論 文

ジルコニウムの硝酸溶液中における γ 線照射下での放射線分解水素吸収挙動

石島 暖大^{1,*}, 上野 文義¹, 阿部 仁¹

Hydrogen Absorption Behavior on Zirconium under γ -Radiolysis of Nitric Acid Solution

Yasuhiro ISHIJIMA^{1,*}, Fumiyoshi UENO¹ and Hitoshi ABE¹

¹Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirakata, Tokai-Mura, Ibaraki 319-1195, Japan

(Received July 19, 2016; accepted in revised form December 15, 2016; published online March 7, 2017)

Zirconium (Zr) has been used as a structural material at the spent nuclear fuel reprocessing plant in Japan because of its excellent corrosion resistance against nitric acid solution. However, radiolytic hydrogen is known to be generated in spent nuclear fuel solution. Zr is known to be highly susceptible to hydrogen embrittlement. Therefore, evaluating the radiolytic hydrogen absorption behavior of Zr in nitric acid solution (HNO_3) is essential. In this study, immersion tests were conducted on Zr in nitric acid solutions under γ -ray irradiation to evaluate its radiolytic hydrogen absorption behavior. Results showed that the hydrogen concentration on Zr increased in both 1–3 mol/L HNO_3 and pure water upon irradiation of 5 and 7 kGy/h after immersion. The amount of hydrogen absorption on Zr under γ -ray irradiation had a direct correlation with the amount of radiolytic hydrogen generated in HNO_3 . The results of glow discharge optical emission spectrometry, thermal desorption spectroscopy, and X-ray diffraction show that the absorbed radiolytic hydrogen generated a hydride on the surface of Zr.

KEYWORDS: reprocessing plant, radiolytic hydrogen, hydrogen absorption, zirconium

I. 緒 言

ジルコニウム(Zr)は高融点、高耐食性、および低中性子断面積といった性質を有しているため、原子力システムにおいては燃料被覆管材料や使用済燃料再処理機器の構造材料として使用されている^{1,2)}。

一方でZrは水素を容易に吸収するという特性を有し、その結果内部に水素化物を生成して水素ぜい化を生じる。例えば、10質量百万分率(massppm)未満の水素濃度では、シャルピー衝撃試験より液体窒素温度でも吸収エネルギーが最大値から半減しないのに対し、水素吸収で31 massppmまで水素濃度が増加すると373 Kで吸収エネルギーが半減すること、さらに室温近傍で吸収エネルギーがほぼゼロとなることが報告されている³⁾。このようにZrは微量の水素吸収でぜい化を生じるため、使用される環境における水素吸収挙動を理解することは、機器の寿命評価、運転条件の決定、および耐震性の評価等を行う上で重

要である。

原子力材料としてのZrおよびZr合金の水素吸収およびぜい化に関する研究では、主に燃料被覆管に使用された際の水素吸収挙動が検討されている⁴⁾。これらの研究における主な水素吸収機構は、軽水炉運転における水素吸収反応として高温水との接触^{5,6)}、あるいは冷却水喪失事故(loss-of-coolant accident, LOCA)における水素吸収反応の原因となる高温水蒸気との接触^{7–10)}である。いずれの水素吸収機構においても、Zrと水分子との反応によりZr酸化物が生成する結果、残された水素の一部が表面酸化皮膜からZr中に吸収される。

一方、使用済核燃料再処理施設では、室温から沸点までの温度の硝酸溶液が取り扱われる¹¹⁾ため、軽水炉の高温高压水環境より温度が低い。さらに、Zrは硝酸中で水酸化物を主体とする不働態皮膜を形成する^{12,13)}。したがって、この条件での主な水素吸収機構は、溶液中に存在するウランおよびプルトニウム等からの放射線により水分子が励起・分解されて発生した水素原子(水素ラジカル)の吸収であると考えられる。しかしながら、Zrの硝酸溶液中における放射線分解水素吸収挙動に関する報告がほとんどな

¹ (国研)日本原子力研究開発機構

* Corresponding author, E-mail: ishijima.yasuhiro@jaea.go.jp

く、硝酸溶液中で Zr が水素を吸収するかどうかは明らかではないのが現状である。

そこで本研究では、Zr の硝酸溶液中における放射線分解水素吸収挙動に関する基礎的な検討として水素吸収量におよぼす硝酸濃度と線量率の影響を明らかにすることを目的とした。そのために、 γ 線照射下で硝酸溶液中での浸漬試験を実施した。浸漬試験後、水素吸収量、水素放出挙動および水素の深さ方向分布等を調査し、水素の吸収挙動および水素化物の生成について考察した。

II. 実験方法

供試材として、工業用純 Zr 圧延板 (ASTM R60702) を用いた。使用した供試材の化学分析値を **Table 1** に示す。

浸漬試験片として、 $\phi 8 \times 1$ mm の円盤形試験片を用いた。試験片表面は、エメリー紙を用いて #1,000 まで研磨を行った。#800 までは面出しのため湿式で研磨を行った。#1,000 については浸漬試験直前に乾式で行った。これは、湿式研磨中に Zr が水素を吸収する可能性を考慮し¹⁴⁾、研磨での微量の水素吸収を抑制する目的で行った。

γ 線照射下硝酸溶液中浸漬試験は、現量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所コバルト 60 ガンマ線照射施設にて室温で実施した。線量率は 3, 5 および 7 kGy/h とし、照射時間は 1,000 時間とした。硝酸溶液の濃度は 1, 3 および 7 mol/L とした。また、比較のために純水を用いた試験も行った。**Table 2** に試験条件を示す。試験片は硝酸溶液 20 mL とともに蓋付きの 20 mL 用試験管に封入し、線源に対して所定の線量率となる位置に試験管立てにて静置した。

浸漬試験による Zr の水素吸収量を評価するため、昇温脱離ガス分光 (TDS) 法による測定を行った。水素の検出には、四重極マススペクトロメータ (QMS) を用いた。水素吸収量は室温から 1,073 K まで加熱する間に測定される水素放出速度-温度曲線 (水素放出曲線) を時間積分して得られる面積から求めた。TDS の昇温速度は 10 K/min とした。

Table 1 Chemical composition of the test material (mass%)

H	C	N	O	Ni	Fe	Cr	Hf	Zr
0.0006	0.02	0.003	0.14	0.029	0.16	0.06	0.39	Bal.

Table 2 Test conditions of immersion test under γ -ray irradiation.

HNO ₃ concentration (mol/L)	0 (water), 1, 3, 7
Dose rate (kGy/hr)	3, 5, 7
Immersion time (hr)	1,000
Immersion temperature	RT

吸収された水素の表面からの深さ方向分布を検討するため、5 kGy/hr の照射下で浸漬した試料に対して、グロー放電発光分析 (GD-OES) を行った。GD-OES 分析は深さ 50 μ m まで行い、分析元素は Zr, O, H とした。スパッタリング速度からスパッタリング深さへの換算は、浸漬試験前の純 Zr における測定値を基準として算出した。

吸収された水素の存在状態を検討するため、7 kGy/hr の照射下で浸漬した試料表面に対して、X 線回折 (XRD) を行った。回折角範囲は 30~75° とし、X 線源として銅管球を用いた。

Zr 表面における水素化物および酸化物等の構造解析を行うため、収束イオンビーム (FIB) を用いて浸漬試験後の Zr に対し深さ方向に約 5 μ m、幅 5 μ m の薄膜を切り出し、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察および電子線回折による構造解析を行った。

III. 結 果

Figure 1 に、7 kGy/hr の γ 線照射下で浸漬した試料の水素放出曲線を示す。水素の放出は硝酸濃度によらず 850 K 付近から始まり、900~1,000 K に水素の放出ピークをもつことが明らかとなった。また水素放出曲線は、硝酸濃度の増加とともに水素放出のピーク温度が高温側にシフトするとともに、ピーク高さが減少した。放出ピーク温度のシフトは、Zr の吸収された水素の存在状態が変化していることを示す。また、ピーク高さの減少は放出曲線の積分面積の減少、すなわち水素吸収量が減少したことを示す。

Figure 2 に TDS 測定により得られた Zr における水素吸収量の平均値の線量率依存性を試料ごとのばらつきとともに示す。1 mol/L 硝酸および純水中では 3 kGy/hr で平均の水素吸収量が約 10 massppm、5 kGy/hr で約 150

Fig. 1 TDS spectrum after immersion tests at 7 kGy/h in nitric acid solutions

Fig. 2 Effect of dose rate on desorbed hydrogen into Zr after immersion tests in nitric acid solutions

massppm, 7 kGy/hr で 約 200 massppm と 5 kGy/hr 以上で吸収量の増加がみられた。3 mol/L 硝酸では, 3 kGy/hr で 約 10 massppm, 5 kGy/hr で 約 230 massppm, 7 kGy/hr で 約 110 massppm となり, 5 kGy/hr から吸収量が増加した。また 5 kGy/hr で最大値となった。7 mol/L 硝酸では, 3 および 5 kGy/hr で 約 10 massppm, 7 kGy/hr で 約 60 massppm に吸収量が増加した。水素吸収量の最大値に着目すると, 1 および 3 mol/L 硝酸, および純水中における浸漬試験ではおよそ 250 massppm で飽和する傾向がみられた。この水素吸収が飽和する原因は後の考察で述べる。また, 試験結果は硝酸濃度により傾向は異なるが, 線量率の増加とともに Zr の水素吸収量が増加したことを示すものである。この γ 線照射下の浸漬試験で吸収された水素が, 放射線分解水素か, あるいは Zr 表面の腐食によるものかは後の考察で述べる。

Figure 3 に浸漬後の Zr における水素吸収量の硝酸濃度依存性を示す。3 kGy/hr では, いずれの硝酸濃度においても平均水素吸収量が約 10 massppm で, 硝酸濃度の影響はみられなかった。5 kGy/hr では, 純水および 1 mol/L 硝酸で約 150 massppm, 3 mol/L 硝酸で最大の約 230 massppm となり, 7 mol/L 硝酸で約 10 massppm と減少した。7 kGy/hr では, 純水および 1 mol/L 硝酸で約 200 massppm で, 3 mol/L 硝酸で約 100 massppm, 7 mol/L 硝酸で約 60 massppm と硝酸濃度の増加とともに

Fig. 3 Effect of HNO₃ concentration on desorbed hydrogen into Zr after immersion tests

Fig. 4 Depth profile of hydrogen and oxygen after immersion tests in HNO₃ (5 kGy/hr, 1,000 hr)

吸収量が減少した。以上の結果は, γ 線照射下における浸漬試験での Zr の水素吸収量が硝酸濃度の増加とともに減少することを示している。

Figure 4 に, 吸収された水素の深さ方向分布を検討するため, 5 kGy/hr の γ 線照射下で浸漬試験を実施した Zr の GD-OES 測定結果から得られた水素および酸素の Zr 表面からの深さ方向分布をそれぞれ示す。水素および酸素の侵入深さは硝酸濃度の増加とともに浅くなることが明ら

かとなった。また、水素濃度の深さ方向分布は 1 mol/L 硝酸で約 $1\ \mu\text{m}$ 、3 mol/L の硝酸で約 $0.5\ \mu\text{m}$ の深さまでおおよそ 60 at% の濃度を維持し、以降は深さとともに水素濃度が減少した。一方酸素濃度は、表面で約 13% の最大値を示し、 $0.5\ \mu\text{m}$ までで急激に低下し、水素と酸素とでは Zr 表面からの深さ方向分布に違いがみられた。

IV. 考 察

試験結果は、 γ 線照射下の硝酸溶液浸漬で Zr は水素を吸収することを示した。以下に、 γ 線照射下における水素吸収機構、Zr 中における水素化物の生成およびその影響、そして水素吸収量が飽和する原因についてそれぞれ考察する。

1. γ 線照射下における水素吸収機構

γ 線照射下での水素吸収機構について、2 つの機構が考えられる。1 つは水分子との腐食反応による水素吸収、もう 1 つは放射線分解水素の吸収である。

まず、水分子との腐食反応である場合、水素は (1) 式により発生する。

このとき、水素源は Zr と水分子との腐食反応で Zr 中に残留した水素原子である。したがって、酸素と水素の侵入深さはほぼ一致すると考えられるとともに、最大酸素侵入領域近傍で水素濃度が最大になることが予想される。GD-OES による Zr 中の水素および酸素の深さ方向分布 (Fig. 4) において、酸素濃度は硝酸濃度に依存せず深さ $0.5\ \mu\text{m}$ までに急激に低下した。一方水素濃度は、約 60 at% の濃度を 1 mol/L では約 $1\ \mu\text{m}$ 、3 mol/L では約 $0.5\ \mu\text{m}$ の深さまで保った後に減少した。このように水素は酸素よりより深く Zr 中に侵入し、酸素と水素との侵入深さの間に関連性はみられなかった。そのため、本試験で測定された水素が (1) 式で示される Zr と水分子との腐食反応により残留した水素であるとの説明は難しいと考えられる。また、Fig. 5 に示す浸漬試験後の試験片における表面近傍の FIB および TEM を用いた微細組織観察、および表面から約 $2\ \mu\text{m}$ の深さでの制限視野電子線回折 (SAD) 結果より、マトリックスにおける明確な第 2 相の析出および酸化物の生成は観察されない一方、SAD の回折パターンはマトリックス中に δ 相水素化物 ($\text{ZrH}_{1.6}$) が生成していることを示した。以上の解析結果より、水分子との腐食反応では、本研究の条件における水素吸収挙動の説明は困難であると結論される。

次に、放射線分解水素を Zr が吸収する場合、吸収量は水素発生量に依存すると考えられる。水溶液における放射線分解水素の発生量は、水素発生の G 値 ($G(\text{H}_2)$) で整理される。硝酸溶液における $G(\text{H}_2)$ の報告例として、中吉らが γ 線照射下における硝酸濃度と水素発生量について定量的な試験を行い硝酸濃度と $G(\text{H}_2)$ との関係を検討し、

Fig. 5 TEM image and selected-area electron diffraction patterns of the matrix after immersion tests in HNO_3 (1 mol/L HNO_3 , 5 kGy/hr, 1,000 hr)

硝酸濃度の増加とともに $G(\text{H}_2)$ が減少することを示したものがあ¹⁵⁾。また、この報告より単位時間当たりの水素生成量 C_H は次の (2) 式で表される。

$$C_H = \frac{D \cdot W \cdot \rho \cdot G(\text{H}_2)}{100 \text{ eV} \cdot 6.02 \times 10^{23}} \quad (2)$$

ここで D は硝酸溶液に吸収された単位時間当たりの放射線エネルギー (eV/g·hr), W は硝酸溶液の体積 (cm^3), そして ρ は溶液の密度 (g/cm^3) である。Fig. 6 に、(2) 式を用い中吉らが測定した $G(\text{H}_2)$ の硝酸濃度依存性をもとに、筆者らが測定した Zr の水素吸収量の平均値と水素発生量との関係を示す。ここで、0 (純水)、1、3 および 7 mol/L 硝酸における $G(\text{H}_2)$ の値はそれぞれ、0.44、0.079、0.033 および 0.012 を用いた。0 から 3 mol/L 硝酸の値は中吉らの実測値であり、7 mol/L の値は中吉らの実測値帰帰曲線からの外挿値を用いた。水素発生量が約 $50\ \mu\text{mol}/\text{mL}$ までは水素吸収量は水素発生量に対し正の相関をもつ。一方、水素発生量が約 $50\ \mu\text{mol}/\text{mL}$ を超えると水素吸収量はほぼ一定となった。この結果は、Zr は一定量に達するまでは硝酸中で放射線分解水素を吸収すること、また一定の吸収量を超えると水素吸収が飽和することを示唆すると結論される。また、水素吸収の飽和の原因は、吸収された水素が生成する水素化物が大きな影響を与えていると考えられる。

Fig. 6 Relationship between calculated hydrogen generation and desorbed hydrogen into Zr after immersion tests

2. Zr 中における水素化物の生成およびその影響

次に, Zr 中における水素化物の状態について, XRD 測定結果, TEM 観察結果, TDS で得られた水素放出曲線, および GD-OES で得られた水素分布から考察する。Fig. 7 に, 浸漬試験後の試料表面における XRD 回折図形を示す。回折図形から δ 相のピークが確認された。この結果は, Zr 表面に水素化物が存在していることを示している。さらに, TEM 観察における電子線回折結果 (Fig. 5) もまた, Zr 中に δ 相が生成していることを支持している。

TDS における水素放出曲線のピーク温度は金属中における水素の状態の影響を受ける。Ma らは, Zr 水素化物の水素放出挙動を TDS により測定し, 熱重量測定 (TG) および示差熱分析 (DSC) との結果と比較し, 水素放出ピーク温度と水素の存在状態との関係について報告した¹⁶⁾。この報告で, 850~1,000 K での水素放出は δ 相 ($\text{ZrH}_{1.6}$) からの水素を, 1,000 K 以上での水素放出は β -Zr と δ 相からの水素を示すと報告している。この報告より, Fig. 1 の水素放出曲線における硝酸濃度の増加による水素放出ピークの高濃度側へのシフトは, δ 相の減少により β -Zr からの放出ピークが明確になったことを意味しており, XRD 測定で得られた δ 相の生成を支持するとともに, 硝酸濃度の増加により Zr 中の水素化物量が減少することを示唆している。また硝酸濃度の増加にともなう Zr 中の水素化物量の減少は, 上述の硝酸濃度の増加にともなう $\text{G}(\text{H}_2)$ の減少により説明できると考えられる。

Figure 8 に, GD-OES 結果 (Fig. 4) から解析した Zr に対する水素原子比の Zr 表面からの深さ方向分布を示す。この結果より, いずれの硝酸濃度でも試料表面に Zr 比に対して 1.6 を超える δ 相の生成に十分な水素が存在していた。この GD-OES 測定結果もまた, Zr 表面での δ 相の生成を支持すると考えられる。対 Zr 比で 1.6 以上の水素濃度となる深さを δ 相皮膜の厚さと仮定すると, 1, 3 および 7 mol/L でそれぞれ, 0.90, 0.40, 0.050 μm と

Fig. 7 X-ray diffraction profile on zirconium after and before immersion test under γ -ray irradiation (1 mol/L HNO_3 , 7 kGy/hr, 1,000 hr)

Fig. 8 Depth profile of the Hydrogen/Zirconium ratio that calculated by GD-OES results after immersion tests

なった。これらの深さ以降で水素濃度比が減少しているのは, Zr 内部へ移動するには表面に生成した δ 相を通過する必要があることが可能性として考えられる。GD-OES の解析結果もまた, TEM 観察および XRD 測定で得られた δ 相の生成を支持する。

以上の結果より, γ 線照射下の硝酸溶液中で Zr に吸収された放射線分解水素は, Zr 表面に水素化物である δ 相を生成したと結論される。

3. 水素吸収量が飽和する原因

最後に, 水素吸収量が飽和した原因について水素発生挙動と水素侵入障壁の影響の観点から考察する。硝酸溶液における放射線分解水素の生成量は, 上述した中吉らの報告¹⁵⁾により $\text{G}(\text{H}_2)$ に依存することが報告され, 水素発生量は (2) 式で表される。(2) 式中の D は線量率に比例するため, C_H もまた線量率に比例する。また, 中吉らは γ 線照射下における水素発生の G 値は 20 kGy/hr までは硝酸濃度により依存すると報告している。このため, 本研究

の条件では線量率の増加による水素発生の飽和はないと考えられる。したがって、水素発生の挙動の観点からは水素吸収の飽和は説明できない。

次に、水素侵入障壁の影響に関する観点から考察する。 γ 線照射下浸漬試験は室温の硝酸溶液で行ったため、Zr表面に生成する水素侵入の障壁は酸化皮膜あるいは水素化物が推測される。まず、酸化皮膜に関する考察を行う。Fig. 5に示したGD-OES測定から、酸素濃度の深さ方向分布は、Zr表面の酸素は硝酸濃度に依存せず、深さ方向分析で $0.5\text{ }\mu\text{m}$ まで急激に低下したことから、Zr表面に生成する酸化皮膜が硝酸濃度に影響を受けず厚さがほぼ変わらないことを示した。この原因は、室温の硝酸溶液でZr表面は $\text{Zr}(\text{OH})_4$ の不動態皮膜で覆われ^{17,18)}、またこの錯体の溶解度が硝酸溶液中で極めて低くごく薄い皮膜で安定するためである。GD-OES測定(Fig. 4)から得られる酸素および水素の深さ方向分布に関連性がみられないことから、本試験条件において不動態皮膜は水素吸収の抑制効果を示さなかったと考えられる。

次に、水素化物による水素拡散の抑制の観点から考察する。Fig. 9に、拡散方程式により計算した水素分布を実測値と比較したものを示す。水素拡散速度は、過去に行われた δ 相¹⁹⁾および $\text{Zr}^{20)}$ 中の値($D_{\text{H}}(\text{ZrH}_{1.6}) = 6.2 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{\text{H}}(\text{Zr}) = 1.8 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$)を用い、初期条件(時間0におけるZr表面の水素濃度)はFig. 4に示した水素深さ分布を取得した試験条件(1 mol/L HNO_3 , 5 kGy/hr, 1,000 hr, 室温)における水素吸収量の平均値(150 massppm)を用いた。 δ 相における水素の拡散速度を用いた水素濃度分布の計算値は、実測値と良い一致を示す一方、Zr中における水素の拡散速度を用いたものは深さ10 mmまで約0.3 massppmの均一な濃度となった。以上

Fig. 9 Calculation results of the hydrogen concentration distribution using the diffusion equation with the measured value after immersion test (1 mol/L HNO_3 , 5 kGy/hr, 1,000 hr, RT)

の結果は、GD-OESで測定されたZr表面に集中する水素の分布は、 δ 相における水素拡散速度の低下が原因であると考えられる。したがって、本研究で3 mol/L以下の硝酸において5 kGy/hr以上の線量率で水素吸収に飽和の傾向がみられた原因は、表面に生成した δ 相により、Zr内部への水素拡散が困難になることで説明できると考えられる。

V. 結 言

核燃料再処理機器の構造材料であるZrの、再処理機器環境における放射線分解水素吸収挙動の基礎的な検討として、 γ 線照射下で硝酸浸漬試験を実施しZrの放射線分解水素吸収量におよぼす線量率および硝酸濃度の影響を検討するとともに、吸収された水素の存在状態を検討した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 5および7 kGy/hrの線量率でZrは硝酸溶液中で水素を吸収した。また、その吸収量は100~200 massppm程度で飽和した。
- (2) 水素吸収が測定された5および7 kGy/hrの線量率の試験では、硝酸濃度の増加とともに水素吸収量が減少した。
- (3) Zrの水素吸収量は硝酸溶液への γ 線照射による水素発生のG値を用いて算出した水素発生量で説明でき、これにより吸収された水素は放射線分解水素であると考えられる。
- (4) TEM観察、XRD測定、水素放出曲線における放出ピーク、および水素の深さ方向分布より、Zrに吸収された放射線分解水素は水素化物(δ 相)を生成する。
- (5) 水素吸収に飽和の傾向がみられた原因は、Zr表面に生成したZr水素化物によるZr内部への水素拡散の抑制で説明できると考えられる。

本研究の実施に当たり、早稲田大学の酒井潤一名誉教授、九州工業大学の横山賢一准教授、東京工業大学の多田英司准教授に御協力と御助言を頂き心から御礼申し上げます。

なお、本研究は、原子力規制委員会原子力規制庁からの受託研究「商用再処理施設の経年変化に関する研究」の成果の一部を使用した結果である。

— 参考文献 —

- 1) H. Chauve, J. Decours, R. Demay, M. Pelras, J. Simonnet, G. Turluer, *Materials Reliability in the Back End of the Nuclear Fuel Cycle*, IAEA-TECDOC-421, 165 (1987).
- 2) T. Tanaka, K. Suzuki, "Characteristic of structural material for spent nuclear fuel reprocessing plant," *Genshiryoku-Kougyou*, **38**[8], 55 (1992), [in Japanese].
- 3) G. T. Muehlenkamp, A. D. Schwoppe, "Effect of hydrogen on mechanical properties of zirconium and its tin alloys,"

- USAEC Rep. BMI-845 (1953).
- 4) N. Nagai, "II hydrogen absorption on zirconium alloy," *Corro. Eng. Digest*, **18**[11-12], 496-502 (1969), [in Japanese].
 - 5) N. A. Zreiba, D. O. Northwood, "The corrosion/hydriding behavior of Zr-2.5 wt pct Nb nuclear reactor pressure tubing in pressurized Lithiated Water (pH 12.3) at 300°C," *J. Mater. Energy Syst.*, **7**[2], 104 (1985).
 - 6) G. J. Field, J. T. Dunn, B. A. Cheadle, "Analysis of the pressure tube failure at Pickering A NGS-Unit 2," *AECL Rep. 8335*, Atomic Energy of Canada Ltd (1984).
 - 7) S. Kawasaki, "Fuel cladding behavior on light water reactor during loss of coolant accident," *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **19**[6], 447-452 (1980), [in Japanese].
 - 8) S. Kawasaki, T. Furuta, K. Honma, "Inner Surface Oxidation of A Fuel Cladding for LWR Under A LOCA," *Proc. Specialist Meeting on the Behavior of Water Reactor Fuel Elements under Accident Conditions*, (1976), Paper No. 6.
 - 9) H. Chung, T. F. Kassner, *Embrittlement Criteria for Zircaloy Fuel Cladding Applicable to Accident Situations*, NUREG/CR-1344, ANL-79-48, (1980).
 - 10) K. Honma, T. Furuta, S. Kawasaki, "Oxidation behavior of Zircaloy tube under steam-hydrogen mixed atmosphere," *Proc. Meetings of Atomic Energy Society of Japan* (1977), Paper No. G-1 (27), [in Japanese].
 - 11) F. Wada, "Improvement of reliability in nuclear fuel reprocessing plant," *Zairyo-to-Kankyo*, **48**[12], 771-775 (1999), [in Japanese].
 - 12) R. T. Webster, "Zirconium for chemical processing applications," *Metal Prog.*, 62-64 (February 1978).
 - 13) D. R. Knittel, "Zirconium: a corrosion-resistant material for industrial applications," *Chem. Eng.*, **2**, 95-98 (1980).
 - 14) K. Saida, T. Fujimoto, K. Nishimoto, "Behavior and mechanism of hydrogen embrittlement cracking at Ta/Zr bond interface during underwater polishing process -Hydrogen embrittlement in SUS304ULC/Ta/Zr explosive bonded joint-," *Quart. J. Jpn. Welding Soc.*, **28**[2], 230-235 (2010), [in Japanese].
 - 15) N. Nakayoshi, T. Miyata, "Evaluation of value for hydrogen release from high-level liquid waste, (I) Gamma-ray radiolysis of aqueous nitric acid solutions," *Nihon-Gen-shiryoku-Gakkai-Shi (J. At. Energy Soc. Jpn.)*, **36**, 744-751 (1994), [in Japanese].
 - 16) M. Ma, W. Xiang, B. Tang, L. Liang, L. Wang, X. Tan, "Non-isothermal and isothermal hydrogen desorption kinetics of zirconium hydride," *J. Nucl. Mater.*, **467**, 349-356 (2015).
 - 17) C. A. Hampel, "Corrosion resistance of titanium, zirconium and tantalum used for chemical equipment," *Corrosion*, **17**[10], 9-17 (1961).
 - 18) C. R. Bishop, "Corrosion tests at elevated temperatures and pressures," *Corrosion*, **19**[2], 308-314 (1963).
 - 19) E. F. Khodosov, "Studies on hydrogen self-diffusion in the Zr-H system by means of the nuclear magnetic resonance," *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **29**[2], 415-418 (1970), [in Russian].
 - 20) M. Someno, "Solubility and diffusion of hydrogen in zirconium," *J. Jpn. Inst. Metals*, **24**[4], 249-253 (1960), [in Japanese].
-