



УДК 669.018.44:669.245

doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-2-2

**СЕГРЕГАЦИИ ФОСФОРА И СЕРЫ В МОДЕЛЬНОМ
ЖАРОПРОЧНОМ НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ**

Е.Б. Чабина

кандидат технических наук

Сентябрь 2015

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Е.Б. Чабина¹

СЕГРЕГАЦИИ ФОСФОРА И СЕРЫ В МОДЕЛЬНОМ ЖАРОПРОЧНОМ НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ

Исследована конкуренция вредных примесей (серы и фосфора) и микролегирующих добавок (бора и лантана) при образовании сегрегаций на внутренних поверхностях раздела модельного жаропрочного никелевого сплава системы Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb. Показано, что сера и фосфор образуют сегрегации на границах зерен и межфазных поверхностях раздела «включение–матрица». Бор и лантан вытесняют серу и фосфор с поверхностей раздела, причем механизм действия этих микролегирующих добавок различен: бор рафинирует и упрочняет границы зерен, а лантан связывает серу и фосфор в соединения благоприятной морфологии.

Ключевые слова: жаропрочный деформируемый никелевый сплав, границы зерен, сегрегация, примеси, конкуренция, микролегирование, Оже-электронная спектроскопия.

E.B. Chabina

PHOSPHORUS AND SULFUR SEGREGATION IN MODEL HEAT RESISTING NICKEL ALLOY

Harmful impurity (sulfur and phosphorus) and microalloying additives (boron and lanthanum) competition at model heat resisting nickel alloy of Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb system inner interfaces segregations formation was investigated. It was shown that sulfur and phosphorus form segregation on grain boundaries and interphase interfaces «inclusion – matrix». Boron and lanthanum force out sulfur and phosphorus from interfaces, and these microalloying additives action mechanisms are different: boron refines and strengthens grain boundaries, and the lanthanum connects sulfur and phosphorus in favorable morphology inclusions.

Keywords: *heat resisting deformable nickel alloy, grain boundaries, segregation, impurity, competition, microalloying, Auger-electron spectroscopy.*

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

К материалам, применяемым в авиационной и космической технике, предъявляются особо высокие требования по ресурсу и надежности при эксплуатации [1, 2]. Создание новых современных летательных аппаратов связано с постоянным повышением уровня свойств материалов, из которых они изготавливаются, что может быть достигнуто как благодаря разработке новых, так и путем совершенствования уже существующих материалов. В составе газотурбинных двигателей (ГТД) доля жаропрочных никелевых сплавов, применяемых для изготовления деталей, составляет ~45%, и в течение, как минимум, ближайших десяти лет эти сплавы будут занимать значительное место среди материалов, используемых в конструкциях турбин, компрессоров высокого давления, камер сгорания перспективных ГТД [2, 3]. Заложенный в них потенциал полностью не реализован, и в настоящее время определяющим направлением дальнейшего улучшения свойств жаропрочных никелевых сплавов становится повышение их качества, в частности, путем микролегирования [1, 4–8].

Разрушение жаропрочных деформируемых сплавов при ползучести происходит преимущественно по границам зерен [9]. Известно, что процессам накопления поврежденности, порообразования и, наконец, разрушения сплава способствуют зернограничные сегрегации вредных примесей, образующиеся при кристаллизации, термической обработке и главным образом в условиях высокотемпературной ползучести [10–14]. Образование сегрегаций на внутренних поверхностях раздела поликристаллического многофазного материала является следствием стремления системы перейти в более стабильное состояние, т. е. с минимальной внутренней энергией. Различают равновесные (шириной несколько межатомных расстояний) и неравновесные (ширина может достигать до нескольких микрон) сегрегации [15, 16]. На внутренних поверхностях раздела, как правило, скапливаются поверхностно-активные вещества, локальная концентрация которых может достигать десятков процентов при содержании в материале элемента в количестве порядка тысячных долей процента по массе, оказывающие влияние на свойства материала, причем как отрицательно (охрупчивание), так и положительно (микролегирование) [10, 13, 14, 17–19].

В работах [11, 20–24] исследовано влияние серы, фосфора и различных примесей цветных металлов на межзеренное охрупчивание никеля, бинарных никелевых сплавов и жаропрочных сплавов на никелевой основе. С помощью Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) получено прямое доказательство сегрегации примесей на поверхностях пор, образованию которых способствуют добавки сурьмы, олова, висмута и др. Отмечено, что в никеле наиболее активно сегрегирует сера, которая обнаружена на поверхности пор во всех образцах [22, 25]. Олово и фосфор сегрегируют менее интенсивно, а сурьма – слабо.

В работах [10, 15, 24] рассмотрен вопрос о возможности влияния третьего элемента на зернограничные сегрегации. Если в тройной системе два сегрегирующих элемента могут занять одни и те же места на свободной поверхности или границе зерна, то между ними имеет место такое явление, как конкуренция, особенно в том случае, если второй растворенный элемент оказывается более сортофильным, чем первый, а это чаще всего определяется размерами атома. Явление конкуренции примеси может быть использовано практически – для вытеснения с границ зерен вредных (например, снижающих их когезивную прочность) примесей. Это подтверждается данными, приведенными в работе [19], где исследована конкуренция бора и лантана на границах зерен жаропрочных никелевых сплавов.

Структура деформируемых жаропрочных никелевых сплавов представляет собой зерна γ -твердого раствора, упрочненные выделениями когерентной γ' -фазы [9, 26–29]. В материале содержатся равномерно распределенные первичные карбиды MC на основе ниобия и титана. Границы зерен упрочнены вторичными карбидами, боридами и выделениями зернограничной γ' -фазы. Изготовление штамповок из этих сплавов проходит в несколько стадий: вакуумно-индукционная выплавка; вакуумно-дуговой переплав; гомогенизация слитков; деформация в несколько проходов; термическая обработка, включающая закалку из однофазной или двухфазной области и двухступенчатое старение для обеспечения наиболее полного выделения вторичной γ' -фазы [2, 9]. Изделия из деформируемых жаропрочных никелевых сплавов работают в условиях высоких температур и напряжений, при которых возможно изменение структуры и локального химического состава материала, что может привести к существенному изменению его служебных свойств в процессе длительной наработки. Требование обеспечения стабильности структуры, т. е. отсутствия фазовых превращений, является обязательным для сплавов этого класса [30]. В работах [16, 25] показано, что при одновременном воздействии на деформируемые жаропрочные никелевые сплавы повышенных температур и

напряжений происходит дополнительное обогащение границ зерен серой и фосфором, что приводит к их ослаблению и, как следствие, к более легкому разрушению материала.

Цель данной работы – исследование конкуренции вредных примесей (серы и фосфора) и микролегирующих добавок (бора и лантана), образующих сегрегации на внутренних поверхностях раздела (в первую очередь – на границах зерен) в модельном жаропрочном никелевом сплаве системы Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb, и влияния на процесс образования сегрегаций продолжительности выдержки материала при рабочих температурах.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования выбран модельный жаропрочный никелевый сплав, близкий по составу к сплаву ЭП742 (система Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb). К этой системе легирования относятся широко применяемые в авиационной промышленности деформируемые никелевые жаропрочные сплавы ЭИ437-БУВД, ЭИ698, ЭК79, ЭП742, ЭК151 и другие. Выполнены плавки, содержащие различное количество серы и фосфора, как по отдельности, так и вместе, а также с добавлением микролегирующих элементов – бора и лантана (табл. 1).

Таблица 1

**Содержание примесей и микролегирующих добавок
в модельных плавках сплава типа ЭП742**

Условный номер плавки	Расчетное содержание добавок				Фактическое содержание добавок			
	% (по массе)							
	P	S	B	La	P	S	B	La
1	Минимальное	Минимальное	–	–	0,0035	0,005	0,004	0,001
2	0,03	Минимальное	–	–	0,025	0,005	0,0043	0,001
3	Минимальное	0,03	–	–	0,0032	0,024	0,0041	0,0015
4	0,015	0,015	–	–	0,018	0,015	0,0044	0,004
5	Минимальное	Минимальное	0,01	–	0,002	0,005	0,008	0,004
6	Минимальное	Минимальное	0,03	–	0,007	0,005	0,02	0,003
7	0,015	0,015	0,01	–	0,01	0,016	0,008	0,004
8	0,015	0,015	0,03	–	0,01	0,01	0,024	0,003
9	0,015	0,015	Нет	0,2	0,02	0,019	0,0046	0,07
10	0,015	0,015	0,01	0,1	0,01	0,007	0,006	0,023

Проведены испытания полученных композиций на длительную прочность при 650 и 750°C. Исследована микроструктура образцов после термической обработки (ТО) по двум режимам, отличающимся температурой закалки (из двухфазной области – с 1100°C и из однофазной области – с 1150°C), а также строение и химический состав изломов модельных плавков в состоянии после термической обработки и испытаний на длительную прочность.

Для исследования изменения сегрегаций на границах зерен материала применен комплексный подход [31]. Исследования проведены методами Оже-электронной спек-

троскопии (ОЭС) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) в сочетании со структурным и фрактографическим анализом изломов на растровом электронном микроскопе JSM-840. Исследования проводили на цилиндрических образцах диаметром 4 мм с кольцевым надрезом глубиной 1 мм и радиусом 0,1 мм, разрушаемых ударным изгибом в камере спектрометра «Эскалаб-5» при температуре -170°C и давлении вакуума $1,7 \cdot 10^{-8}$ Па. При этом давлении монослой остаточных газов адсорбируется на свежей поверхности излома в течение $\sim 10^4$ с [32]. Глубина анализа поверхности составляла 2–2,5 нм (анализировали не менее пяти участков на поверхности изломов). Полуколичественную оценку содержания вредных примесей и микролегирующих добавок на поверхности разрушения проводили по отношению амплитуд их Оже-пиков к Оже-пику никеля, являющегося основой сплавов [33]. Для исследования изменения состава от поверхности разрушения вглубь материала применяли травление ионами аргона (снимали слои материала толщиной от 50 до 200 нм). Микроструктуру изучали на шлифах, изготовленных из разрушенных образцов.

Распределение бора в образцах модельного сплава типа ЭП742 с различным содержанием В, Р, S и La исследовали методом трековой автордиографии (ТА), являющейся частной методикой нейтронной активационной автордиографии, разработанной для определения легких элементов (В, N) в металлах [34]. При содержании бора в никелевых жаропрочных сплавах $<0,005\%$ (по массе) он распределен равномерно и обогащения внутренних поверхностей раздела не наблюдается. При больших концентрациях бора, как правило, он обогащает границы зерен [19].

Результаты

Результаты испытаний полученных композиций на длительную прочность приведены в табл. 2.

Таблица 2

Длительная прочность модельных плавков сплава типа ЭП742

Условный номер плавки	Содержание элементов, % (по массе)				Закалка при 1100°C, 8 ч (охлаждение на воздухе)+ +двухступенчатое старение при температуре, °С			
					650 (первая ступень)		750 (вторая ступень)	
	P	S	B	La	σ, МПа	τ	σ, МПа	τ
1	0,0035	0,005	0,004	0,001	847	0 ч 50 мин	428	1 ч 30 мин
					734	8 ч 10 мин		
2	0,025	0,005	0,0043	0,001	847	11 ч 30 мин	428	16 ч 30 мин
					734	36 ч 10 мин		
3	0,0032	0,024	0,0041	0,0015	847	2 ч 55 мин	428	8 ч 30 мин
					734	77 ч 30 мин		
4	0,018	0,015	0,0044	0,004	734	7 ч 00 мин	428	10 ч 40 мин
					734	31 ч 10 мин	428	15 ч 10 мин
5	0,002	0,005	0,008	0,004	836	357 ч 30 мин*	428	269 ч 25 мин
					734	332 ч 20 мин*	428	177 ч 40 мин
6	0,007	0,005	0,02	0,003	734	181 ч 50 мин*	428	178 ч 00 мин*
					734	234 ч 40 мин*	428	388 ч 30 мин
					847	501 ч 15 мин*	530	153 ч 40 мин
7	0,01	0,016	0,008	0,004	836	493 ч 50 мин	428	754 ч 20 мин
					734	500 ч 00 мин*	428	134 ч 40 мин*
8	0,01	0,01	0,024	0,003	836	183 ч 30 мин	428	216 ч 20 мин*
					734	332 ч 20 мин*	428	541 ч 30 мин
9	0,02	0,019	0,0046	0,07	734	219 ч 30 мин*	428	179 ч 30 мин*
					734	194 ч 00 мин*	428	257 ч 50 мин
					734	92 ч 50 мин	530	65 ч 30 мин
10	0,01	0,007	0,006	0,023	734	502 ч 30 мин	428	269 ч 00 мин
					836	106 ч 30 мин	428	323 ч 10 мин

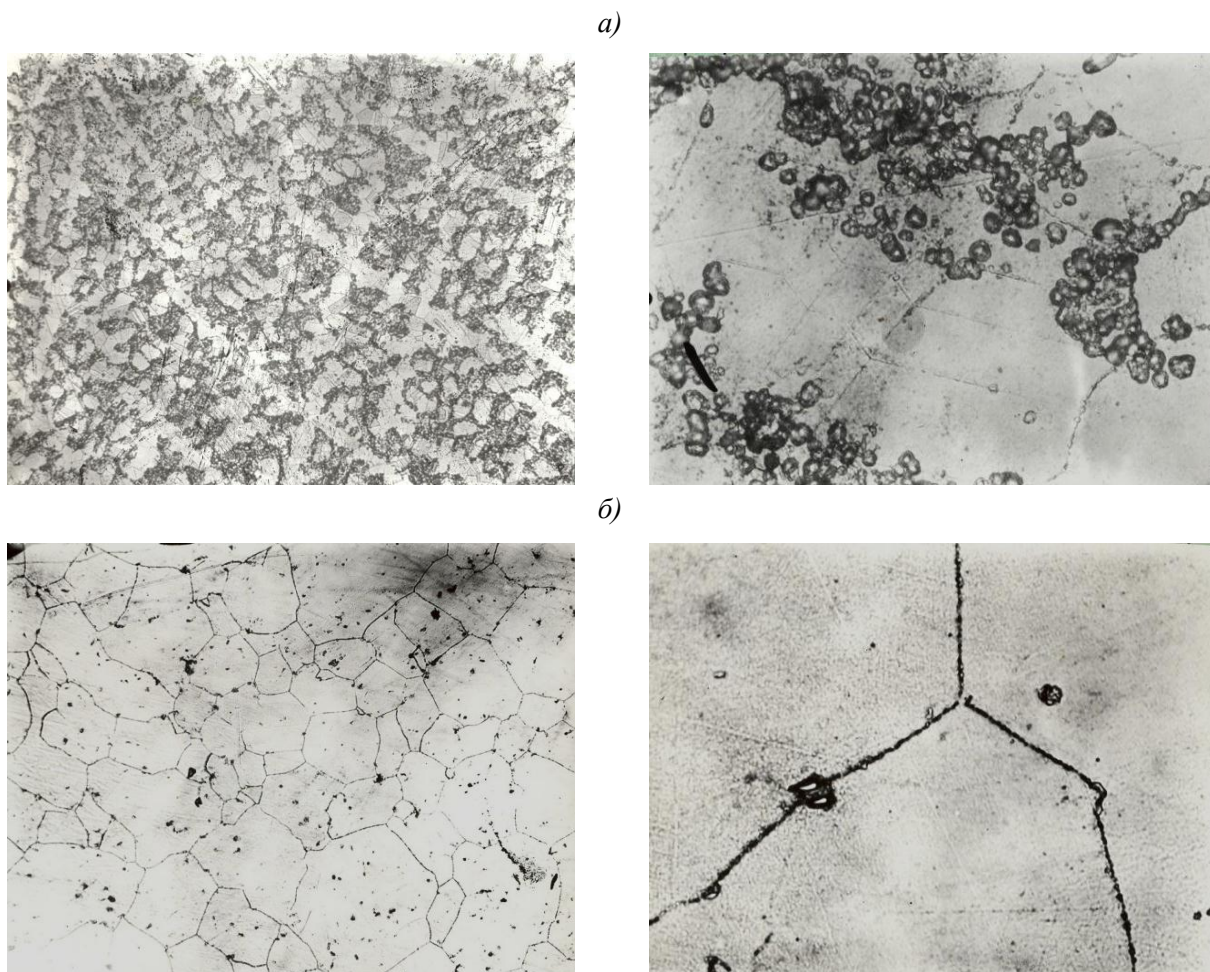
Продолжение

Условный номер плавки	Содержание элементов, % (по массе)				Закалка при 1150°C, 8 ч (охлаждение на воздухе)+ +двухступенчатое старение при температуре, °С			
					650 (первая ступень)		750 (вторая ступень)	
	P	S	B	La	σ, МПа	τ	σ, МПа	τ
1	0,0035	0,005	0,004	0,001	734	4 ч 30 мин	428	0 ч 45 мин
							428	1 ч 45 мин
2	0,025	0,005	0,0043	0,001	734	1 ч 15 мин	428	1 ч 35 мин
					734	5 ч 50 мин	428	0 ч 30 мин
3	0,0032	0,024	0,0041	0,0015	734	15 ч 30 мин	428	45 ч 45 мин
					734	11 ч 30 мин	428	2 ч 45 мин
4	0,018	0,015	0,0044	0,004	734	9 ч 45 мин	428	1 ч 30 мин
					734	7 ч 05 мин	428	4 ч 25 мин
5	0,002	0,005	0,008	0,004	734	544 ч 50 мин	—	—
6	0,007	0,005	0,02	0,003	734	551 ч 00 мин*	428	467 ч 00 мин*
					734	500 ч 00 мин*	428	553 ч 20 мин*
7	0,01	0,016	0,008	0,004	734	305 ч 30 мин*	428	255 ч 35 мин*
					836	338 ч 05 мин	530	159 ч 50 мин
8	0,01	0,01	0,024	0,003	734	305 ч 30 мин*	—	—
9	0,02	0,019	0,0046	0,07	734	534 ч 45 мин	428	292 ч 35 мин
					734	43 ч 50 мин	428	480 ч 00 мин
10	0,01	0,007	0,006	0,023	734	501 ч 20 мин	530	13 ч 10 мин
					836	114 ч 15 мин	428	782 ч 40 мин*

* Образец снят с испытаний до разрушения.

Типичная микроструктура модельных образцов (на примере плавки 4) приведена на рисунке. Во всех плавках после термической обработки с закалкой из двухфазной области сохраняется унаследованная от слитка дендритная ликвация и происходит не-

полное растворение γ' -фазы (см. рисунок, *а*). Закалка из однофазной области устраняет ликвацию, структура становится более равномерной (см. рисунок, *б*).



Типичная микроструктура модельных образцов (на примере плавки 4) после термической обработки с закалкой из двухфазной (*а*) и однофазной области (*б*)

Результаты полуколичественного анализа локального химического состава изломов четырех модельных плавов (с минимальным количеством добавок (плавка 1), с максимальным содержанием фосфора (плавка 2), с максимальным содержанием серы (плавка 3), с максимальным содержанием бора (плавка 4)) в состоянии после термической обработки по двум режимам и испытаний на длительную прочность, полученных ударным изгибом в камере спектрометра «Эскалб-5», приведены в табл. 3. Образцы для исследования методом ОЭС после испытаний на длительную прочность изготавливали из рабочей части разрушенных образцов. Следует отметить, что во всех исследованных композициях характер образования сегрегаций был одинаковый, отличия наблюдались в их мощности.

**Результаты полук количественного анализа поверхности разрушения
моделных плавков сплава типа ЭП742 методом ОЭС**

Условный номер плавки	Содержание добавок	Термообработка образца	Место анализа	Относительная интенсивность Оже-пиков элементов и никеля (I_i/I_{Ni})			
				P	S	C	B
1	Минимальное P, S, B, La	Закалка при 1100°C	Границы зерен	0,1	0,1	0,3	0,1
		Закалка при 1150°C	Границы зерен	0,3	0,1	0,5	0,1
		Закалка при 1100°C+ +650°C, 8 ч 10 мин	Границы зерен	0,2	0,1	0,3	0,1
			Карбид MC	0,6	0,6	5	Н/о
2	Минимальное S, B, La; 0,025% P	Закалка при 1100°C	Границы зерен	0,6	0,1	0,3	0,1
			Карбид MC	1,5	1	3,1	Н/о
		Закалка при 1150°C	Границы зерен	0,8	0,1	0,4	0,1
			Карбид MC	0,8	1,5	1,5	Н/о
		Закалка при 1100°C+ +650°C, 36 ч 10 мин	Границы зерен	0,9	0,1	0,3	0,1
			Карбид MC	0,4	1,4	3,1	Н/о
		Закалка при 1100°C+ +750°C, 16 ч 30 мин	Границы зерен (до травления)	1	0,1	0,5	0,1
			Границы зерен (после травления 60 с)	0,1	Н/о	1,2	Н/о
Включения (неметаллические)	Н/о		1,4	1,1	Н/о		
3	Минимальное P, B, La; 0,024% S	Закалка при 1100°C	Границы зерен	0,1	0,3	0,4	0,1
			Карбид MC	0,1	0,6	1,2	Н/о
		Закалка при 1150°C	Границы зерен	0,1	0,4	0,4	0,1
			Карбид MC	0,2	0,6	1,1	Н/о
		Закалка при 1100°C+ +650°C, 77 ч 30 мин	Границы зерен (до травления)	0,2	0,3	0,2	0,1
			Границы зерен (после травления 30 с)	0,1	0,1	0,3	Н/о
			Включения (неметаллические)	0,1	1,3	0,1	Н/о
		Закалка при 1100°C+ +750°C, 8 ч 30 мин	Границы зерен	0,3	0,5	0,6	0,1
			Включения (неметаллические)	0,4	1,6	0,6	Н/о
		Закалка при 1150°C +750°C, 45 ч 45 мин	Границы зерен	0,1	0,6	0,2	0,1
			Карбид MC	0,2	1,1	0,8	Н/о
			Включения (неметаллические)	0,7	1,3	0,6	Н/о
6	Минимальное P, S, La; 0,020% B	Закалка при 1150°C	Границы зерен	0,2	0,3	0,2	0,4
		Закалка при 1100°C+ +650°C, 501 ч	Границы зерен	0,3	0,3	0,2	0,4
		Закалка при 1100°C+ +750°C, 388 ч 30 мин	Границы зерен (до травления)	0,8	0,8	0,1	0,2
			Карбид MC	0,2	0,2	Н/о	1,4
			Границы зерен (после травления 30 с)	0,1	0,1	Н/о	0,3
			Включения (неметаллические)	0,2	0,5	Н/о	1,1
		Закалка при 1150°C+ +650°C, 551 ч	Границы зерен (до травления)	0,2	0,2	0,1	0,4
			Границы зерен (после травления 60 с)	Н/о	Н/о	Н/о	0,3
		Закалка при 1150°C+ +750°C, 553 ч	Границы зерен (до травления)	0,5	0,2	0,1	0,6
			Границы зерен (после травления 30 с)	0,1	0,1	Н/о	0,4

Примечание. Н/о – не обнаружено.

Фрактографический анализ изломов после испытаний на длительную прочность и разрушения образцов ударным изгибом в камере спектрометра показал, что строение изломов после указанных видов испытаний идентичное – практически все образцы после термической обработки имеют смешанный характер разрушения по границам зерен и хрупкое разрушение по телу зерна. Доля зернограничного излома изменяется в зависимости от содержания в плавках примесей и микролегирующих добавок, а также термической обработки. Исключение составляет образец плавки 9 (с максимальным количеством лантана) после закалки из двухфазной области: в этом случае разрушение проходит только по телу зерна. Границы зерен имеют характерный для никелевых жаропрочных сплавов пластичный рельеф, обусловленный выделением упрочняющей γ' -фазы из γ -матрицы. Однако пластичность границ различная: самые гладкие (наименее пластичные) границы наблюдаются в плавке 2 (с максимальным содержанием фосфора). В образцах плавков, содержащих лантан, на границах зерен наблюдаются мелкодисперсные включения (размером 0,1–0,3 мкм). Точная идентификация включений методом МРСА затруднена вследствие их малого размера, но с помощью качественного анализа установлено, что они содержат La, S и P. В образцах плавков 6, 7 и 10 на границах зерен наблюдаются мелкодисперсные включения, содержащие хром (вероятно, бориды). В зонах хрупкого разрушения по телу зерна наблюдается небольшое количество первичных карбидов MC (в материал специально было введено пониженное количество углерода) и различные неметаллические включения (преимущественно оксиды и оксисульфиды).

Анализ данных показывает, что существует связь между содержанием в сплаве вредных примесей и микролегирующих добавок, химическим составом границ зерен и межфазных поверхностей раздела «включение–матрица» и длительной прочностью материала. По результатам исследования поверхности разрушения методом Оже-электронной спектроскопии установлены следующие закономерности:

– с увеличением содержания фосфора в сплаве с 0,0035 (плавка 1) до 0,025% по массе (плавка 2) увеличивается его содержание на границах зерен после термической обработки. Концентрация фосфора на границах зерен также выше после термической обработки с закалкой из однофазной области (1150°C), чем с закалкой из двухфазной области (1100°C). В процессе испытаний на длительную прочность как при 650°C, так и при 750°C (одновременное воздействие температуры и напряжения) происходит дополнительное обогащение границ зерен фосфором. Аналогичные результаты получены в работах [25, 35, 36];

– с увеличением содержания серы в сплаве с 0,005 (плавка 1) до 0,024% по массе (плавка 3) также происходит увеличение ее содержания на границах зерен после термической обработки, но не так сильно, как фосфора. Для серы, как и для фосфора, наблюдается более сильное обогащение границ зерен в случае проведения термической обработки с закалкой из однофазной области. Испытания на длительную прочность приводят к увеличению содержания серы на границах зерен. Аналогичные процессы рассмотрены в работах [21, 23, 25, 37].

Фосфор и сера находятся на границах зерен в сегрегированном состоянии, о чем свидетельствуют результаты травления изломов ионами аргона: через 30–60 с содержание этих элементов на границах зерен уменьшается в несколько раз.

Обнаружены мощные сегрегации серы и фосфора на поверхностях раздела «включение–матрица». Они многократно превосходят зернограницные сегрегации. При этом отмечена тенденция к преимущественному образованию на поверхностях раздела «карбид МС–матрица» сегрегаций фосфора, а на поверхностях раздела «неметаллическое включение–матрица» – сегрегаций серы. Но это не строгое правило, так как наблюдаются как сегрегации серы на карбидах, так и сегрегации фосфора на неметаллических включениях. Можно предположить, что такое преимущественное обогащение фосфором поверхностей карбидов, а серой – поверхностей неметаллических включений объясняет более интенсивные изменения величины сегрегации фосфора, чем серы на границах зерен при термической обработке. В процессе термической обработки карбиды претерпевают изменения (происходит частичное растворение первичных карбидов и выделение вторичных на границах зерен), а неметаллические включения – нет. В связи с этим фосфор, сегрегированный на карбидах, перераспределяется на вновь образованные поверхности раздела, а сегрегированная на неметаллических включениях сера своего местонахождения не изменяет.

Включения с сегрегациями фосфора и серы на поверхности раздела обнаружены во всех исследованных плавках, включая плавки 1 (с минимальным содержанием примесей) и 9 (в которой лантан связывает серу и фосфор во включения). По результатам травления поверхностей излома ионами аргона видно, что сера и фосфор находятся на указанных поверхностях раздела именно в сегрегированном состоянии: уже через 30–60 с содержание этих элементов уменьшается в несколько раз.

Введение в сплав лантана в количестве ~0,1% (по массе) приводит к резкому повышению длительной прочности материала. В плавке 9 с содержанием серы и фосфора по ~0,02% (по массе) каждого обнаружены мелкодисперсные соединения лантана, со-

державшие серу и фосфор, размером 1 мкм и менее. Лантан рафинирует границы зерен, что приводит к повышению их прочности. В образце после термической обработки с закалкой из двухфазной области границы зерен не удалось вскрыть даже после выдержки под напряжением при 650°C в течение >200 ч. В образцах после термической обработки с закалкой из однофазной области величина сегрегаций серы и фосфора на границах зерен в несколько раз меньше, чем в сплаве без лантана.

Травление ионами аргона границ зерен образцов плавки 10, содержащих 0,023% (по массе) лантана, показало, что только часть его находится в сегрегированном состоянии: в течение первых 60 с травления величина сегрегаций уменьшается в ~2 раза, а потом остается без изменений. Это подтверждается и данными качественного МРСА (о наличии на границах зерен этих образцов мелких включений, содержащих лантан, фосфор и серу).

Введение в сплав бора в количестве ~0,02% (по массе): 0,02% – в плавке 6 и 0,024% – в плавке 8, приводит к резкому повышению длительной прочности сплава даже при содержании в материале серы и фосфора на уровне 0,01% (по массе) каждого. В плавке 8 на границах зерен обнаружен бор, а количество серы и фосфора меньше, чем в плавке 1, при этом в плавке 8 содержится в два раза больше серы и в три раза – фосфора, чем в плавке 1. Нарушение отмеченной ранее прямой зависимости количества серы и фосфора на границах зерен от их содержания в сплаве можно объяснить процессами конкуренции: бор вытесняет серу и фосфор с границ зерен, рафинируя и упрочняя их, что приводит к росту длительной прочности материала.

Для более подробного изучения процессов, происходящих в приграничных областях при изменении содержания в модельном сплаве серы, фосфора, бора и лантана, методом трековой автордиографии (ТА)* исследовано распределение бора в плавках 5, 7, 8 и 10. Полученные данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Распределение бора в приграничных областях модельных плавков сплава типа ЭП742

Условный номер плавки	Содержание элементов, % (по массе)				Результаты ТА		
	B	La	P	S	Δ	K	f
5	0,008	0,004	0,002	0,005	2,5–3	2	0,14
7	0,008	0,004	0,01	0,016	6–8,5	4	0,46
8	0,024	0,003	0,01	0,01	3–5,5	2–6	0,16
10	0,006	0,023	0,01	0,007	4	5	0,37

Примечание. Δ – ширина пика распределения бора на половине высоты, мкм; K – высота пика распределения бора; f – количество бора, находящегося на границах зерен, % (от общего содержания бора в сплаве).

* Исследование методом ТА проведено совместно с С.С. Гинзбургом и А.И. Ивановым.

Установлено, что характер распределения бора в приграничных областях зависит от общего количества бора в сплаве и от содержания в нем серы, фосфора и лантана. При содержании бора $<0,005\%$ (по массе) трековые автордиограммы не выявляют обогащения бором границ зерен, длительная прочность материала близка к нулю даже при минимальных концентрациях серы и фосфора. При увеличении содержания бора до $0,01\%$ (по массе) достигаются высокие значения длительной прочности, не изменяющиеся при увеличении содержания серы и фосфора с $0,005$ до $0,02\%$ (по массе) каждого. В этом интервале содержания примесей бор неизменно обогащает границы зерен.

Распределение бора в плавке 5, принятой за исходную вследствие минимального содержания в ней серы и фосфора, представляет собой узкий пик, на границах зерен находится 14% от общего количества бора, содержащегося в сплаве ($f=0,14$). При увеличении содержания серы и фосфора (плавка 7) пик распределения бора расширяется, при этом на границы зерен переходит приблизительно половина от всего количества бора ($f=0,46$), находящегося в сплаве, что, по-видимому, связано с увеличением емкости границ зерен (возможно благодаря образованию на них сегрегаций серы и фосфора). Повышение содержания лантана (плавка 10) уменьшает ширину на половине высоты (Δ) пика распределения бора практически до исходного, но высота пика (K) продолжает расти, количество бора, находящегося на границах зерен, несколько снижается ($f=0,37$). Это можно объяснить тем, что лантан связывает часть серы и фосфора во включения в объеме уже на стадии кристаллизации сплава, снижая мощность зернограничных сегрегаций, что показано при анализе границ зерен методом ОЭС.

При введении большего количества бора в сплав с содержанием серы и фосфора на уровне $0,01\%$ (по массе) каждого (плавка 8) на концентрационных профилях появляются провалы, что соответствует коагуляции боридов на границах зерен вследствие растворения боридов у приграничной зоны. Характер профиля близок к исходному, количество бора на границах зерен составляет 16% от его общего содержания в сплаве. Длительная прочность сплава остается на высоком уровне, а мощность сегрегаций серы и фосфора (по данным ОЭС) не превышает таковую для плавов, в которых содержание серы и фосфора составляет по $0,005\%$ (по массе) каждого. Вероятно, происходит вытеснение серы и фосфора с границ зерен в объем материала атомами бора.

В работе [19] показано, что бор и лантан конкурируют за места на границах зерен в равноосных литейных никелевых жаропрочных сплавах, причем при концентрации $>0,01\%$ (по массе) лантан вытесняет бор с границ зерен.

В данном исследовании (плавка 10) даже при содержании в сплаве лантана в количестве 0,023% (по массе), на границах зерен присутствует бор. Этот результат можно объяснить тем, что бор и лантан в первую очередь расходуются на нейтрализацию действия вредных примесей (серы и фосфора), оставаясь при этом на границах зерен. Бор повышает когезивную прочность границ даже при наличии на них сегрегаций серы и фосфора, а лантан связывает серу и фосфор в мелкие неопасные включения, снижая величину зернограницных сегрегаций.

Обсуждение и заключения

Величина сегрегаций серы и фосфора на границах зерен модельного сплава типа ЭП742 зависит от нескольких факторов: общего содержания примесей в сплаве, температуры закалки при термической обработке, содержания в сплаве микролегирующих добавок (бора и лантана).

Сера и фосфор образуют сегрегации на межфазных поверхностях раздела «включение–матрица» гораздо более мощные, чем на границах зерен.

Ширина обогащенной бором зоны в окрестностях границ зерен зависит от содержания в сплаве бора, серы, фосфора и лантана. Увеличение содержания серы и фосфора с 0,005 до 0,01% (по массе) каждого приводит к расширению обогащенной бором зоны в 2–3 раза, что, вероятно, связано с конкуренцией между бором, серой и фосфором на границах зерен. Введение в сплав лантана уменьшает ширину обогащенной бором зоны до уровня исходной, поскольку лантан связывает серу и фосфор во включения, освобождая тем самым места на границах зерен для атомов бора. При дальнейшем повышении содержания бора в сплаве (до 0,024% (по массе)) происходит вытеснение серы и фосфора с границ зерен, о чем свидетельствуют данные ОЭС и уменьшение ширины обогащенной бором зоны.

Введение в сплав бора и лантана приводит к резкому повышению длительной прочности даже в плавках с содержанием серы и фосфора на уровне 0,02% (по массе) каждого. Причем механизм действия этих микролегирующих добавок различен: бор рафинирует и упрочняет границы зерен, а лантан связывает серу и фосфор в соединения благоприятной морфологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Каблов Е.Н., Ломберг Б.С., Оспенникова О.Г. Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения //Крылья Родины. 2012. №3–4. С. 34–38.
3. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 52–57.
4. Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М., Чабина Е.Б., Филонова Е.В. Влияние микролегирующих элементов на структурно-фазовую стабильность и свойства жаропрочного деформируемого сплава (при длительных наработках) //Металлург. 2013. №9. С. 93–97.
5. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М. Особенности легирования и термической обработки жаропрочных никелевых сплавов для дисков газотурбинных двигателей нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2010. №2. С. 3–8.
6. Артюшов В.Н., Кудрин А.А., Кирпичников М.С., Пономарева Л.Л. Влияние микролегирования на технологическую пластичность жаропрочного сплава ХН62МБКТЮ (ЭП742) //Металлург. 2011. №8. С. 69–72.
7. Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Ломберг Б.С., Зайцев Д.В. Особенности формирования структуры высокожаропрочного никелевого сплава при комплексном микролегировании лантаноидами //Металлы. 2014. №6. С. 62–69.
8. Козлов Э.В., Никоненко Е.Л., Попова Н.А., Конева Н.А. Влияние легирования лантаном на фазовый состав суперсплава на основе Ni–Al–Cr //Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. №4. С. 1527–1528.
9. Суперсплавы. Т. II /Под ред. Ч.Т. Симса, Н.С. Столоффа, У.К. Хагеля. М.: Металлургия. 1995. Кн. 1. 384 с.
10. Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов /Под ред. К.Л. Брайента, С.К. Бенерджи. М.: Металлургия. 1988. 551 с.
11. Gibbons T.B. Some effects of trace elements in reducing creep performance in high-strength superalloys //Materials Science and Technology. 1985. №1. P. 1033–1039.
12. Guttman M. The influence of interfacial segregation in embrittlement phenomena //Adv. Mech. and Phys. Surfaces. 1981. V. 1. P. 1–109.

13. McLean M., Strang A. Effects of trace elements on mechanical properties of superalloys //Metals Technology. 1984. V. 11. №10. P. 454–465.
14. Meetham G.W. Trace elements in superalloys (review) //Metals technology. 1984. V. 11. №10. P. 414–418.
15. Физическое металловедение. Т. 1. Атомное строение металлов и сплавов /Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. М.: Металлургия. 1987. 639 с.
16. Guttman M. Temper embrittlement and ternary equilibrium segregation //Material Science and Engineering. 1980. V. 42. P. 227–232.
17. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. М.: Металлургиздат. 1960. 322 с.
18. Zhuanggi H., Hongwei S., Shouren G. Role of P, S and B on creep behavior of alloy 718 //Journal of Material Science and Technology. 2001. V. 17. №4. P. 399–402.
19. Бокштейн С.З., Василенок Л.Б., Кишкин С.Т., Радин И.В., Шпунт К.Я. Изотопное исследование микролегирования границ зерен в никелевых сплавах //Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1987. №3. С. 117–122.
20. Bruemmer S.M., Jones R.H., Thomas M.T., Baer D.R. //Metallurgical Transaction. 1983. V. 14A. №2. P. 223.
21. Mulford R.A. Grain Boundary Embrittlement of Ni and Ni Alloys //Treatise on materials science and technology. 1983. V. 25. P. 1–18.
22. Swindeman R.W., Sikko V.H., Kluch R.L. //Metallurgical Transaction. 1983. V. 14A. №4. P. 584.
23. Loier C., Boos J.Y. The influence of grain boundary sulfur concentration on the intergranular brittleness of nickel of different purities //Metallurgical Transaction. 1981. V. 12A. №7. P. 1223–1233.
24. Guttman M. Grain boundary segregation, two dimensional compound formation and precipitation //Metal Transaction. 1977. V. A8. №9. P. 1383–1403.
25. Орехов Н.Г., Черкасова Е.Р., Чабина Е.Б., Сидоренко В.И. Изучение поверхностей разрушения современных никелевых сплавов методом Оже-электронной спектроскопии /В сб. Вопросы авиационной науки и техники. Сер. «Авиационные материалы». Вып. Методы исследования конструкционных материалов. М.: ВИАМ. 1987. С. 150–156.
26. Каблов Е.Н., Бронфин М.Б. Эффект С.Т. Кишкина, или почему структура жаропрочных никелевых сплавов должна быть гетерофазной /В кн. Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина: научн.-техн. сб.; Под. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука. 2006. С. 7–14.

27. Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М., Чабина Е.Б., Филонова Е.В. Взаимосвязь структуры и свойств высокожаропрочных никелевых сплавов для дисков газотурбинных двигателей //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 25–30.
28. Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Ломберг Б.С., Морозова Г.И. Эволюция структуры и фазового состава деформируемых жаропрочных никелевых сплавов для дисков ГТД с усложнением их легирования //МиТОМ. 2015. №3 (717). С. 8–12.
29. Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М. Структура современных деформируемых никелевых сплавов //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №6. С. 22–27.
30. Бокштейн С.З., Кишкин С.Т., Шалин Р.Е. Структурная стабильность конструкционных материалов /В сб. Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков. М.: ВИАМ. 1994. С. 547–553.
31. Чабина Е.Б., Алексеев А.А., Филонова Е.В., Лукина Е.А. Применение методов аналитической микроскопии и рентгеноструктурного анализа для исследования структурно-фазового состояния материалов //Труды ВИАМ. 2013. №5. Ст. 06 (viam-works.ru).
32. Методы анализа поверхности /Под ред. А. Зандерны. М.: Мир. 1979. 582 с.
33. Edwards B.C., Byre B.L., Gage G. //Acta Metallurgica. 1980. V. 28. P. 335–356.
34. Бабикова Ю.Ф., Гусаков А.А., Рябова Т.Т. Авторадиография по мгновенному излучению: Учебное пособие. М.: МИФИ. 1980. 52 с.
35. Was G.S., Martin J.R. The influence of grain boundary precipitation on the measurement of chromium redistribution and phosphorous segregation in Ni–16Cr–9Fe //Metallurgical Transaction. 1985. V. 16A. №3. P. 349–359.
36. Guttman M., Dumoulin P., Tan-Tai N., Fontaine P. An Auger Electron Spectroscopic study of phosphorus segregation in the grain boundaries of nickel base alloy 600 //Corrosion NACE. 1981. V. 37. №7. P. 416–425.
37. Briant C.L. Grain boundary segregation in Ni-base alloy 182 //Metallurgical Transaction. 1988. V. 19A. №1. P. 137–143.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskikh napravlenij razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative development of VIAM Federal State Unitary Enterprise of GNTs Russian Federation on implementation «The strategic directions of development of materials and

- technologies of their processing for the period to 2030»] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2015. №1 (34). S. 3–33.
2. Kablov E.N., Lomberg B.S., Ospennikova O.G. Sozdanie sovremennyh zharoprochnyh materialov i tehnologij ih proizvodstva dlja aviacionnogo dvigatelestroenija [Creation of modern heat resisting materials and technologies of their production for aviation engine building] //Krylja Rodiny. 2012. №3–4. S. 34–38.
 3. Lomberg B.S., Ovsepjan S.V., Bakradze M.M., Mazalov I.S. Vysokotemperaturnye zharoprochnye nikel'evye splavy dlja detalej gazoturbinyh dvigatelej [High-temperature heat resisting nickel alloys for details of gas turbine engines] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 52–57.
 4. Lomberg B.S., Bakradze M.M., Chabina E.B., Filonova E.V. Vlijanie mikrolegirujushhih jelementov na strukturno-fazovuju stabil'nost' i svojstva zharoprochnogo deformiruemogo splava (pri dlitel'nyh narabotkah) [Influence of microdoping elements on structural and phase stability and property of heat resisting deformable alloy (at long practices)] //Metallurg. 2013. №9. S. 93–97.
 5. Lomberg B.S., Ovsepjan S.V., Bakradze M.M. Osobennosti legirovanija i termicheskoj obrabotki zharoprochnyh nikel'evyh splavov dlja diskov gazoturbinyh dvigatelej novogo pokolenija [Features of alloying and thermal processing of heat resisting nickel alloys for disks of gas turbine engines of new generation] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2010. №2. S. 3–8.
 6. Artjushov V.N., Kudrin A.A., Kirpichnikov M.S., Ponomareva L.L. Vlijanie mikrolegirovanija na tehnologicheskiju plastichnost' zharoprochnogo splava HN62MBKTJu (JeP742) [Influence of microalloying on technological plasticity of HN62MBKTYU hot strength alloy (ЭП742)] //Metallurg. 2011. №8. S. 69–72.
 7. Chabina E.B., Filonova E.V., Lomberg B.S., Zajcev D.V. Osobennosti formirovanija struktury vysokozharoprochnogo nikel'evogo splava pri kompleksnom mikrolegirovanii lantanoidami [Features of forming of structure of high-heat resisting nickel alloy at complex microalloying lanthanoids] //Metally. 2014. №6. S. 62–69.
 8. Kozlov Je.V., Nikonenko E.L., Popova N.A., Koneva N.A. Vlijanie legirovanija lantanom na fazovyj sostav supersplava na osnove Ni–Al–Cr [Alloying influence by lanthanum on phase structure of superalloy on the basis of Ni–Al–Cr] //Vestnik TGU. 2013. T. 18. №4. S. 1527–1528.
 9. Supersplavy [Superalloys]. T. II /Pod red. Ch.T. Simsa, N.S. Stoloffa, U.K. Hagelja. M.: Metallurgija. 1995. Kn. 1. 384 s.

10. Okhrupchivanie konstrukcionnyh stalej i splavov [Okhrupchivaniye constructional staly and alloys] /Pod red. K.L. Brajenta, S.K. Bener-dzhi. M.: Metallurgija. 1988. 551 s.
11. Gibbons T.B. Some effects of trace elements in reducing creep performance in high-strength superalloys //Materials Science and Technology. 1985. №1. P. 1033–1039.
12. Guttman M. The influence of interfacial segregation in embrittlement phenomena //Adv. Mech. and Phys. Surfaces. 1981. V. 1. P. 1–109.
13. McLean M., Strang A. Effects of trace elements on mechanical properties of superalloys //Metals Technology. 1984. V. 11. №10. P. 454–465.
14. Meetham G.W. Trace elements in superalloys (review) //Metals technology. 1984. V. 11. №10. P. 414–418.
15. Fizicheskoe metallovedenie. T. 1. Atomnoe stroenie metallov i splavov [Physical metallurgical science. V. 1. Nuclear structure of metals and alloys] /Pod red. R.U. Kana, P. Haazena. M.: Metallurgija. 1987. 639 s.
16. Guttman M. Temper embrittlement and ternary equilibrium segregation //Material Science and Engineering. 1980. V. 42. P. 227–232.
17. Mak Lin D. Granicy zeren v metallah [Borders of grains in metals]. M.: Metallurgizdat. 1960. 322 s.
18. Zhuanggi H., Hongwei S., Shouren G. Role of P, S and B on creep behavior of alloy 718 //Journal of Material Science and Technology. 2001. V. 17. №4. P. 399–402.
19. Bokshtejn S.Z., Vasilenok L.B., Kishkin S.T., Radin I.V., Shpunt K.Ja. Izotopnoe issledovanie mikrolegirovanija granic zeren v nikelovyh splavah [Isotope research of microalloying of borders of grains in nickel alloys] //Poverhnost'. Fizika. Himija. Mehanika. 1987. №3. S. 117–122.
20. Bruemmer S.M., Jones R.H., Thomas M.T., Baer D.R. //Metallurgical Transaction. 1983. V. 14A. №2. P. 223.
21. Mulford R.A. Grain Boundary Embrittlement of Ni and Ni Alloys //Treatise on materials science and technology. 1983. V. 25. P. 1–18.
22. Swindeman R.W., Sikko V.H., Kluch R.L. //Metallurgical Transaction. 1983. V. 14A. №4. P. 584.
23. Loier C., Boos J.Y. The influence of grain boundary sulfur concentration on the intergranular brittleness of nickel of different purities //Metallurgical Transaction. 1981. V. 12A. №7. P. 1223–1233.
24. Guttman M. Grain boundary segregation, two dimensional compound formation and precipitation //Metal Transaction. 1977. V. A8. №9. P. 1383–1403.

25. Orehov N.G., Cherkasova E.R., Chabina E.B., Sidorenko V.I. Izuchenie poverhnostej razrushenija sovremennyh nikelovyh splavov metodom Ozhe-jelektronnoj spektroskopii [Studying of surfaces of destruction of modern nickel alloys by method Ozhe-elektronnoy of spectroscopy] /V sb. Voprosy aviacionnoj nauki i tehniki. Ser. «Aviacionnye materialy». Vyp. Metody issledovanija konstrukcionnyh materialov. M.: VIAM. 1987. S. 150–156.
26. Kablov E.N., Bronfin M.B. Jeffekt S.T. Kishkina, ili pochemu struktura zharoprochnyh nikelovyh splavov dolzhna byt' geterofaznoj [Kishkin's effect or why the structure of heat resisting nickel alloys has to be heterophase] /V kn. Litejnye zharoprochnye splavy. Jeffekt S.T. Kishkina: nauchn.-tehn. sb.; Pod. red. E.N. Kablova. M.: Nauka. 2006. S. 7–14.
27. Lomberg B.S., Bakradze M.M., Chabina E.B., Filonova E.V. Vzaimosvjaz' struktury i svojstv vysokozharoprochnyh nikelovyh splavov dlja diskov gazoturbinnih dvigatelej [Interrelation of structure and properties of high-heat resisting nickel alloys for disks of gas turbine engines] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №2. S. 25–30.
28. Chabina E.B., Filonova E.V., Lomberg B.S., Morozova G.I. Jevoljucija struktury i fazovogo sostava deformiruemyh zharoprochnyh nikelovyh splavov dlja diskov GTD s uslozneniem ih legirovanija [Evolution of structure and phase composition of deformable heat resisting nickel alloys for disks GTD with complication of their alloying] //MiTOM. 2015. №3 (717). S. 8–12.
29. Chabina E.B., Filonova E.V., Lomberg B.S., Bakradze M.M. Struktura sovremennyh deformiruemyh nikelovyh splavov [Structure of modern deformable nickel alloys] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravochnik. 2012. №6. S. 22–27.
30. Bokshtejn S.Z., Kishkin S.T., Shalin R.E. Strukturnaja stabil'nost' konstrukcionnyh materialov [Structure of modern deformable nickel alloys] /V sb. Aviacionnye materialy na rubezhe XX–XXI vekov. M.: VIAM. 1994. S. 547–553.
31. Chabina E.B., Alekseev A.A., Filonova E.V., Lukina E.A. Primenenie metodov analiticheskoj mikroskopii i rentgenostrukturnogo analiza dlja issledovanija strukturno-fazovogo sostojanija materialov [Application of methods of analytical microscopy and the rentgenostrukturny analysis for research of structural and phase condition of materials] //Trudy VIAM. 2013. №5. St. 06 (viam-works.ru).
32. Metody analiza poverhnosti [Methods of the analysis of surface] /Pod red. A. Zanderny. M.: Mir. 1979. 582 s.
33. Edwards B.C., Byre B.L., Gage G. //Acta Metallurgica. 1980. V. 28. R. 335–356.
34. Babikova Ju.F., Gusakov A.A., Rjabova T.T. Avtoradiografija po mgnovennomu izlucheniju [Autoradiography on prompt radiation]: Uchebnoe posobie. M.: MIFI. 1980. 52 s.

35. Was G.S., Martin J.R. The influence of grain boundary precipitation on the measurement of chromium redistribution and phosphorous segregation in Ni–16Cr–9Fe //Metallurgical Trans-action. 1985. V. 16A. №3. P. 349–359.
36. Guttman M., Dumoulin P., Tan-Tai N., Fontaine P. An Auger Electron Spectroscopic study of phosphorus segregation in the grain boundaries of nickel base alloy 600 //Corrosion NACE. 1981. V. 37. №7. P. 416–425.
37. Briant C.L. Grain boundary segregation in Ni-base alloy 182 //Metallurgical Transaction. 1988. V. 19A. №1. P. 137–143.