

# Zr-4 合金中氢化物析出的 TEM 研究

窦娜娜, 宋西平, 杨云, 赵超, 李如峰

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 利用透射电镜 (TEM) 研究了 Zr-4 合金吸氢后析出氢化物的类型、形貌及其位相关系。结果表明, 随着吸氢量的增加, Zr-4 合金中依次析出了  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 及  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> 氢化物。 $\delta$  氢化物主要以板条状从  $\alpha$ -Zr 基体上析出, 二者的取向关系为  $(0001)_\alpha // (001)_\delta$ ,  $[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [110]_\delta$ 。 $\epsilon$  氢化物以针状形貌从  $\delta$  氢化物中析出, 析出的  $\epsilon$  氢化物的密排面  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_\epsilon$  与  $\delta$  氢化物的密排面  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_\delta$  平行, 二者的取向关系为  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_\delta // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_\epsilon$ ,  $[\bar{1}12]_\delta // [011]_\epsilon$ 。高分辨观察进一步表明,  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 及  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> 氢化物的晶格点阵均出现了严重的扭曲变形, 说明相变存在较大的应力集中。

**关键词:** Zr-4 合金; 氢化物; TEM; 位相关系

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>14; TK91

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)01-0097-05

随着人们对能源需求的日益增加, 核能已成为世界各国尤其是中国发展能源的主要途径之一<sup>[1-4]</sup>。相比太阳能、风能及水力发电, 核能不受自然条件限制; 相比煤炭、石油及天然气, 核能没有环境污染; 并且, 核能还是一种高效的能源方式, 能够不断地释放出大量的热量进行发电, 因而成为目前解决能源危机的有效途径之一。但是, 由于长期以来核能的安全运转问题备受人们关注, 成为其应用的一大障碍, 因此更好地应对其安全运转成为发展核能的当务之急。Zr-4 合金是核能发电中的关键材料, 常用来作为核燃料的包壳材料以及反应堆的堆芯结构材料<sup>[5-8]</sup>, 其安全性勿容置疑。当其长期处于水环境下工作时, 很容易发生因水过热而产生的大量的氢气的侵蚀和氢化, 形成氢化物, 引起材料脆化和开裂。已有的研究表明<sup>[9-13]</sup>, 氢致延迟开裂是锆合金破碎的一种重要机制, 它包括氢的扩散<sup>[14,15]</sup>、氢化物的析出和长大<sup>[16-18]</sup>以及随后的开裂<sup>[19,20]</sup>。然而, 氢致延迟开裂机制只适用于较低的氢浓度 (氢浓度低于 2 g/kg), 当锆合金中氢含量升高时, 氢化物的形成机制及开裂破坏形式将如何演化, 目前还未受到应有的重视和研究, 而这一点同核能的氢爆炸、氢泄露息息相关, 因此需要进行深入细致的研究和探讨。

锆合金吸氢后可形成 3 种类型的氢化物, 分别为  $\gamma$ ,  $\delta$  和  $\epsilon$ 。其中  $\gamma$  氢化物 (ZrH<sub>1.0</sub>) 是一种亚稳的氢化物, 具有四方结构, 其晶格常数  $c/a > 1$ ;  $\delta$  氢化物 (ZrH<sub>1.5-1.6</sub>) 是一种稳定的氢化物, 具有面心立方结构, 其  $c/a = 1$ ;

$\epsilon$  氢化物 (ZrH<sub>1.8-2.0</sub>) 也具有四方结构, 但其  $c/a < 1$ <sup>[21,22]</sup>。吸氢量不同, 占据四面体间隙的氢原子数量不同。一般认为, 随吸氢原子数的增加, 依次形成  $\gamma$ ,  $\delta$  和  $\epsilon$  3 种类型氢化物<sup>[23-25]</sup>。

吸氢是核反应堆用包壳材料锆合金在服役过程中存在的主要问题之一。锆合金吸氢后形成氢化物, 引起材料脆化和开裂。本实验研究了锆合金在较高氢浓度下的氢化物析出及演变规律, 包括氢化物析出类型、形貌及其位相关系。

## 1 实验

实验所用 Zr-4 合金的化学成分 (质量分数, %) 为 Sn 1.33, Fe 0.21, Cr 0.1, Zr 余量。合金为棒状轧制态, 加工成厚度 1 mm 的片状样品后进行吸氢实验。吸氢实验在 Sievert's 型吸氢设备上进行。实验过程为: 先将样品放入样品室, 抽真空至  $1 \times 10^{-3}$  Pa, 然后将样品加热到 700 °C, 再充入不同压力的 H<sub>2</sub> 使其吸氢, 保温 40 min 后炉冷至室温, 取出样品。为了形成不同的氢化物, 第 1 次充入的 H<sub>2</sub> 的压力为  $4 \times 10^3$  Pa, 第 2 次充入的 H<sub>2</sub> 的压力为  $2 \times 10^5$  Pa。利用 Rigaku TTR III X 射线衍射仪 (XRD) 进行氢化物类型的分析。利用 Tecnai G2 F30 透射电镜对氢化物进行形貌、类型及位相关系的观察和研究。透射电镜样品采用电解双喷方法及 FIB (focused ion beam) 法进行制备, 双喷电解液采用 Electroly A3 电解液, 成分为 55%~75% 甲醇和

收稿日期: 2015-01-22

基金项目: 国家自然科学基金 (21171018, 51271021)

作者简介: 窦娜娜, 女, 1987 年生, 硕士, 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083, 电话: 010-62333213, E-mail: dounana\_ustb@126.com

乙醇 25%~45% 2-丁氧基 (质量分数)。

## 2 实验结果

### 2.1 XRD 分析

Zr-4 样品在不同的  $H_2$  压力下吸氢后的 XRD 图谱如图 1 所示。可以看出, 在  $4 \times 10^3$  Pa 下不饱和吸氢时, 析出的氢化物主要是  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub>, 及少量的  $\alpha$ -Zr 相。在  $2 \times 10^5$  Pa 下析出的氢化物主要是  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> 及少量的  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub>。由此可以看出, 氢化物的类型与吸氢量即吸氢压力有关。

### 2.2 TEM 观察

图 2 为 Zr-4 合金在  $4 \times 10^3$  Pa 氢压下吸氢样品的 TEM 像及相应的衍射花样。其中图 2b 和 2c 分别为图 2a 明场像中衬度较暗的区域 A 和衬度较亮的区域 B 的衍射斑点。经标定, A 区域为  $\alpha$ -Zr, B 区域为  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub>。 $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 以板条的形态从基体中析出。图 2d 为区域 A 和 B 交界处的衍射斑点。由图 2d 可以看出,  $\delta$  氢化物沿  $\alpha$ -Zr 的界面析出时, 存在一定的位相关系。

为了进一步确定  $\delta$  氢化物与  $\alpha$ -Zr 的关系, 对其它区域进行 TEM 观察, 结果如图 3 和 4 所示。

图 3 为另一组  $4 \times 10^3$  Pa 氢压下吸氢的 Zr-4 样品中  $\alpha$ -Zr 以及析出的  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 相的 TEM 明场像和衍射花样。其中图 3b 和 3c 分别为图 3a 中 A 区域和 B 区域的衍射斑点。经标定, 图 3a 中 A 区域为  $\alpha$ -Zr, B 区域为  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub>。图 3d 则为区域 A 与区域 B 界面处的衍射斑点。图 3d 的衍射花样中出现了 2 套嵌套的衍射斑点, 其中规则长方形的斑点为  $\alpha$ -Zr 的衍射斑点, 平行四边形的斑点为  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 的衍射斑点, 二者的取向关系符合  $(0001)_\alpha // (001)_\delta$ ,  $[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [110]_\delta$ , 只是  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 相的  $[110]_\delta$  方向与电子束方向有一定倾斜。

为了进一步确定图 3 中的晶体位相关系, 对图 3 中的样品进行倾转 (电镜的倾转角  $\alpha=2$ ,  $\beta=4$ ), 得到

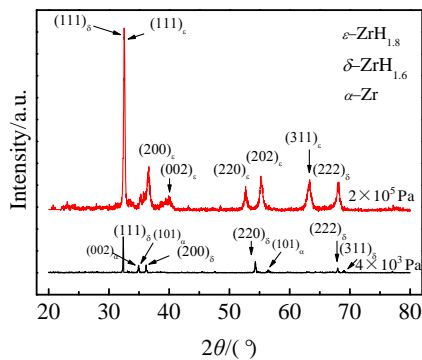


图 1 Zr-4 合金吸氢后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Zr-4 alloy after hydrogen absorption under different pressures

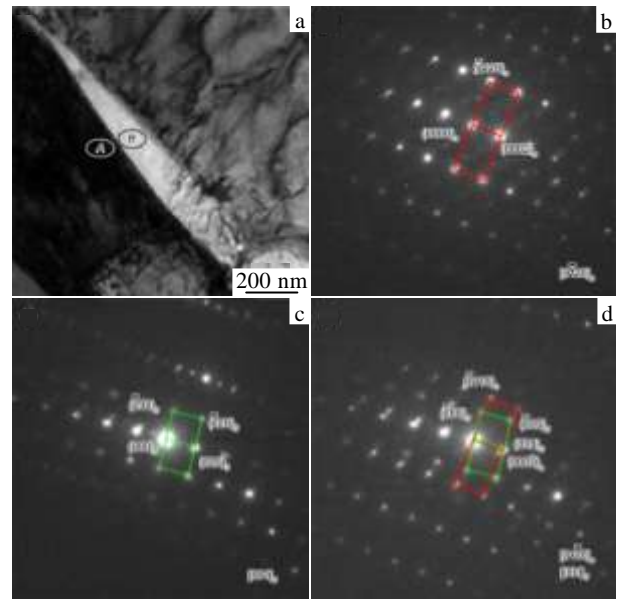


图 2  $4 \times 10^3$  Pa 氢压下吸氢 Zr-4 合金中  $\alpha$  和  $\delta$  相的 TEM 像及选区衍射花样

Fig.2 TEM image and SAED patterns of  $\alpha$ -Zr and  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> in Zr-4 alloy after hydrogen absorption under pressure of  $4 \times 10^3$  Pa: (a) TEM image, (b) SAED pattern of area A, (c) SAED pattern of area B, and (d) SAED pattern of interface of area A and B

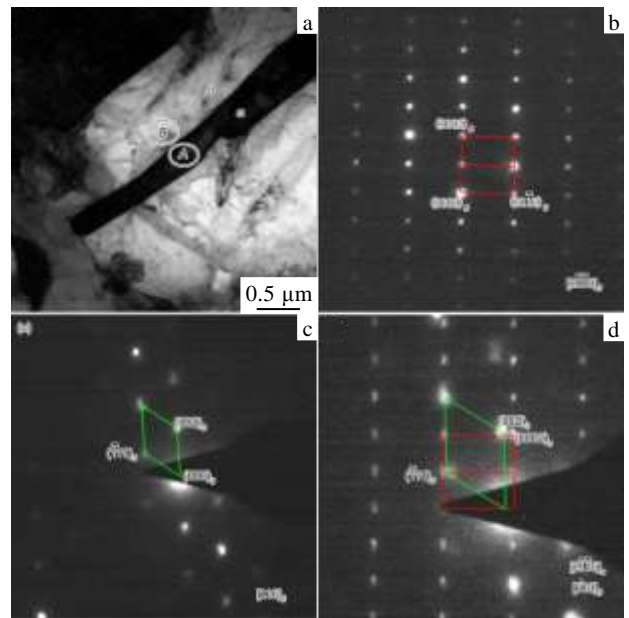


图 3  $4 \times 10^3$  Pa 氢压下吸氢另一组 Zr-4 合金中  $\alpha$ -Zr 及  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 相的 TEM 明场像和选区衍射花样

Fig.3 TEM image and SAED patterns of  $\alpha$ -Zr and  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> in Zr-4 alloy (another group) after hydrogen absorption under pressure of  $4 \times 10^3$  Pa: (a) TEM image, (b) SAED pattern of area A, (c) SAED pattern of area B, and (d) SAED pattern of interface of area A and B

该区域另一套 TEM 明场像及衍射花样, 如图 4 所示。其中图 4b 和 4c 分别为图 4a 中 A 区域和 B 区域的衍射斑点, 图 4d 则为两相界面处的衍射斑点。经标定, 结果与图 3 标定结果相同,  $\alpha$ -Zr 与  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 之间也符合  $(0001)_\alpha // (001)_\delta$ ,  $[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [110]_\delta$  位相关系。但需要说明的是, 图 3 中电子束沿  $\alpha$ -Zr 的  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  方向成像, 而图 4 中电子束沿  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 的  $[110]$  方向成像。根据极图, 由电镜倾转角  $\alpha$ ,  $\beta$  可计算得出  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 的  $[110]$  方向与  $\alpha$ -Zr 的  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  方向相差  $2.24^\circ$ 。因此上述的位相平行关系中, 其晶体方向有  $2.24^\circ$  的偏差。

图 5 为  $2 \times 10^5$  Pa 氢压下吸氢的样品的 TEM 照片及选区衍射花样。对图 5a 中所指区域进行选区电子衍射, 结果如图 5b 所示, 为四方的  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> 相。基体的衍射斑点为面心立方  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 相, 见图 5c。图 5d 为两相边界的衍射斑点, 可以发现  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 与  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> 的存在一定的位相关系, 即  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_\delta // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_\epsilon$ ,  $[\bar{1}12]_\delta // [011]_\epsilon$ 。

### 2.3 氢化物 HRTEM 观察

图 6 为  $4 \times 10^3$  Pa 氢压下吸氢样品中  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 相的 TEM 和 HRTEM 像。可以发现, 在图 6a 中  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 氢化物析出时可以沿相互垂直的方向析出。在图 6b 中  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 氢化物在与基体的界面处出现了晶格弯曲及原子排列不规则, 表明应力集中的存在。

图 7 为  $2 \times 10^5$  Pa 氢压下吸氢样品中  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> 相的

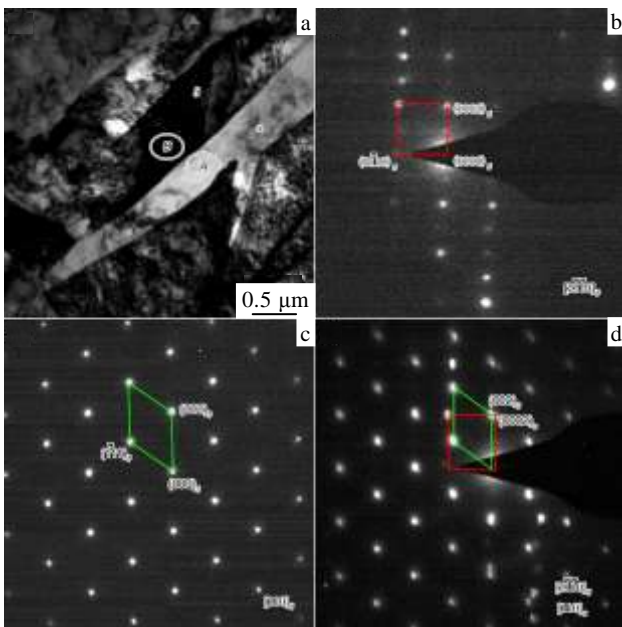


图 4 图 3 样品倾转后  $\alpha$ -Zr 及  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 相的 TEM 像和选区衍射花样

Fig.4 TEM image and SAED patterns of  $\alpha$ -Zr and  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> after sample tilted in Fig.3: (a) TEM image, (b) SAED pattern of area A, (c) SAED pattern of area B, and (d) SAED pattern of interface of area A and B

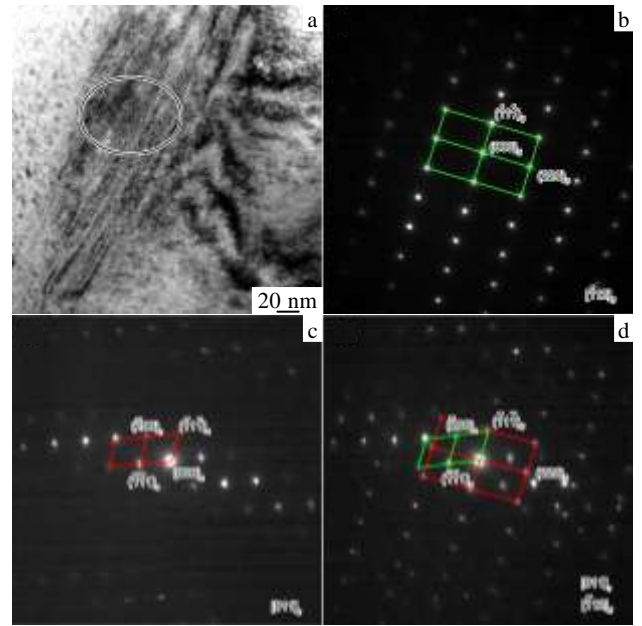


图 5  $2 \times 10^5$  Pa 氢压下吸氢 Zr-4 合金的 TEM 像及选区衍射花样  
Fig.5 TEM image and SAED patterns of Zr-4 alloy after hydrogen absorption under pressure of  $2 \times 10^5$  Pa: (a) TEM image, (b) SAED pattern of the circle, (c) SAED pattern of matrix, and (d) SAED pattern of interface between circle and matrix

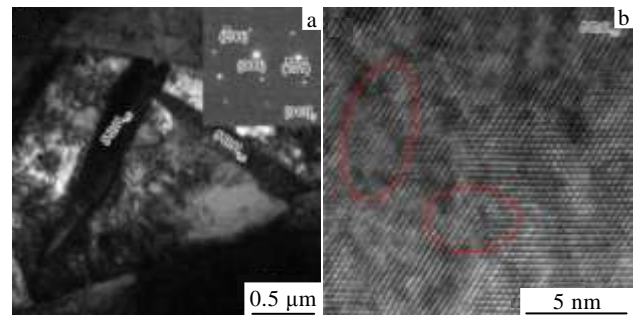


图 6  $4 \times 10^3$  Pa 氢压下吸氢 Zr-4 样品中  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 相的 TEM 和 HRTEM 像

Fig.6 TEM (a) and HRTEM (b) images of  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> in the Zr-4 alloy after hydrogen absorption under pressure of  $4 \times 10^3$  Pa

TEM 和 HRTEM 照片。可以发现, 在图 7a 中  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> 氢化物以细小针状形式析出, 并且其 HRTEM 显示(见 7b),  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> 的晶格中存在着十分严重的晶格弯曲。这说明  $\epsilon$  相的形成会在晶体中造成较大的应变集中。图 7b 右上角的小图为该高分辨照片经傅里叶变换得到的 FFT 图, 可以进一步确定为  $\epsilon$  相。

### 3 分析与讨论

实验结果显示,  $\delta$  氢化物沿着  $\alpha$  基体的界面析出,

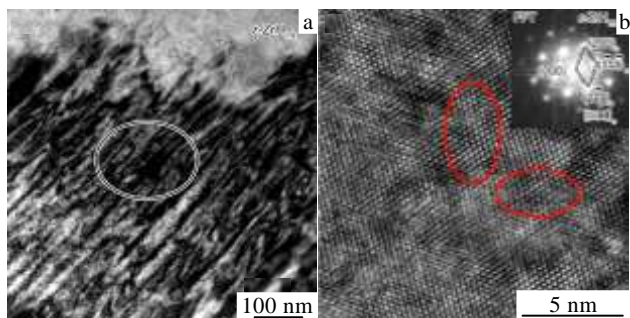


图 7  $2 \times 10^5$  Pa 氢压下吸氢的 Zr-4 样品中  $\varepsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> 的 TEM 和 HRTEM 像

Fig.7 TEM (a) and HRTEM (b) images of  $\varepsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> in the Zr-4 alloy after hydrogen absorption under pressure of  $2 \times 10^5$  Pa

并且与  $\alpha$ -Zr 保持一定的取向关系。从图 3 和图 4 的实验结果发现, 当电子束沿  $\alpha$  基体的  $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha}$  或  $\delta$  氢化物的  $[110]_{\delta}$  方向照射时, 其  $\alpha$  基体的  $(0001)_{\alpha}$  晶面与  $\delta$  氢化物的  $(001)_{\delta}$  晶面的衍射点重合, 即相互平行。在图 3 中,  $\alpha$  基体的  $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha}$  方向与电子束方向平行, 而  $\delta$  氢化物的  $[110]_{\delta}$  方向与电子束方向有一定倾斜, 其斑点分布不均匀。经过电镜的双倾台的倾转后, 即  $\alpha=2^{\circ}$  及  $\beta=4^{\circ}$  的倾转后, 得到图 4。在图 4 中,  $\delta$  氢化物的  $[110]_{\delta}$  方向与电子束方向平行, 而  $\alpha$  基体的  $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha}$  方向与电子束方向发生一定的偏离。由于析出相与基体的相对位置是固定不变的, 因此作者认为, 析出的  $\delta$  氢化物与  $\alpha$  基体保持着  $(0001)_{\alpha} // (001)_{\delta}$ ,  $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha} // [110]_{\delta}$  的位相关系, 但方向有  $2.24^{\circ}$  的偏差, 如前面 2.2 节中的计算结果所指。

文献[22]对  $\alpha$ -Zr 基体中析出  $\delta$  氢化物做了研究, 发现两者的析出关系具有 2 种取向关系, 分别为:  $(0001)_{\alpha} // (111)_{\delta}$ ,  $[11\bar{2}0]_{\alpha} // [1\bar{1}0]_{\delta}$  和  $(0001)_{\alpha} // (001)_{\delta}$ ,  $[11\bar{2}0]_{\alpha} // [1\bar{1}0]_{\delta}$ 。本研究结果与文献[26]报道的 2 种取向关系中的之一符合, 但方向有一定角度的偏差。

除了确定  $\alpha$ -Zr 和  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 两相的取向关系外, 实验中还确定了  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 和  $\varepsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> 的取向关系, 发现了二者的位相关系为:  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\delta} // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\varepsilon}$ ,  $[\bar{1}\bar{1}2]_{\delta} // [011]_{\varepsilon}$ , 即面心立方的  $\delta$  相和面心四方的  $\varepsilon$  相的密排面  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  是平行的。结合图 5 和图 7 中  $\varepsilon$  相析出的形貌观察, 得知  $\varepsilon$  相总是以细小针状或束状形式析出。这种析出将会导致基体中产生较大的应力集中。观察图 7 中  $\varepsilon$  相析出的晶格点阵表明, 晶格存在较大的弯曲变形, 进一步表明应力集中的存在。Puls<sup>[27]</sup>也做过类似的报道, 即  $\varepsilon$  相是由  $\delta$  相通过马氏体相变而形成的, 认为  $\varepsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> 相是由  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 相经相变过切变而来, 这与本

论文的实验结果相吻合。

## 4 结 论

1) 随着吸氢量的增加, Zr-4 合金中依次形成了  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 及  $\varepsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> 氢化物。 $\delta$  氢化物主要以板条形式沿  $\alpha$ -Zr 基体的界面析出, 二者的位相关系为:  $(0001)_{\alpha} // (001)_{\delta}$ ,  $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha} // [110]_{\delta}$ , 其析出方向具有  $2.24^{\circ}$  的偏差, 并且, 析出的  $\delta$  氢化物之间有相互垂直的关系取向。

2)  $\varepsilon$  氢化物可以从  $\delta$  氢化物中析出, 析出的形态为细小针状, 二者的位相关系为:  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\delta} // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\varepsilon}$ ,  $[\bar{1}\bar{1}2]_{\delta} // [011]_{\varepsilon}$ 。

3) 无论  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> 氢化物还是  $\varepsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> 氢化物的析出, 均存在较大的晶格弯曲, 表明存在较大的应力集中。

## 参考文献 References

- [1] Huang Jian(黄 健), Jiang Shan(姜 山), Wan Yong(万 勇) *et al.* *Advanced Materials Industry*(新材料产业)[J], 2009, 7: 57
- [2] Yang Yaochen(杨耀臣). *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 1983, 4(4): 35
- [3] Lu Tong(鲁 桐). *Future and Development*(未来与发展)[J], 1986, 3: 25
- [4] Chinese Academy of Engineering Project. *The Long-Term (2030, 2050) Development Energy of China, Strategic Research: Electric Power Oil and Gas Nuclear Energy Environment*(中国能源中长期(2030、2050)发展, 战略研究: 电力 油气 核能 环境卷)[M]. Beijing: Science Press, 2011: 53
- [5] Greenspan E, Fratoni M, Ganda F *et al.* *Nuclear Engineering and Design*[J], 2009, 239: 1374
- [6] Olander D, Greenspan E, Garkisch D H. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2009, 239: 1406
- [7] Keys L H, Johanson G, Malin A S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1976, 59(2): 137
- [8] Northwood D O. *Materials & Design*[J], 1985, 6(2): 58
- [9] Wongsawaeng D, Jaiyen S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 403: 19
- [10] Terrani K A, Balooch M, Wongsawaeng D *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 397: 61
- [11] Yamanaka S, Yoshioka K, Uno M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1999, 293: 23
- [12] Uno M, Yamada K, Maruyama T *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 366: 101
- [13] Hong H S, Sihver L, Olander D R *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 336(1): 113
- [14] McRae G A, Coleman C E, Leitch B W. *Journal of Nuclear*



- Materials*[J], 2010, 396: 130
- [15] Shek G K, Jovanovic M T, Seahra H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 231: 221
- [16] Weatherly G C. *Acta Metallurgica*[J], 1981, 29: 501
- [17] Arunachalam V S, Lehtinen B, Ostberg G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1967, 21: 241
- [18] Mani Krishna K V, Sain A, Samajdar I *et al. Acta Materialia* [J], 2006, 54: 4665
- [19] Kim Y S, Ahn S B, Cheong Y M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 429(1): 221
- [20] Kerr M, Daymond M R, Holt R A *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 380: 70
- [21] Ivanova S V. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2006; 31(2): 295
- [22] Lanzani L, Ruch M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 324(2): 165
- [23] Daum R S, Chu Y S, Motta A T. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2009, 392(3): 453
- [24] Wongsawaeng D, Jaiyen S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 403: 19
- [25] Terrani K A, Balooch M, Wongsawaeng D *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 397: 61
- [26] Woo O T, Carpenter G J C. *Scripta Metallurgica*[J], 1986, 20(3): 423
- [27] Puls M P. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 393(2): 350

## TEM Study of Zirconium Hydrides Precipitated in Zr-4 Alloy

Dou Nana, Song Xiping, Yang Yun, Zhao Chao, Li Rufeng

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The type, morphology and orientation relationship of the hydride precipitates in a hydrogen absorbed Zr-4 alloy have been studied by transmission electron microscopy (TEM). The results show that  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> and  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> hydrides are found to precipitate successively with the increase of hydrogen absorption. The  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> hydrides are mainly in the form of lath and precipitate in the orientation relationship of  $(0001)_\alpha // (001)_\delta$  and  $[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [110]_\delta$  with the  $\alpha$ -Zr matrix, while the  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> hydrides are in acicular morphology and precipitate in the orientation relationship of  $(\bar{1}1\bar{1})_\delta // (\bar{1}1\bar{1})_\epsilon$  and  $[\bar{1}12]_\delta // [011]_\epsilon$  with the  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> hydrides. The close-packed planes of these two hydrides are identified to be parallel. High-resolution TEM observation shows that there exists a great deal of distortion inside the crystal lattice of the  $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub> and  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.8</sub> hydrides, indicating a large stress concentration produced during their precipitation.

**Key words:** Zr-4 alloy; hydride; TEM; orientation relationship

---

Corresponding author: Song Xiping, Professor, State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62333213, E-mail: xpsong@skl.ustb.edu.cn