ヨウ素環境中におけるジルカロイ-2 の 応力腐食割れ挙動

池 田 清 一

*金属材料技術研究所

Stress Corrosion Cracking Behavior of Zircaloy-2 in Iodine Environment

Seiichi Ikeda*

*National Research Institute for Metals

The effects of strain rates, iodine partial pressure and testing temperature on SCC behavior of zircaloy-2 in iodine environment were studied by means of slow strain rate technique (SSRT). SCC behavior of recrystallized specimens in iodine environment was remarkably influenced by the testing temperatures, and the susceptibility to SCC of specimens tested at 623 K was higher than that at 573 K. The susceptibility to SCC of recrystallized specimens increased with increasing iodine partial pressure at the lower strain rates of $4.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ and $8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Cold worked specimens indicate no SCC failure in iodine environment regardless of strain rates, although those were tested only at 573 K. Fractographic observation revealed that SCC features of recrystallized specimens can be classified into two groups. One group, mostly specimens tested at 573 K, are characterized by the fact that cracks are initiated from corrosion pits. The other group are characterized by transgranular SCC in the absence of pitting. This type of crack is found on specimens tested in environments containing more than 570 Pa iodine and seems to be produced by iodine embrittlement.

1. 緒 言

軽水炉に使用されるジルカロイ燃料被覆管は、出力急昇時に燃料ペレットと被覆管の機械的相互作用により、被覆管内側に局所的な応力集中が生じ、それと核分裂生成物のヨウ素の作用によって応力腐食割れ (SCC) が誘発される可能性があると考えられている。したがって原子炉のジルカロイ被覆管の SCC による破損の危険性を低減するためには、ヨウ素環境における SCC 現象を十分究明する必要がある。

従来までの炉外での SCC 試験において、SCC の環境側因子のうち、SCC の臨界ヨウ素濃度については、マンドレル法、くさび試験法及び内圧法などによりフープ応力条件下で調べられているが^{1)~3)}、試験法の違いにより臨界ヨウ素濃度は一致せず、試験温度に依存することが報告されている。またこれまでの研究からジルカ

ロイの板材について軸方向引張り応力下では、集合組織との関係で SCC は起こりにくいとされているが^{4), 5)}、その理由の一つとしては SCC の歪速度依存性が大きいことも起因しているのではないかと考えられる。内圧法⁶⁾による結果では、歪速度 10^{-5} s^{-1} 前後で破断歪の極少値が得られているが、動的応力付加法として一般に広く用いられている低歪速度法 (SSRT 法) による SCC 感受性の歪速度及びヨウ素濃度依存性についての研究は少ない^{4), 7), 8)}。

そこで本研究では、割管型の単軸引張り試験片について、SSRT 法により、従来までに得られたものよりもさらに歪速度の小さい領域での SCC 挙動をヨウ素分圧、温度及び歪速度などをパラメータにして調べ、ヨウ素 SCC の発生条件及び機構等に関し基礎的な検討を行った。

2. 試料及び実験方法

供試材には内径 10.795 mm、肉厚 0.864 mm のジル

* 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12 (3-12, 2-chome, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo, 153 Japan)

カロイ-2 被覆管の再結晶焼鈍材 (850 K, 7.2 ks) 及び冷間加工材を用いた。その化学組成は, Sn 1.5, Fe 0.16, Cr 0.1 及び Ni 0.05 mass% で, 不純物として H₂ 15, O₂ 1,250 及び N₂ 30 mass ppm を含み, 残りが Zr である。平行部 20 mm, 幅 3 mm の割管型の引張り試験片を作成した。その形状及び寸法を Fig. 1 に示す。試験片

Fig. 1 Test specimen geometry.

験片は脱脂, 洗浄, 乾燥後供試した。試験片の標点部断面面積は次式によって求め, 応力値を算出した。

$$A = 2 \int_0^a \sqrt{r^2 - x^2} dx = 2 \left[\frac{1}{2} \left(x \sqrt{r^2 - x^2} + r^2 \sin^{-1} \frac{x}{r} \right) \right]_0^a \quad (1)$$

ただし, A : 標点部断面面積, r : R_0 又は R_I , R_0 : 被覆管外径, R_I : 被覆管内径, $2x$: 試験片の平行部幅である。

使用した試験装置の試験片保持部及び試験容器の詳細を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 Schematic illustration of tensile test chamber.

試験温度は軽水炉の定常運転における被覆管の温度に相当する 573 K 及び 623 K の 2 種類とした。歪量はクロスヘッドの移動距離から算出し, 試験片のゲージ長さを 20 mm として歪速度を求めた。SCC 感受性に及ぼす歪速度の影響を調べるために, 8.3×10^{-8} , 4.3×10^{-8} 及び $8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ の 3 種を選んだ。

前述のように SCC を起こす臨界のヨウ素濃度は, 試験方法によっても著しく変わるが, 一例として, くさび試験片による 573 K での試験結果では, ジルカロイの試験片の表面積 1 cm^2 当り $3 \times 10^{-8} \text{ g}$ のヨウ素中では短時間で SCC が起こり, $2 \times 10^{-5} \text{ g}$ 以上では全く割れないことが報告¹⁾されている。本実験においては Ar をキャリアーガスとしてヨウ素を流しながら試験を行うため, ヨウ素濃度を分圧として表示する必要がある。Garlick ら⁹⁾が調べたヨウ素濃度と分圧の関係を利用して, 上記ヨウ素濃度を分圧に換算すると, それぞれ約 10,000 Pa 又は 75 Pa に相当する。本実験におけるヨウ素分圧は, 1,100 Pa 以下とし, 一部の試験片については, 3,600 Pa まで試験を行った。

ヨウ素は Cl_2 , Br_2 及び H_2O を含んでいるので, それらの影響を除くため KI 及び CaO により KCl, KBr 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として上記不純物を除き精製したものをを用いた。

Ar ガスは希ガス高純度精製装置を通して, 酸素 0.1 mass ppm 以下, 露点 193 K 以下にまで精製した高純度 Ar をキャリアーガスとして, 所定の温度に保持したヨウ素発生系に $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量で流しながら試験を行った。ヨウ素分圧は, 次式に示す Antoine の式より求めた。

$$\log P = A - B/(C + t) \quad (2)$$

ただし, P : mmHg, t : °C, A , B , C は定数で, ヨウ素の場合は $A=9.811$, $B=2,901$, $C=256$ である。

ジルカロイの SSRT 法による SCC 感受性の評価法として断面収縮率が比較的多く採用されているが, 本実験でも試験後の試験片断面積を工具顕微鏡により 10^{-8} mm まで測定して, 断面収縮率を求めて評価を行った。また, SSRT 法により SCC 試験を行った試験片の破断までの応力-歪曲線の測定から求めた最大応力時の歪量 ($\epsilon_{\sigma \max}$) 及び破断時の歪量 (ϵ_f) から SCC 感受性の評価を行った。試験後の試験片については走査型電子顕微鏡 (SEM) により表面及び破面における割れ状況について調べた。

3. 実験結果及び考察

3.1 SCC に及ぼす環境及び歪速度の影響

ジルカロイ-2 の再結晶焼鈍材 (RX 材) 及び冷間加工材 (CW 材) について, まず 573 K における SCC 感

受性を検討した。Ar 及びヨウ素環境中で歪速度、 $8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ の場合について得られた RX 材の応力-歪曲線の一例を Fig. 3 に示す。このような挙動はほかにも報

Fig. 3 Typical stress-strain curves of recrystallized specimens in argon and iodine environments at 573 K. ($\dot{\epsilon} = 8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)
a; Ar, b; I_2 570 Pa, c; I_2 1100 Pa

告⁹⁾されており、電解質中におけるステンレス鋼の SCC の場合の挙動とは若干異なる。すなわち、ヨウ素中の応力-歪曲線における破断時の挙動はステンレス鋼の SCC のように破断応力が著しく低下することなく、むしろ高張力鋼の食塩水中における陰分極下での水素脆性により破断するときの応力-伸び線¹⁰⁾と似た挙動を示し、脆化は主として絞り段階でみられる。本実験においては、Ar 中とヨウ素環境中における ϵ_{max} 又は ϵ_f を比較することにより SCC 感受性を評価した。Fig. 3 から明らかなように応力が最大値を示してから絞りによる応力低下の度合は、ヨウ素分圧が高くなる程著しくなる。このような傾向は他の歪速度の場合でも得られた。

上と同じ歪速度で試験した CW 材の応力-歪曲線でも、ヨウ素分圧の増加と共に最大応力値は低下した。これは耐力以下でのクリープによる塑性変形の影響と試験後の破断部近傍では硬さの低下が認められたことから、再結晶の影響も考えられる。ヨウ素分圧 570 Pa における ϵ_f は Ar 中の約 3/4 に減少したが、RX 材の場合と減少の程度はほとんど変わらなかった。また歪速度と ϵ_{max} 及び ϵ_f の関係については、RX 及び CW 材とも本実験での歪速度範囲内では、歪速度依存性はほとんど認められなかった。

Fig. 4 は RX 及び CW 材について破断後の断面収縮率を調べたものである。ヨウ素がなければ、歪速度には関係なく延性破壊を示した RX 材の試験片も、ヨウ素分圧を 40 Pa にするとわずかではあるが、Ar 中よりも断面収縮率は低下し、それ以上のヨウ素分圧で特に歪速度が $8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ の場合に断面収縮率の低下が顕著に

Fig. 4 Relation between iodine partial pressure and reduction of area measured on recrystallized and cold worked specimens at 573 K.

$\Delta = 8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ $\bullet = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
 $\circ = 8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$

なった。一方 CW 材では RX 材にくらべて断面収縮率の低下は小さかった。

試験後の試験片について、SCC を特徴づける破面形態を SEM を用いて調べた。Ar 中で破断した破面は、RX 材及び CW 材のいずれもディンプルと呼ばれる延性破面がみられた。このような破面は、歪速度及び試験温度に関係なく観察された。Fig. 5 には、573 K でヨ

Fig. 5 Scanning electron micrograph of recrystallized specimen fractured in iodine partial pressure of 150 Pa at 573 K. ($\dot{\epsilon} = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)

ウ素分圧、150 Pa 歪速度 $4.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ で試験したときの前掲 Fig. 4 の断面収縮率がわずかに低下した試験片の代表的破面を示した。直径 30 μm 程度のピットが観察され、それを起点として一部 SCC により割れが進展しているようにもみえるが、破面のほとんどは機械的な延性破面である。

Fig. 6 は 573 K でヨウ素分圧を上げて 1,100 Pa にしたときの破面形態を歪速度との関係を調べたものである。今回行った実験条件の中では歪速度の速い $8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ では、Fig. 4 で断面収縮率の低下は認められたが、ヨウ素分圧を増したことによって (A) にみられるよ

Fig. 6 Scanning electron micrographs of recrystallized specimens fractured in iodine partial pressure of 1,100 Pa at 573 K.

(A) $\dot{\epsilon}=8.3 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, (B) $\dot{\epsilon}=8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$

うなピットの発生が著しくなるが、歪速度の小さい $8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ では (B) に示したように、ピットはみられるが、ピット径は小さく、それらを起点とした粒内 SCC による破壊も部分的に観察されるようになった。このようにヨウ素分圧が同じでも、歪速度により破面の様相も若干異なっていた。

CW 材については、RX 材よりも短時間で破断しており、ピットの発生数も少なかった。CW 材は軸方向に繊維組織がみられたが、特に SCC を特徴づけるような割れ形態は示さなかった。この場合には歪速度を小さくしてもすべて延性破面であった。

623 K での試験は RX 材のみについて行ったが、応力-歪曲線の一部を歪速度 $8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ の場合について示すと Fig. 7 のようである。このように歪速度が小さい場合には Ar 中に比べ最大応力値の低下が認められた。ヨウ素分圧が 1,100 Pa では ϵ_f 及び $\epsilon_{\sigma \max}$ の両方とも著しく減少した。そこでヨウ素分圧と断面収縮率との関係を調べた結果を Fig. 8 に示す。これによるとヨウ素分圧が 150 Pa までは、573 K の場合と同様断面収縮率の変化が小さく、歪速度依存性も認められなかった。570 Pa 以上にヨウ素分圧を増すと、断面収縮率も低下し、とくに歪速度 4.2×10^{-6} 及び $8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ において顕著となり、SCC 感受性が高くなることがわかった。

623 K でヨウ素分圧を 40 と 570 Pa にしたときの破面形態を Fig. 9 に示す。(A) は断面収縮率の変化の小

Fig. 7 Typical stress-strain curves of recrystallized specimens in argon and iodine environments at 623 K. ($\dot{\epsilon}=8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) a; Ar, b; I_2 40 Pa, c; I_2 570 Pa, d; I_2 1,100 Pa

Fig. 8 Relation between iodine partial pressure and reduction of area measured on recrystallized specimens at 623 K.

$\triangle=8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ $\bullet=4.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
 $\circ=8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$

Fig. 9 Scanning electron micrographs of recrystallized specimens fractured in iodine environment at 623 K. ($\dot{\epsilon}=8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) (A) I_2 40 Pa, (B) I_2 570 Pa

さい 40 Pa の場合で、一部ピットを起点とした割れが観察されたが、ほとんどが機械的な延性破面であった。このような破面は 150 Pa の場合にも観察されたが、570 Pa の場合には (B) に示すように片側の矢印で示した領域のみが延性破面で、他は脆性破面である。さらにヨウ素分圧が 1,100 Pa に増大すると、Fig. 7 及び 8 から顕著な脆化が認められるが、Fig. 10 の破面写真

Fig. 10 Scanning electron micrographs of recrystallized specimens fractured in iodine partial pressure of 1,100 Pa at 623 K.

(A) $\dot{\epsilon} = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

(B) $\dot{\epsilon} = 8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$

からも明らかなように、図中に示した歪速度においては歪速度依存性はなく、ピットの発生もなしに、ヨウ素脆化による粒内 SCC 破面が観察された。一方上記よりも歪速度の速い $8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の場合には、ヨウ素分圧を 570 Pa 及び 1,100 Pa にしても、SCC は認められなかった。このように歪速度の速い場合に SCC 感受性が認められないという傾向は Une らの報告⁴⁾とも一致する。内圧法による破断歪と平均フープ速度の関係⁶⁾では、 10^{-5} s^{-1} 前後の歪速度で SCC 感受性が最も高くなると報告されており、本実験の軸方向引張りによる SCC の感受性の高い歪速度とは著しく異なる。SSRT 法においては上記よりも一桁程度も小さい 4.3×10^{-8} 及び $8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ の歪速度において、ヨウ素環境中での SCC 感受性が增大するという新しい知見が得られた。ヨウ素環境中でのジルカロイの場合にも、電解質中でのステンレス鋼の活性経路溶解 (APC) 型の SCC 発生メカニズムと同じく、皮膜破壊及び新生すべり面での溶解と皮膜補修が重要な因子となり¹¹⁾、上記のような歪速度の小さい

領域においてジルカロイ試験片での付加応力による塑性変形によって皮膜破壊が生じ、すべりステップでのヨウ素による局所的な反応によって、ヨウ素は表面あるいは表面直下で脆化に寄与したと考えられる。

3.2 割れ発生機構

前節の SCC 試験からも明らかなように、ヨウ素環境中での SCC 挙動は試験温度及び歪速度依存性が大きく、SCC 発生機構も試験温度によって異なることが考えられる。623 K でヨウ素濃度が高い場合には 573 K の割れ形態とは違いピットの発生はなく脆化が生じた。SEM による破面観察からも明らかなように、573 K のヨウ素環境中においては、ピットの発生を伴った破面形態を示し、ピット発生が SCC に何らかに関与していることも考えられる。そこでこの点に関して以下に詳細な検討を行った。Fig. 11 は RX 材についてヨウ素分圧を

Fig. 11 Scanning electron micrographs of pits formed on inside surface of recrystallized specimen in iodine partial pressure of 3600 Pa at 573 K. ($\dot{\epsilon} = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)

3,600 Pa とした時の試験片の破断部近傍の表面におけるピットの発生状況を示したものである。このピットの周りには、ヨウ素との反応によって形成されたと思われる白色の付着物が存在しており、これを X 線回折により同定した結果、 ZrI_2 であることが確認された。さらにピット内部には微細割れも観察されており、Fig. 12 にはこのようなピットでの特性 X 線による各元素の濃度分布を示したものである。ピットの周りの一部分に Sn が検出され、さらにピット内部及び微細割れの生じている場所では Fe の分布がみられる。

Zr とヨウ素の反応速度は、ヨウ素濃度との関係もあるが、573 K の場合が最大になるとの報告もなされている。SCC 感受性の低い 40 Pa 及び 150 Pa のヨウ素中で試験した後、室温に冷却後の表面皮膜を X 線回折により同定した結果では、 ZrI_2 と微量の ZrO_2 が検出された。ヨウ素分圧が低い場合に形成された ZrI_4 は Ar 中の微量酸素 (0.1 mass ppm 以下) の存在によって、ただちに $\text{ZrI}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2 \text{I}_2$ の反応が起こり酸化物に

Fig. 12 SEM and X-ray images for pits formed on inside surface of recrystallized specimen in iodine partial pressure of 3600 Pa at 573 K.

変化すると考えられる。この反応によりジルカロイ表面には酸化物 (ZrO_2) が優先して形成されるために、この酸化皮膜が有効な障壁となって、ピットの発生をおさえていることも推定される。このことは、ヨウ素中の酸素の存在によって SCC 感受性が低下^{8),13)}することからも酸化皮膜の有効性が実証されよう。しかしヨウ素分圧が高くなると Zr とヨウ素との反応が活発になり、 ZrI_4 が形成し、それが揮発すると、ただちにヨウ素と新生面との反応が繰返されるために、保護皮膜は破壊され、塩化物水溶液中でのステンレス鋼のピット発生機構と同様皮膜の破壊箇所から局部的に腐食が進行し、ピットが形成され成長していくことが推論できる。ジルカロイ及び純 Zr についてヨウ素環境中でピットが SCC の開始点になることも報告^{8),12)}されているが、本実験においても Fig. 11 のピット内部に微細割れが観察されたことからこのことが裏付けられる。Fig. 13 にみられるような管内面に存在する欠陥が SCC 発生の核になり得るとの指摘^{9),14)}もある。エメリー紙及び化学研磨によって内面の欠陥を除去した試験片について、ヨウ素環境中で試験した結果、未研磨の試験片にくらべてピットの発生数は著しく減少した。このことは研磨によって大部分のピット発生の核が去除されることを示唆しているが、研磨後にもなおピットが生ずることから、上記欠陥以外にもピット発生の核になる個所が存在することが考えられる。管の内表面層に不純物として存在する Al, Fe 及び Cr

Fig. 13 Typical inside surface of recrystallized specimen tubing.

などが SCC の開始点¹³⁾になることが考えられているが、Fig. 12 から明らかなようにピットの周辺で Sn 及び Fe が認められていることから、これがピット及び割れ発生に何らかの寄与していることも考えられるが、この点に関しては明確にできなかった。

623 K で歪速度 4.2×10^{-6} 及び $8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ では、前述のようにヨウ素分圧 150 Pa 以下では 573 K と同様ピットを起点とした割れが観察され SCC 感受性も低かったが、この場合の割れ発生もヨウ素環境中での酸化皮膜の破壊によるピット生成に起因していることが推定される。一方 570 Pa 以上ではピットの発生はなく割れを生じており SCC 感受性も著しく高かった。ヨウ素によるジルカロイの SCC 機構に関しては、これまでも諸説が提案^{1),12)}されているが、定説はない。573 K にく

らべて 623 K での上記条件におけるジルカロイの破断時の応力-歪曲線は水素脆化による破断挙動に著しく似た傾向を示したことから、破面形態などから判断して、573 K 及び 623 K の低ヨウ素分圧においてピットを起点にした SCC 発生機構とは異なり、ジルカロイとヨウ素の反応によって、Zr-Zr の結合を弱めることにより割れを生じ進展させるメカニズムが最も合理的であると思われる。

4. 結 言

ヨウ素環境中におけるジルカロイ-2 の割管型単軸引張り試験片について、SSRT 法により SCC 挙動に及ぼす試験温度、ヨウ素分圧及び歪速度などの影響をパラメータにして調べ、SCC の発生条件及び機構等に関し基礎的な検討を行った結果、次のような結論を得た。

1) ヨウ素環境中での再結晶焼鈍材の SCC は試験温度依存性が大きく、573 K よりも 623 K の方が SCC 感受性は高かった。いずれの温度においても、 $8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ではヨウ素分圧に関係なく SCC 感受性は認められないが、 4.2×10^{-6} 及び $8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ と歪速度が小さくなるほど割れやすくなり、またヨウ素分圧を 570 Pa 以上に増すことによっても著しく SCC を促進することがわかった。

2) 573 K における冷間加工材はヨウ素分圧及び歪速度に関係なく、SCC 感受性は認められなかった。

3) ヨウ素環境中でのジルカロイ-2 の SCC 発生は試験温度によって異なり、573 K では腐食ピットを起点に SCC が発生しており、一方 623 K では、ヨウ素分圧 570 Pa 以上で、歪速度 4.2×10^{-6} 及び $8.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ の場合には、ピットの発生はなく、ヨウ素脆化による

SCC が認められた。

終りに、本報告をまとめるにあたり、多大の御助言をいただいた金属材料技術研究所 腐食防食研究部長 新居和嘉博士ならびに石原只雄博士に深く感謝の意を表する。
(Received April 25, 1983)

文 献

- 1) J. C. Wood: *J. Nucl. Mater.*, **45**, 105 (1972/1973).
- 2) K. Une: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **14**, 443 (1977).
- 3) C. C. Busby, R. P. Tucker & J. E. McCauley: *J. Nucl. Mater.*, **57**, 155 (1975).
- 4) K. Une: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **16**, 577 (1979).
- 5) 中司雅文: 日本原子力学会誌, **24**, 925 (1982).
- 6) J. C. Wood & D. G. Hardy: ANS Topical Meeting, St. Charles Illinois, May 9-11, (1977).
- 7) K. Une: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **16**, 660 (1979).
- 8) R. P. Gangloff, D. E. Graham & A. W. Funkenbusch: *Corrosion*, **35**, 316 (1979).
- 9) A. Garlick & P. D. Wolfenden: *J. Nucl. Mater.*, **41**, 274 (1971).
- 10) M. Kanao, T. Aoki & K. Nakano: Proceeding JIMIS-2, Hydrogen in Metals, (1980).
- 11) 寺本和啓, 高野道典: 日本金属学会誌 **43**, 744 (1979).
- 12) J. C. Wood, B. A. Surette, I. M. London & J. Baied: *J. Nucl. Mater.*, **57**, 155 (1975).
- 13) L. Lunde & K. Viden: *ibid.*, **95**, 210 (1980).
- 14) P. H. Kreyns, G. L. Spahr & J. E. McCauley: *ibid.*, **61**, 203 (1976).
- 15) D. Cubicciotti, S. M. Howard & R. L. Jones: *ibid.*, **78**, 2 (1978).