由 Zircaloy-4 制备块体 δ相氢化锆，用作微型反应堆的慢化剂

D. Parkison[a,b,*], M.A. Tunes[b], T.J. Nizolek[c], T.A. Saleh[b], P. Hosemann[a], C.A. Kohnert[b]

[a]加利福尼亚大学伯克利分校核工程系，美国[b]洛斯阿拉莫斯国家实验室材料科学与技术部，美国[c]洛斯阿拉莫斯国家实验室 *Sigma* 部，美国

arXiv:2305.02249v1 [cond-mat.mtrl-sci] 3 May 2023

摘要

本文报告了以 Zircaloy-4 为前驱体制备块体 δ相氢化锆（δ-ZrH）的方法。电子显微镜方法的表征结果表明，所制备的材料为单相。研究观察到，氢化过程直接导致了富锡偏析区的形成。这些发现通过实验验证了此前关于氢并入 Zircaloy-4 中锡、铁和铬等组成元素所产生影响的 从头算 计算结果。此外，研究还评估了氢化和 Sn偏析对预先存在的 $Zr(Fe,Cr)_2$ 拉弗斯相的影响，并讨论了其对核工业开发微型反应堆用慢化剂的重要意义。

关键词： 氢化锆；电子显微镜；氢化物表征；Zircaloy-4

图文摘要



*通讯作者，共同第一作者身份。电子邮箱地址： dmsparkison@berkeley.edu（D. Parkison），m.a.tunes@physics.org（M.A. Tunes）

已提交至 *arXiv* 的预印本 2023年5月4日

过渡金属氢化物正被研究用作先进核能概念中的慢化剂，因为在这些概念中，反应堆尺寸是一个关键因素 [1, 2]。氢的质量与中子相等，因此在慢化中子方面具有独特的能力。金属氢化物利用了这一能力，同时在很宽的温度范围内保持约等于水或高于水的氢原子密度 [2–5]。面向新兴技术应用合成金属氢化物，对于氢能、核能和材料领域的研究群体而言至关重要 [6–11]。尤其是，氢化锆（ZrH）因其较高的含氢量以及较低的热中子俘获截面而受到关注 [1]。合成单相块体过渡金属氢化物仍然是一项尚未解决的挑战 [2, 12]。尤其是，关于δ相氢化锆（δ-ZrH）的文献仍然很少；就块体形式的该氢化物而言，使用Zircaloy-4前驱体而非纯Zr金属进行制备的研究更是尚未开展 [12–17]。

本研究旨在了解使用 Zircaloy-4 作为制备 δ-ZrH 前驱体的影响。Zircaloy-4 是一种颇具吸引力的块体 ZrH 前驱体，原因有几方面。首先，鉴于 ZrH 正作为核反应堆慢化剂接受研究，合金前驱体的中子俘获截面必须保持较低。铪的热中子俘获截面非常大 [18], ，因此必须控制其在合金中的浓度。Zircaloy-4 的铪含量可能比其他锆合金低几个数量级 [18–22]。第二个优点在于工程合金的晶粒控制。与其他核级锆合金——即“Crystal Bar”（纯锆金属）——相比，Zircaloy-4 的平均晶粒尺寸更小。晶界数量增加可促进扩散 [23] ，因此能够加快氢化过程。最后，Zircaloy-4 是一种特性明确的材料，具有成熟的制造工艺且可商业采购。这使得人们能够从成熟供应商处采购大量材料，并获得核应用所要求的稳定质量。

本研究所用核级 Zircaloy-4 购自 Allegheny Technologies Inc.（美国俄勒冈州奥尔巴尼），并加工成标称尺寸为 10x10 mm 的圆柱体。氢化前，使用磨砂百洁布和乙醇清洁样品。随后，根据已知的 Zr–H 体系压力-成分-温度曲线对样品进行氢化 [24]。所有样品均在一次运行中完成氢化，所用设备为 Oxy-Gon Industries（美国）的 BC400 型炉，并通入流动的超高纯度（UHP）H_2。通过测量氢化后的重量变化，得到 H/Zr 比 ≈ 1.66；计算时假定所有增重均源于 H 原子通过化学吸附进入 Zr 基体并形成固溶体 [25]。H/Zr 比的不确定度估计约为 ± 0.02，来源于系统误差，以及 UHP H_2 源气中的微量杂质导致的薄氧化物层和氮化物层生长。使用 Bruker D2 Phaser 台式 X 射线衍射仪确认氢化样品的相纯度。

随后，将 δ-ZrH 样品切割成小圆片，并按照标准金相制备流程进行抛光，最后使用胶体二氧化硅进行振动抛光。抛光后，使用配备镓聚焦离子束（FIB）系统的 Thermo Fisher Helios 和 Thermo Fisher Scios 扫描电子显微镜（SEM），制备用于透射电子显微镜（TEM）的电子透明样品。TEM 样品制备流程详见其他文献 [26]。使用配备 EDAX 系统的 Thermo Fisher Apreo SEM 对样品进行了电子背散射衍射（EBSD）分析。还使用 Thermo Fisher Titan TEM 80-300 电子显微镜对电子透明样品进行了分析，该显微镜的工作电压为 300 keV，并具备扫描透射电子显微镜

（STEM）功能和能量色散 X 射线（EDX）能谱分析系统。

氢化过程后，分别使用透射电子显微镜和X射线衍射评估所制备材料在纳米和宏观尺度上是否为单相。图1(A-H)展示了在透射电子显微镜下对 δ-ZrH样品沿两个不同带轴进行的晶体学表征。图1(D)和1(H)中的实验选区电子衍射图样与无机晶体结构数据库（ICSD） [27] collection code 253517 [28] 中可获取的参考数据进行了叠加对比，结果表明实验数据与单相 δ-ZrH的参考数据一致。图1I展示了氢化后的实验X射线衍射图样，其中仅观察到 δ-ZrH衍射峰。这些衍射峰根据ICSD晶体学数据collection code 197543 [29]进行了标定。

鉴于透射电子显微镜和X射线衍射结果表明块体 δ-ZrH为单相，因此使用电子背散射衍射采集氢化后样品的相信息，并评估其截面相纯度。该技术尤为实用，因为它能够对大量晶粒的相分数、晶粒结构和晶体学取向进行空间分辨测量。图2A显示了典型样品氢化后的径向截面反极图（IPF）。在该视野中，测量了约4000个晶粒。相应的相分数图见图2B。图2C将电子背散射衍射分析的大致覆盖区域以红色矩形叠加标示在制成态样品的照片上。电子背散射衍射分析发现，样品中 >99.9%为 δ-ZrH， <0.1%为 α-Zr夹杂。尽管部分被标定为六方密堆积的点似乎是图样质量较差而被错误标定的δ相，但仔细分析菊池带后发现，确有多个小夹杂呈六方结构。补充材料展示了对一个六方夹杂的分析。因此，样品中氢化物含量超过99.9%。平均晶粒尺寸约为 12 μm（直方图见补充材料）。采用 10 μm步长进行了两次大范围织构扫描，结果如图2D所示。对这些数据的分析表明，样品呈现较弱的晶体学织构（MRD<2），并具有明显的正交对称性。值得注意的是，电子背散射衍射无法区分 δ-ZrH和 ϵ-ZrH，因为c/a比的变化不足以在电子背散射衍射中显现。然而，电子背散射衍射和扫描电子显微镜背散射成像表明，样品缺少类马氏体相变的特征孪晶；如图2E所示，这一特征可用于判断是否存在 ϵ-ZrH。

采用透射电子显微镜（TEM）、扫描透射电子显微镜（STEM）及扫描透射电子显微镜-能量色散X射线谱（STEM-EDX）等电子显微镜方法进行了微观结构表征。图3A和图3B分别展示了低倍明场扫描透射电子显微镜（BF-STEM）和高角环形暗场（HAADF）显微照片，其中可见一片电子透明的聚焦离子束提取薄片中的多个晶粒。显微照片中的箭头标示出氢化过程后材料中存在第二相颗粒（SPP）的区域。观察发现，这些SPP既有圆形，也有针状。图3C和图3D中后续的高倍显微照片显示了氢化物晶粒微观结构中的典型位错线和位错环等缺陷。除SPP和位错外，在透射电子显微镜薄片中未观察到其他缺陷结构。为确定这些SPP的性质，进行了STEM-EDX分析，结果见图4(A,B)。发现这些SPP富含锡，并含有铁和铬。如图4A所示的一组元素分布图显示，材料中原有的富铁、铬析出物 $Zr(Fe,Cr)_2$ ——即 Zircaloy-4 中的拉弗斯相——也富集了锡。

已发　　现，可以用 Zircaloy-4 前驱体制备块体 δ-锆氢化物。这项预测　　i-

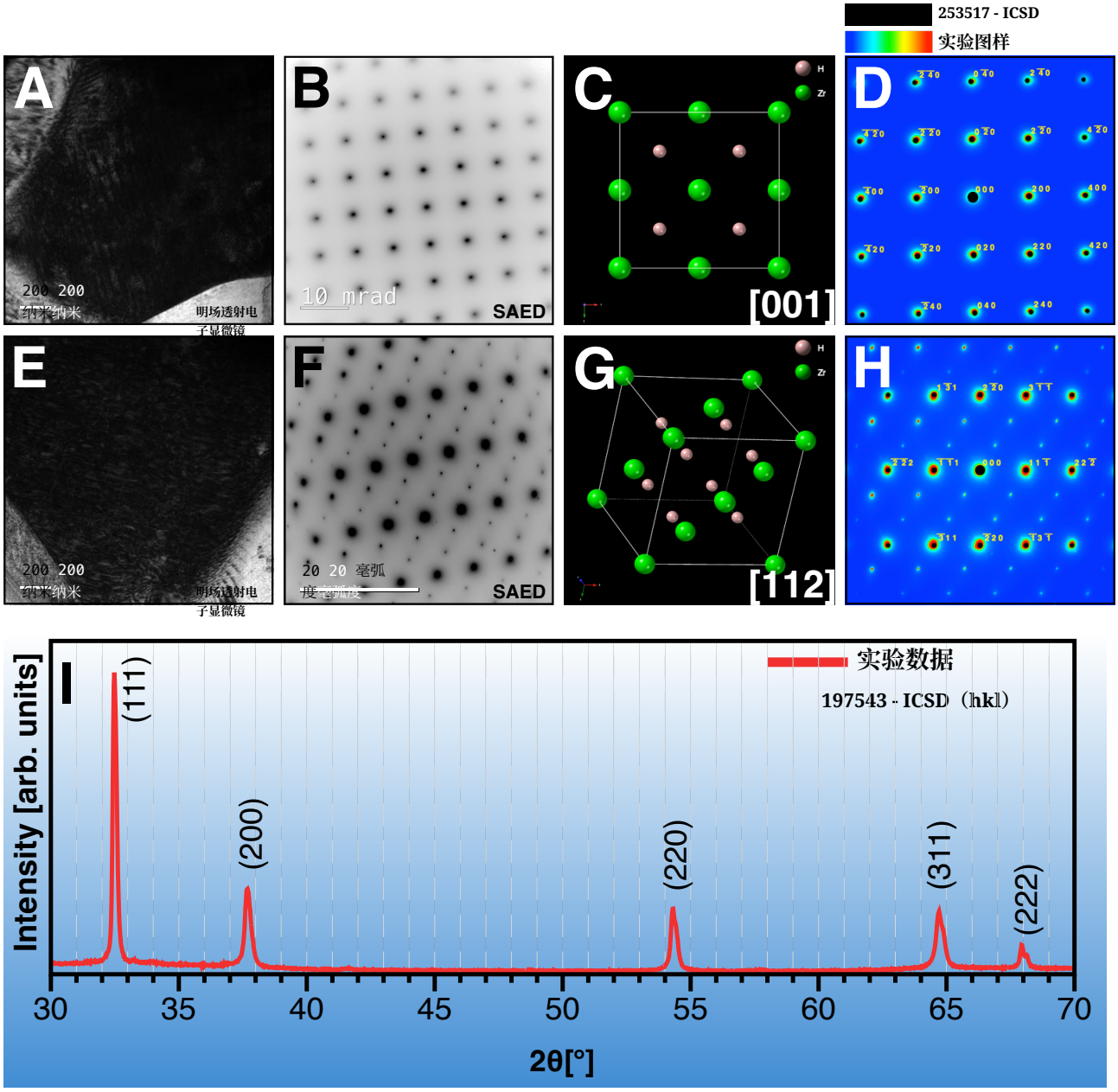

图 1：**块体** δ**-ZrH** | 的纳米和微米尺度表征。A–B 和 E–F 中的明场透射电子显微镜及选区电子衍射显微照片显示了块体 δ-ZrH 样品在两个不同带轴下的情况。使用 CrystalMaker 软件，根据文献中提供的数据对晶体结构（C、G）和选区电子衍射图样（D、H）进行模拟 [28, 29]，结果与实验数据高度吻合。I 图中的曲线展示了对块体 δ-ZrH 样品进行的 X射线衍射分析：结果表明该块体氢化物为单相。注：显微照片 A 和 E 在沿带轴方向拍摄的条件下记录，因此呈现暗衬度。

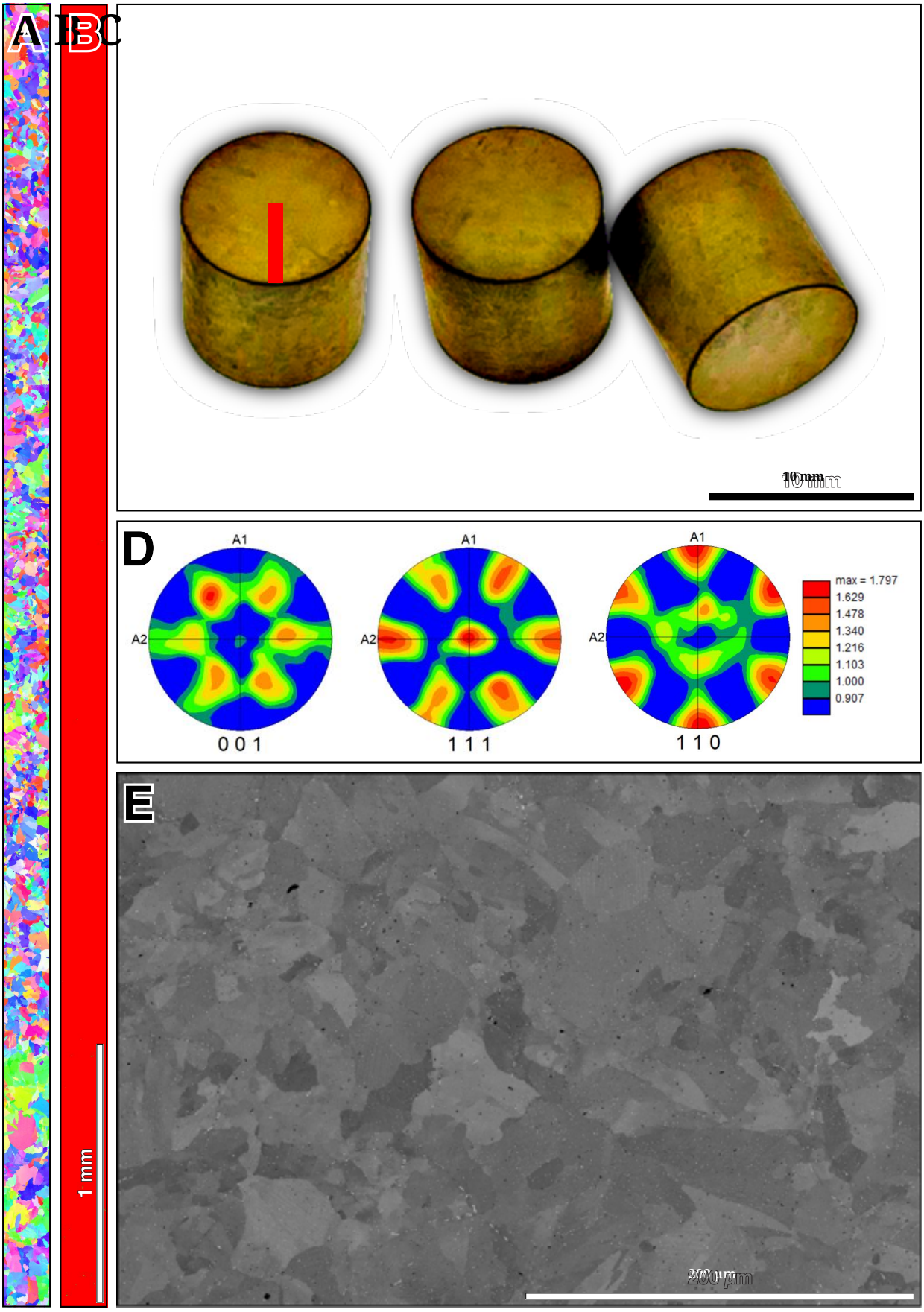

图 2：**块体 δ-ZrH** | 电子背散射衍射证实，直接氢化过程将 Zircaloy-4 完全转化为块体 δ-ZrH。图 A 展示了反极图，其中约有 4000 个晶粒。C 中的照片展示了制备的块体压片材料，小红色矩形标出了电子背散射衍射区域。相应的极图见 D。E 展示了通过背散射电子成像观察到的 δ-ZrH 微观结构概况。注：B 中的比例尺也适用于 A。

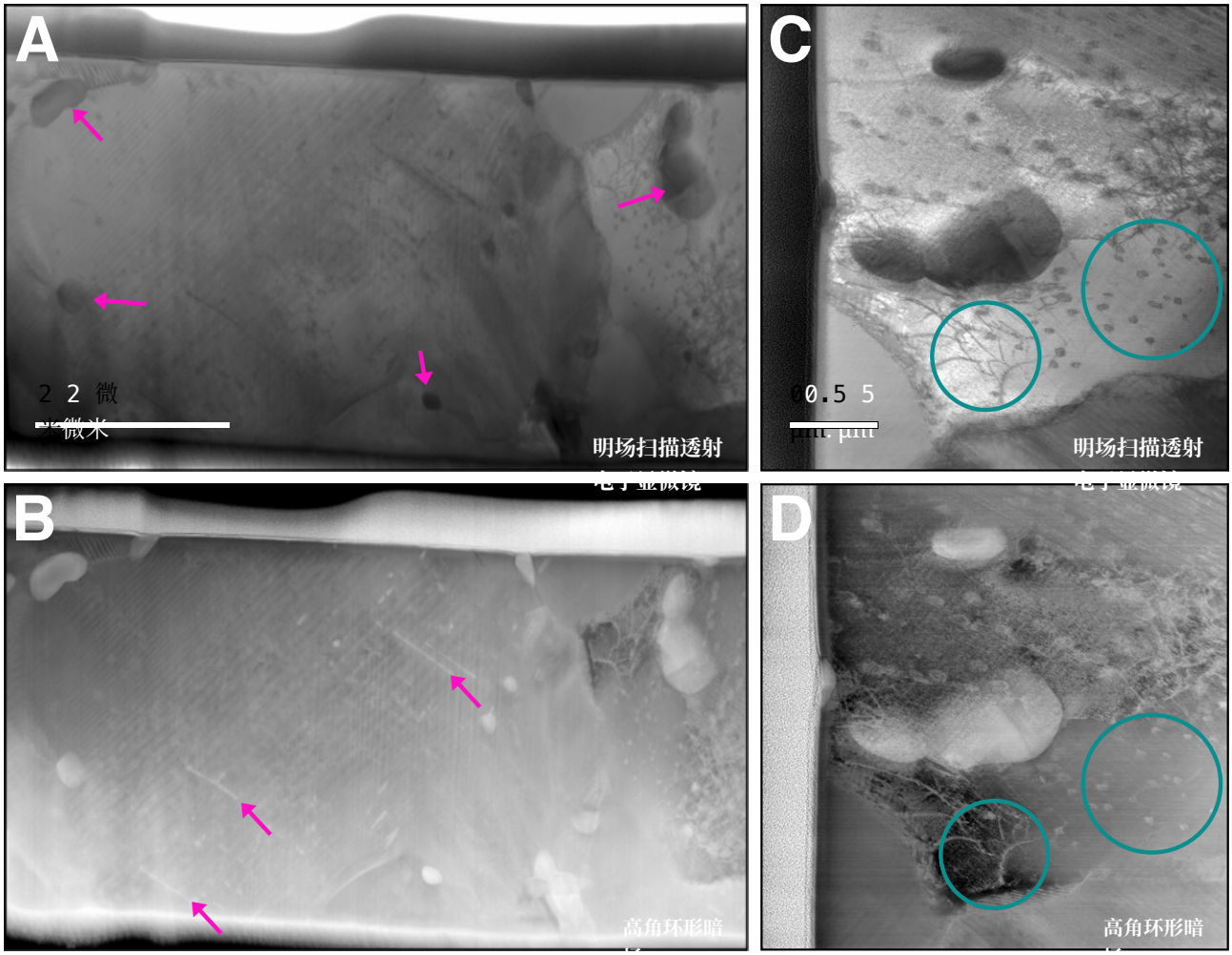

图 3：**对 δ-ZrH** | 的扫描透射电子显微镜表征。显微照片 A 和 C 显示了 δ-ZrH 的明场扫描透射电子显微镜微观结构，显微照片 B 和 D 则显示了对应的高角环形暗场衬度。表征结果显示，氢化过程后出现了 SPP 区域，如箭头所示。圆圈标示了位错等缺陷。

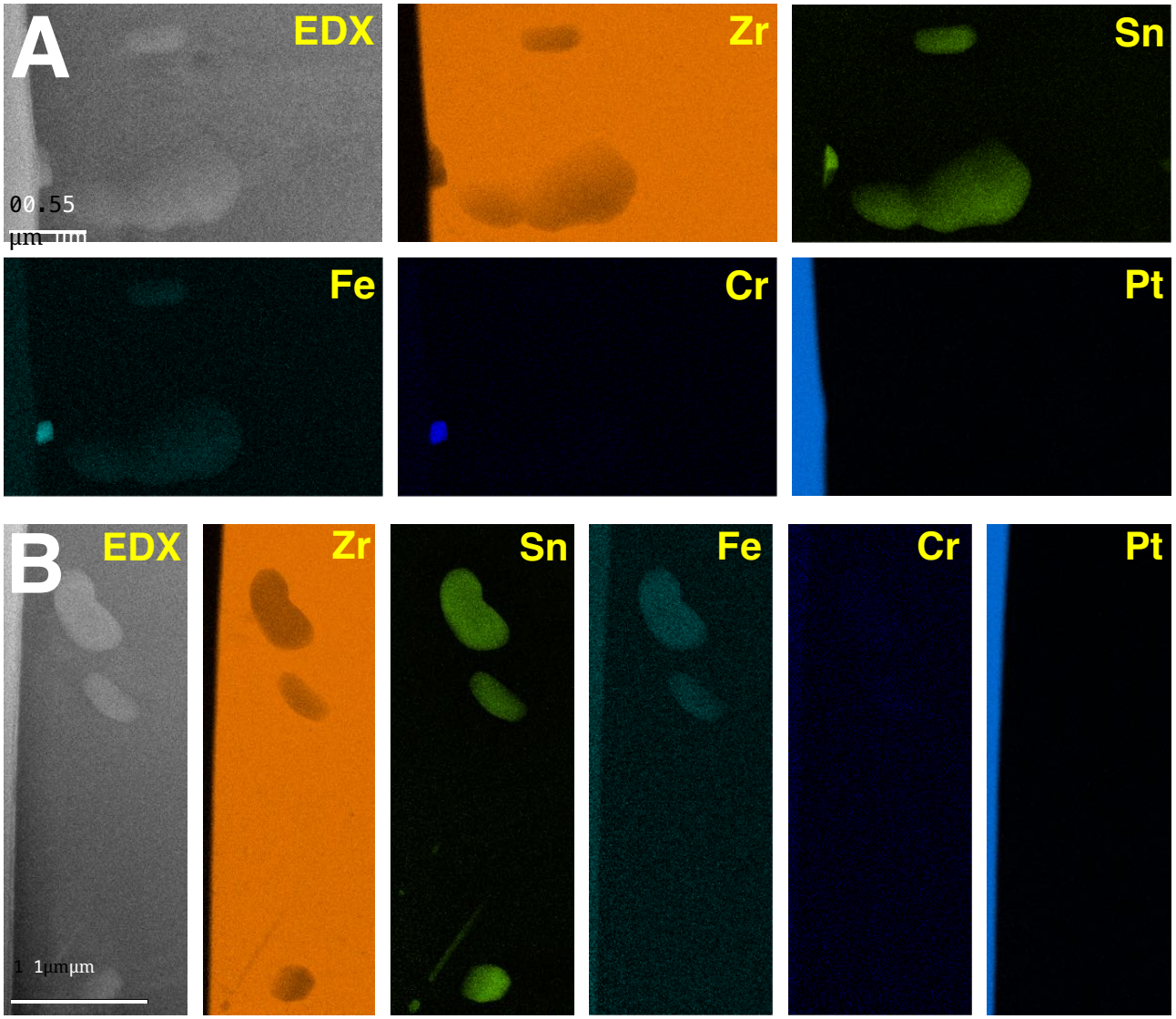

图4：**分析型 STEM-EDX 表征 δ-ZrH** | 图中展示了一系列在不同放大倍数和位置（A 和 B）下获取的两幅扫描透射电子显微镜-能量色散X射线谱映射图。观察到大型 SPP（>400 nm）富含锡，锆含量较低，并含有少量铁和铬。在预先存在的 $Zr(Fe,Cr)_2$ 析出物（拉弗斯相 [30]）中也观察到了锡的偏析。

这些样品的单相特性最终通过三种跨越不同长度尺度的技术得到确认——例如，选区电子衍射、电子背散射衍射和X射线衍射。利用透射电子显微镜/选区电子衍射对两个不同带轴进行分析，结果与无机晶体结构数据库高度吻合，表明样品在纳米尺度上具有相纯度。利用电子背散射衍射确定样品在介观尺度上的相纯度。通过将衍射图样不仅与面心立方结构文件（δ-ZrH）进行索引，还与六方金属相进行索引，可以看出样品由 >99.9%的 δ-ZrH组成，压片中心与表面之间未检测到任何不均匀性。电子背散射衍射分析确定其织构极弱（MRD<2），且具有明显的正交对称性。最后，采用X射线衍射确定整个样品的相纯度。这些样品的纯度体现为不存在非 δ-ZrH衍射峰。此前，Muta等人（2018年）使用铪含量低至70 ppm的纯Zr金属，制备了块体 δ-ZrH [12]。通过中子衍射分析证明样品为相纯。开展电子背散射衍射分析是为了关联硬度数据与晶体取向。由于该研究旨在关联硬度数据与晶体学方向，因此分析的晶粒较少，且未对织构作出任何判断。

本研究主要报告了：以 Zircaloy-4 为原料制备后，氢化过程会使富Sn第二相颗粒在块体 δ-ZrH 基体中形成。如图4中的 STEM-EDX 映射图所示，值得强调的是，Sn 会从原始 Zircaloy-4 基体（由含 ≈1.5Sn 的锆基合金制成，并添加少量 Fe 和 Cr [18, 31]）中偏析出来，主要形成圆形和针状的富Sn区域，同时伴有少量偏析出的 Fe 和 Cr——后者属于 Zircaloy-4 基体中预先存在的 $Zr(Fe,Cr)_2$ 拉弗斯相。考虑到二元锆锡相图，这一关于富Sn第二相颗粒的实验观察尤其值得关注：在 ≈1.5Sn 的浓度下，该元素完全溶入 Zr，形成二元合金；该合金在低温下呈六方密堆积（α-Zr）单相结构，在高于 1136 K 的温度下则呈体心立方（β-Zr）单相结构 [32]。无论在 α-Zr 还是 β-Zr 中，单纯热退火都不会使 Sn 从固溶体中偏析出来 [33]。富Sn第二相颗粒的形成似乎是氢化过程直接造成的。

近期利用计算科学开展的研究致力于理解氢原子在过渡金属晶格中的作用 [34–40]。Christensen 等人利用 第一性原理 预测，阐明了氢化过程中形成富Sn第二相颗粒的驱动力 [34]。这些作者计算了在 Zircaloy-2 和 Zircaloy-4 中，随着氢含量增加，将金属原子插入氢化物晶格所需的能量。该量定义为“插入能”。在所研究的所有合金元素中，锡的插入能最高；当 H/Zr 比为 0.5 至 2.0 时，其数值在 200 至 520 $kJ\cdot mol^{-1}$ 之间。在 δ-ZrH 化学计量比下，即 H/Zr ≈ 1.6 时，金属锡插入 ZrH 晶格的插入能约为 300 $kJ\cdot mol^{-1}$。基于实验结果，我们认为，相较于留在固溶体中，锡原子从 δ-ZrH 中排出并形成富Sn第二相颗粒在能量上更有利。

在本研究中，对单相 δ-ZrH进行纳米尺度扫描透射电子显微镜-能量色散X射线谱元素分布图分析时，我们注意到，Zircaloy- 4中原有的富铁、铬拉弗斯相明显减少。这与图4所示结果中的观察一致。补充信息文件中提供了经H充氢的Zircaloy-4的扫描透射电子显微镜-能量色散X射线谱元素分布图，以供比较。这一发现提出了两种假设：(i) 氢化过程促使此类相溶解；或(ii) 这些拉弗斯相转变为富Sn偏析区。对于已知的$Zr(Fe,Cr)_2$ 拉弗斯相，其

解离（或熔化）温度据报道约为1773 K [30]。另一方面，合成 δ-ZrH的最高温度约为1173 K。这一论点表明第一种假设不太可能成立。图4(A)中观察到Sn偏析进入单个拉弗斯相析出物，这表明第二种假设值得进一步调查。由于氢化导致Sn从Zr晶格中排出时，Sn必然会在微观结构中的汇处富集。诸如拉弗斯相等晶间、晶内和晶界析出物都可能成为Sn偏析的汇。这一观察表明，仍需开展进一步研究，以理解Sn对四元Fe–Cr–Zr–Sn体系中拉弗斯相的热力学效应。

在核反应堆中Zr包壳的氢吸收背景下，α-Zr的局部氢化也会导致Sn偏析。Mouton 等人通过原子探针断层扫描（APT）研究发现，Sn会在氢化物/金属界面处偏析 [41]。研究还发现，在氢化物/金属界面前方的层错处，Sn含量有所富集。Udagawa 等人表明，Sn会降低Zr金属中的层错能，并提出这些平面缺陷有助于氢化物形核 [42]；Chakraborty 等人也证实了这一点 [43]。

Sn偏析的影响可能广泛波及ZrH的稳定性，尤其是在辐照和耐腐蚀性方面。然而，关于富Sn第二相颗粒的报道仅限于锆基合金研究，尚未涉及块体氢化物。在后一种情况下，据报道，Sn偏析会通过与金属-氧化物界面的相互作用加速结节腐蚀过程[44]。此外，据报道，Sn偏析也是Zr包壳辐照的直接效应[45–48]。未来研究应评估以Zircaloy-4为前驱体制备的块体ZrH中富Sn第二相颗粒的影响。

我们已报告使用 Zircaloy-4 作为前驱材料制备块体、高质量、 >99.9% 相纯 δ-ZrH 的可行性，并阐述了使用该合金而非 Zr金属的优势。通过细致的透射电子显微镜分析，我们发现一个重要现象：所制备氢化物材料的 δ相基体中存在富Sn析出物。这些富Sn第二相颗粒的形成机制及其对块体 δ-ZrH 作为中子慢化剂的整体响应的影响，仍有待进一步研究。本文结果还通过实验验证了 Christensen 从头算 计算结果，这些结果先前由 Christensen 等人 [34] 发表，探讨了主要和次要合金元素对锆及 ZrH 体系的影响。为了更好地评估氢化物中 H 原子的均匀性、分布和浓度，目前正在开发用于透射电子显微镜的全新光谱技术 [49, 50]，这也可能有助于未来更好地表征氢化物。

致谢

本文所述研究主要由洛斯阿拉莫斯国家实验室的实验室定向研究与开发（LDRD）计划通过项目编号 20220597ECR 资助。MAT 感谢 LDRD 计划（项目编号 20200689PRD2）提供的支持。本研究作为核科学用户设施的一项实验，获得了美国能源部核能办公室通过能源部爱达荷运营办公室合同 DE-AC07- 051D14517 提供的支持。本研究还获得了美国国家航空航天局空间技术任务局（STMD）通过空间核推进（SNP）项目提供的支持。

利益冲突声明

作者声明不存在利益冲突。

CRediT 作者声明

- MAT 和 DP - 概念化、方法学、正式分析、调查、数据整理、可视化和撰写 - 原始草稿。

- CAK 和 TJN——试样制备、方法学、验证、正式分析、调查、撰写——审阅与编辑。

- TAS - 经费获取、撰写——审阅与编辑。
- PH - 负责DP的指导、验证和撰写——审阅与编辑。
- CAK - 指导 MAT 和 DP，概念化、项目管理及经费筹措。

- 注：DP 和 MAT 共同拥有本文的共同第一作者身份。

数据可用性

所有数据均已在稿件和补充材料中呈现。原始数据可按要求提供。

参考文献

[1] W. M. Mueller、J. P. Blackledge、G. G. Libowitz，《金属氢化物》，Elsevier，2013年。[2] Z. Wang、F. Liu、Z. Guo、J. Zhang、L. Wang、G. Yan，空间核反应堆慢化剂材料的进展与展望，International Journal of Energy Research 45 (8) (2021) 11493–11509。[3] A. P. Shivprasad、T. E. Cutler、J. K. Jewell、V. K. Mehta、S. W. Paisner、C. A. Taylor、C. Taylor、H. R. Trellue、D. Wootan、E. P. Luther，《先进慢化剂材料手册》，技术报告，洛斯阿拉莫斯国家实验室（LANL），洛斯阿拉莫斯，新墨西哥州（美国）（2020年）。[4] A. P. Shivprasad、D. M. Frazer、V. K. Mehta、M. W. D. Cooper、T. A. Saleh、J. T. White、J. R. Wermer、E. P. Luther、D. Rao，高密度烧结二氢化钇整体材料的弹性模量，Journal of Alloys and Compounds 826 (2020) 153955。[5] A. P. Shivprasad、S. C. Vogel、V. K. Mehta、M. W. D. Cooper、T. A. Saleh、J. T. White、J. R. Wermer、E. P. Luther、H. R. Trellue，373–773 K范围内高密度烧结二氢化钇整体材料的热物理性质，Journal of Alloys and Compounds 850 (2021) 156303。[6] A. Cousins、F. Zohra、E. M. Gray、C. Webb、M. Kochanek、S. Edwards、L. Schoeman，双级金属氢化物氢压缩机的合金选择：利用热力学模型识别金属氢化物组合，International Journal of Hydrogen Energy (2023年)。[7] V. Pandey、K. V.Krishna、M.Maiya，大型多管式金属氢化物反应器的数值建模与传热优化，International Journal of Hydrogen Energy (2023年)。[8] G. Atalmis、M. Demiralp、N. Yelegen、Y. Kaplan，不同配比下铜涂层金属氢化物对反应动力学的影响，International Journal of Hydrogen Energy (2022年)。[9] S. Kazaz、E. Billeter、A. Borgschulte，利用渗漏涂层研究金属氢化物的吸附动力学，International Journal of Hydro-gen Energy 47 (78) (2022) 33403–33409。

[10] R. Bhattacharyya、R. S. El-Emam、F. Khalid，用于氢气储存和高压输送应用的可逆金属氢化物筛选多准则分析，International Journal of Hydrogen Energy 47 (45) (2022) 19718–19731。[11] L. Bannenberg、M. Heere、H. Benzidi、J. Montero、E. Dematteis、S. Suwarno、T. Jaroń、M. Winny、P. Orłowski、W. Wegner等，用于高能量密度储存及相关新兴技术的金属（硼）氢化物，International Journal of Hydrogen Energy 45 (58) (2020) 33687–33730。[12] H. Muta、R. Nishikane、Y. Ando、J. Matsunaga、K. Sakamoto、S. Harjo、T. Kawasaki、Y. Ohishi、K. Kurosaki、S. Yamanaka，氢化条件对氢化锆微观结构和力学性能的影响，《核材料杂志》500 (2018年) 145–152。[13] P. Pinchuk、V. Bykov、G. Birzhevoi、Y. V. Alekseev、A. Vakhtin、V. Solov'ev，氢化锆中辐射诱发缺陷的性质与热稳定性，《苏联原子能》40 (1976) 356–359。[14] V. I. Shcherbak、A. Pinchuk、V. Tarasikov，氢化锆的辐射诱发肿胀，《苏联原子能》71 (2) (1991) 697–698。[15] V. Kazarnikov、N. Primakov、V. Rudenko，中子辐照对氢化锆微观结构的影响，International journal of hydrogen energy 22 (2-3) (1997) 169–173。[16] N. Oono、R. Kasada、T. Higuchi、K. Sakamoto、M. Nakatsuka、A. Hasegawa、S. Kondo、H. Matsui、A. Kimura，离子辐照氢化锆的辐照硬化与微观结构演化，《核材料杂志》419 (1-3) (2011) 366–370。[17] N. Oono、R. Kasada、T. Higuchi、K. Sakamoto、M. Nakatsuka、A. Hasegawa、S. Kondo、N. Y. Iwata、H. Matsui、A. Kimura，离子辐照δ相和ε相氢化物中辐照硬化与微观结构演化的比较，《核材料杂志》442 (1-3) (2013) S826–S829。[18] J. Schemel，《ASTM锆和铪手册》，第639号，ASTM International，1977。[19] R. Pitrus，采用中子活化分析测定锆合金包壳中的铪，《放射分析与核化学杂志》127 (4) (1988) 283–288。[20] N. E. Gordon Jr、R. M. Jacobs，锆和铪中杂质的光谱测定，《分析化学》25 (11) (1953) 1605–1608。[21] A. Horton，锆的分光光度测定，《分析化学》25 (9) (1953) 1331–1333。[22] A. T. Incorporated，ATI Zircadyne 锆（2012年）。URL https://www.atimaterials.com/Products/Documents/datasheets/zirconium/ alloy/zircadyne_702_705_1_v1.pdf[23] R. Balluffi，金属中的晶界扩散机制（1982）。[24] G. G. Libowitz，高氢含量下锆-氢体系的压力-组成-温度研究，《核材料杂志》5 (2) (1962) 228–233。[25] L.-J. Ma、T. Han、J. Jia、H.-S. Wu，钒修饰苯对氢的协同物理吸附与化学吸附，《RSC Advances》10 (62) (2020) 37770–37778。[26] L. A. Giannuzzi、F. A. Stevie，透射电子显微镜样品制备中聚焦离子束铣削技术综述，《Micron》30 (3) (1999) 197–204。[27] M. Hellenbrandt，无机晶体结构数据库（ICSD）的现状与未来，《Crystallography Reviews》10 (1) (2004) 17–22。[28] T. Maimaitiyili、A. Steuwer、J. Blomqvist、C. Bjerkén、M. S. Blackmur、O. Zanellato、J. Andrieux、F. Ribeiro，利用原位同步辐射X射线衍射观察 δ 到 ε Zr-氢化物相变，《Crystal Research and Technology》51 (11) (2016) 663–670。[29] K. Niedźwiedź、B. Nowak等，非化学计量氢化锆ZrHx（1.55≤x≤2）中的锆-91核磁共振，Journal of alloys and compounds 194 (1) (1993) 47–51。[30] Y. Yang、L. Tan、H. Bei、J. T. Busby，Fe–Cr–Zr体系的热力学建模与实验研究，Journal of Nuclear materials 441 (1-3) (2013) 190–202。[31] B. De Gabory、A. T. Motta、K. Wang，透射电子显微镜表征Zircaloy-4和ZIRLO氧化层，《核材料杂志》456 (2015) 272–280。[32] H. Okamoto，Sn-Zr（锡-锆），Journal of phase equilibria and diffusion 31 (2010) 411–412。

[33] N. Sano、K. Takeda，锆基合金中锡的原子探针分析，《核材料杂志》252（1-2）（1998）63–70。[34] M. Christensen、W. Wolf、C. Freeman、E. Wimmer、R. Adamson、L. Hallstadius、P. Cantonwine、E. Mader，合金元素对锆及锆–氢体系性能的影响，《核材料杂志》445（1-3）（2014）241–250。[35] M. Christensen、W. Wolf、C. Freeman、E. Wimmer、R. Adamson、L. Hallstadius、P. Cantonwine、E. Mader，α-锆及氢化锆中的氢：溶解度、对尺寸变化的影响及缺陷的作用，《凝聚态物理杂志》27（2）（2014）025402。[36] M. Christensen、W. Wolf、C. Freeman、E. Wimmer、R. Adamson、L. Hallstadius、P. Cantonwine、E. Mader，点缺陷扩散、位错环形核及氢在六方密堆积-锆中的作用：从头算与经典模拟，《核材料杂志》460（2015）82–96。[37] C. Varvenne、O. Mackain、L. Proville、E. Clouet，锆中的氢与空位团簇，《Acta Materialia》102（2016）56–69。[38] C. I. Maxwell、E. Torres、J. Pencer，氢-空位相互作用的分子动力学研究：α-锆，《核材料杂志》511（2018）341–352。[39] Z.-Q. Wang、Y.-H. Li、Z.-Z. Li、H.-B. Zhou、G.-H. Lu，利用第一性原理研究氢在锆中的行为：从溶解、扩散到与空位的相互作用，《核仪器与方法物理研究B辑：束流与材料及原子相互作用》458（2019）1–6。[40] E. Wimmer、M. Christensen、W. Wolf、W. Howland、B. Kammenzind、R. Smith，锆中的氢：利用一种新的嵌入原子法势函数对扩散及其与缺陷相互作用的原子尺度模拟，《核材料杂志》532（2020）152055。[41] I. Mouton、Y. Chang、P. Chakraborty、S. Wang、L. T. Stephenson、T. B. Britton、B. Gault，Zircaloy-4中的氢化物生长机制：合金元素分配的调查，《Materialia》15（2021）101006。[42] Y. Udagawa、M. Yamaguchi、T. Tsuru、H. Abe、N. Sekimura，锡和铌对锆及γ氢化物习惯面的广义层错能面的影响，《Philosophical Magazine》91（12）（2011）1665–1678。[43] P. Chakraborty、I. Mouton、B. Gault、A. Tehranchi、J. Neugebauer、T. Hickel，锡对锆及其氢化物中广义层错能面的影响，arXiv预印本arXiv:2209.09147（2022）。[44] S. Xie、B. Zhou、X. Liang、W. Liu、H. Li、Q. Li、M. Yao、J. Zhang，Zircaloy-4在773 K过热蒸汽中腐蚀时结节腐蚀的新机制，《Corrosion Science》126（2017）44–54。[45] H. Shen、S. Peng、X. Xiang、F. Naab、K. Sun、X. Zu，质子辐照对zr–1.6锡–0.6铌–0.2铁–0.1铬合金中析出物的影响，《核材料杂志》452（1-3）（2014）335–342。[46] A. Harte、D. Jädernäs、M. Topping、P. Frankel、C. Race、J. Romero、L. Hallstadius、E. C. Darby、M. Preuss，基体化学成分对受辐照锆合金中位错演化的影响，《Acta Materialia》130（2017）69–82。[47] B. Cockeram、P. D. Edmondson、K. J. Leonard、B. Kammenzind、J. Hollenbeck，对名义温度为358°C下辐照的Zircaloy进行原子探针 পরীক্ষা，《Nuclear Materials and Energy》19（2019）416–432。[48] Z. Yu、M. Bachhav、F. Teng、L. He、M. Dubey、A. Couet，利用STEM/EDS和APT研究中子辐照ZIRLO™的微观结构与微观化学，《核材料杂志》573（2023）154139。[49] M. A. Tunes、C. M. Silva、P. D. Edmondson，氢化锆中氢浓度的位点特异性依赖，《Scripta Materialia》158（2019）136–140。[50] N. Badr、F. Long、Y. Lou、M. Topping、L. Béland、Z. Yao、M. Daymond，关于锆中ζ-氢化物的三方结构：通过电子衍射和能量损失谱进行微观结构表征，《Acta Materialia》247（2023）118729。