オーステナイト系ステンレス鋼の 高温・動的ひずみ下での粒界鋭敏化に 及ぼす炭素量の影響

中澤崇徳^{*†} 鈴木俊一^{**} 田中良彦^{***††}
天藤雅之^{*} 小松 肇^{***}

^{*}新日本製鐵株式会社鉄鋼研究所

^{**}東京電力株式会社電力技術研究所

^{***}株式会社日鐵テクノリサーチ

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 9 (1999), pp. 1197-1203

Effect of Carbon Content on Grain Boundary Sensitization in Austenitic Stainless Steels during High Temperature Dynamic Strain

Takanori Nakazawa^{*†}, Shunichi Suzuki^{**}, Yoshihiko Tanaka^{***††},
Masayuki Tendo^{*} and Hajime Komatsu^{***}

^{*}Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Futtsu 293-8511

^{**}Power Engineering R & D Center, Tokyo Electric Power Corporation, Yokohama 230-8510

^{***}Nippon Steel Technoresearch Corporation, Kawasaki 211-0035

In order to investigate the effect of carbon content on grain boundary sensitization of type 304L and 316L stainless steels during welding, grain boundary corrosion and carbide precipitation were examined using optical and transmission electron microscopy after thermomechanical cycles which simulated high temperature dynamic strain during welding. Compositional profiles at grain boundary were analyzed with EDS in FE-TEM. The total length of sensitized grain boundary was longer than that of grain boundary carbide in both steels. In type 304L steel grain boundary sensitization and carbide were both observed with carbon contents above 0.016%. In type 316L steel grain boundary sensitization occurred with carbon contents above 0.026%, while carbide precipitation on the grain boundary was observed at the carbon content of above 0.015%. The amount of chromium depletion at grain boundary in type 304L steel was larger than that of type 316L steel. The resistance to grain boundary sensitization of type 316L steel was higher than that of type 304L steel.

(Received June 15, 1999)

Keywords: austenitic stainless steel, carbon content, grain boundary, sensitization, carbide, chromium depletion, grain size, thermomechanical treatment

I. は じ め に

オーステナイト系ステンレス鋼は溶接時に炭化物の析出温度域に加熱されるとCr炭化物の粒界への析出にともなうCr欠乏層による粒界鋭敏化を生じる。また、溶接金属近傍の母材部には熱の他に急熱・急冷にともなう熱応力とひずみが導入されるため、拡散が加速され粒界への炭化物析出が促進される可能性がある。この点については拘束熱サイクル試験により、鋭敏化に及ぼす高温・動的ひずみの影響を調査し、高

温・動的ひずみにより鋭敏化が促進されること、鋭敏化には冷却過程よりも加熱過程の寄与が大きいことなどを明らかにした⁽¹⁾。すなわち、溶接部の鋭敏化挙動をより精度高く評価するためには高温・動的ひずみ試験が有効であることを示した。

鋭敏化を抑制する最も基本的な対策はC量の低減であることは多くの報告によって明らかにされている⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。しかし、いずれも加熱試験を中心とした鋭敏化の評価であり、溶接時の応力やひずみを考慮したものは少ない。そこで、本研究においては高温・動的ひずみ試験により実際の溶接に近い条件における鋭敏化に及ぼすC量の影響を評価した。低C型のSUS304L鋼とSUS316L鋼についてそれぞれ規格範囲内でC量の影響を調査し、鋭敏化の生じる限界C量を

† 現在：群馬大学工学部(Present address: Gunma University)

†† 現在：原子力発電株式会社(Present address: The Japan Atomic Power Co.)

求めた。また、粒界への炭化物析出と Cr 欠乏層の形成の関係についても FE-TEM 等により調査した。なお、大型の溶接構造物においては厚肉材の使用あるいは溶接入熱が大きくなるため、結晶粒が粗大化する傾向がある。結晶粒径の粗大化により粒界鋭敏化が促進されることが明らかにされているので⁽¹⁾、高温加熱処理により結晶粒を粗大化した試料についても調査した。

II. 供試材および実験方法

供試材は、SUS304L 鋼および SUS316L 鋼の成分規格 (JIS G 4303) 範囲内で目標 C 量を 0.005% から 0.030% まで 0.005% 間隔で変化させた各 6 試料である。なお、C 以外の元素については実機材成分を再現したものとした。50 kg 真空溶解炉で製造した 25 kg 鋼塊を 1250°C・4 h 均熱処理した後、熱間圧延により板厚 12 mm の鋼板とした。鋼板の化学成分は Table 1 に示すように、C 量を始めとする各成分はほぼ目標値に近い値となっている。1250°C・1 h の高温処理により粗粒化した鋼板および圧延まま鋼板について、それぞれ 1050°C・30 min 加熱・水冷の溶体化処理を施した。

これらの鋼板の板厚中心部から圧延方向に平行に平行部直径 10 mm の熱サイクル試験片を採取した。高周波加熱式の加工熱サイクル再現装置を用い、各種の加工熱履歴を付与した。これまでの研究⁽¹⁾において最高加熱温度が炭化物の固溶温度を大幅に上回る加工熱履歴条件では鋭敏化が生じないことが明らかにされているため、最高加熱温度を炭化物の固溶限曲線⁽⁵⁾から 700°C および 800°C とした。12°C/s の速度で加熱し、最高温度で 1 s 保持した後 650°C まで 6°C/s、650°C から 100°C まで 3°C/s の速度で冷却した。高温・動的ひずみは拘束試験により再現した。すなわち、試験片の両端を固定することにより、加熱中に圧縮ひずみ、冷却中に引張りひずみを導入した。なお、全行程の拘束では加熱過程の終了時に残留する圧縮応力により冷却時のひずみ量が小さくなるため、最高加熱温度で解放した後、再び拘束した。加工熱履歴の付与回数は 10 回とした。拘束試験における加熱部分のひずみを直接計測することはできなかったが、変形が均熱部でのみ生

じると仮定すると、導入された熱ひずみ量は 1.5% 前後と推定される。

加工熱履歴を付与した試験片の横断面について鋭敏化挙動を JIS G 0571 に準拠する 10% 酢酸電解粒界腐食により評価した。倍率 200 の光学顕微鏡組織 (各 5 視野) について全粒界と鋭敏化粒界をそれぞれトレースし、画像解析装置により長さを測定し、全粒界長さに対する鋭敏化粒界長さの比を鋭敏化率として求めた。なお、双晶境界は測定から除外した。さらに、析出物および下部組織を調査するため試験片断面の中央部から薄膜試料を採取し、透過電子顕微鏡による観察を行った。また、一部の薄膜試料について電界放射型透過電子顕微鏡 (FE-TEM) のエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を用い粒界近傍の元素濃度変化を調査した。

III. 試 験 結 果

1. 供試素材の組織

供試素材の圧延方向に直行する断面を硝酸電解腐食し、光学顕微鏡によりいずれの試料も再結晶の完了した等軸粒組織であることを確認した。オーステナイト結晶粒度の測定結果を Table 2 に示す。1050°C 処理材 (細粒材) は結晶粒度 No. 4 ~ 5 であり、C 量が最も低い 4L-1 がやや結晶粒が大きい。一方、1250°C 処理材 (粗粒材) は No. 1 ~ 2 であるが、粗粒材の中では 6L-2 がやや結晶粒が小さい。

10% 酢酸電解腐食後の光学顕微鏡観察により、いずれの試料においても粒界は段状組織であり、鋭敏化の生じていないことを確認した。

2. SUS304L 鋼の鋭敏化に及ぼす炭素濃度の影響

(1) 10% 酢酸電解腐食試験結果

最も C 量の低い試料 4L-1 の加工熱履歴付与材の 10% 酢酸電解腐食試験結果は各試料ともオーステナイト粒界は段状組織であった。試料 4L-2 についても、同様の結果であった。C 量 0.016% の試料 4L-3 においては 700°C 熱履歴材の粒界は段状組織であったが、800°C 熱履歴材では粒界に極めてわずかながら溝状の腐食が観察された。C 量をさらに高めた試料の粗粒材の 800°C 熱履歴後の光学顕微鏡組織を Fig. 1 に示す。各試料とも粒界の一部が溝状に腐食され、その領域は C 量の増加とともに拡大し、また、粒界の侵食深さも C 量の増加とともに増大している。このような粒界腐食傾向は 700°C より 800°C 熱履歴材の方が顕著であった。なお、粗粒材の粒内には腐食ピットが多数観察された。

一連の光学顕微鏡組織から画像解析により鋭敏化率を測定

Table 1 Chemical compositions of steels studied.
(mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	N	O
4L1	0.007	0.50	0.90	0.024	0.0011	10.52	18.55	0.10	0.05	0.032	0.003
4L2	0.012	0.50	0.89	0.024	0.0011	10.52	18.62	0.10	0.05	0.032	0.003
4L3	0.016	0.49	0.89	0.025	0.0010	10.65	18.22	0.11	0.05	0.030	0.004
4L4	0.020	0.49	0.90	0.025	0.0010	10.63	18.28	0.11	0.05	0.030	0.005
4L5	0.025	0.50	0.89	0.027	0.0010	10.55	18.30	0.12	0.05	0.031	0.004
4L6	0.031	0.50	0.90	0.027	0.0011	10.48	18.20	0.12	0.05	0.031	0.004
6L1	0.007	0.49	0.90	0.024	0.0009	12.49	16.40	2.15	0.05	0.032	0.004
6L2	0.012	0.49	0.90	0.025	0.0009	12.55	16.26	2.18	0.05	0.032	0.003
6L3	0.015	0.50	0.89	0.024	0.0012	12.55	16.40	2.16	0.05	0.031	0.006
6L4	0.020	0.50	0.89	0.024	0.0012	12.40	16.44	2.15	0.05	0.031	0.004
6L5	0.026	0.51	0.90	0.024	0.0010	12.60	16.35	2.19	0.05	0.032	0.003
6L6	0.031	0.51	0.89	0.025	0.0010	12.66	16.23	2.18	0.05	0.032	0.003

Table 2 Grain size number of steels studied.
(ASTM Gr. S. No.)

	4L1	4L2	4L3	4L4	4L5	4L6	6L1	6L2	6L3	6L4	6L5	6L6
1050°C	4.0	5.0	5.0	4.5	5.0	4.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
1250°C	1.0	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0

Fig. 1 Optical micrographs of 304L steels after 10% oxalic acid etch test. (a) 4L4, (b) 4L5, (c) 4L6 (thermal cycled to 800°C).

Fig. 2 Effects of carbon content and heating temperature on sensitization of SUS304L steels.

Fig. 3 Effects of carbon content and grain size on sensitization of SUS304L steels.

した。Fig. 2 に細粒材の鋭敏化率に及ぼすC 量の影響を示す。700°Cおよび800°C熱履歴材ともにC 量0.020%から鋭敏化が生じC 量の増加とともに鋭敏化率が上昇している。また、700°Cに比べ800°C履歴材は約2 倍の鋭敏化率となっている。Fig. 3 に304L 鋼の鋭敏化挙動と結晶粒度の関係を示す。粗粒材の鋭敏化は細粒材より低C 量である0.016%から生じ、また、高C 量側での鋭敏化率も細粒材の2 倍以上の値を示しており、粗粒化により鋭敏化が著しく促進されることがわかる。

(2) 透過電子顕微鏡組織観察結果

各試料の粗粒材の800°C熱履歴試験片から薄膜試料を採取し、電子顕微鏡により組織を観察した。最もC 量の低い試料4L-1 の粒界および粒内に炭化物の析出は認められなかった。粒内にはほぼ一様に分布した多数の転位が、また、一部の粒界に移動現象が観察された。C 量0.012%の試料4L-2 においても粒界および粒内への炭化物の析出はなく、また、転位

組織等においても4L-1 と同様の結果であった。

C 量0.016%以上の試料についての観察結果をFig. 4 に示す。0.016%C では極めてわずかではあるが、粒界上に炭化物が観察される。また、炭化物を起点とする粒界の張り出しも認められ、粒界移動が生じている。0.025%C 材においては、粒界上に0.016%C 材より粗大な炭化物が観察され、粒界の張り出しも生じている。C 量の最も高い試料4L-6 においては粒界への炭化物の析出量がさらに増加している。このように炭化物はC 量0.016%以上の試料の粒界にのみ観察され、その量はC 量の増加とともに増大する。一方、転位組織あるいは粒界移動現象に及ぼすC 量の影響は小さい。

3. SUS316L 鋼の鋭敏化に及ぼす炭素濃度の影響

(1) 10% 蔞酸電解腐食試験結果

最もC 量の低い試料6L-1 の加工熱履歴付与材の10%蔞酸電解腐食試験においては、各試料ともオーステナイト粒界は

Fig. 4 Thin foil transmission electron micrographs of 304L steels thermal cycled to 800°C.
(a) 4L3, (b) 4L4, (c) 4L5, (d) 4L6.

Fig. 5 Optical micrographs of 316L steels after 10% oxalic acid etch test.
(a) 6L5, (b) 6L6 (thermal cycled to 800°C).

段状組織であったが、粗粒材においては粒内に多数のピットが観察された。このような組織傾向はC量を0.020%まで高めても継続し、試料 6L-4 においても粒界は段状組織であった。C量0.026%の試料 6L-5 においては細粒材では鋭敏化は観察されなかったが、粗粒材では Fig. 5 に示すように一部の粒界に溝状の腐食が認められる。最もC量の高い試料 6L-6 においては700°C熱履歴材は段状組織であったが、800°C熱履歴試験片においては細粒材においてもわずかに溝状に腐食された粒界が観察された。粗粒材においては Fig. 5 に示すように0.026%C材より粒界腐食域は拡大し、より深い腐食となっている。

Fig. 6 に 316L 鋼の細粒材と粗粒材の鋭敏化率に及ぼすC量の影響を示す。細粒材の鋭敏化は0.031%Cでのみ生じ、かつその鋭敏化率も5%以下と低く、304L 鋼より鋭敏化が著しく遅れている。粗粒材では0.026%Cで鋭敏化が生じ、316L 鋼においても304L 鋼と同様に粗粒化により鋭敏化は

Fig. 6 Effects of carbon content, heating temperature and grain size on sensitization of SUS316L steels.

Fig. 7 Thin foil transmission electron micrographs of 316L steels thermal cycled to 800°C.
(a) 6L3, (b) 6L4, (c) 6L6.

促進されることがわかる。しかしながら、粗粒材の鋭敏化の開始は 0.026% C からであり、また鋭敏化率も 0.031% C 材でも 16% と 304L 鋼に比べ低い。

(2) 透過電子顕微鏡組織観察結果

各試料の粗粒材の 800°C 熱履歴試験片について薄膜による電子顕微鏡組織観察を行った。最も C 量の低い試料 6L-1 の粒界および粒内に炭化物の析出はなく、粒内には拘束熱サイクルにより導入された多数の転位が観察された。また、部分的に粒界移動が認められた。C 量 0.012% の試料においても、粒界および粒内への炭化物の析出はなく、6L-1 と同様の結果であった。粒界への炭化物の析出は Fig. 7 に示すように C 量 0.015% 以上の試料に生じている。C 量 0.015% の試料 6L-3 では、粒界上に炭化物が観察される。また、炭化物を起点とする粒界の張り出しも認められ、粒界移動が生じている。C 量 0.020% C 材では 0.015% C 材より成長した炭化物が粒界の一部に観察される。0.026% C 材においてはさらに粗大化した炭化物が観察され、また、炭化物を起点とする粒界の張り出しも認められる。C 量の最も高い試料 6L-6 においては粒界の炭化物がさらに粗大化している。

炭化物は C 量 0.015% 以上の試料の粒界にのみ観察され、この炭化物は C 量の増加とともに粗大化する。0.015% 近傍の低 C 域での粒界炭化物の析出量は SUS316L 鋼の方が SUS304L 鋼より多い。しかしながら、C 量の増加にともなう炭化物の増加傾向は SUS316L 鋼の方が小さく、高 C 域では SUS304L 鋼の方が多くなる。一方、転位組織あるいは粒界移動現象については SUS304L 鋼と同様、C 量の影響は小さい。

4. FE-TEM による粒界近傍の元素濃度調査結果

304L 鋼と 316L 鋼の粒界鋭敏化挙動の相違をさらに検討するため、FE-TEM により粒界近傍の元素濃度変化を調査した。供試材は C 量が約 0.025% の 4L4 と 6L5 の粗粒材で

Fig. 8 Chromium and nickel profiles at the grain boundary of 4L5 thermal cycled to 800°C.

Fig. 9 Chromium and nickel profiles at the grain boundary of 6L5 thermal cycled to 800°C.

ある。EDS 分析は加速電圧 200 kV、プローブ径約 2 nm の条件で行った。粒界に析出した炭化物から 0.1 μm 離れた粒界を直行する方向に定量分析した。Fig. 8 に 304L 鋼の分析

Fig. 10 Molybdenum profile at the grain boundary of 6L5 thermal cycled to 800°C.

結果を粒界からの距離と元素濃度の関係図として示す。Cr 濃度は粒内から粒界に近づくにともない減少し、粒界近傍 (2 nm) で13.9%の最低値を示すCr 欠乏層が形成されている。なお、最大Cr 欠乏量は5%である。Cr 濃度分布は粒界に対して対称ではなく、片側に広いCr 欠乏を有している。このような広いCr 欠乏層の生じる側は炭化物の成長方向と一致していた。一方、Ni 濃度には変化は認められない。

316L 鋼についてCr およびNi の分析結果を同様に Fig. 9 に示す。Cr 濃度は粒界部において低下しており、最低値は粒界での14.8%である。最大Cr 欠乏量は3%であり304L 鋼の場合の5%より小さい。316L 鋼においてもCr 濃度分布は粒界に対し非対称であり、炭化物の成長方向側のCr 欠乏層が大きい。Ni 濃度には粒界近傍での変化は認められない。Fig. 10 はMo の分析結果を示したもので、Mo は粒界部に濃化し、また、粒内における変動が認められる。

IV. 考 察

304L 鋼の粒界鋭敏化は10%蓚酸電解腐食試験ではC 量が0.016%以上で生じており、薄膜・電子顕微鏡観察においてもこのC 量以上で粒界への炭化物析出が確認され、炭化物析出と鋭敏化が始まるC 量がほぼ一致している。しかし、炭化物の観察された粒界に比べ10%蓚酸電解腐食試験において溝状に腐食された粒界の方が長い結果となっている。これは、FE-TEM のEDS 分析において粒界析出した炭化物の近傍の粒界部にCr 欠乏層が確認されていることに対応している。すなわち、粒界に炭化物が核生成すると高速の拡散となる粒界拡散によりCr が供給されるため、炭化物が析出した粒界に加え、その周辺の粒界領域にCr 欠乏層が拡大・形成されると推定される。

316L 鋼の薄膜・電子顕微鏡観察で確認された粒界への炭化物析出のC 量依存性は、SUS304L 鋼の場合と異なり10%蓚酸電解腐食試験結果と一致しない。すなわち、粗粒材の10%蓚酸電解腐食試験による鋭敏化は304L 鋼の場合より高

C 量となる0.026%以上の試料で検出されるが、炭化物は304L 鋼と同じC 量0.015%から粒界上に観察される。これは316L 鋼においては炭化物析出に対し鋭敏化(Cr 欠乏層形成)が遅れていることを示唆する。

両鋼の粒界近傍の元素濃度分布をC 量約0.025%の試料についてFE-TEM のEDS により測定した結果では、304L 鋼では約5%の最大Cr 欠乏量であるが、316L 鋼では約3%であることが確認されている。この結果は316L 鋼より304L 鋼の方が粒界鋭敏化が顕著であることと一致する。なお、今回観察されたCr 欠乏領域は粒界を缺んで非対称であり、炭化物の成長する結晶粒側のCr 欠乏層が深い。すなわち、 Cr_{23}C_6 型の炭化物は整合析出する⁽⁹⁾ため片側の結晶粒方向に成長することにより、Cr 欠乏層の形成に偏りが生じたと考えられる。一方、C 量0.06%のSUS304 鋼のFE-TEM のEDS 分析において観察されたCr 欠乏領域は粒界を缺んではほぼ対称であることが報告されている⁽⁸⁾。Cr 濃度分布のこのような相違はC 量のためと考えられる。すなわち、本研究の低C 型の試料では粒界炭化物の析出量が極めて少ないため炭化物の成長方向の影響が強く現れたと考えられる。

304 鋼より316 鋼の方が鋭敏化に対する抵抗力が大きいことが明らかにされている。これは、Mo によりC の溶解度が減少するため鋭敏化のノーズ温度が高温側に移行するため低温側での炭化物析出が遅くなることによるとされている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。本研究における加工熱履歴試験は高温からの連続冷却であることから、炭化物析出については316 鋼の方が速いと考えられる。今回のTEM による炭化物析出の調査結果において、低C 材ではそのような傾向が観察されている。それにもかかわらず、316L 鋼のCr 欠乏層の形成が遅れる原因としては、粒界にMo の濃厚偏析が認められることから粒界拡散が抑制されるため炭化物が析出した周辺部の粒界でのCr 欠乏層の形成が遅れることが挙げられる。さらにはLaves 相の粒界析出の可能性もあり、その影響も考えられる。

粗粒化による鋭敏化の促進は、結晶粒の粗大化にともない粒界面積が減少するため単位粒界当たりの炭化物の析出量が多くなるためと考えられる。なお、粗粒材の蓚酸電解腐食組織で粒内に観察される多数のピットはMnS によるものと考えられる。すなわち、MnS が1250°Cの高温加熱で固溶し、その後の溶体化処理時に微細なMnS として数多く再析出したためと考えられる。

V. ま と め

SUS304L 鋼およびSUS316L 鋼について、実験室規模の真空溶解によりC 量を規格範囲内で変化させた鋼板を製造し、高温・動的ひずみによる粒界鋭敏化および炭化物の析出に及ぼすC 量の影響を調査した。

(1) SUS304L 鋼

粒界鋭敏化はC 量0.016%以上で生じ、その領域はC 量の増加とともに拡大する。炭化物の粒界析出もC 量0.016%以

上で観察され、その量はC量とともに増加する。しかし、炭化物の析出した粒界に比べ鋭敏化粒界の方が長い。これは、粒界に炭化物が核生成すると粒界拡散によりCrが供給されるため、炭化物の析出粒界に加えその周辺の粒界領域にCr欠乏層が拡大・形成されることによると考えられる。

(2) SUS316L 鋼

粒界の鋭敏化は通常の結晶粒度材では最もC量の高い0.031%でのみ観察され、SUS304L 鋼に比べ鋭敏化の開始するC量は約2倍となる。すなわち、304系に比べ316系は鋭敏化に対する抵抗力が高い。粒界への炭化物析出はC量0.015%から観察され、炭化物の析出に対し鋭敏化(Cr欠乏層)が遅れている。

(3) FE-TEM による粒界近傍の元素濃度測定

両鋼とも粒界析出炭化物の近傍の粒界部にCr欠乏層が生成するが、Cr欠乏量は304L 鋼の方が316L 鋼より大きい。Ni量には変化が認められないが、316L 鋼のMoは粒界部に濃厚偏析する。

(4) 結晶粒粗大化の影響

結晶粒の粗大化により鋭敏化領域は拡大し、また、炭化物

の粒界析出も増加する。なお、稀酸電解腐食で粒内に多数のピットが観察されるが、これは高温加熱により固溶したSが微細なMnSとして数多く再析出したためと考えられる。

FE-TEMのEDS分析に協力いただいた(株)日鐵テクノロジーの中村主志氏に謝意を表する。

文 献

- (1) 中澤崇徳, 鈴木俊一, 田中良彦, 小松 肇: 日本金属学会誌, **62**(1998), 812-819.
- (2) 新井 宏: 鉄と鋼, **56**(1970), 44-54.
- (3) 明石正恒, 服部和治: 防食技術, **30**(1981), 559-564.
- (4) 金子道郎, 阿部征三郎: 材料と環境, **44**(1995), 391-398.
- (5) H. Tuma, M. Vyklicky and K. Lobl: Arch. Eisen-huttenwes., **41**(1970), 983-988.
- (6) J. O. Edstrom and L. Ljungberg: Chemical Eng., **74**(1964), 114-120.
- (7) M. Akashi and T. Kawamoto: Boshoku Gijyutsu, **27**(1978), 165-171.
- (8) 島貫 静, 仲田清智: 鉄と鋼, **83**(1997), 653-658.
- (9) M. H. Lewis and B. Hattersley: Acta Met., **13**(1965), 1159-1165.