

한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 13, No. 1, Mar. 1984.

總說 (Review)

뜨임 脆性的 機構와 原因

金 基太 · 邊 秀一

韓國科學技術院 材料工學科

A Review of Mechanisms of Temper Embrittlement

Ki-Tae Kim · Su-Il Pyun

Dept. of Materials Science and Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology

1. 緒 論

오오스테나이트 (austenite) 領域에서 담금질처리 (quenching) 한 低合金鋼을 250° - 600°C 領域에서 뜨임처리 (tempering) 를 하거나 이 溫度 領域에서徐冷시켰을 때 材料의 韌性 (toughness) 이 急激히 減少하는 現象은 오래전부터 알려져 왔으며 이렇게하여 나타난 材料의 脆性を 뜨임 脆性 (temper embrittlement) 이라고 한다. 材料가 이와같은 뜨임 脆性を 나타내게 되면 材料의 使用 途中에 급작스런 破壞를 誘發하게 된다. 따라서 이런 現象을 根本적으로 理解하는 것은 事故 原因 分析과 安全對策을 세우는 데 대단히 重要的 役割을 하게 되므로 그의 原因과 作用機構에 대하여 많은 研究들이 행해져 왔다.

一般的으로 보통의 炭素鋼 (plain carbon steel) 은 뜨임 脆性 現象을 나타내지 않으며, 鋼 内に 意圖적으로 또는 不可避하게 存在하게 되는 合金元素나 不純物들의 存在가 뜨임 脆性 現象을 일으키는 것으로 알려졌다. 즉 이들 合金元素 또는 不純物들이 뜨임처리 되는 동안 粒界로 偏析 (segregation) 되어 이들 粒界의 結合力을 弱화시켜 이곳에서 破壞가 쉽게 일어나게 된다.

本稿에서는 最近文獻을 통하여 이같은 뜨임脆性的 特徵, 原因, 作用機構, 防止方法 등을 整理 報告 하고자 한다.

2. 뜨임脆性的 特徵

보통의 鋼에서는 溫度에 따른 破壞에너지 (fracture energy) 의 變化가 急激한 延性-脆性 遷移 溫度 (ductile-brittle transition temperature; DBTT) 가 存在하는데 뜨임 脆性이 일어나면 Fig. 1¹⁾ 에서 보듯이 DBTT가 高溫으로의 遷移가 일어나게 되며 延性 破壞 에너지도 작아지게 된다. 또 뜨임處理 溫度와 그 溫度에서 뜨임處理한 試片의 DBTT 와의

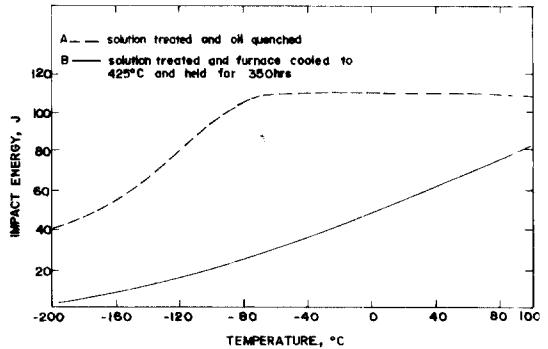


Fig. 1 Influence of heat treatment upon ductile-brittle transition temperature after initial temper at 610°C for 300 h¹⁾
A : unembrittled, B : embrittled

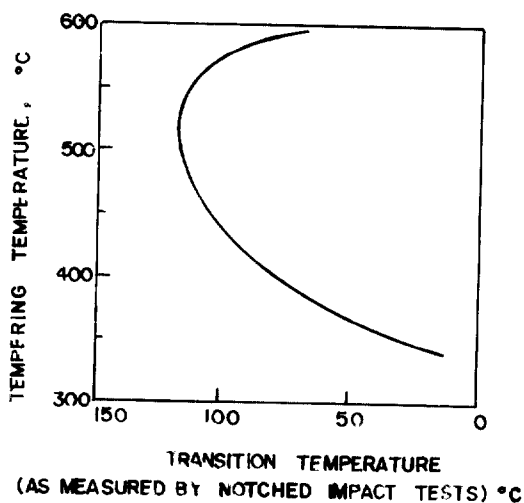


Fig. 2 Typical effect of tempering on the ductile-brittle transition temperature of a low-alloy steel containing 0.04% P²⁾

關係를 나타내보면 Fig. 2와 같이 “C”型曲線 形態를 나타내게 된다²⁾. 破壞樣相도 Fig. 3³⁾에서 보듯이 脆性이 일어나기 前에는 機械的 破斷 또는 粒內破斷 形態이나 뜨임 脆性이 일어나면 粒界破斷이 일어나게 된다. 한편 뜨임 脆性이 일어난 鋼을 脆性を 나타내게 되는 溫度 領域 以上에서 짧은 時間동안 熱處理를 하면 Fig. 4⁴⁾에 나타냈듯이 脆性이 없어지게 되는데 이러한 뜨임 脆性的 可逆性은 不純物 또는 合金元素들의 偏析의 可逆性에 起因한다^{5, 6)}.

3. 뜨임 脆性的 影響 因子

一般的으로 低合金鋼이 뜨임 脆性を 일으키는 데는 不純物의 影響이 큰 것으로 알려졌다. AUGER Electron Spectroscopy (AES)技術이 發展함에 따라 不純物이 粒界에 偏析됨이 알려졌다으며, 이렇게 不純物이 偏析된 粒界가 쉬운 破壞 絲路가 되어 脆性 現象이 나타나게 된다. 그러나 이러한 不純物의 偏析이 일어나는 熱處理 段階라든가, 偏析이 일어나는 機構, 또 偏析이 되면 어떻게 하여 偏析된 界面의 結合력이 弱하게 되는가에 대해서는 여러가지 見解들이 있다.

不純物 이외에 材料의 性質을 改善하기 위하여 添加한 合金元素들이 不純物의 偏析을 促進 혹은 沮止 시키는 것으로 알려졌다으며 合金元素들이 單獨 혹은 複合的으로 作用할 때의 影響도 다른 것으로 알



Fig. 3 Cross section of fracture of unembrittled and embrittled steel³⁾

- a) unembrittled steel : mostly straight segments of fracture across grains (transgranular cleavage)
- b) embrittled steel : curved segments of fracture along grain boundaries (intergranular fracture)

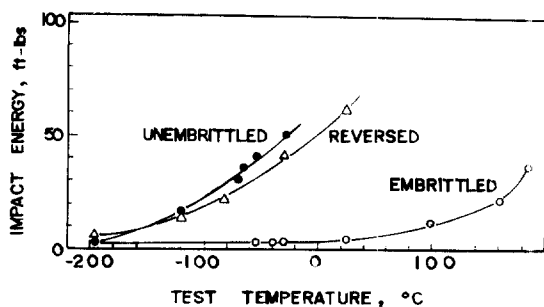


Fig. 4 Comparison of impact properties of 3340 steel in embrittled, reversed and unembrittled conditions⁴⁾

려져왔다. 따라서 모든 不純物 및 合金元素의 影響과 그들의 複合作用을 完全히 理解하기는 어려우나 몇가지 重要한 不純物 및 合金元素의 뜨임 脆性에 대한 影響을 알아보기로 하자.

1) P

오래전 부터 P는 매우 적은 量이라도 뜨임 脆性에 큰 影響을 미치는 것으로 알려졌다⁷⁾ P의 量이

增加하면 DBTT의 高温으로의 遷移가 增加하고 破壞 斷面의 粒界 破壞 分率이 增加하는 등의 뜨임脆性 現象이 增加하게 된다⁹⁾. AES 技術이 發達하기 以前에는 이러한 뜨임脆性 現象이 單純한 P의 偏析에 의한 것인지 아니면 P의 제 2相의 析出에 의한 것인지 알기가 어려웠으나^{9, 10)}, AES를 利用하여 觀察한 研究 結果에 의하면 P가 粒界에 偏析되어 뜨임脆性を 일으키며^{6, 11-13)}, 이 粒界偏析의 可逆性이 뜨임脆性的 可逆성과 關聯이 있음을 보여 줄 수 있다⁶⁾. 한편 粒界의 構造가 偏析에 影響을 미쳐 不整合 雙晶界(incoherent twin boundary) 같은 高 에너지 상태의 粒界가 整合 雙晶界(coherent twin boundary) 같은 低 에너지 粒界보다 P의 偏析이 심하게 일어난다는 研究 結果¹²⁾도 있다.

(2) Sb

Restaino 등⁴⁾은 化學分析(chemical trace analysis) 方法을 사용하여 Fe-C-Sb 鋼의 뜨임脆性 現象이 Sb의 ferrite 粒界와 ferrite-cementite界面으로의 偏析에 의해 일어난다고 하였으나 다른 研究 結果들¹⁴⁻¹⁶⁾은 單純한(Fe-C-Sb)系 鋼에서는 뜨임脆性 現象이 일어나지 않으며 Ni, Cr 등의 合金元素가 存在할 때 脆性 現象이 深化되는 것으로 보아 Sb 單獨의 影響보다는 Ni, Cr 등과의 複合的인 影響을 推定했다. Sb의 偏析이 일어나게 되는 熱處理 領域^{17, 18)}과 偏析이 되는 界面^{14, 17)} 등에 대해서도 意見의 一致가 되지 않고 있기는 하나 Sb의 粒界로의 偏析이 뜨임脆性に 직접 關聯이 있는 것은 確實하다.

(3) Sn

Ni-Cr 鋼에서 Sn이 뜨임脆性に 미치는 影響은 Sb와 비슷하며^{19, 20)} P보다는 훨씬 크다²¹⁾고 알려져 있으며 이는 Ni이나 Cr이 Sn과 동시편析(co-segregation)을 일으키거나²²⁾ Sn의 溶解度를 減少시키기 때문이며¹⁵⁾ Sn의 偏析에 따른 硬度의 變化가 DBTT의 遷移에 對應된다는 報告도 있다²¹⁾. 그러나 Cr-Mo 鋼에서는 Sn이 0.04% 까지는 脆性を 일으키지 않는 것으로 알려졌다²³⁾.

(4) Ni 및 Cr

Ni은 Sb, Sn 등의 溶解度를 減少시키며¹⁵⁾ Sn, P, N 등의 粒界 偏析을 助長시킨다¹³⁾. 一般적으로 이러한 Ni의 脆性 助長 現象은 Ni과 不純物들(例로 Sn, Sb, P 등)과의 同時偏析에 의한 것으로 알려졌다²⁴⁻²⁶⁾. 한편 Cr 역시 P, Sn, Sb 등 不純物의 溶解度를 減少시키^{15, 27)} 脆性 效果를 增大시킨다고 알

려져 있다.

(5) Mo

Mo이 ferrite 內的 P의 溶解度를 減少시키는 것은 오래전부터 알려졌다²⁷⁾ 다른 不純物들(例로 Sb, Sn, As, Mn 등)의 脆性 效果는 減少시키는 反面 P에 대해서는 그렇지 못하다는 報告도 있었다²⁸⁾. 그러나 一般적으로는 Mo이 Mo-P의 化合物(compound)을 形成하게 되어 P의 偏析을 抑制하여 脆性 現象을 減少시키는 것으로 생각되어지며²⁹⁻³¹⁾ Cr-Mo 鋼에서는 Mo의 量이 많아지게 되면 Cr 炭化物(carbide)의 消耗를 通하여 Mo炭化物도 形成하게 됨에 따라 Cr-P의 同時偏析이 助長되어 오히려 脆性 現象이 增加하게 된다²³⁾는 報告도 있다.

(6) Mn 및 Si

Mn은 Ni-Cr 鋼이나 Cr-Mo 鋼에서 Mn-P의 同時偏析^{24, 32)}에 의하여 P의 偏析을 深化시키고¹¹⁾ P를 吸着한 粒界分率을 增加시키게 된다³²⁾ 한편 Si도 HY 130 鋼과 Cr-Mo 鋼에서 뜨임脆性を 일으키는 것으로 알려졌다으나 그 作用機構는 어느 合金元素와는 달리 同時偏析에 의한 것보다는 不純物의 活動度(activity)를 높여서 脆性 現象을 助長시키는 것으로 보인다³²⁾. 보통 合金元素들은 單獨으로 鋼內에 存在할 때 보다 共存할 때 脆性 作用이 더욱 甚한 것으로 알려졌다³³⁾ Mn과 Si은 그런 複合作用이 없는 것으로 알려졌다³²⁾.

(7) 其他

Bi, Se, Ge, Te 등도 뜨임脆性を 일으키며²⁴⁾ Bi, Te 등은 強한 脆性 現象을 나타내는 것으로 알려졌다²⁸⁾.

4. 뜨임脆性 現象의 機構와 Kinetics

不純物과 合金元素들이 界面에 偏析 또는 同時偏析되어 뜨임脆性を 誘發시킨다는 것은 잘 알려져 있으나 이러한 偏析 現象이 어떻게 하여 일어나며(偏析機構) 그리고 또한 界面으로의 偏析이 일어난다면 왜 이 界面이 쉽게 破壞가 일어나게 되는가(粒界 破壞 機構)하는 것들에 대해서는 여러가지 理論들이 있으며 明確하게 定立되어있지 않다. 따라서 먼저 偏析 現象의 model을 알아보고 그 다음 偏析이 일어난 界面의 破壞가 쉽게 일어나게 되는 機構와 kinetics를 살펴보도록 하겠다.

(1) 偏析 現象의 機構

不純物이나 合金元素들이 粒界에 偏析 또는 同時

偏析되는 원인이나 機構等은 아직 明確히 밝혀지지 않은 一般의 偏析 現象이 일어나는 것은 不純物-金屬 間의 引力때문이거나³⁴⁾ 偏析에 의하여 界面의 表面 energy가 낮아지기 때문이거나³⁵⁾ bulk 內의 基地의 變形 energy나 電子 結合 energy 等의 減少가 일어나기 때문으로 생각되어 왔다. 또 이러한 偏析이 일어나는 場所로는 prior austenite 結晶 粒界³⁵⁾, ferrite 結晶 粒界 또는 結晶 粒界에 存在하는 ferrite-carbide 間의 界面^{4, 14)}, disordered high angle boundary³⁷⁾ 등이 알려졌다.

一般의 不純物-金屬의 偏析 또는 同時 偏析은 McLean 型의 平衡 二元溶液 model³⁶⁾ (equilibrium binary solution model)로는 說明하기 힘들고, 따라서 Joshi²⁰⁾, Rellick 等¹⁶⁾은 뜨임 脆性의 可逆 (reversible) 現象이나, 한 뜨임 溫度 條件에서 時間에 따라 脆性 現象의 最大値가 나타나는 過時效 (overageing) 現象, 그리고 偏析이 일어난 界面 근처의 Ni의 濃度 曲線에서 보이는 非正常的 增加 (hump) 等을 說明하기 위하여 平衡 偏析 (equilibrium segregation)과 非平衡 偏析 (non-equilibrium segregation)을 複合 使用한 model을 提案하기도 하였다. 그러나 Guttman은^{34, 37, 38)} 三元定規溶液 model (ternary regular solution model)에서 이들의 偏析 또는 同時偏析 現象이 準化學 model (quasi-chemical model)로 說明될 수 있음을 보였다. 즉 溶質의 濃도가 굉장히 묽은 三元系 (1, 2, 3)에서 溶媒 (3) 中의 溶質 (1, 2)의 表面 또는 粒界에서의 各 溶質의 原子分率 X_1^b, X_2^b 는

$$X_1^b = \frac{X_1^s \exp(\Delta G_1/RT)}{1 - X_1^s + X_1^s \exp(\Delta G_1/RT) - X_2^s + X_2^s \exp(\Delta G_2/RT)} \quad (1)$$

$$X_2^b = \frac{X_2^s \exp(\Delta G_2/RT)}{1 - X_1^s + X_1^s \exp(\Delta G_1/RT) - X_2^s + X_2^s \exp(\Delta G_2/RT)} \quad (2)$$

의 形態로 나타내진다.

여기서 X_1^s, X_2^s 는 各 各 bulk內에서의 제1 및 제2 元素의 原子分率 (atomic fraction)을 나타내고

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + 2\alpha_{13}(X_1^b - X_1^s) + (\alpha_{12} - \alpha_{23} - \alpha_{13}) \cdot (X_2^s - X_2^b) \quad (3)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + 2\alpha_{23}(X_2^b - X_2^s) + (\alpha_{12} - \alpha_{23} - \alpha_{13}) \cdot (X_1^s - X_1^b) \quad (4)$$

이며, 여기서 $\Delta G_1^0, \Delta G_2^0$ 는 McLean 項³⁶⁾을 나타내고 α_{ij} 는 準化學 二元系 反應係數 (quasi-chemical binary interaction coefficient)로서 $\alpha_{ij} = -Z.N_i \cdot [E_{ij} - (E_{ii} + E_{jj})/2]$ 이며 여기서 Z는 結

晶相에서의 配位數, N_0 는 Avogadro수, E_{ij} 는 ij bond의 energy를 나타낸다.

(1) 式은 溶質 2에 關한 項들을 무시하면 바로 二元系의 McLean 型의 式으로 줄여질 수 있다³⁶⁾. 이때 溶質 1의 偏析은 $\Delta G_1 > 0$ 일 때 可能하게 된다. 이 ΔG_1 의 項들을 자세히 檢討하면 먼저 ΔG_1^0 의 McLean 項은 元素 1이 粒界 등으로 偏析될 때 陽의 값을 가지게 되며, 두번째 項 $2\alpha_{13}(X_1^b - X_1^s)$ 는 Fowler 項이라 하여 溶質 (1)과 溶媒 (3) 사이에 化學的으로 反應이 있게될 때 二元 定規 溶液 model에서 α_{13} 의 값에 따라 偏析이 일어날 것인가를 決定하게 된다. 즉 $\alpha_{13} < 0$ 이어야 偏析이 잘 일어나게 되며 이때 구동력 (driving force)은 $\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + 2\alpha_{13}(X_1^b - X_1^s)$ 로 주어지게 된다. 마지막 셋째 項 $(\alpha_{12} - \alpha_{23} - \alpha_{13}) \cdot (X_2^s - X_2^b)$ 는 三元系일 경우의 三元 反應係數 (ternary interaction coefficient) $\alpha' = (\alpha_{12} - \alpha_{23} - \alpha_{13})$ 를 包含하며 $E_{12} + E_{33} < E_{23} + E_{13}$ 이면 $\alpha' > 0$ 이 되는데 이는 溶質 1과 2의 同時偏析이 일어나게 됨을 뜻한다. 例로 Fe-Ni-Sb 系를 생각해 보면,

$$\alpha' = \alpha_{Sb-Ni} - \alpha_{Ni-Fe} - \alpha_{Sb-Fe}$$

로 되는데 $\alpha_{Sb-Fe} < \alpha_{Sb-Ni}$ 이고 α_{Ni-Fe} 는 무시할 수 있으므로 $\alpha' > 0$ 이 되어 (3) 式과 (4) 式에서 $\Delta G_{Sb} > 0, \Delta G_{Ni} > 0$ 이 되므로 Ni과 Sb가 同時偏析됨을 알 수 있다. 이와같이 이 偏析 model은 Fe-Ni 鋼에서 Sb, Sn, P 등의 偏析 現象을 잘 說明하고 있다²⁴⁾.

(2) 界面 破壞 機構

不純物과 合金元素가 粒界로 偏析 또는 同時偏析되어 脆性 現象을 일으킨다는 것은 알려져 있으나 偏析이 일어난 界面이 어떻게 하여 쉽게 破壞이 일어나는 場所가 되는가 하는 機構에 대해서는 正確히 알려져 있지는 않다. 그러나 一般의 偏析에 의하여 界面의 表面 energy가 낮아짐으로써 破壞가 쉽게 일어난다는 表面 energy 減少說과 偏析에 의하여 界面에 存在하는 原子들 間의 結合력이 弱화되어 破壞가 쉽게 일어나게 된다는 結合력 弱화說 등이 있다.

먼저, 異種 元素의 吸着에 따른 表面 energy의 減少가 材料의 脆性 現象을 가져온다는 說은 오래전부터 提案되어 왔으며^{39, 40)} 비단 뜨임 脆性 現象에 대해서^{41, 42)} 뿐만 아니라 水素 脆性이라든가^{39, 40)} 液相 金屬 脆性 (liquid metal embrittlement)^{43, 44)} 等の 機構를 說明하는데도 많이 利用되고 있다. 즉 偏析에 의하여 表面 energy γ_a 가 γ_c 로 減少하게 되면 가장 간단한 Griffith 龜裂 model⁴⁵⁾을 適用하더라도 龜裂의 傳播에 필요한 應력이 $\sigma_a = [2E\gamma_a/\pi c]^{1/2}$ 에서 $\sigma_c = [2E\gamma_c/\pi c]^{1/2}$ 로 減少하게 되어 (이때 E는

彈性 係數이고 c 는 龜裂 길이이다). 脆性 現象이 일어나게 됨을 알 수 있다.

한편 粒界에 存在하는 原子들 間的 結合력을 弱化시키는 機構의 說明으로서 몇가지 提案된 model 들⁴⁶⁻⁵⁰⁾이 있으며 Losch는^{46, 47)} 界面 弱化的 가장 주된 要因이 不純物이 粒界에 單純히 偏析될 뿐만 아니라 粒界 근처의 金屬 原子들과 化學적으로 反應하기 때문에 (마치 自由表面에서의 化學的 吸着 (chemisorption) 과 같은 形態) 不純物의 電子 配列 (대개의 경우 ns^2p^x 의 形態)의 影響에 의하여 不純物-金屬原子 間的 結合력이 強化되어 不純物 근처의 金屬-金屬 間的 結合력이 弱化되는 것이라 說明하였다.

5. 뜨임 脆성에 대한 防止 方法

뜨임 脆성을 防止 또는 그 效果를 줄이려는 方法에는 材料의 成分을 調節하는 方法과 熱處理 條件을 調節하는 方法이 있다.

(1) 成分 調節

- a. 不純物들이 뜨임 脆性的 主된 原因이 되므로 不純物들의 含量을 最小化 한다.
- b. 不純物의 炭化物이 形成되면 偏析 效果가 줄어들게 되므로 Mo, V 등의 強炭化物 生成 元素를 添加한다.
- c. J분율⁵¹⁾ 과 같은 經驗的인 不純物의 最大 許容 條件 基準을 지킨다. J분율은 다음과 같이 주어지며

$$J = (Mn + Si) \times (P + Sn) \times 10^4$$

(여기서 各 成分은 含有 %를 나타낸다.)

이때 $J < 150$ 이 되도록 調節한다.

(2) 熱處理 條件 調節

- a. 뜨임 處理는 600°C 以上에서 行한다.
- b. 뜨임 處理를 한 後 빠른 速度로 冷却시킨다.
- c. 만일 뜨임 脆성을 나타내게 되는 溫度 領域($250^\circ - 600^\circ\text{C}$)에서 뜨임 處理를 해야 된다면 뜨임 處理 時間을 最小化 시킨다.

6. 結論

一般的으로 不純物 또는 合金元素들이 粒界로 偏析되어 個別的 혹은 複合的으로 뜨임 脆성에 큰 影響을 미치는 것으로 알려졌다. 이러한 뜨임 脆성을 나타내게 되는 不純物 또는 合金元素의 偏析 機構나 脆性 破壞 機構에 대하여 最近의 文獻들은 몇가지

model들을 提案하고 있다. 이들은 뜨임 脆性 現象이 水素 脆性, 液相 金屬 脆性 및 応力腐蝕 脆性 등과 같은 다른 脆性 現象들과 類似하게 取扱될 수 있음을 보여준다.

參考文獻

1. A. Wirth and B. Clarke, *Metals Tech.*, 8 (1981) 161.
2. D. Birchon, *Dictionary of Metall.*, George Newnes, London, (1965) 364.
3. B.R. Queneau, *The Embrittlement of Metals*, ASM, Cleveland, (1956) 21.
4. P.A. Restaino and C.J. McMahon, Jr., *Trans. ASM*, 60 (1967) 699.
5. J.P. Coad, J.C. Riviere, M. Guttman and P.R. Krahe, *Acta Met.*, 25 (1977) 161.
6. R. Viswanathan, *Met. Trans.*, 2 (1971) 809.
7. B.C. Woodfine, *J. Iron Steel Inst.*, 173 (1953) 229.
8. V.I. Bogdanov, V.M. Goritskii and Yu. I. Zvezdin, *Metal Sci. & Heat Treat.*, 23 (1981) 842.
9. D. McLean and L. Northcott, *J. Iron Steel Inst.*, 158 (1948) 169, cited in the Ref. 6.
10. H. Bennek, *Tech. Mitt. Krupp*, 3 (1933) 205, cited in the Ref. 6.
11. J.Q. Clayton and J.F. Knott, *Metal Sci.*, 16 (1982) 145.
12. T. Ogura, C.J. McMahon, Jr., H.C. Feng and V. Vitek, *Acta Met.*, 26 (1978) 1317.
13. B.C. Edwards, H.E. Bishop, J.C. Riviere and B.L. Eyre, *Acta Met.*, 24 (1976) 957.
14. C.L. Smith and J.R. Low, Jr., *Met. Trans.*, 5 (1974) 279.
15. M. Nageswararao, C.J. McMahon, Jr. and H. Herman, *Met. Trans.*, 5 (1974) 1061.
16. J.P. Rellick and C.J. McMahon, Jr., *Met. Trans.*, 5 (1974) 2439.
17. M. Guttman, P.R. Krahe, F. Abel, G. Amseil, M. Bruneaux and C. Cohen, *Met. Trans.*, 5 (1974) 167.

18. P.R. Krahe and M. Guttman, *Scripta Met.*, 7 (1973) 387.
19. J.R. Low, Jr., D.F. Stein, A.M. Turkalo and R.P. Laforce, *Trans. TMS-AIME*, 242 (1968) 14.
20. A. Joshi and D.F. Stein, *Temper Embrittlement of Alloy Steels*, ASTM STP 499, (1972) 59.
21. A.K. Cianelli, H.C. Feng, A.H. Ucisik and C.J. McMahon, Jr., *Met. Trans. A*, 8A (1977) 1059.
22. J.M. Capus, *J. Iron Steel Inst.*, 200 (1962) 922.
23. J. Yu and C.J. McMahon, Jr., *Met. Trans. A*, 11A (1980) 277.
24. C.J. McMahon, Jr. and L. Marchut, *J. Vac. Sci. Tech.*, 15 (1978) 450.
25. P.W. Palmberg and H.L. Marcus, *Trans. AIME*, 245 (1969) 1664.
26. D.F. Stein, A. Joshi and R.P. Laforce, *Trans. ASM.*, 62 (1969) 776.
27. H. Kaneko, T. Nishizawa, K. Tamaki and A. Tanifuji, *J. Jpn. Inst. Met.*, 29 (1965) 166.
28. B.J. Schulz and C.J. McMahon, Jr., *Temper Embrittlement of Alloy Steels*, ASTM STP 499, (1972) 104.
29. R.H. Greaves and J.A. Jones, *J. Iron Steel Inst.*, 111 (1925) 231, cited in the Ref. 23.
30. H. Jolivet and G. Vidal, *Rev. Met.*, 41 (1944) 378, cited in the Ref. 23.
31. G. Vidal, *Rev. Met.*, 42 (1945) 149, cited in the Ref. 23.
32. J. Yu and C.J. McMahon, Jr., *Met. Trans. A*, 11A (1980) 291.
33. H.L. Marcus, L.H. Hackett, Jr. and P.W. Palmberg, *Temper Embrittlement of Alloy Steels*, ASTM STP 499, (1972) 90.
34. M. Guttman, *Surf. Sci.*, 53 (1975) 213.
35. R.G.C. Hill and J.W. Martin, *Metal Treatment and Drop Forging*, (1962) 301, cited in the Ref. 4.
36. D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1957).
37. M. Guttman, *Met. Trans. A*, 8A (1977) 1383.
38. M. Guttman, *Metal Sci.*, 10 (1976) 337.
39. N.J. Petch and P. Stables, *Nature*, 169 (1952) 842.
40. N.J. Petch, *Phil. Mag.*, 1 (1956) 331.
41. C.J. McMahon, Jr., *Conf. on the Mechanics and Physics of Fracture*, Cambridge, (Jan. 1975).
42. E.D. Hondros, *ibid.*
43. H. Nichols and W. Rostoker, *Acta Met.*, 9 (1961) 504.
44. W. Rostoker, J.M. McCaughey and M. Markus, *Embrittlement by Liquid Metals*, New York, Reinhold, (1960).
45. A.A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 22A (1920) 163.
46. E. Anda, W. Losch, N. Majlis and J.E. Ure, *Acta Meta.*, 30 (1982) 611.
47. W. Losch, *Acta Met.*, 27 (1979) 1885.
48. E.D. Hondros and D. Maclean, *Phil. Mag.*, 29 (1974) 771.
49. M.P. Seah, *Proc. R. Soc.*, 349A (1976) 535.
50. E.S. Machlin, *Scripta Metall.*, 12 (1978) 111.
51. J. Watanabe, *ASME 29th Petroleum Mechanical Engineering Conference*, Dallas, (1974).