

# IDENTIFICATION ET CARACTERISATION D'UN NOUVEL HYDRURE DE ZIRCONIUM

Zhao. Zhao<sup>a, b</sup>, Jean-Paul. Morniroli<sup>a</sup>, Alexandre. Legris<sup>a</sup>, Martine. Blat-Yrieix<sup>b</sup>,  
Ludovic Thuinet<sup>a</sup>, Antoine Ambard<sup>b</sup>, Laurent Legras<sup>b</sup>, Yolande Kihn<sup>c</sup>.

<sup>a</sup> Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, USTL, ENSCL, CNRS; Bât C6, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France,

<sup>b</sup> EDF R&D, centre des Renardières, Ecuelles, 77818 Moret-sur-Loing Cedex, France,

<sup>c</sup> CEMES-CNRS, 29 rue Jeanne Mervig, BP 94347, 31055 Toulouse Cedex 4

## 1. Introduction

Le combustible des réacteurs à eau sous pression (REP) est confiné par une première barrière appelée gaine combustible constituée d'alliage de zirconium. A ce jour, la plupart des gaines combustibles sont fabriquées en Zircaloy-4. En service, ces gaines sont plongées dans le liquide du circuit primaire à une température comprise entre 300-350°C et sous 155 bars. Un tel environnement favorise l'oxydation de ces gaines et l'hydrogène ainsi dégagé est en partie absorbé par l'alliage de zirconium. Lorsque la limite de solubilité est atteinte, il y a alors précipitation d'hydrures de zirconium.

Afin de garantir l'intégrité des tubes de gaine lors du maintien en service mais également une fois hors service (phases de transport et d'entreposage), il est nécessaire de pouvoir prédire le comportement des alliages de zirconium hydrurés en fonction de l'environnement dans lequel ils se trouvent (changements brusques de température, application d'une contrainte ...).

Ainsi, de nombreuses études expérimentales [1; 2; 3; 4; 5] sur les propriétés mécaniques des alliages de zirconium hydrurés ont été menées et ont démontré le caractère fragilisant des hydrures de zirconium. Elles ont également révélé que le degré de nocivité des hydrures sur les propriétés mécaniques des alliages dépend de :

- leur répartition dans l'épaisseur du tube de gaine,
- leur orientation (circonférentielle ou radiale),
- leur morphologie (plaquette ou aciculaire).

A la lumière de ces résultats, il est évident qu'une étude à l'échelle microscopique des hydrures de zirconium serait nécessaire pour une meilleure compréhension de leur rôle dans la fragilisation des alliages de zirconium. Ainsi, une étude de caractérisation des hydrures a été menée en utilisant les techniques de la Microscopie Electronique en Transmission (MET). Elle a révélé la présence de petits hydrures en forme aciculaire dont la longueur ne dépasse pas 500 nm, au sein des échantillons de zircaloy-4 hydrurés par voie cathodique. Un examen complémentaire par la diffraction électronique a montré que ces petits hydrures possèdent une structure cristallographique différente de celles des phases d'hydrures déjà répertoriés dans la littérature. De ce fait, un travail d'identification plus poussé a été mené. En combinant les différentes techniques de microscopie électronique (microdiffraction électronique en précession et spectrométrie de perte d'énergie des électrons transmis (EELS)) avec des calculs *ab initio*, une nouvelle phase d'hydrure a été identifiée. Elle est nommée hydrure  $\zeta$ , de structure trigonale avec les paramètres de maille  $a_{\zeta} = a_{\alpha Zr} = 0,33$  nm et  $c_{\zeta} = 2c_{\alpha Zr} = 1,029$  nm, son groupe spatial étant P3m1.

## 2. Matériau de l'étude et techniques expérimentales

### 2.1. Matériau de l'étude : le Zircaloy-4

Les tôles en Zircaloy-4 ont été fournies par CEZUS. Ce produit a été fabriqué selon la gamme de fabrication des grilles des assemblages combustibles à l'état brut de laminage. L'épaisseur de cette tôle est estimée à  $0,45 \pm 0,03$  mm. La composition chimique de ce produit est rassemblée dans le Tableau 1 suivant :

	Eléments d'alliage				Eléments d'impuretés						
	Sn	Fe	Cr	O (ppm)	C (ppm)	S (ppm)	N (ppm)	H (ppm)	Ni* (ppm)	V* (ppm)	Nb* (ppm)
<b>T207</b>	1,28	0,21	0,10	1265	139	4	31	< 20	< 40	< 20	< 50

(dosage effectué au laboratoire analyse chimique du département MMC ou par le fournisseur\*)

Tableau 1 – Composition chimique de la tôle T207 (% massique).

Afin de faciliter les observations au Microscope Electronique en Transmission (MET), toutes les éprouvettes prélevées sur la tôle T207 ont été recristallisées. Le traitement de recristallisation a été mené à une température de  $590^{\circ}\text{C}$ , sous vide, pendant 2h30. A l'issue du traitement, les échantillons ont été refroidis à la vitesse de refroidissement du four.

La microstructure des échantillons, après le traitement de recristallisation, a été observée en microscopie optique et est présentée sur la Figure 1. Elle est caractéristique de l'état métallurgique de l'échantillon : une structure composée de grains équiaxes dont la taille varie entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ .

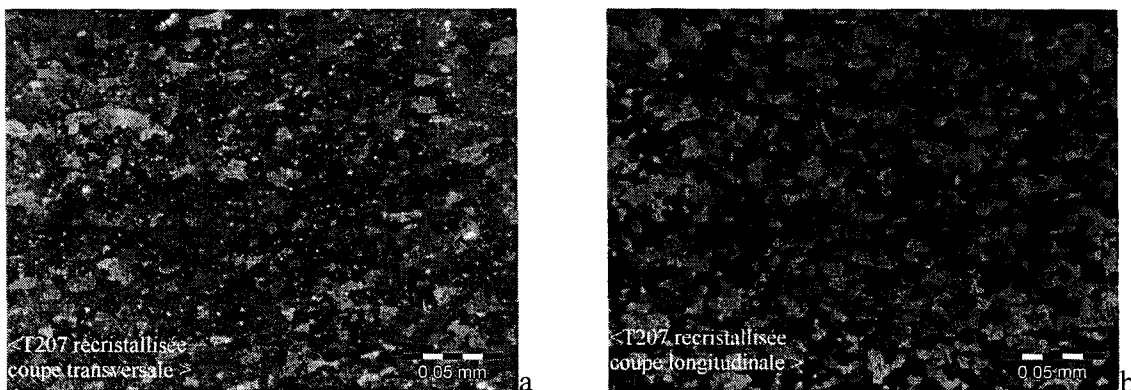


Figure 1- Microstructure des éprouvettes prélevées sur une tôle T207 recristallisée – observation par microscopie optique en lumière polarisée.

### 2.2. Chargement et quantification de l'hydrogène

Les tôles de Zircaloy 4 ont été chargées par **voie cathodique**. Par ce procédé, réalisé à température ambiante, la totalité de l'hydrogène absorbé par le matériau précipite sous forme d'hydrures massifs au voisinage des surfaces du matériau. Afin d'obtenir une répartition des hydrures plus homogène, un traitement thermique d'homogénéisation sous gaz neutre est requis. Il consiste en un traitement à  $420^{\circ}\text{C}$  pendant **24 heures**.

La quantification de la teneur en hydrogène a été menée par **mesure de conductivité thermique après fusion de l'échantillon** dans un four à induction. La concentration globale

dans le fragment de métal analysé est mesurée à l'aide d'un analyseur du type H-MAT 2500 de marque Ströhlein. La mesure se fait par fusion à 1550°C de l'échantillon, après étalonnage de l'appareil avec des échantillons témoins à teneur connue. Les mesures ont montré que la teneur en hydrogène des échantillons de Zircaloy 4 hydrurés est de **200 ppm** environ.

### 2.3. Préparation des lames minces pour le Microscope Electronique en Transmission (MET)

Les lames minces ont été prélevées dans le plan de laminage de la tôle Zircaloy 4 hydrurée dont l'épaisseur a été estimée à 0,45 mm environ. Des disques de 3 mm de diamètre ont été prélevés par électroérosion. Dans un premier temps, les disques sont amincis mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'environ 80  $\mu\text{m}$ , puis ils ont subi un polissage électrolytique. Dans le cadre de cette étude, l'électrolyte utilisé a été choisi avec précaution dans le but **d'éviter la formation "d'hydrures de polissage"**. Il est composé de 90% de méthanol et 10% de perchlorate de magnésium [6]. Le polissage électrolytique a été mené à l'aide d'un appareil TENUPO de Struers, avec une tension de **22,5 V**, à la température de **-30°C**. Tous les examens MET ont été effectués sur un Philips CM30 avec une tension d'accélération de 300 kV.

## 3. Résultats

Quel que soit le traitement thermique et la nature de l'alliage, on observe toujours la présence de petits hydrures de **morphologie aciculaire** (Figure 2) dont la longueur ne dépasse pas les **500 nm** et dont **l'interface semble cohérente** avec la matrice car on n'y distingue pas de dislocations de « misfit » au voisinage. De plus, on a également décelé la présence de "lignes de contraste" autour de ces petits hydrures, elles attestent d'une déformation de la maille de la matrice et par conséquent de la présence d'un **champ de déformation élastique**. Une étude de la diffraction électronique de ces petits hydrures montre qu'ils ne correspondent à aucune des phases d'hydrure déjà répertoriées dans la littérature. C'est pourquoi une étude d'identification rigoureuse a été menée.

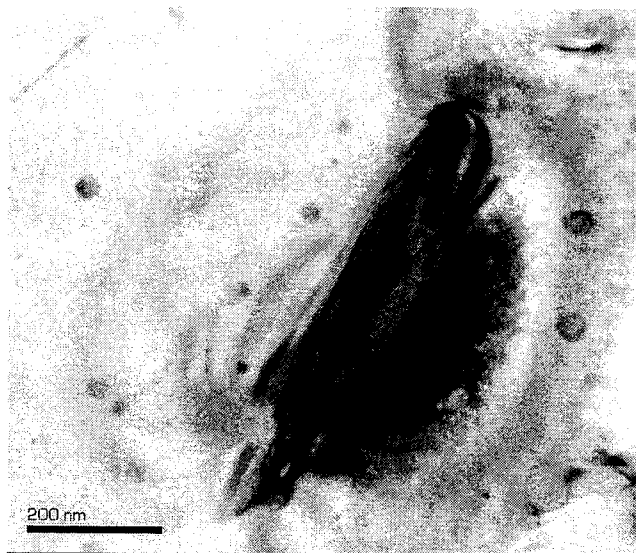


Figure 2 – Micrographie d'un petit hydrure de forme aciculaire dont les clichés de diffraction ne correspondent à aucune des phases d'hydrures déjà connues dans la littérature.

## Microdiffraction électronique en mode précession – Détermination de la maille de l'hydrure

Dans un premier temps, une détermination de la maille de l'hydrure a été menée en utilisant la technique de la **microdiffraction électronique en mode précession**. Cette technique de la microdiffraction est une variante de la diffraction électronique en faisceau convergent (CBED : Convergent Beam Electron Diffraction). Elle est caractérisée par la taille du faisceau incident qui est très faible, de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres [7; 8] et donc bien adaptée pour étudier des précipités de petite taille.

Quant à la précession électronique, elle permet d'intégrer les informations sur l'intensité des réflexions du cliché de diffraction. Ainsi, un cliché de microdiffraction électronique en mode précession permet d'obtenir non seulement des informations concernant le réseau cristallin de l'hydrure (grâce aux positions des réflexions sur le cliché de diffraction) mais également sur le motif qui compose la maille élémentaire (grâce à l'intensité des réflexions).

Lors de nos premières expériences MET, les clichés de microdiffraction de l'hydrure présentent les mêmes taches que celles qu'on observe sur les clichés de la matrice de Zr<sub>a</sub>, mais ils contiennent également des réflexions supplémentaires qu'on attribue à l'hydrogène. De tels clichés de diffraction (taches communes à la matrice et taches supplémentaires) laissent penser que l'hydrure présenterait une **surstructure** par rapport au réseau de la matrice. On peut alors reconstituer le réseau réciproque de l'hydrure en se basant sur celui de la matrice.

A la lumière de ces premières observations, la matrice de zirconium a été examinée suivant différentes orientations (ou axes de zone) tout en respectant la symétrie 6mm du cristal. Ainsi, les premiers axes de zones de forte symétrie de la matrice qui entourent l'axe de zone [0001] ont été examinés. Ils correspondent aux directions de type  $\langle 11\bar{2}6 \rangle$  et  $\langle 1\bar{1}04 \rangle$  et sont au nombre de 12. Pour chaque axe de zone étudié, deux clichés de microdiffraction électronique en mode précession ont été enregistrés : le premier en positionnant la sonde dans la matrice et le second en pointant le faisceau sur l'hydrure. Un exemple de cliché de microdiffraction en précession électronique est présenté sur la Figure 3. Le cliché de gauche met en évidence les réflexions dues à la matrice et le cliché de droite présente celles provenant de l'hydrure. L'ensemble des clichés de microdiffraction en mode précession de l'hydrure et de la matrice est présenté sur la Figure (4a, 4b).

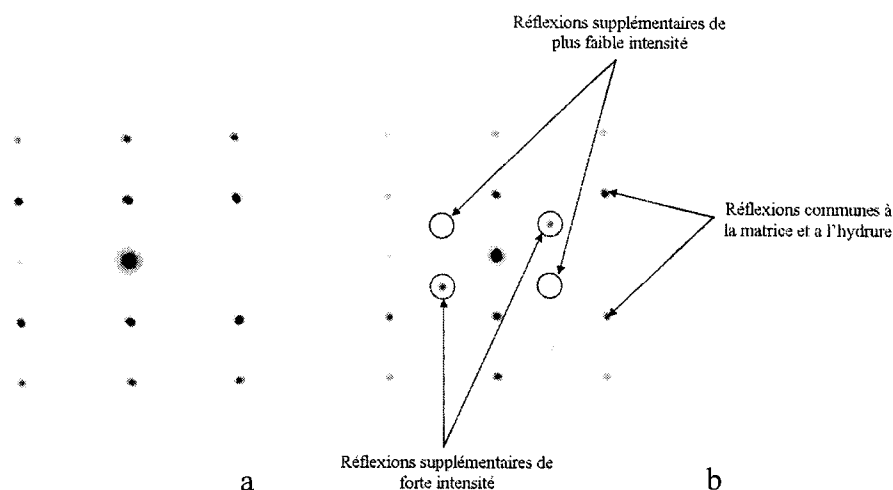
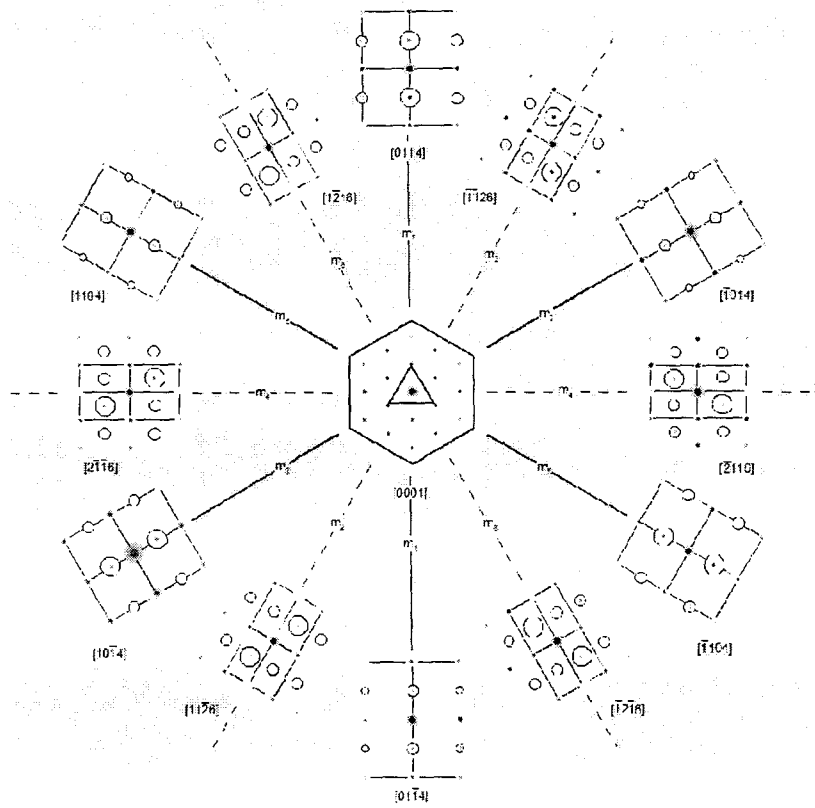
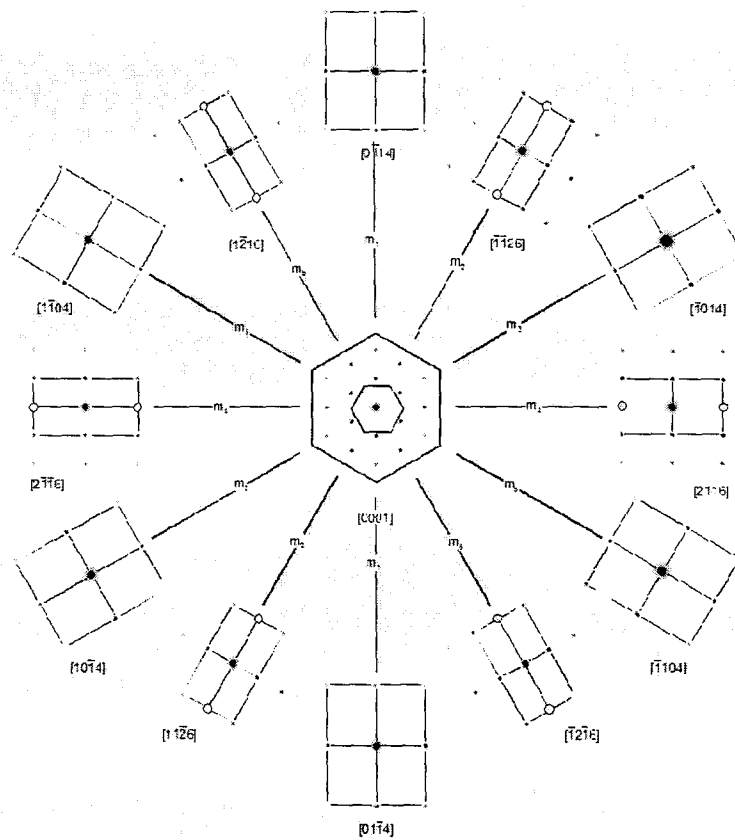


Figure 3 – Clichés de microdiffraction en mode précession de l'axe de zone  $[\bar{1}\bar{1}26]$ : a) le cliché de diffraction de la matrice; b) le cliché de l'hydrure.



a)



b)

Figure 4 – a) Ensemble des clichés expérimentaux enregistrés suivant les 12 axes de zones correspondant à l'hydrure. b) Ensemble des clichés suivant les mêmes axes de zones correspondant à la matrice.

En appliquant cette méthodologie pour chaque axe de zone, nous avons remarqué que les taches de diffraction supplémentaires provenant de la matrice sont positionnées à la mi-hauteur entre deux plans de base du réseau réciproque de la matrice  $Zr\alpha$ . De plus, si l'on ne tient compte que de la position des taches supplémentaires (et non pas de leur intensité relative) la symétrie hexagonale est conservée. Ceci indique que le réseau cristallin peut être décrit à l'aide d'une maille hexagonale dont les paramètres de maille sont reliés à ceux de la matrice par la relation :

$$a_{hyd} = a_{Zr}$$

$$c_{hyd} = 2 \times c_{Zr}$$

Par contre, si l'on tient compte de l'intensité relative des taches, il apparaît que les miroirs  $m_2$ ,  $m_4$  et  $m_6$  de la figure 4b, qui constituent des opérations de symétrie pour les clichés de la matrice de  $Zr\alpha$ , ne sont plus des éléments de symétrie des clichés de l'hydrure. Ceci signifie que l'hydrure appartient au système cristallin trigonal et non plus au système hexagonal comme le Zr hcp. Dans la suite, le nouvel hydrure sera désigné par la lettre  $\zeta$ .

### *Spectroscopie de perte d'énergie des électrons transmis (EELS) – Détermination structurale*

Afin de déterminer le nombre d'atomes d'hydrogène présents dans la maille hexagonale de l'hydrure, nous avons eu recours à la **spectroscopie de la perte d'énergie des plasmons**. Cette technique de caractérisation est basée sur la détection des pertes d'énergie dues aux interactions inélastiques des électrons primaires avec la matière. Dans le cas des hydrures, du fait que l'hydrogène possède un numéro atomique très faible, on ne peut les caractériser qu'à travers les pertes d'énergies dues aux excitations des **plasmons**. Ce sont des **oscillations collectives des électrons libres** du système étudié. Le Tableau 2 présente la valeur du  $\Delta E$  mesurée pour chaque phase d'hydrure ainsi que pour la matrice de zirconium. Ces valeurs ont ensuite été comparées à celles obtenues par Woo et Carpenter [9; 10] pour les phases d'hydrures  $\delta$ ,  $\gamma$  et la matrice  $Zr\alpha$ . La Figure 5 présente les spectres EELS des quatre phases analysées.

Morphologie	Pertes d'énergie des plasmons (eV)		Hydrure
	Zr4 (présente étude)	Zr-2,5%Nb [9]	
Matrice $Zr\alpha$	16,7-16,8	$16,8 \pm 0,2$	Matrice $Zr\alpha$
Grandes plaquettes	18,3	$18,3 \pm 0,2$	Hydrure $\gamma$
Grandes aiguilles	19	$19,2 \pm 0,2$	Hydrure $\delta$
Petits bâtonnets	17,3-17,5	—	—

Tableau 2 - Résultats de l'analyse par l'EELS de l'échantillon Zircaly 4 et comparaison avec les résultats obtenus par [9].

Un premier examen de ces résultats montre que la valeur de la perte d'énergie des plasmons est différente suivant le type de structure cristalline (et donc de la concentration en H) de l'hydrure. Par ailleurs, chaque morphologie d'hydrure semble associée à une structure cristalline particulière. En nous appuyant sur les travaux menés par Woo et Carpenter [9], il a été possible d'associer pour chaque valeur de  $\Delta E$  (correspondant à un type de morphologie d'hydrure) la chimie (teneur en H) et donc la phase d'hydrure correspondante.

Concernant l'hydrure "inconnu", l'analyse EELS sur plusieurs hydrures de morphologie aciculaire, donne des valeurs de  $\Delta E$  comprises entre 17,3 eV et 17,5 eV. Elles sont plus faibles que celles associées aux phases  $\gamma$  et  $\delta$ . Sachant que le  $\Delta E$  dépend de la densité volumique des électrons libres du système étudié et donc du nombre d'atomes

d'hydrogène présent dans la phase, on en déduit alors qu'il doit y avoir moins d'atomes d'hydrogène dans ces "petits" hydrures. Si on fait l'hypothèse que la valeur du  $\Delta E$  varie linéairement en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène présents dans la structure cristallographique de l'hydrure considéré (perturbation linéaire aux nombre d'électrons libres par maille élémentaire), on en déduit alors que la structure du nouvel l'hydrure possède la composition suivante :  $ZrH_{0,25-0,5}$ . Puisque pour la plupart des petits hydrures examinés  $\Delta E$  vaut 17,5 eV, on en déduit que l'hydrure étudié a une plus grande probabilité d'avoir une stoechiométrie  $ZrH_{0,5}$ , c'est-à-dire 4 atomes de zirconium pour 2 atomes d'hydrogène par maille que  $ZrH_{0,25}$  (un atome de H par « double maille » de Zr hcp). Cette hypothèse est renforcée de plus par la comparaison entre clichés de diffraction calculés et ceux observés expérimentalement comme nous le verrons ci-dessous.

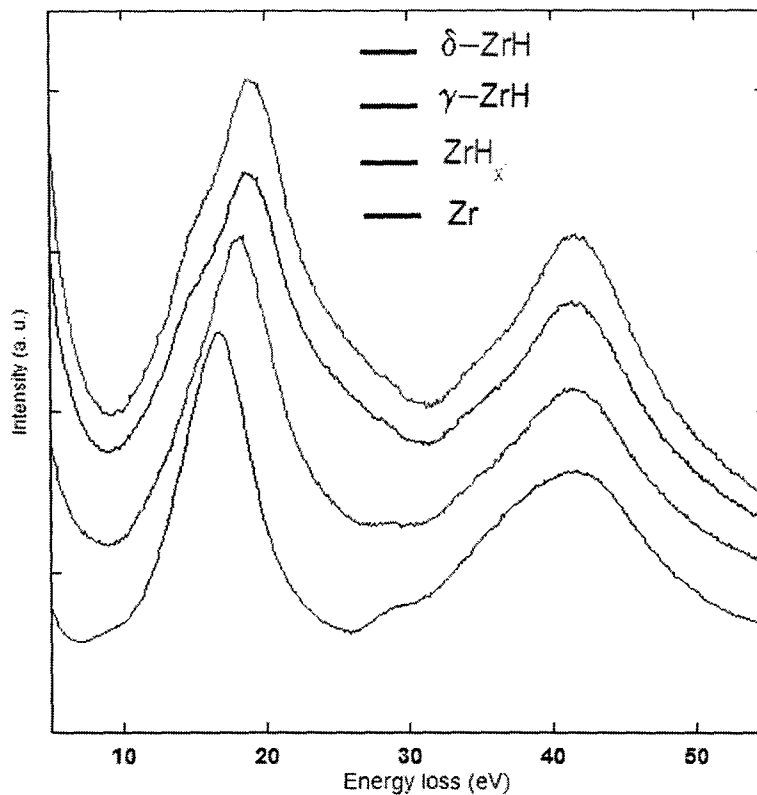


Figure 5 – Spectre de perte d'énergie des plasmons pour les trois phases d'hydrures et la matrice de zirconium.

### Calculs ab initio – Détermination de la position des atomes dans la maille hexagonale

Cette partie de l'étude repose sur l'idée que pour une composition chimique donnée ( $Zr_2H$  dans ce cas), la structure qui a la plus faible énergie aura la plus grande probabilité d'exister à basse température. En tenant compte du fait que des travaux expérimentaux et théoriques [11; 12; 13; 14; 15] ont démontré que les atomes d'hydrogène occupent toujours les sites tétraédriques quel que soit le système Zr-H considéré, un dénombrement exhaustif des différentes façons de placer les deux atomes d'hydrogène dans les 8 sites tétraédriques de la maille élémentaire hexagonale déterminée précédemment conduit, compte tenu de la symétrie de translation, à 7 structures atomiques différentes.

L'énergie totale de chacune des 7 configurations a été calculée en utilisant le code VASP [16; 17; 18]. Ce code repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density

Functional Theory : DFT), il permet de calculer la structure électronique et l'énergie totale des systèmes étudiés. Les calculs ont été menés avec les mêmes paramètres que ceux utilisés dans des travaux précédents [12; 13] en utilisant l'approximation des gradients généralisés (Generalised Gradient Approximation : GGA). Les résultats du calcul indiquent que la structure présentée sur la Figure 6b possède la plus faible énergie totale.

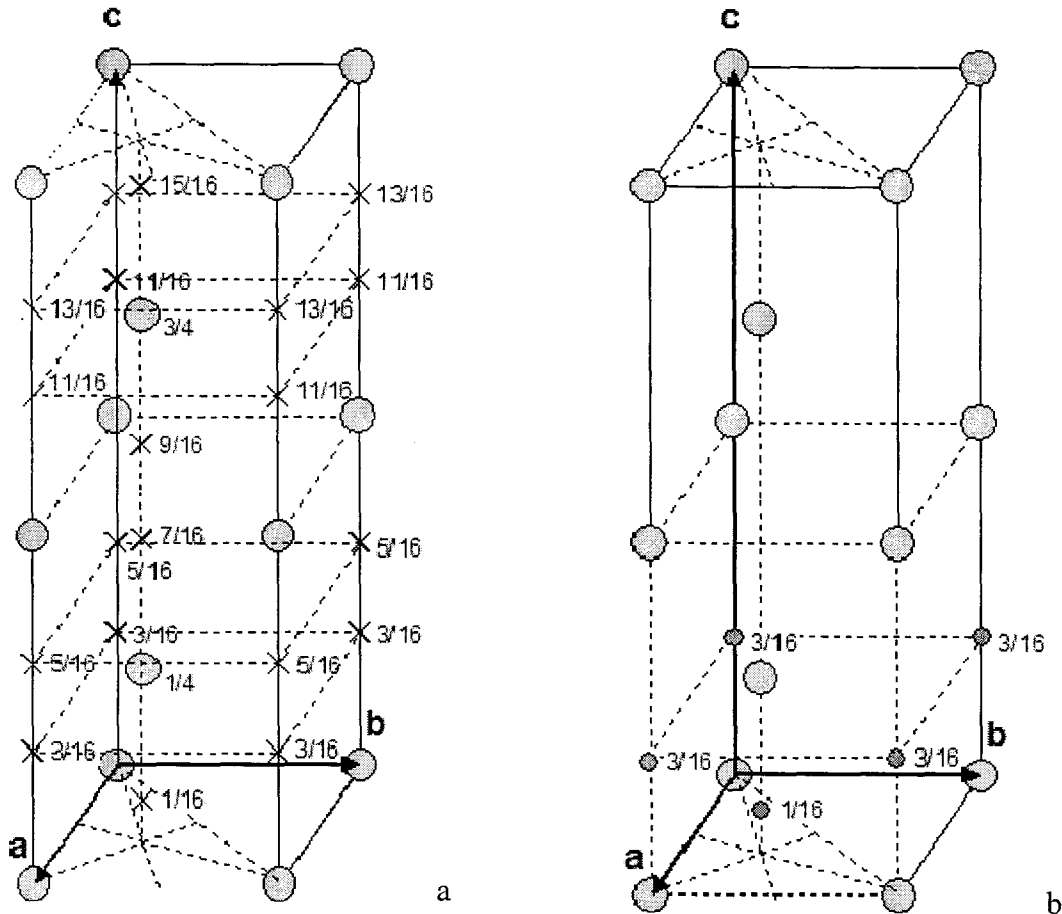


Figure 6 – (a) Double maille hexagonale du nouvel hydrure indiquant la position des sites tétraédriques, (b) : modèle de la structure de moindre énergie calculée correspondante à l'hydrure  $\zeta$ .

En utilisant cette structure comme donnée d'entrée, nous avons calculé les clichés de diffraction correspondant aux axes de zone étudiés expérimentalement en utilisant le logiciel Jems développé par P. Stadelmann. Il permet entre autres de simuler dans les conditions dynamiques, les clichés de diffraction d'une structure en fonction de ses paramètres de maille et des positions de Wyckoff des atomes constituant le motif. L'ensemble des clichés de microdiffraction simulés en mode précession est présenté sur la Figure 7. Les clichés calculés pour la structure de la Figure 6b sont en parfait accord avec les clichés expérimentaux (Figure 4b). Concernant l'hydrure de composition  $Zr_4H$ , construit sur une double maille hexagonale, il n'en existe qu'une variété possible. Les clichés de diffraction calculés indiquent une symétrie quasi hexagonale, les taches de part et d'autre de miroirs  $m_2$ ,  $m_4$  et  $m_6$  de la Figure 4a ayant pratiquement la même intensité. Ce résultat vient confirmer celui des mesures EELS qui indiquent une composition  $Zr_2H$  comme étant la plus probable.

En rassemblant les résultats obtenus par les différentes techniques utilisées nous pensons avoir caractérisé de façon assez précise un nouvel hydrure de zirconium, l'hydrure  $\zeta$  dont la maille élémentaire correspond au modèle de la Figure 6b. Cette nouvelle structure appartient au **système cristallin trigonal** et au **groupe spatial P3m1**. Les positions



atomiques sont données dans le Tableau 3. Les paramètres de maille calculés sont  $a_{\zeta} = 0,327$  nm et  $c_{\zeta} = 1,083$  nm, alors que pour le Zr hcp nous obtenons  $a_{Zr\alpha} = 0,323$  nm, et  $c_{Zr\alpha} = 0,520$  nm.

P3m1	Positions de Wyckoff 1b	Positions de Wyckoff 1c
Zr	1/3 2/3 5/8 1/3 2/3 1/8	2/3 1/3 3/8 2/3 1/3 7/8
H	1/3 2/3 1/16	2/3 1/3 3/16

Tableau 3 – Positions de Wyckoff (groupe P3m1) des atomes de zirconium et d'hydrogène de l'hydrure  $\zeta$ .

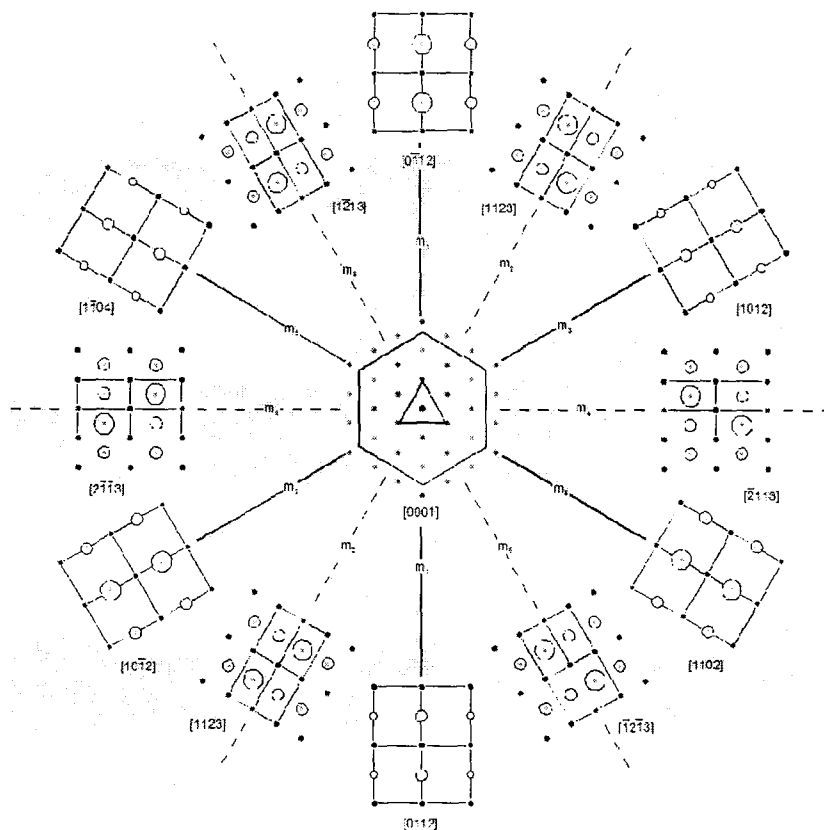


Figure 7 – Ensemble des clichés de microdiffraction en mode précession simulés par Jems à partir de la structure cristalline de la Figure 6b.

## Discussion et conclusions

Une nouvelle phase métastable d'hydrure de zirconium et que nous avons nommée  $\zeta$  a été identifiée. La phase  $\zeta$  est de composition  $Zr_2H$  appartient au **système cristallin trigonal**, et possède une **maille hexagonale** dont les paramètres de maille sont :  $a_{Hyd} = 0,33$  nm et  $c_{Hyd} = 1,029$  nm. Son groupe spatial est le **P3m1**.

Les expériences de microdiffraction en mode précession ont permis de déterminer sans ambiguïté la maille cristalline ainsi que le système cristallin (trigonal). En combinant les expériences de perte d'énergie électronique (EELS), les calculs ab initio et la simulation de clichés de microdiffraction électronique nous avons pu déterminer la composition chimique de l'hydrure et la position des atomes d'hydrogène dans la maille élémentaire avec une assez bonne précision. Concernant le dernier point, signalons que les autres structures possibles de composition  $Zr_2H$  possèdent des énergies de formation comprises entre 0,25 et 0,40 eV par maille primitive au dessus de celle de la structure de la Figure 6b. Bien que faibles, ces différences d'énergie sont significatives lorsque l'on compare des variétés allotropiques.

Les caractéristiques de l'hydrure  $\zeta$  : faible taille, précipité cohérent, nous laissent penser que la formation de cette phase précède celle des phases d'hydrure  $\gamma$  ou  $\delta$ . Ainsi, l'identification de cette nouvelle phase devrait nous permettre de mieux appréhender le **processus de transformation des hydrures de zirconium** à une échelle microscopique. D'après Carpenter [19], la formation d'un hydrure  $\gamma$  à partir de la phase de  $Zr\alpha$  se produirait en passant d'abord par la constitution "d'amas" d'atomes d'hydrogène en insertion dans les sites tétraédriques de la maille hexagonale de la matrice de zirconium. Cette supposition est confirmée par les résultats obtenus dans le présent travail qui ont permis d'identifier les dits amas comme constituant une véritable phase, l'hydrure  $\zeta$ . Signalons aussi que nos résultats confirment l'existence de la phase « hydrure hexagonal » signalée par Hägg en 1930 [20] mais qu'aucun résultat expérimental n'avait pu confirmer depuis. Concernant la thermodynamique de la précipitation on peut souligner que la cohérence de l'interface entre l'hydrure  $\zeta$  et la matrice de zirconium est associée certainement à une faible énergie interfaciale, ce qui abaisse l'énergie d'activation de la germination et implique un fort taux de germination des hydrures  $\zeta$ .

Le léger désaccord de paramètres de maille entre l'hydrure  $\zeta$  et le  $Zr\alpha$  et la formation d'une interface cohérente indique que la précipitation de  $\zeta$  s'accompagne de l'établissement d'un champ de déformation élastique (champ induit). Ainsi, l'application d'une contrainte extérieure devrait interagir avec le champ de déformation induit. Cette interaction pourrait être à l'origine du processus de réorientation des hydrures sous charge extérieure observé expérimentalement [21; 22; 23]

Le dernier point à signaler concerne la stabilité thermodynamique de l'hydrure  $\zeta$ , notamment à haute température ( $\approx 300^\circ\text{C}$ , température de fonctionnement du réacteur). En effet, toutes les observations faites dans cette étude ont été menées à la température courante. On ne peut donc certifier l'existence de l'hydrure  $\zeta$  à des températures plus élevées. Des observations MET in-situ à haute température sont prévues pour élucider ce point.

#### 4. Références

- [1] Coleman, C. E. and D. Hardie, "*The hydrogen embrittlement of zirconium in slow-bend test.*" Journal of Nuclear Materials, **19**, 1966, pp 1.
- [2] Granger, M., "*Fragilisation du zircaloy-4 par l'hydrogène: Comportement, Mécanismes d'endommagement, Interaction avec la couche d'oxyde, Simulation numérique.*" Thèse de l'Ecole des Mines, 1998.
- [3] Huang, J. H. and S. P. Huang, "*Effect of hydrogen contents on the mechanical properties of Zircaloy-4.*" Journal of Nuclear Materials, **208**, 1994, pp 166.
- [4] Puls, M. P., "*The influence of hydride size and matrix strength on fracture initiation at hydrides in zirconium alloys.*" Metallurgical Transactions A, **19 A**, 1988, pp 1507.
- [5] Racine, A., M. Bornert, C. Saint Catherine and D. Caldemaïson, "*Etude expérimentale des micro-mécanismes d'endommagement et de rupture des zircaloy hydrurés.*" Journal de Physique IV France, 2003, pp 106.
- [6] Kestel, B. J., "*Non-zcid electrolyte thins many materials for TEM without causing hydride formation.*" Ultramicroscopy, **19**, 1986, pp 205.
- [7] Morniroli, J. P., Diffraction Electronique en Faisceau Convergent a Grand Angle (LACBED)  
Applications aux défauts cristallins, Monographies de la Société Française des Microscopies, 1998.
- [8] Morniroli, J. P. and J. W. Steeds, "*Microdiffraction as a tool for crystal structure identification and determination.*" Ultramicroscopy, **45**, 1992, pp 219.
- [9] Woo, O. T. and G. J. C. Carpenter, "*EELS characterization of zirconium hydrides.*" Microscopy, Microanalysis and Microstructure, **3**, 1992, pp 35.
- [10] Woo, O. T. a. and G. J. C. b. Carpenter, "*Identification of zirconium hydrides by electron loss spectroscopy.*" Scripta Metallurgica, **20**, 1986, pp 423.
- [11] Darby, M. I., M. N. Read and K. N. R. Taylor, "*The energy of interstitial hydrogen in alpha-zirconium.*" Phys. stat. sol., **a50**, 1978, pp 203.
- [12] Domain, C., R. Besson and A. Legris, "*Atomic-scale Ab-initio study of the Zr-H system: I. Bulk properties.*" Acta Materialia, **50**, 2002, pp 3526.
- [13] Domain, C., R. Besson and A. Legris, "*Atomic-scale ab initio study of the Zr-H system: II. Interaction of H with plane defects and mechanical properties.*" Acta Materialia, **52**, 2004, pp 1502.

- [14] Khoda-Bakhsh, R. and D. K. Ross, *J. Phys F Met Phys*, **12**, 1982, pp 15.
- [15] Narang, P. P., G. L. Paul and K. N. R. Taylor, "*Location of hydrogen in [alpha]-zirconium.*" *Journal of the Less Common Metals*, **56**, 1977, pp 125.
- [16] Kresse, G. and J. Hafner, "*Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germination.*" *Phys. Rev.*, **B 49**, 1994, pp 14251.
- [17] Kresse, G. and J. Hafner, "*Ab initio molecular dynamics of liquid metals.*" *Phys. Rev.*, **B 47**, 1993, pp 558.
- [18] Kresse, G. and J. Hafner, "*Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements.*" *J. Phys. C. Condens. Mater.*, **6**, 1994, pp 8245.
- [19] Carpenter, G. J. C., "*The precipitation of [gamma]-zirconium hydride in zirconium.*" *Acta Metallurgica*, **26**, 1978, pp 1225.
- [20] Hägg, G., *Z. Phys. Chem.*, **B6**, 1930, pp 221.
- [21] Racine, A., "*Influence de l'orientation des hydrures sur les modes de déformation, d'endommagement et de rupture du Zircaloy-4 hydruré*", Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, 2005.
- [22] Shi, S. Q., "*The effect of external stress on hydride precipitation temperature in zirconium for a given hydrogen concentration in solid solution.*" *Scripta Materialia*, **41**, 1999, pp 1115.
- [23] Singh, R. N., R. Kishore, S. S. Singh, T. K. Sinha and B. P. Kashyap, "*Stress-reorientation of hydrides and hydride embrittlement of Zr-2.5 wt%Nb pressure tube alloy.*" *Journal of Nuclear Materials*, **325**, 2004, pp 26.