, для элементов внедрения $E_{\text{см}}^{\text{уп}} \gg |E_{\text{см}}^{\text{хим}}|$. В связи с чем они в первую очередь образуют выделения на дислокациях и границах зерен, формируя там сначала атмосферы Коттрелла, а затем фазы. Зарождение фаз на относительно бездефектных участках происходит в том случае, если исчерпаны места преимущественного зарождения и остались атомы элементов внедрения, не связанные в выделениях.

Элементы замещения, для которых $E_{\text{см}}^{\text{уп}} \gg |E_{\text{см}}^{\text{хим}}|$, также стремятся выделиться на дислокациях и границах зерен (в основном к ним относятся примесные элементы в стали, такие как S, P, Sb, Sn, As и др.), причем выделение происходит сначала на границах зерен, а потом на дислокациях. В относительно бездефектных участках такие элементы выделяются только в случае больших концентраций после заполнения мест преимущественных выделений.

Для элементов замещения, у которых $E_{\text{см}}^{\text{уп}} \ll |E_{\text{см}}^{\text{хим}}|$, каковыми являются обычно легирующие карбидообразующие элементы (Cr, Mn, V, W, Mo и др.), практически безразлично место выделения, хотя некоторые преимущества имеют выделения на дислокациях и границах зерен вследствие более интенсивного протекания диффузии.

Во время высокого отпуска атомы различных элементов образуют диффузионные пары. В работах [54, 55] выделены взаимодействия, энергия которых, по мнению автора, достаточно высока. В основном это диффузионные пары растворенных элементов с атомами железа: железо–карбидообразующий элемент, железо–некарбидообразующий элемент, железо–примесный атом замещения, железо–углерод, карбидообразующий элемент–углерод.

Двухстадийная модель сегрегации фосфора на границах зерен [56], разработанная по итогам исследований зернограницных выделений в стали 15ХНМФА-А, также основана на классических представлениях и используется для построения теоретических зависимостей уравнения диффузии, слагаемые которых не зависят от наличия или отсутствия других легирующих элементов. Однако авторы проводили эксперименты в основном при температурах 280–320 °С, при которых легирующие элементы в этой стали не обладают достаточной диффузионной подвижностью, при этом длительности выдержек составляли десятки тысяч часов.

На склонность стали к охрупчиванию влияет не только ее химический состав, но и протяженность границ зерен. В работе [57] показано снижение порога хладноломкости охрупченной хромоникелевой стали с 210 до 80 °С при измельчении зерна с 4 до 9 номера. Резко возрастающая площадь границ при измельчении зерна затрудняет образование монослоя примесных элементов на такой границе. По данным работы [58], под действием значительной холодной пластической деформации существенно повышается ударная вязкость стали, которая путем термической обработки перед деформированием переведена в состояние отпускной хрупкости. Авторы работы [25] более детально изучили этот эффект, подвергая деформации образцы сталей ХГ2 и 35ХГСА в вязком (улучшенном) состоянии и в состоянии отпускной хрупкости. Ударная вязкость первых образцов после деформации несколько снижалась, а у хрупких образцов – повышалась. Деформация, проведенная после высокого отпуска, значительно замедлила

и уменьшила падение вязкости под действием последующего отпуска при 500 °С. Из всего вышеизложенного можно сделать вывод о том, что увеличение протяженности границ зерен в стали можно рассматривать как способ борьбы с охрупчиванием.

Заключения

В настоящее время отсутствуют единые представления о причинах возникновения обратимой отпускной хрупкости. Все исследователи сходятся лишь в том, что охрупчивание в сталях происходит при выделении на границах зерен монослоев атомов примесных элементов – неметаллов.

Теория синергетической сосегрегации рассматривает границу зерна как двумерную фазу. Атомы примеси и легирующих элементов диффундируют к этой границе, усиливая движение друг друга. Имеется ряд работ, опровергающих данное утверждение. На примере сплавов системы Fe–Ni–P показано, что концентрация никеля и фосфора на границе зависит только от их среднего содержания в стали и не определяется содержанием другого элемента.

Более продуктивным является применение классических понятий к объяснению указанных сложных процессов. Анализ проводится посредством рассмотрения диффузионных пар растворенных элементов с атомами железа: железо-карбидообразующий элемент, железо-некарбидообразующий элемент, железо-примесный атом замещения, железо-углерод, а также карбидообразующий элемент-углерод, и оценки их вклада в общую картину превращений.

На склонность стали к охрупчиванию влияет не только ее химический состав, но и протяженность границ зерен. Увеличение протяженности границ зерен в стали можно рассматривать как способ борьбы с охрупчиванием.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Лукина Е.А., Сбитнева С.В., Хохлатова Л.Б., Зайцев Д.В. Формирование метастабильных фаз при распаде твердого раствора в процессе искусственного старения Al-сплавов // *Технология легких сплавов*. 2016. № 3. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
3. Григоренко В.Б., Морозова Л.В. Применение фрактографического анализа для определения причин разрушения изделий из среднеуглеродистых сталей // *Труды ВИАМ*. 2018. № 8 (68). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-98-111.
4. Вознесенская Н.М., Шестаков И.И., Тоньшева О.А. Влияние режимов отжига на склонность к хрупким разрушениям крупногабаритных поковок из высокопрочной коррозионностойкой стали 18X13H4K4C2AM3 // *Труды ВИАМ*. 2016. № 12 (48). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-4-4.
5. Герасимов С.А., Куксенова Л.И., Лаптева В.Г. Структура и износостойкость азотированных конструкционных сталей и сплавов. 2-е изд., испр. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. 518 с.
6. Утевский Л.М., Гликан Е.Э., Карк Г.С. Обратимая отпускная хрупкость стали и сплавов железа. М.: Металлургия, 1987. 222 с.
7. Севальнев Г.С., Анцыферова М.В., Дульнев К.В., Севальнева Т.Г., Власов И.И. Влияние концентрации азота на структуру и свойства экономнолегированной конструкционной стали // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 10–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-10-16.
8. Васильева А.Г., Комиссарова Л.А., Горюшин В.В. Устойчивость деформационного упрочнения мартенсита против отпуска // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1978. № 9. С. 26–29.

9. Seach M.P. Interface adsorption, embrittlement and fracture in metallurgy // *Surface Science*. 1975. Vol. 53. No. 1. P. 168–212.
10. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Стратегические направления развития конструкционных материалов и технологий их переработки для авиационных двигателей настоящего и будущего // *Автоматическая сварка*. 2013. № 10. С. 23–32.
11. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
12. Архаров В.И., Ивановская С.И., Колесникова Н.М., Фафанова Т.А. О механизме влияния фосфора на отпускную хрупкость стали // *Физика металлов и металловедение*. 1956. Т. 2. Вып. 1. С. 57–56.
13. Inman M.C., Tipler H.R. Grain-boundary segregation of phosphorus in an iron-phosphorus alloy and the effect upon mechanical properties // *Acta metallurgica*. 1958. Vol. 26. No. 2. P. 72–84.
14. Cahn J.W., Hilliard J.E. Grain-boundary segregation of P in an Fe–P alloy and effect upon mechanical properties // *Acta metallurgica*. 1959. Vol. 7. No. 3. P. 219–222.
15. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. М.: Металлургиздат, 1960. 322 с.
16. Утевский Л.М. Отпускная хрупкость стали. М.: Металлургиздат, 1961. 190 с.
17. Marcus H.L., Palmberg P.W. Auger fracture surface analysis of a temper embrittled 3340 steel // *Transactions of metallurgical society of AIME*. 1969. Vol. 245. No. 7. P. 1664–1666.
18. Stein D.F., Joshi A., LaForce R.P. Studies utilizing auger electron emission spectroscopy on temper embrittlement in low alloy steels // *ASM Transactions Quarterly*. 1969. Vol. 62. P. 776–783.
19. Joshi A., Stein D.F. Temper embrittlement of low alloy steels // *ASTM STP*. 1972. No. 499. P. 59–89.
20. Viswanathan R. Temper embrittlement in a Ni–Cr steel containing phosphorus as impurity // *Metallurgical transactions*. 1971. Vol. 2. No. 3. P. 809–815.
21. Marcus H.L., Hackett L.H., Palmberg P.W. Effect of solute elements on temper embrittlement of low alloy steels // *ASTM STP*. 1972. No. 499. P. 90–103.
22. Seah M.P. Adsorption-induced interface decohesion // *Acta metallurgica*. 1980. Vol. 28. P. 955–964.
23. Савицкий И.А., Скаков Ю.А. О влиянии деформации на ширину рентгеновских линий безуглеродистого мартенсита // *Известия вузов. Черная металлургия*. 1972. № 1. С. 124–126.
24. Вылежнев В.П., Клейнер Л.М., Курдюмов Г.В., Саррак В.И. О влиянии пластической деформации на состояние твердого раствора углерода в мартенсите закаленной стали // *Физика металлов и металловедение*. 1967. Т. 24. Вып. 22. С. 186–189.
25. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 238 с.
26. Блантер М.Е., Гасанов М.Г., Гуляева Н.А. Тонкая кристаллическая структура поверхностного слоя стали, подвергнутой упрочняющей обработке роликом // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1966. № 3. С. 13–15.
27. Мясников Ю.Г. Рентгенографические исследования дробеструйного наклепа // *Качество поверхности деталей машин*. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 256–259.
28. Шигарев А.С. Исследование тонкой структуры поверхностно упрочненных усталостных образцов низкоотпущенных сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1962. № 3. С. 25–29.
29. Guttman M. Equilibrium segregation in a ternary solution: a model for temper embrittlement // *Surface Science*. 1975. Vol. 53. P. 213–227.
30. Krahe P.R., Guttman M. On the segregation of manganese and antimony to the grain boundaries of temper embrittled steel // *Scripta metallurgica*. 1973. Vol. 7. P. 387–394.
31. Coad J.P., Riviere J.C., Guttman M. Reversibility of temper embrittlement studied by combined XPS and AES // *Acta metallurgica*. 1977. Vol. 25. No. 2. P. 161–172.
32. Guttman M., Krahe P.R., Abel F. et al. Temper embrittlement and intergranular segregation of antimony: a quantitative analysis performed with the backscattering of energetic ions // *Metallurgical transactions*. 1974. Vol. 5. No. 1. P. 167–177.
33. Гликман Е.Э. О понижении поверхностной энергии границ зерен в сплавах при охрупчивании, вызванном обогащением границ примесями // *Физика металлов и металловедение*. 1968. Т. 26. № 2. С. 233–240.

34. Гликман Е.Э., Брувер Р.Н., Сарычев К.Ю. О влиянии углерода на межкристаллитную внутреннюю адсорбцию и межзеренное сцепление в сплавах железо-фосфор // Доклады Академии наук СССР. 1971. Т. 200. № 5. С. 1055–1058.
35. Woodward J., Burstein G.T. Surface segregation in 3Cr–0,5Mo steel // Metal science. 1980. Vol. 14. No. 11. P. 529–533.
36. Lea C., Seah M.P. Site competition surface segregation // Surface science. 1975. Vol. 53. P. 272–285.
37. Briant C.L. The effect of nickel, chromium, and manganese on phosphorus segregation in low alloy steels // Scripta metallurgica. 1981. Vol. 15. No. 9. P. 1013–1018.
38. Юрьев С.Ф., Кусницына З.И. Структурные особенности конструкционной стали в состоянии обратимой отпускной хрупкости // Физика металлов и металловедение. 1956. Т. 3. Вып. 2. С. 282–298.
39. Устиновщиков Ю.И. Выделение второй фазы в твердых растворах. М.: Наука, 1988. 175 с.
40. Joshi A. Segregation at selective grain boundaries and its role in temper embrittlement of alloy steels // Scripta metallurgica. 1975. Vol. 9. P. 251–260.
41. Briant C.L., Feng H.C., McMahon C.J. Embrittlement of a 5 pct nickel high strength steel by impurities and their effects on hydrogen-induced cracking // Metallurgical transactions. 1978. Vol. 9A. No. 5. P. 625–632.
42. Erhart H., Grabke H.J., Moller R. Kongrenzenanreicherung und versproedende Wirkung des Phosphors in Eisenbasis-Legierungen und niedriglegierten Stahlen // Archive fur das Eisenhüttenwesen. 1981. Vol. 52. No. 11. S. 451–456.
43. Erhart H., Grabke H.J. Equilibrium segregation of phosphorus at grain boundaries of Fe–P, Fe–C–P, Fe–Cr–P, Fe–Cr–C–P alloys // Metal science. 1981. Vol. 15. No. 9. P. 401–408.
44. Erhart H., Grabke H.J. Site competition in grain boundary segregation of phosphorus and nitrogen in iron // Scripta metallurgica. 1981. Vol. 15. No. 5. P. 531–534.
45. Suzuki S., Obata M., Abiko K., Kimura H. Role of carbon in preventing the intergranular fracture in iron-phosphorous alloys // Transactions of The Iron and Steel Institute of Japan. 1985. Vol. 25. P. 62–68.
46. Preece A., Carter R.D. Temper brittleness in high-purity iron-base alloys // The journal of Iron and Steel Institute. 1953. Vol. 173. No. 4. P. 387–396.
47. Woodline B.C. Some aspects of temper brittleness // The journal of Iron and Steel Institute. 1953. Vol. 173. No. 3. P. 240–245.
48. Smith C.L., Low J.R. Effect of prior austenitic grain boundary composition of temper brittleness in a Ni–Cr–Sb steel // Metallurgical transactions. 1974. Vol. 5. No. 2. P. 279–285.
49. Seah M.P. Grain boundary segregation and the T-t dependence of temper brittleness // Acta metallurgica. 1977. Vol. 25. No. 3. P. 345–357.
50. Cianelli A.K., Feng H.C., Ucisik A.H., McMahon C.J. Temper embrittlement of Ni–Cr steel by Sn // Metallurgical transactions. 1977. Vol. 8A. No. 7. P. 1059–1061.
51. Устиновщиков Ю.И., Банных О.А. Природа отпускной хрупкости сталей. М.: Наука, 1977. 238 с.
52. Устиновщиков Ю.И. Вторичное твердение конструкционных легированных сталей. М.: Металлургия, 1982. 127 с.
53. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
54. Ustinovshikov Y.I. Effects of alloying elements, impurities, and carbon on temper embrittlement of steels // Metal science. 1984. Vol. 18. No. 12. P. 545–548.
55. Устиновщиков Ю.И. Характер влияния различных компонентов на отпускную хрупкость сталей // Физика металлов и металловедение. 1985. Т. 59. № 3. С. 524–532.
56. Бокштейн Б.С., Ходан А.Н., Забусов О.О., Мальцев Д.А., Гурович Б.А. Кинетика сегрегации фосфора на границах зерен в низколегированной малоуглеродистой стали // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. № 2. С. 156.
57. Ucisik A.H., McMahon C.J., Feng Jr.C., Feng H.C. The influence of intercritical heat treatment on the temper embrittlement susceptibility of a P-doped Ni–Cr steel // Metallurgical transactions. 1978. Vol. 9A. No. 3. P. 321–329.
58. Lea P.C., Arnold R.N. The embrittlement of alloy steels // Proceeding of the Institution of Mechanical Engineers. 1935. Vol. 131. P. 539–553.