

PACS number: 61.46.Bc

ВПЛИВ НАНОСТРУКТУРНИХ ЗМІН НА НАПРУЖЕНЕ КОРОЗІЙНЕ РОЗТРІСКУВАННЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ЯДЕРНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ ПРИ ОПРОМІНЕННІ ПРОТОНАМИ

М.М. Луніка

Інститут прикладної фізики НАН України,
вул. Петропавлівська, 58, 40030, Суми, Україна
E-mail: mlunika@ipflab.sumy.ua

Аустенітні нержавіючі сплави широко використовуються як конструкційний матеріал внутрішніх вузлів реактора звичайної води (РЗВ), так як мають відносно високу міцність, пластичність та тріщиностійкість. Напружене корозійне розтріскування при опроміненні (НОКР) – головний процес деградації, який вражає внутрішні вузли РЗВ, які опромінюються. В огляді розглянуті існуючі дані по властивостях аустенітних сплавів після опромінення протонами з метою оцінки впливу ключових параметрів таких, як елементний склад матеріалу, доза опромінення на чутливість цих матеріалів до НОКР в умовах роботи РЗВ. Важливість деформаційної наноструктури та змін енергії дефекту пакування (ЕДП) матеріалу для чутливості до НОКР також обговорюється. Результати показують, що чутливість сплавів до НОКР зростає з збільшенням дози опромінення і зменшенням ЕДП. НОКР має схильність зароджуватись в локальностях, де ковзаючі дислокаційні канали перетинають границі зерен. Локалізована деформація, яка створюється ковзанням межі зерна завдяки взаємодії ковзаючих каналів та границь зерен ймовірно є первопричиною зародження тріщини. Це може грати ключову роль в основному механізмі НОКР вузлів РЗВ.

Ключові слова: НАНОСТРУКТУРА, НАПРУЖЕНЕ КОРОЗІЙНЕ РОЗТРІСКУВАННЯ ПРИ ОПРОМІНЕННІ, ЛОКАЛІЗОВАНА ДЕФОРМАЦІЯ, ЕНЕРГІЯ ДЕФЕКТУ ПАКУВАННЯ, МЕЖА ЗЕРНА.

*(Одержано 11.05.2011, у відредагованій формі – 05.10.2011
опубліковано online – 05.11.2011)*

1. ВСТУП

Корозійне розтріскування під напругою та опроміненні є проблемою ядерної енергетики останніх років. Основний показник, який визначає конструкційну стійкість сплаву в умовах роботи ядерного реактора на звичайній воді, РЗВ (LWR) називається чутливістю до корозійного розтріскування під напругою та опроміненні, НОКР (IASCC). Для внутрішніх компонентів конструкцій таких реакторів застосовуються нержавіючі аустенітні сталі, НАС. З середини 1970 років було декілька аварій в системі регулювання стержнями та трубопроводах реакторів на кип'ячій воді, РКВ (boiling water reactor, BWR), а починаючи з 1990 років в кожухах активної зони РКВ та екранних болтах в реакторах з водою під тиском, РТВ (pressurized water reactor, PWR). Нейтронне опромінення збільшує чутливість НАС до НОКР змінюючи їх мікроструктуру та

наноструктуру завдяки радіаційному твердінню та радіаційно-індукованій сегрегації, РІС (RIS) [1-3]. Чутливість НАС до НОКР вивчалась методами розтягу з малою швидкістю деформації, РМШД (slow-strain-rate-tensile, SSRT), швидкості росту тріщини, ШРТ (crack growth rate, CGR), та методом ініціації тріщини на опроміненних в штучних умовах роботи РЗВ матеріалах [4-7]. Фактори, які впливають на чутливість НАС до НОКР включають також і умови опромінення нейтронами, а саме інтегральний потік нейтронів, потік нейтронів, енергія спектру, холодна обробка, елементний склад матеріалу, потенціал корозії, чистота води, температура та умови навантаження. Чутливість НАС до НОКР збільшується з збільшенням інтегрального потоку нейтронів, потенціалу корозії, та електропровідності води.

Більш того, радіоліз води приводить до її дисоціації на різні молекули, іони та активні радикали, які взаємодіючи утворюють H_2O_2 , H_2 , та O_2 . В РКВ такі сполуки збільшують потенціал корозії, що, як відомо [1], збільшує чутливість НАС до НОКР. Однак, добавка H_2 в реакторну воду значно зменшує ефект радіолізу, чистячи воду від його продуктів [7]. Так як охолоджувачі РТВ як правило мають вміст H_2 близько 2 ppm, радіоліз не впливає на потенціал корозії в РТВ.

Лабораторні дані по РМШД опромінюваних НАС використовувались для визначення порогового інтегрального потоку, вище якого НОКР аустенітних сталей є значною в нормальній воді, НВ (normal water chemistry, NWC) РКВ [8-10]. Хоча пороговий інтегральний потік 5×10^{24} нейтронів/м² ($E > 1$ MeV) (0.75 зна) був запропонований для НАС в умовах РКВ, деякі дані [1] свідчать, що чутливість до міжкристалічного розтріскування, МР (intergranular cracking susceptibility, IG) деяких комерційних НАС різко збільшується при інтегральних потоках більших за 2×10^{24} нейтронів/м² (0,3 зна) а в деяких НАС високої чистоти навіть при менших рівнях. Експериментальні дані по сталях типу 304 та 316 опроміненних до 4×10^{25} нейтронів/м² (6,0 зна) показують позитивний вплив зменшеного потенціалу корозії на чутливість до НОКР [10, 11]. Однак, низький потенціал корозії не забезпечує імунітету до НОКР якщо інтегральні потоки достатньо значні, міжкристалічна корозія спостерігалась в екранних болтах РТВ. Пороговий інтегральний потік вищий в умовах водневої води (hydrogen water chemistry, HWC) РКВ та первинної води (primary water chemistry) РТВ. Він також залежить від хімічного складу матеріалу та термомеханічної обробки [10].

Чутливість до НОКР залежить від змін в водяному середовищі та мікроструктурі опроміненого матеріалу. Однак зміни в мікроструктурі вийшли на перший план після того як дослідження на НОКР почали моделювати в лабораторних умовах з проведенням тестів на корозійне розтріскування після опромінення не тільки нейтронами, а другими частками зокрема протонами. Дійсно, зміни в середовищі можуть спричинювати розтріскування, але радіаційно-індуковані зміни в мікроструктурі є «спусковим крючком», який ініціює його. Основною причиною чому механізм НОКР важко зрозуміти є складність в розділенні змін в матеріалі після опромінення. Основні зміни від опромінення відбуваються в структурі (виникнення та ріст дислокаційних петель, пор, раковин, фаз), в елементному складі межі зерна (сегрегація легуючих та домішкових елементів), твердінні. Ці зміни мають подібну залежність від дози опромінення [12]. Величина дози опромінення не змінює появу всіх

трьох змін разом в однаковій ступені. Важко приписати поведінку при кінцевому розтріскуванні одній зміні або якійсь комбінації їх. Тому проблемою є визначення первинних факторів, які спричинюють НОКР.

Для знайдення цих первинних факторів проводились системні дослідження [13] 14 аустенітних сплавів в штучних умовах роботи РЗВ. Ізолюючи більшість металургійних параметрів (елементний склад, мікроструктура, твердіння та таке інше), що впливають на чутливість аустенітних сплавів до НОКР, робилась спроба знайти один параметр, який найбільше впливає на НОКР. Ці дослідження дали змогу встановити, що ні РІС, ні мікроструктура після опромінення, ні твердіння окремо не контролюють НОКР. Потенційно може існувати кореляція між НОКР та локалізованою деформацією, яка контролюється енергією дефекту пакування (ЕДП) або опроміненою мікроструктурою.

Ранні роботи показували, що ЕДП може мати зв'язок з корозійним напруженим розтріскуванням [14, 15]. Недавно була висунута гіпотеза [16], що низька ЕДП та опромінення можуть стимулювати локалізовану деформацію підсилюючи ковзання в площині. Ковзання в площині визиває більшу передачу деформації на межу зерна, що розриває окисну плівку та ініціює там тріщину. Потім більше дислокацій мігрують на кінчик цієї тріщини, що збільшує її та прискорює ріст.

Опубліковано багато статей по деформаційній мікроструктурі нержавіючих сталей після нейтронного опромінення і тільки декілька по опроміненню протонами. На даний час не існує повного порівняння деформаційної мікроструктури після цих двох опромінь. Однак мікрохімія, мікроструктура, твердіння і поведінка корозійного розтріскування при навантаженні сталей типу 304 та 316 опроміненних нейтронами та протонами була в гарній відповідності [17]. Характер деформації і деформаційна мікроструктура однакова. Наприклад, двійникування є основним способом деформації сталі 316 при кімнатній температурі як для опромінення нейтронами так і протонами [18].

Так як деформація в опроміненних сплавах головним чином локалізується в дислокаційних каналах, важливо характеризувати кількість деформації, яка акумулюється в цих каналах. Це було зроблено [19] і результати показали, що при малій прикладеній деформації середня деформація в каналі більша в сплавах з низькою ЕДП в порівнянні з сплавами з високою ЕДП. Ці результати знаходяться в відповідності з поведінкою сплавів при розтріскуванні в штучних умовах РКВ з нормальною водою (normal water chemistry).

Деформаційна наноструктура сплавів може дати відповідь на питання як дислокаційні канали впливають на НОКР. Тому в останні роки дослідження проводяться для вивчення впливу ЕДП та опромінення на чутливість до НОКР вивченням деформаційної наноструктури сплавів, впливу деформаційної наноструктури на локалізовану деформацію після опромінення протонами [20]. Були спроби кількісної оцінки впливу змін деформаційної наноструктури на особливості поведінки сплавів в процесі корозійного розтріскування під напругою та опроміненні (НОКР).

Для розширення діапазону досліджень з використанням вітчизняних прискорювачів в огляді наводиться сучасний стан досліджень НОКР та техніка експерименту при опроміненні протонами.

2. ТЕХНІКА ОПРОМІНЕННЯ ТА МАТЕРІАЛИ

Опромінення зразків протонами для вивчення чутливості до корозійного розтріскування під напругою та опроміненні (НОКР) відбувається в спеціально сконструйованих стендах, які приєднуються до прискорювача. Так в Мічигані (Michigan Ion Beam Laboratory) опромінення проводилось з використанням 2-3.2 MeV протонів з швидкістю дози $2,0 \times 10^{-5}$ - $8,5 \times 10^{-5}$ зна/сек (General Ionex Tandetron accelerator) [21, 22]. Експериментальні дози та швидкості доз розраховувались з використанням програми SRIM2003 [23], що давало можливість одержувати майже однорідну швидкість пошкодження на глибині перших 15 мкм. Опромінення проводилось до 1-10 зна при температурах 360-500 °C ± 10 °C. Предметний столик для опромінення давав можливість контролювати температуру зразків контролюючи температуру столика, який нагрівався резистивним нагрівачем і охолоджувався повітрям кімнатної температури, яке продувалось по трубках столика. Поверхня столика зроблена з міді для кращого теплообміну. Для забезпечення термічного контакту між зразками та поверхнею столика розміщувався тонкий шар індію (опромінення при 400 та 450 °C) або олова (опромінення 500 °C). Ці метали розплавлялись при температурі опромінення максимізуючи термічний контакт.

Під час опромінення температура зразка підтримувалась постійно за допомогою 2D тепловізора високої роздільності, який калібрувався термопарами прикріпленими до зразка. Тепловізор міг контролювати температуру трьох частин зразка, верх, середину та дно опромінюваної поверхні. Тепловізор калібрувався перед опроміненням нагрівом зразків до певної температури. Протягом опромінення температура зразка підтримувалась з точністю до ± 10 °C системами нагріву та охолодження. Нагрівом зразків мінімізувалась флуктуація температури від флуктуації пучка.

Опромінення протонами розділялось на дві частини: за опроміненням дозою 3,0 зна проводилось опромінення дозою 7,0 зна. Для опромінення при 400 °C загальний струм (столик плюс діафрагма) був приблизно 66 мкА. Температура зразка підтримувалась з точністю до ± 10 °C протягом комбінованого 290-годинного опромінення (84 години для 3 зна та 206 годин для 7 зна). Для опромінення при 500 °C загальний струм був приблизно 60 мкА. Температура зразка підтримувалась з точністю до ± 10 °C протягом комбінованого 260-годинного опромінення (80 годин для 3 зна та 180 годин для 7 зна).

Для вивчення впливу енергії дефекту пакування (ЕДП) на чутливість до НОКР були вибрані три сплави на базі нержавіючої сталі типу 304, хімічний склад яких представлений в таблиці 1 [20]. Сплав E (сталь 304), сплав H (304 + Si), сплав L (304 + Cr + Ni).

Сплави попередньо були відпалені до одержання умов твердого розчину. З них виготовлялись зразки для дослідження на розтяг.

На таких же зразках пізніше [24] кількісно оцінювалась кореляція змін деформаційної наноструктури з поведінкою при НОКР для визначення їх окремого впливу на НОКР. Хімічний склад цих сплавів представлений в таблиці 1 [24]. Сплави В-G високої чистоти були виготовлені General Electric Company також попередньо були відпалені до одержання умов твердого розчину. Сплав А - комерційна нержавіюча сталь типу 304, була надана АBB Atom.

В таблиці 1 [24] також представлена ЕДП сплавів, яка вираховувалась по відомим кореляціям Пікерінга (Pickering) [25] і Родеса (Rhodes) [26] та експериментально уточнювалась вимірюванням відстані між частковими дислокаціями. В гранецентровані кубічні структурі ідеальна дислокація ($b = a/2$ (110)) дисоціює на дві часткові дислокації ($b = a/6$ (112)) в площинах {111}. Відстань між двома частковими дислокаціями (d) в рівноважному стані обернено пропорційна ЕДП (γ).

$$d = Gb^2/4\pi\gamma, \quad (1)$$

де G – модуль зсуву, а b – вектор Бюргерса.

ЕДП кожного сплаву вимірювалась на зразках, які виготовлялись з 3 мм дисків механічною доводкою до товщини 100 мкм. Потім електрополіруванням одержували фольгу для ПЕМ. Виміри проводились на JOEL 2010F в Michigan Electron Microbeam Analysis Laboratory (EMAL). Вибіралося тільки ізольовані дислокації, які знаходились по крайній мірі на відстані більшій 100 нм від інших. Вибір дислокацій проводився з використанням методу темного поля в слабому промені (weak beam dark field technique. WBDF) на {110} площинах. Не менше 15 вимірів робилось для кожного сплаву.

Для розуміння впливу локалізованої деформації на механізм НОКР вивченням його зародження в штучних умовах роботи РКВ досліджувались чотири аустенітних сплави типу 18Cr8Ni, 15Cr12Ni, 13Cr15Ni та 21Cr32Ni елементний склад, яких приводиться в таблиці 1 [21].

3. ВПЛИВ ЛОКАЛІЗОВАНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ ТА ЕНЕРГІЇ ДЕФЕКТУ ПАКУВАННЯ НА НОКР

Для дослідження впливу локалізованої деформації на механізм НОКР проводились [21] тести на розрив з постійною швидкістю розтягу з припиненням (interrupted constant extension rate tensile test, ICERT) в умовах роботи РКВ, які штучно створювались в автоклаві. Зразки сплавів розтягувались до 1% пластичної деформації з швидкістю $3,5 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. Тест зупинявся і зразки виймалися з автоклава для аналізу на СЕМ на виникнення тріщин. При виникненні тріщини зразки більше не розтягувались. Зразки без тріщин розтягувались далі до деформації 3% і поверхня їх аналізувалась на СЕМ. Зразки без тріщин розтягувались до максимального навантаження (ultimate tensile stress, UTS) і тести закінчувались. Так як для спостереження локалізованої деформації потрібна чиста поверхня паралельно проводились CERT в аргоні при температурі 288 °C з такою ж швидкістю. Ступінь локалізованої деформації сплавів 15Cr12Ni та 21Cr32Ni визначалась на атомно-силовому мікроскопі, АСМ (atomic force microscopy, AFM) при двох деформаціях 1% та 3%. Також вимірювалась енергія дефекту пакування, ЕДП (stacking fault energy, SFE), так як в таких дослідженнях вона може грати фундаментальну роль. Для цього вимірювалась відстань між частковими (неповними) дислокаціями (dislocation partials) на ЕПМ (JOEL 2010F transmission electron microscopy, TEM) при 200 В в університеті Мічигана (Michigan Electron Microbeam Analysis Laboratory, EMAL). На рис. 1 показаний приклад дисоційованої дислокації, зображення якої було одержане в слабому темному полі для сплаву 18Cr8Ni. Розділ між цими частковими дислокаціями чітко видно.

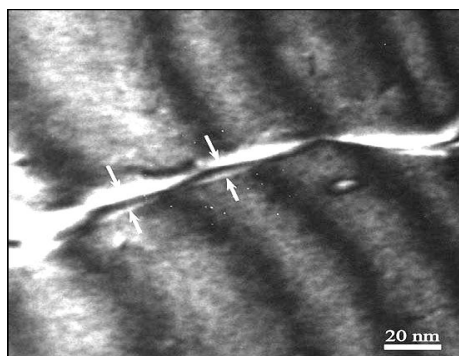


Рис. 1 – Дисоційована дислокація сплаву 18Cr8Ni. Стрілки показують відстань між частковими дислокаціями. ПЕМ, темне поле [21]

Виміряні ЕДП і вираховані по рівнянню Пікерінга показані на рис. 2. Виміряні величини є завжди меншими ніж розраховані. Але вони зберігають кореляцію підтверджуючи, що оцінка залежності ЕДП від хімічного складу по рівнянню Пікерінга взагалі вірна. ЕДП збільшується в порядку 18Cr8Ni, 15Cr12Ni, 13Cr15Ni та 21Cr32Ni із збільшенням концентрації Ni.

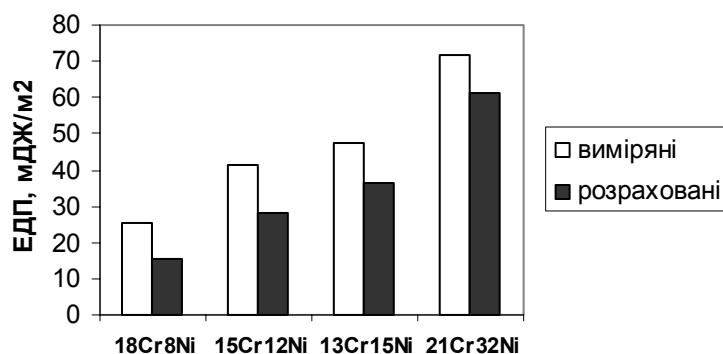


Рис. 2 – Розрахована по рівнянню Пікерінга [25] та виміряна ЕДП [21]

При 5 зна [21] тріщини спостерігались в сплавах 18Cr8Ni (рис. 3a) та 15Cr12Ni (рис. 3b) з найменшими ЕДП при 1 % деформації. Сплав 13Cr15Ni почав проявляти тріщину при 3 % деформації (рис. 3c). Не спостерігались тріщини в сплаві 21Cr32Ni навіть після максимального навантаження (27 % деформації). При 1 зна тріщини спостерігались тільки в сплаві 18Cr8Ni при 3 % деформації (рис. 3d). Чутливість до НОКР в термінах зворотної деформації до розлому (inverse of strain-to-failure) в залежності від ЕДП і дози опромінення показана на рис. 4.

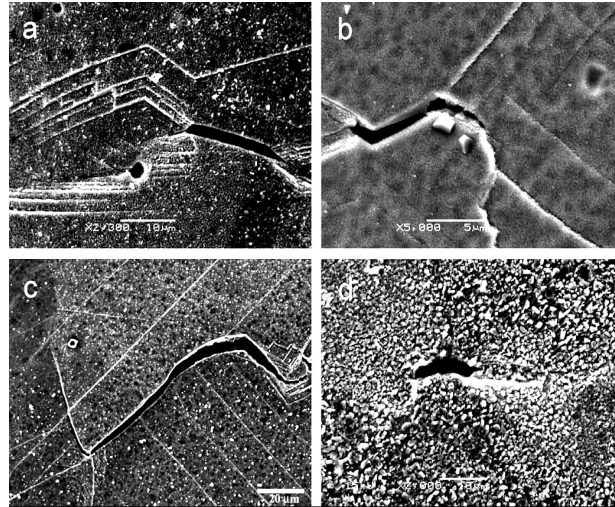


Рис. 3 – Тріщини в опроміненних протонами аустенітних сталях деформованих в штучних умовах роботи РКВ: (а) 18Cr8Ni при 5 зна та 1 % деформації, (b) 15Cr12Ni при 5 зна та 1% деформації, (с) 13Cr15Ni при 5 зна та 3 % деформації, (d) 18Cr8Ni при 1 зна та 3 % деформації [21]

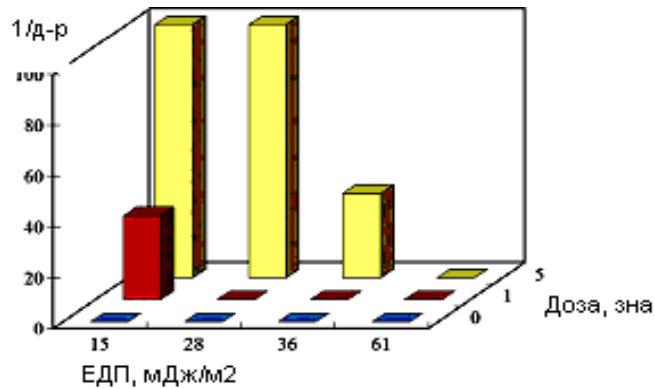


Рис. 4 – Оборнена деформація до розриву як функція ЕДП та дози опромінення [27]

Сплав 18Cr8Ni з низькою ЕДП виявляє тріщини при низькій і високій дозах. Сплав 21Cr32Ni з найбільшою ЕДП стійкий при всіх дозах. Сплави з проміжним значенням ЕДП 15Cr12Ni та 13Cr15Ni виявляють тріщини тільки при 5 зна. РМШД показали, що низький ЕДП і висока доза опромінення спричинюють міжкристалічне корозійне розтріскування, що раніше відзначалось в роботі [27].

Результати по ЕДП, твердості та ССО приводяться в таблиці 1 [28]. Рис. 5 показує твердість семи сплавів після опромінення дозами 1-5 зна. Твердість в великій мірі залежить від дози опромінення.

На рис. 6 показані типові СЕМ знімки тріснутих і не тріснутих поверхонь сплавів А-Г опроміненних до 5 зна і деформованих до 1 та 3 %. Всі тріщини є міжкристалічними. В більшості випадків на межі зерен виявляються дислокаційні канали, які починаються і закінчуються також на межі зерен.

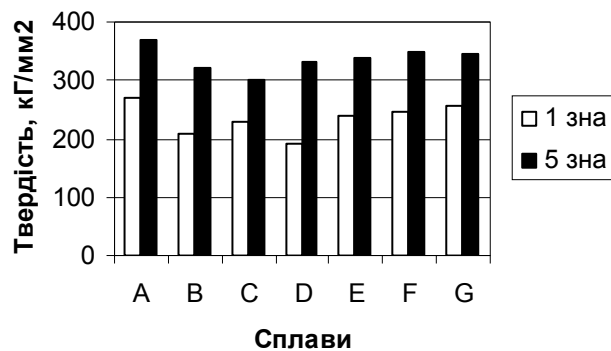


Рис. 5 – Порівняння твердості сплавів після опромінення 1 та 5 зна при 360 °С [28]

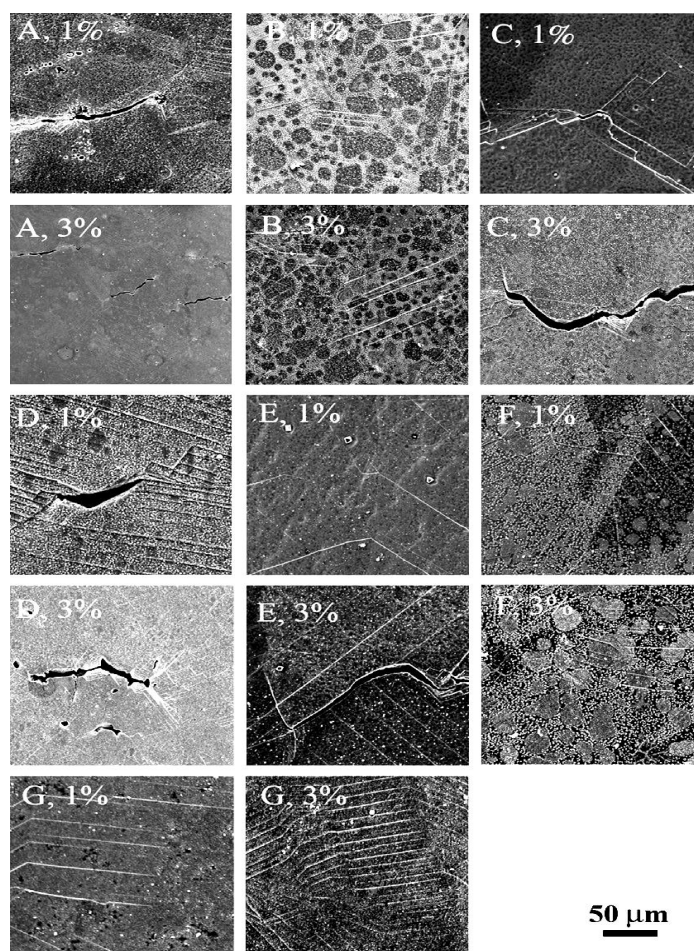


Рис. 6 – РЕМ знімки опроміненіх до 5 зна поверхонь сплавів А-Г після деформації 1% та 3% при 360 °С [28]

На часі локалізована деформація розглядається як основний фактор, який впливає на НОКР. В роботі [30] показано, що в сталі типу 304 локалізована деформація значно більша в опромінених зразках. В роботах [31, 32] було виявлено, що зародження тріщини відбувається в смугах деформації такої сталі. Сучасні роботи [33-36] показують можливий вклад в НОКР локалізованої деформації в опромінених протонами аустенітних сплавах в умовах роботи реактора кип'ячої води.

Утворення дислокаційних каналів - важливий деформаційний процес в сплавах в умовах роботи реактора звичайної води. Середня висота дислокаційного каналу на поверхні в опромінених аустенітних сталях може складати декілька сот нанометрів, що відповідає сотням тисяч дислокацій [34]. Коли така кількість дислокацій взаємодіє з межею зерна, в локальній області межі зерна виникає деформація і напруження. В аустенітних сталях в умовах роботи реактора з кип'ячою водою зародження тріщини спостерігалось на пересіченні дислокаційного каналу і межі зерна [36], що підтверджує зв'язок локалізованої деформації з НОКР.

Хоча дислокаційні канали корелюють з поверхневими кроками ковзання (surface slip steps) [37, 38], механізм утворення дислокаційного каналу все ще не зрозумілий. Утворення дислокаційного каналу включає взаємодію між групою дислокацій [39, 40] та радіаційно-індукованими дефектами такими як кластери дефектів, дислокаційні петлі, пори, включення і таке інше. Цей процес може бути дуже складним. Вивчення взаємодії між дислокаціями фокусовано на моделюванні. Молекулярно-динамічне моделювання показало, що дислокації, що рухаються, можуть зміщуватися і анігілювати або частково анігілювати з дефектами утворюючи відламки дефектів та недосконалості, такі як переломи на дислокаціях [41, 42]. Тому природа і потужність опромінення може впливати на формування і еволюцію дислокаційних каналів.

Дислокації в сплавах з низькою ЕДП схиляються до ковзання в площині, а в сплавах з високою ЕДП ковзання відбувається хвилясто. В опромінених сплавах взаємодія між дислокаціями та радіаційно-індукованими дефектами може залежати від ЕДП, що вносить свій вклад в локалізовану деформацію. В аустенітних сплавах ЕДП залежить від хімічного складу. Змінюючи хімічний склад можна досягати різних структур і ступіней локалізованої деформації після опромінення. В роботах [28, 43] вивчалось як опромінена мікроструктура впливає на локалізовану деформацію аустенітних сплавів з різною ЕДП.

Дислокаційні петлі були знайдені у всіх сплавах після опромінення 1 та 5 зна. Елементний склад та ЕДП сплавів приведений в таблиці 1 [24]. Пори спостерігались в деяких сплавах в певних умовах. Розміри дислокаційних петель та пор показані в таблиці 2 [28].

Середні діаметри дислокаційних петель були подібними в сплавах В-Е, приблизно 7 нм при 1 зна та 8 нм при 5 зна. Більші петлі знайдені в сплавах F та G (8,7 та 7,9 нм відповідно при 1 зна 10,9 та 9,8 нм при 5 зна). Менші петлі були знайдені в комерційному сплаві А (3,6 нм при 1 зна та 5,7 нм при 5 зна). Густина дислокаційних петель від $0,8 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ в сплаві D, до $2,4 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ в сплаві Е при 1 зна, $2,0 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ сплав G - до $3,9 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ в сплаві D при 5 зна. Густина дислокаційних петель була значно більша в комерційному сплаві А для обох доз. Діаметри дислокаційних петель та їх густини співпадали з попередніми дослідженнями [44].

Низьку густину пор спостерігали в сплавах В–Е при 1 зна. Пори утворювались у всіх сплавах при 5 зна крім сплаву А, де пори не виявлено при всіх дозах. Висока густина дислокаційних петель і відсутність пор в комерційному сплаві А може бути завдяки високому вмісту Si (0.65 ваг. %) в порівнянні з другими сплавами (~ 0.1 ваг. %). Як вказувалось раніше, Si підсилює дифузію вакансій і зменшує їх наднасиченість [45, 46]. Також він є ефективним інгібітором розбухання [47].

Найбільші розміри пустот і найбільша їх густина була знайдена в сплаві В при обох дозах. Розбухання найбільше в сплаві В (0,079%) потім в сплаві D (0,041%) та G (0.036%). Сплав з високим вмістом нікелю F (18Cr25Ni) і сплав з зниженим вмістом хрому С (15Cr12Ni) мають значно менше розбухання (0,002% та 0,006%, відповідно) чим сплав В (18Cr12Ni) (0,079%). Це знаходиться в відповідності з літературними даними, де стверджується, що розбухання збільшується з збільшенням вмісту Ni і зменшенням вмісту Cr [48, 49].

4. РАДІАЦІЙНЕ ТВЕРДІННЯ ТА НАНОСТРУКТУРА

Твердість і радіаційне твердіння підсумоване в таблиці 2 [28]. Радіаційне твердіння розраховувалось як різниця між твердістю до і після опромінення. Радіаційне твердіння в сплавах А–G опроміненних при 1 та 5 зна показано на рис. 7.

Радіаційне твердіння в сплавах С, Е–G приблизно такого ж самого рівня і відповідає збільшенню твердості на 90-100 кГ/мм². Збільшення твердості в сплавах В та D тільки 60-70 кГ/мм². Сплав А має помірне збільшення в твердості (80 кГ/мм²), але його твердість після опромінення найбільша 267 кГ/мм². Після 5 зна величини твердості для сплавів В–G мало відрізняються в той час коли твердість комерційного сплаву А найбільша.

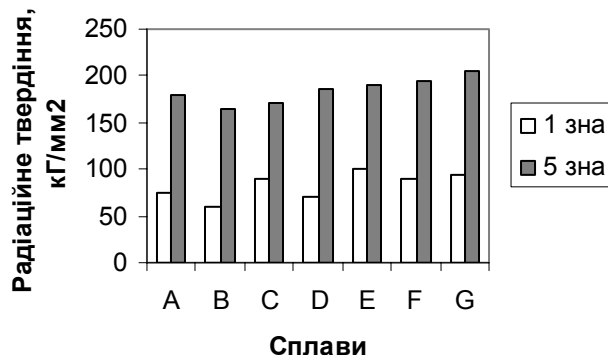


Рис. 7 – Радіаційне твердіння сплавів А–G опроміненних до 1 та 5 зна при 360 °С [28]

Збільшення межі пластичності після опромінення спостерігається як правило у всіх сплавах. Ці зміни можна виміряти в тестах на розтяг коли зразки повністю опромінені. Але проникнення протонів з енергією 2-3 МеВ обмежується 20-40 мкм. Тому в таких тестах спостерігається малий вплив опромінення. Однак зміни в межі пластичності аустенітних сталей можна підрахувати по емпіричному виразу [50]:

$$\Delta\sigma_y = 3,03\Delta H\nu \quad (2)$$

Де ΔH – приріст твердості в кГ/мм^2 після опромінення, $\Delta\sigma_y$ – приріст межі пластичності в МПа.

Зміни межі пластичності в опроміненних протонами сплавах обумовлені змінами в структурі (дислокаційні петлі, пори, і таке інше), тому їх можна оцінити використовуючи модель дисперсійного твердіння бар'єрами (dispersed-barrier hardening model) [51], якщо опромінену структуру можна кількісно охарактеризувати. Наприклад, зміни в межі пластичності, які спричинені дислокаційними петлями і порами можна порахувати по рівняннях [52]:

$$\Delta\sigma_y = M\alpha\mu b(Nc)^{0,5}, \quad (3)$$

$$\Delta\sigma_{micros} = \left(\Delta\sigma_{loops}^2 + \Delta\sigma_{voids}^2\right)^{0,5}, \quad (4)$$

де N – густина бар'єрів, c – їх середній діаметр, μ – модуль зсуву матриці, M – фактор Тейлора ($M = 3,06$, [53]). Міцність бар'єру (barrier strength) α для петель і пор визначалась регресивним аналізом. Для петель було одержано $\alpha = 0,5$ для пустот $\alpha = 1$. Загальна зміна межі пластичності від зміни структури після опромінення $\Delta\sigma_{micros}$ складається з внеску дислокаційних петель та внеску пор, як показано в рівнянні.

Розраховані зміни межі пластичності спричинені дислокаційними петлями та порами в мікроструктурі а також від радіаційного твердіння для сплавів приводяться в таблиці 2 [28]. Взагалі ці величини задовільно співпадають.

Розраховані за вимірюваннями на АСМ середні розміри каналів для семи сплавів опроміненних до 1 та 5 зна та деформованих до 1 % і 3 % показані в таблиці 2 [28].

Середньо виважені розміри каналів різні для семи сплавів і зростають з збільшенням деформації і дози. Найбільший розмір каналів у сплаві А опроміненого до 5 зна і деформованого до 3 % (420 нм), найменший у сплаві G опроміненого до 1 зна і деформованого до 1 % (119 нм)

Мікроструктура після опромінення може мати великий вплив на деформаційні процеси [53]. Визначено, що дислокаційне каналювання є основним способом деформації у всіх семи сплавах опроміненних до 1 та 5 зна і тестованих в аргоні при 288 °С. Ініціація дислокаційних каналів відбувається завдяки скоординованого руху груп дислокацій для того, щоб визвати зародження радіаційно-індукованих дефектів [18]. Так як формування дислокаційних каналів спричинюється взаємодією між групами дислокацій, дислокаційними петлями та порами, розміри і густина дислокаційних петель і пор можуть корелювати з ступенем локалізованої деформації в дислокаційному каналі.

Не спостерігається очевидної кореляції між розмірами каналу і дислокаційної петлі. Однак, розмір каналу зростає з збільшенням густини петель. Середньо виважені розміри каналу більші в сплавах з більшою густиною дислокаційних петель. Ні більші пори ні їх більша густина не приводять до більшої локалізованої деформації. Навпаки, розмір каналу зменшується з збільшенням пор і їх густини.

Середні розміри каналів збільшуються з збільшенням радіаційного твердіння завдяки дислокаційним петлям. Це значить, що якраз дислокаційні петлі спричинюють локалізовану деформацію.

Джерела дислокацій нерівномірно розташовуються по межі зерен. Дислокації, що народились можуть бути затримані кластерами дефектів або малими петлями або напруженнями в матриці такими як включення [54]. Джерела дислокацій в початковій стадії подавлюються або замикаються радіаційно-індукованими дефектами. Для активації джерел дислокацій необхідна критична напруга. Більша критична напруга потрібна для сплавів з високим рівнем твердіння, яке було спричинене дислокаційними петлями та порами.

Коли досягається критична напруга, дислокаційні канали швидко формуються. Період формування порядку мілісекунд [55] з суттєвим початковим зміщенням [56]. Потім дислокаційні канали продовжують рости під час деформації до насичення [34]. Очевидно, що зародження дислокаційних каналів та перші зсуви в них спричинюються радіаційно-індукованими дефектами.

Розмір каналу при певній деформації визначається числом дислокацій, які стекли в дислокаційний канал. Тому, середні розміри дислокаційних каналів залежать від сприяння деформації зародженню нових дислокаційних каналів чи продовженню дії на існуючі канали протягом деформаційного зсуву. Очевидно, що деформаційний зсув сприяє збільшенню середнього розміру каналу або більшій кількості деформації в ньому. Відносно твердіння спричинене перешкодами в каналі і оточуючі матриці визначає поведінку дислокаційного каналу. Перешкоди в матриці складаються з дислокаційних петель та пор. Так звані «дефектно-вільні» дислокаційні канали в дійсності не є вільними від дефектів. На рис. 8 показано ПЕМ зображення дислокаційного каналу сплаву В опроміненого до 5 зна при 360 °С і деформованого до 7 % в аргоні при 288 °С. На рис. 8а показано канал в фокусі. Хоча густина дефектів значно менше чим в оточуючі матриці, канал не є вільним від дефектів.

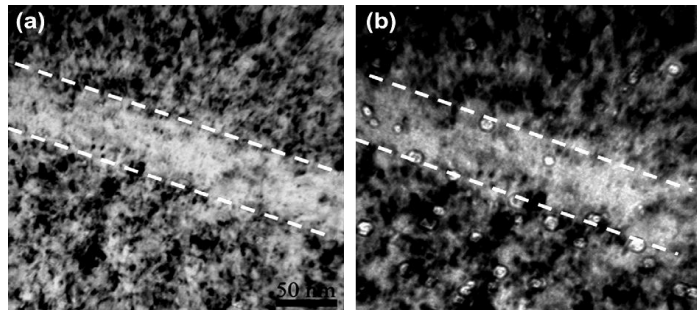


Рис. 8 – ПЕМ знімки сплаву В опроміненого до 5 зна при 360 °С та деформованого до 7 % в аргоні при 288 °С, які показують: (а) дислокаційний канал відносно чистий від дислокаційних петель (б) пори в каналі. Знімок (b) зроблений при легкому роз фокусуванні [28]

В сплавах з високою густиною дислокаційних петель твердіння матриці спричинене дислокаційними петлями може бути значно більше чим в каналах. Таким чином, зародження нових дислокаційних каналів не є переважним. Наприклад, як показано в таблиці 2 [28], сплав А опромінений до 5 зна має найбільшу густиною дислокаційних петель ($6,8 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$), а сплав F опромінений до 1 зна має дуже малу густиною

дислокаційних петель ($1,1 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$). Коли ці два сплави були деформовані в аргоні до 1 %, середні відстані між каналами в сплаві А були 10 мкм, а середньо виважені розміри каналу були 401 нм. В сплаві F, однак, середні відстані між каналами були тільки 4,5 мкм а середньо виважені розміри каналу були 168 нм. Зародження нових дислокаційних каналів в сплаві А суттєво менше ніж в сплаві F.

Дислокаційні петлі підсилюють формування дислокаційних каналів. Однак, хоча петлі забезпечують достатні умови для формування дислокаційних каналів, дислокаційні канали можуть утворитися незважаючи на природу перешкод, які можуть анігілювати або ослабитись ковзаючими дислокаціями. Спостерігались канали в металах після зміцнення гартуванням, холодною деформацією та дисперсією [56, 57]. В таких умовах дефекти можуть анігілювати або ослабитись. Наприклад, кластери вакансій, дислокаційні петлі або тетраедри дефектів пакування, які виникають після гартування, можуть анігілюватися ковзаючими дислокаціями. Включення як правило є когерентними і можуть перерізатися ковзаючими дислокаціями на менші, що полегшує ковзання дислокацій, що утворюються. Необхідно відмітити, що некогерентні включення, які не перерізаються ковзаючими дислокаціями не сприяють утворенню дислокаційних каналів. Навпаки, вони сприяють поперечному ковзанню дислокацій та гомогенній деформації. Дислокації можуть перерізати пори, але це їх не змінює, що не полегшує рух дислокацій, що утворюються. Ковзання, що спричинюється порами [58], може зменшити площинність ковзання. Це може пояснити чому середньо-виважені розміри каналів зменшуються з збільшенням пор та їх густини.

ЕДП була параметром, по якому вибирались сплави для дослідження [53], так як сподівалися, що вона впливає на ступінь локалізованої деформації. Як правило ступінь локалізованої деформації зменшується з збільшенням ЕДП. Однак, сплав В з низкою ЕДП має дуже малу ступінь локалізованої деформації. Цікаво, що сплав В не узгоджується з такою тенденцією та має малу густину дислокаційних петель. Можна припустити, що ЕДП впливає на локалізовану деформацію змінюючи густину та структуру петель дислокацій після опромінення.

Якщо локалізована деформація дійсно є первопричиною НОКР, то висока густина рухомих перешкод, таких як кластери дефектів, дислокаційні петлі, когерентні включення, буде критичною рисою. Пори, хоча вони можуть визивати проблеми такі як розбухання та окрихчення, не впливають на НОКР, так як вони не сприяють локальній деформації. Однак, для підтвердження зв'язку локалізованої деформації та НОКР потрібні ще вагомні докази.

5. ВИСНОВКИ

Локалізована деформація залежить від опроміненої мікроструктури та корелює з радіаційним твердінням, яке спричинюється дислокаційними петлями. Дислокаційні петлі підсилюють утворення дислокаційних каналів та локалізацію деформації в існуючих дислокаційних каналах. Навпаки, пори послаблюють ступінь локалізованої деформації.

Між локальною деформацією та ЕДП існує кореляція. Ступінь локалізованої деформації зменшується з збільшенням ЕДП за виключенням сплаву 18Cr12Ni. Сплав 18Cr12Ni має малу ЕДП і малу ступінь локалізованої деформації. Можливо ЕДП впливає на локалізовану

деформацію змінюючи структуру дислокаційних петель та їх густину. Локалізовану деформацію можна послабити зменшенням густини перешкод, які можуть анігілювати або послаблятися дислокаціями, що рухаються, та також анігілювати в результаті поглинання некогерентних часток, що сприяє поперековому ковзанню дислокацій.

Чутливість до НОКР збільшується з збільшенням дози опромінення та зменшенням ЕДП в штучних умовах роботи РКВ. Так сплав 18Cr8Ni проявляє чутливість до НОКР при дозах 1,0 та 5,0 зна. Сплави 15Cr12Ni та 13Cr15N з незначною ЕДП були стійкими до розтріскування при дозі в 1,0 зна, але проявляли чутливість при 5,0 зна. Сплав 13Cr15Ni з більшою ЕДП вимагає більшої деформації для розтріскування в порівнянні з 15Cr12Ni. Сплав 21Cr32Ni з найбільшою ЕДП показав значну стійкість до розтріскування.

На даний час визначено, що в умовах роботи РКВ НОКР зароджується в локальностях, де великі ковзаючі канали перетинають границю зерна. Зародження НОКР в досліджених сплавах може бути пов'язане з локальним ковзанням межі зерна в перетині межа зерна - ковзаючий канал. Дуже імовірно, що локалізована деформація є причиною НОКР.

EFFECT OF NANOSTRUCTURE CHANGES ON STRESS CORROSION CRACKING OF PROTON IRRADIATED NUCLEAR ENERGY STRUCTURAL MATERIALS

M.N. Lunika

Institute of Applied Physics NAS Ukraine,
58, Petropavlovska, 40030, Sumy, Ukraine
E-mail: mlunika@ipflab.sumy.ua

Austenitic stainless alloys are used extensively as structural materials in the internal components of light water reactor (LWR) pressure vessels because of their relatively high strength, ductility, and fracture toughness. Irradiation-assisted stress corrosion cracking (IASCC) is main degradation process that affects LWR internal components exposed to radiation. The existing data on proton irradiated austenitic alloys were reviewed to evaluate the effects of key parameters such as material composition, irradiation dose on IASCC susceptibility of these materials in LWR environments. The significance of deformation nanostructure and stacking fault energy (SFE) changes in the material on IASCC susceptibility is also discussed. Results show that the IASCC susceptibility of the alloys increases with increasing irradiation dose and decreasing stacking fault energy. IASCC tends to initiate at locations where slip dislocation channels intersect grain boundaries. Localized deformation in the form of grain boundary sliding due to the interaction of slip channels and grain boundaries is likely the primary cause of the observed cracking initiation. It may play a key role in the underlying mechanism of IASCC in light water reactor core components.

Keywords: NANOSTRUCTURE, IRRADIATION-ASSISTED STRESS CORROSION CRACKING, LOCALIZED DEFORMATION, STACKING FAULT ENERGY, GRAIN BOUNDARY.

**ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ НА НАПРЯЖЕННОЕ
КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ**

М.Н. Луника

Институт прикладной физики НАН Украины,
ул. Петропавловская, 58, 40030, Сумы, Украина
E-mail: mlunika@ipflab.sumy.ua

Аустенитные нержавеющие сплавы широко используются как конструкционный материал внутренних узлов реактора обычной воды (РОВ), так как имеют относительно высокую прочность, пластичность и трещиностойкость. Напряженное коррозионное растрескивание при облучении (НОКР) - главный процесс деградации, который поражает внутренние узлы РОВ. В обзоре рассмотрены существующие данные по свойствам аустенитных сплавов после облучения протонами с целью оценки влияния ключевых параметров таких, как элементный состав материала, доза облучения на чувствительность этих материалов к НОКР в условиях работы РОВ. Важность деформационной наноструктуры и изменений энергии дефекта упаковки (ЭДП) материала для чувствительности к НОКР также обсуждается. Результаты показывают, что чувствительность сплавов к НОКР увеличивается с увеличением дозы облучения и уменьшением ЭДП. НОКР имеет склонность зарождаться в локальностях, где скользящие дислокационные каналы пересекают границы зерен. Локализованная деформация, которая создается скольжением границы зерна благодаря взаимодействию скользящих каналов и границ зерен предположительно является первопричиной зарождения трещины. Это может играть ключевую роль в основном механизме НОКР узлов РОВ.

Ключевые слова: НАНОСТРУКТУРА, НАПРУЖЕННОЕ КОРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ, ЛОКАЛИЗОВАННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ, ЭНЕРГИЯ ДЕФЕКТА УПАКОВКИ, ГРАНИЦА ЗЕРНА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O.K. Chopra, A.S. Rao, *J. Nucl. Mater.* **409**, 235 (2011).
2. P.L. Andresen, F.P. Ford, S.M. Murphy, J.M. Perks, *4th Intl. Symp. On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, 1.83 (NACE: Houston TX: 1990).
3. G.S. Was, P.L. Andresen, *Corrosion* **63**, 19 (2007).
4. G.M. Gordon, K.S. Brown, in: Daniel Cubicciotti (Ed.), *Proc. 4th Intl. Symp. On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactor*, 14.46 (NACE: Houston TX: 1990).
5. M. Kodama, et al., in: R.E. Gold, E.P. Simonen (Eds.), *Proc. Sixth Intl. Symp. On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactor*, 583 (Minerals, Metals & Materials Society: Warrendale PA: 1993).
6. H.M. Chung, W.J. Shack, *NUREG/CR-6892, ANL-04/10* (2006).
7. P.L. Andresen, *Corrosion/02, Paper No. 02509* (NACE: Houston TX: 2002).
8. P.L. Andresen, F.P. Ford, *Corrosion/95, Paper No. 419* (NACE: Houston TX: 1995).
9. R. Stoianescu, M.L. Castano, S. van Dyck, A. Roth, B. van der Schaaf, C. Ohms, D. Gavillet, in: T.R. Allen, P.J. King, L. Nelson (Eds.), *Proc. 12th Intl. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors*, 267 (Minerals, Metals, & Materials Society: Warrendale PA: 2005).

10. A. Jenssen, L.G. Ljungberg, in: G. Airey et al. (Eds.), *Proc. Seventh Intl. Symp. On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactor*, 1043 (NACE: Houston TX: 1995).
11. A. Jenssen, L.G. Ljungberg, in: R.E. Gold, E.P. Simonen (Eds.), *Proc. Sixth Intl. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactor*, 547 (Minerals, Metals & Materials Society: Warrendale PA: 1993).
12. G.S. Was, *Proceedings of 11th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, 965 (American Nuclear Society: La Grange IL: 2003).
13. J.T. Busby, G.S. Was, *Proceedings of 11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, 995 (American Nuclear Society: La Grange Park IL: 2004).
14. P.R. Swann, *Corrosion* **19** 102 (1963).
15. A.W. Thompson, I.M. Bernstein, in: R.W. Staehle, M.G. Fontana (Eds.), *Advances in Corrosion Science and Technology*, 53 (7 Plenum: New York: 1980).
16. G.S. Was, B. Alexandreanu, J. Busby, *Advances in Fracture and Failure Prevention*, 885 (Trans Tech: Switzerland: 2004).
17. G.S. Was, J.T. Busby, T. Allen, E.A. Kenik, A. Jensson, S.M. Bruemmer, J. Gan, A.D. Edwards, P.M. Scott, P.L. Andreson, *J. Nucl. Mater.* **300**, 198 (2002).
18. K. Farrell, T.S. Byun, N. Hashimoto, *J. Nucl. Mater.* **335**, 471 (2004).
19. Z. Jiao, J.T. Busby, R. Obata, G.S. Was, *Proceedings of 12th International Conference on Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, 379 (The Minerals, Metals and Materials Society: Warrendale PA: 2005).
20. Z. Jiao, J.T. Busby, G.S. Was, *J. Nucl. Mater.* **361**, 218 (2007).
21. Z. Jiao, G.S. Was, *J. Nucl. Mater.* **382**, 203 (2008).
22. G. Gupta, Z. Jiao, A.N. Ham, J.T. Busby, G.S. Was, *J. Nucl. Mater.* **351**, 162 (2006).
23. J.F. Ziegler, J.P. Biersack, *SRIM 2003 Program*, (IBM Corporation: Yorktown NY: 2003).
24. Z. Jiao, G.S. Was, *J. Nucl. Mater.* **408**, 246 (2011).
25. F.B. Pickering, *Proceedings of the Conference on Stainless Steels*, 2 (Gothenberg: Sweden: 1985).
26. C.G. Rhodes, A.W. Thompson, *Metal. Trans. A* **8**, 1901 (1977).
27. Z. Jiao, J.T. Busby, R. Obata, G.S. Was, *Proceedings of 12th International Conference on Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Water Reactors and Minerals*, (Springer: London: 2003).
28. Z. Jiao, G.S. Was, *J. Nucl. Mater.* **407**, 34 (2010).
29. D. Hull, D.J. Bacon, *Introduction to Dislocations, International Series on Materials Science and Technology* **37**, 98 (Pergamon Press: 1984).
30. M.C. Hash, J.T. Busby, G.S. Was, in: M.R. Grossbeck, T.R. Allen, R.G. Lott, et al. (Ed.), *Proceedings of the 21st International Symposium on Effects of Radiation on Material, ASTM STP 1447. American Society for Testing of Materials*, 92 (West Conshohocken PA: 2004).
31. T. Onchi, K. Dohi, N. Soneda, J.R. Cowan, R.J. Scowen, M.L. Castano, *J. Nucl. Mater.* **320**, 194 (2003).
32. T. Onchi, K. Dohi, N. Soneda, M. Navas, M.L. Castano, *J. Nucl. Mater.* **340**, 219 (2005).
33. G.S. Was, J.T. Busby, *Philos. Mag.* **85**, 443 (2005).
34. Z. Jiao, J.T. Busby, R. Obata, G.S. Was, *Proceedings of 12th International Conference on Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, 379 (The Minerals, Metals and Materials Society: Warrendale PA: 2005).
35. Z. Jiao, J.T. Busby, G.S. Was, *J. Nucl. Mater.* **361**, 218 (2007).
36. Z. Jiao, G.S. Was, *J. Nucl. Mater.* **382**, 203 (2008).

37. J.V. Sharp, *Proceedings of 4th European Regional Conference on Electron Microscopy*, 417 (Rome: 1968).
38. J.V. Sharp, *Radiat. Eff.* **14**, 71 (1972).
39. T.S. Byun, N. Hashimoto, *J. Nucl. Mater.* **354**, 123 (2006).
40. I.M. Robertson, A. Beaudoin, K. Al-Fadhalah, L. Chun-Ming, J. Robach, B.D. Wirth, A. Arsenlis, D. Ahnc, P. Sofronis, *Mater Sci. Eng. A* **400-401**, 245 (2005).
41. L. Saintoyant, Hyon-Jee Lee, Brian D. Wirth, *J. Nucl. Mater.* **361**, 206 (2007).
42. J.S. Robach, I.M. Robertson, H.-J. Lee, B.D. Wirth, *Acta Mater.* **54**, 1679 (2006).
43. T. Hatano, T. Kaneko, Y. Abe, H. Matsui, *Phys. Rev. B* **77**, 064108 (2008).
44. S.M. Bruemmer, *Final Report, EPRI Project WO4068-20*, November (2000).
45. L. Vitos, J.O. Nilsson, B. Johansson, *Acta Mater.* **54**, 3821 (2006).
46. F.A. Garner, W.G. Wolfer, *J. Nucl. Mater.* **102**, 143 (1981).
47. J.F. Bates, J.J. Holmes, M.M. Paxton, J.L. Straaslund, *US Patent. 3856*, 517, (1974).
48. W.G. Johnston, T. Lauritzen, J.H. Rosolowski, A.M. Turkalo, in: N.L. Peterson, S.D. Harkness (Eds.), *Radiation Damage in Metals*, 221 (American Society of Metals: 1975).
49. T.R. Allen, J.I. Cole, J. Gan, G.S. Was, R. Dropek, E.A. Kenik, *J. Nucl. Mater.* **342**, 90 (2005).
50. J.T. Busby, M. Hash, G.S. Was, *J. Nucl. Mater.* **336**, 267 (2005).
51. A. Seeger, *Proceedings of 2nd UN International Conference On Peaceful Uses of Atomic Energy* **6**, 250 (Geneva: 1958).
52. G.S. Was, *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys*, (Berlin: Springer: 2007).
53. K. Farrell, T.S. Byun, N. Hashimoto, *J. Nucl. Mater.* **335**, 471 (2004).
54. D.J. Edwards, B.N. Singh, J.B. Bilde-Sorensen, *J. Nucl. Mater.* **342**, 164 (2005).
55. H. Neuhauser, R. Rodloff, *Acta Metal.* **22**, 375 (1974).
56. A.J.E. Foreman, J.V. Sharp, *Philos. Mag.* **19**, 931 (1969).