

ПРОЯВЛЕНИЕ ГИДРИДНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

© 2024 г. Е. А. Денисов^{1,*}, В. А. Дмитриев¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: e.denisov@spbu.ru

Поступила в редакцию 09.01.2024 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 23.01.2024 г.

Титановые и циркониевые сплавы являются незаменимыми конструкционными материалами во многих технических приложениях благодаря уникальным механическим и физико-химическим свойствам. Титан и цирконий относятся к четвертой – “титановой” группе, благодаря чему можно ожидать сходный характер проницаемости водорода через сплавы этих металлов. Представлены сравнение и анализ результатов экспериментов по водородопроницаемости этих сплавов. Выявлено, что для обоих сплавов кинетика проникновения водорода определяется главным образом низкой скоростью поверхностных процессов и фазовыми превращениями, происходящими в результате повышения концентрации водорода. Показано, что метод водородопроницаемости может быть использован для обнаружения предельной растворимости водорода в металлах.

DOI: 10.31857/S0023476124010082, EDN: szgzvh

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на все более широкое вытеснение металлических конструкционных материалов полимерными и композиционными, зачастую такая замена невозможна в силу предъявляемых к этим материалам требований. Как правило, они зависят от экстремальных условий эксплуатации – повышенными температурами, механическими нагрузками, химической агрессивностью прилегающей среды и др. Примерами таких приложений могут служить реактивные и турбореактивные двигатели, ядерные реакторы, турбины различного назначения и т.д. При этом выбор того или иного материала часто является компромиссом между его положительными свойствами и негативными особенностями. Иногда требования, предъявляемые к материалу, таковы, что выбор является практически безальтернативным. Именно таким образом сложилась ситуация с применением сплавов на основе циркония в ядерной энергетике. Благодаря исключительно низкому сечению захвата тепловых нейтронов цирконием и приемлемым остальным физико-химическим свойствам эти сплавы не имеют конкурентов при изготовлении оболочек тепловыделяющих элементов и дистанцирующих решеток в легководных ядерных энергетических реакторах.

Важность титановых сплавов для техники еще сложнее переоценить в силу уникальной комбинации их прочностных свойств, малой плотности и высокой коррозионной стойкости.

Титан и цирконий занимают соседствующее положение в периодической таблице элементов, относятся к четвертой группе, имеют сходное электронное строение, благодаря чему демонстрируют похожие химические свойства. В частности, при взаимодействии с водородом эти металлы могут образовывать гидридную фазу. Несмотря на то что гидриды этих металлов также обладают металлическими свойствами, из-за изменения типа и периода кристаллической решетки такой фазовый переход вызывает охрупчивание материала, что может приводить (а зачастую и приводит) к разрушению деталей и узлов, контактирующих с водородосодержащими средами. В качестве водородосодержащих сред могут выступать пароводяная смесь (например, в ядерных реакторах деления с водяным охлаждением), углеводороды (в нефтегазовой промышленности), газообразный водород. При низких концентрациях водорода его поглощение конструкционными материалами приводит к растворению в металлической матрице α -фазы с гексагональной плотноупакованной решеткой. Однако при превышении определенного уровня

концентрации водорода, характерного для этого материала при данной температуре, дальнейшее поглощение приводит к образованию либо β -фазы (с объемно-центрированной решеткой), более рыхлой по сравнению с α -фазой (при температурах выше температуры эвтектичного перехода), либо при более низких температурах хрупкой δ -фазы гидрида металла. Такая концентрация называется предельной растворимостью (ПРТ) водорода (или Terminal solid solubility (TSS)). В связи с тем, что любые превращения структурно-фазового состава материала приводят к изменениям их механических характеристик, задача определения условий, при которых происходят такие превращения, является актуальной и практически значимой. Список методов, позволяющих зафиксировать трансформации в фазовом составе, весьма обширен. Среди наиболее распространенных можно отметить следующие:

- дифракция нейтронов (определяется момент начала перестройки кристаллической решетки) [1, 2];

- рентгенофазовый анализ [3–5];

- дифференциальная калориметрия (регистрируется выделение тепла в результате образования гидридов) [1, 6, 7];

- dilatометрический метод (регистрируется изменение размера образца, связанное с перестройкой решетки) [8, 9];

- по равновесному давлению разложения гидрида (например, в [10] образец насыщали из газовой фазы до разных концентраций при 400°C, концентрацию измеряли по падению давления в камере).

Реже применяются другие, более специфические методики:

- акустическая эмиссия [11];

- металлография [12];

- измерение динамического модуля упругости [13];

- малоугловое рассеяние нейтронов [14];

- измерение удельного сопротивления [15].

Разброс результатов по ПРТ, полученных разными методами/авторами, приписывают, как правило, к погрешности определения концентрации водорода. Это вполне справедливо, учитывая, что чаще всего для определения концентрации водорода в образце используется метод термодегазации насыщенных образцов, имеющий, как правило, существенную погрешность. Кроме того, в силу широкого спектра применяемых методов разброс получаемых разными авторами результатов может быть отнесен к неоднозначности интерпретации получаемых результатов. Однако помимо погрешностей, связанных с измерениями и обработкой результатов, а также различием применяемых

методов и образцов, причиной наблюдаемого разброса могут служить следующие обстоятельства:

- как отмечено в [13], ПРТ при изотермическом насыщении может отличаться от ПРТ, определяемой при охлаждении. Это подтверждается в работе [16] по изотермическому насыщению циркониевого сплава;

- там же отмечается, что ПРТ может зависеть от размера образующихся/растворяющихся гидридов;

- неоднородность образцов либо неоднородность распределения водорода по образцу. Практически все применяемые методы позволяют с большей или меньшей точностью определить концентрацию водорода в образце (причем усредненную по объему), при которой начинается образование гидридов. В то же время известно [17], что на распределение водорода в циркониевых сплавах влияют градиенты температурных полей (за счет термодиффузии), образующиеся при нагревании/охлаждении образца, и механических напряжений. Растягивающие напряжения приводят к локальному увеличению концентрации водорода и облегченному образованию гидридной фазы. Поэтому при различных исходных неоднородностях в образцах возможно наблюдение различных значений ПРТ;

- влияние предыстории в подготовке образцов на их свойства. Нельзя исключить изменение значения ПРТ при многократных фазовых переходах в процессе термоциклирования образцов;

- возможен также постепенный частичный выход водорода из образцов в ходе длительных экспериментов.

В то же время очевидно, что фазовые превращения, протекающие при насыщении гидридообразующих металлов, должны влиять на проникновение сквозь них водорода.

Метод водородопроницаемости для определения параметров взаимодействия водорода с чистыми металлами и сплавами достаточно хорошо развит в методическом плане. Эффективность его применения в различных модификациях подтверждена для многих d -переходных металлов.

Однако область его применения до последнего времени ограничивалась главным образом металлами, не испытывающими фазовых превращений в ходе эксперимента. То есть исследовались либо материалы, не образующие гидридной фазы, либо условия эксперимента исключали такие переходы. Одной из возможных причин этого ограничения является охрупчивание металла в результате гидридных превращений и вполне оправданное опасение экспериментаторов по поводу сохранения целостности мембраны в ходе проведения опытов. Единственной обнаруженной работой, в которой применялся метод водородопроницаемости для определения коэффициента диффузии водорода

в сплаве Zr-1%Nb, является [18]. В ней содержится указание на изменение кинетики проникновения при изменении фазового состава циркониевого сплава.

Между тем оказывается, что для переходных металлов, образующих гидриды с металлическими свойствами, несмотря на охрупчивание, мембраны сохраняют свою целостность даже при условии перехода большей части металла в гидридную фазу.

Цель настоящей работы – демонстрация того, каким образом проявляются фазовые превращения, вызванные накоплением водорода в металле, в кинетике проникновения водорода. Кроме того, показана возможность определения с помощью метода водородопроницаемости значений концентраций водорода, при которых начинается зарождение новой фазы в объеме металла.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Подготовка образцов. В качестве материалов для исследований были выбраны промышленный циркониевый сплав Э-110 и титановый сплав ВТ1-0.

В качестве образцов использовали мембраны из сплава Э-110 толщиной 0.3 мм и мембраны из титанового сплава ВТ1-0 (99.46% α -Ti) толщиной 0.1 мм. Сплав Э-110 (Zr, Nb – 0.9–1.1%, O – 0.05–0.09%) применяется в отечественной ядерной энергетике для изготовления дистанцирующих решеток, оболочек и заглушек для тепловыделяющих элементов в легководных реакторах типа ВВЭР. Диаметр образцов составлял 15 мм, однако в силу конструкции уплотнения область, доступная для проникновения водорода, имела диаметр 10 мм, что соответствует площади рабочей области $S = 0.8 \text{ см}^2$. Перед помещением образцов в вакуумную установку их поверхность проходила обработку абразивной бумагой для удаления оксидного слоя, препятствующего проникновению водорода. Все технологические процессы, начиная с очистки поверхности образца до проведения опытов по водородопроницаемости, проходили в инертной атмосфере аргона или в вакууме без контакта образца с воздухом, что исключало повторное образование оксидной пленки. После уплотнения образца в экспериментальной установке и откачки до 10^{-7} торр проводился нагрев образца до необходимой температуры. Затем с входной стороны на образец подавалось определенное давление водорода, а с выходной стороны, находящейся под постоянной откачкой, при помощи квадрупольного масс-спектрометра фиксировался проникающий поток водорода.

ИЗМЕРЕНИЯ

Метод проницаемости в его динамическом варианте (в режиме прорыва) заключается в том, что на исходно дегазированный образец в форме

мембраны с одной из его сторон одномоментно напускается водород при некотором давлении ($p(t)$ – ступенчатая функция (функция Хевисайда)). В результате проникновения сквозь мембрану водород участвует в целом ряде элементарных процессов: адсорбция, растворение, диффузия, десорбция и др. В итоге эти элементарные процессы отражаются на кинетике потока водорода, прошедшего через мембрану. Регистрацию проникающего потока удобнее проводить при постоянной откачке объема на выходной стороне мембраны, что позволяет исключить из рассмотрения процесс адсорбции на этой поверхности. При этом по падению давления водорода в изолированной камере, соединенной со входной стороной мембраны, можно определить количество поглощенного мембраной газа.

Определение концентрации водорода в образце. Для анализа наблюдаемых кинетических кривых необходимо определение концентрации водорода в образце. Среднее по образцу значение этой величины может быть определено из разницы количества поглощенного на входной стороне водорода и десорбированного с выходной стороны образца. Тогда выражение для концентрации C принимает вид

$$C(t) = 2 \frac{\frac{(p_0 - p(t))V_{in}N_A}{RT} - \int_0^t J_{des}(\tau) d\tau}{V_{memb}}, \quad (1)$$

где в правой части равенства находятся экспериментально измеряемые величины и физические константы: p_0 – начальное давление во входном объеме, $p(t)$ – давление в момент времени t , V_{in} – величина входного объема, N_A – постоянная Авогадро, R – универсальная газовая постоянная, T – температура газа, $J_{des}(t)$ – временная зависимость проникающего потока, V_{memb} – объем мембраны.

На рис. 1а представлена кинетическая кривая установления потока в режиме прорыва через мембрану из циркониевого сплава при температуре 550°C и давлении 16 торр. Спустя 10⁴ с после напуска водорода на входную сторону была проведена его откачка, в результате чего можно было наблюдать падение потока на выходной стороне, представленное на рис. 1б. На рис. 1в в сравнении приведены кривые установления стационарного потока при одинаковой температуре 550°C и двух различных давлений – 8.2 и 16 торр. Из приведенных рисунков видно, что кинетика проникающего потока демонстрирует ряд характерных особенностей:

– время установления стационарного потока зависит от давления водорода на входной стороне – при увеличении давления время установления уменьшается;

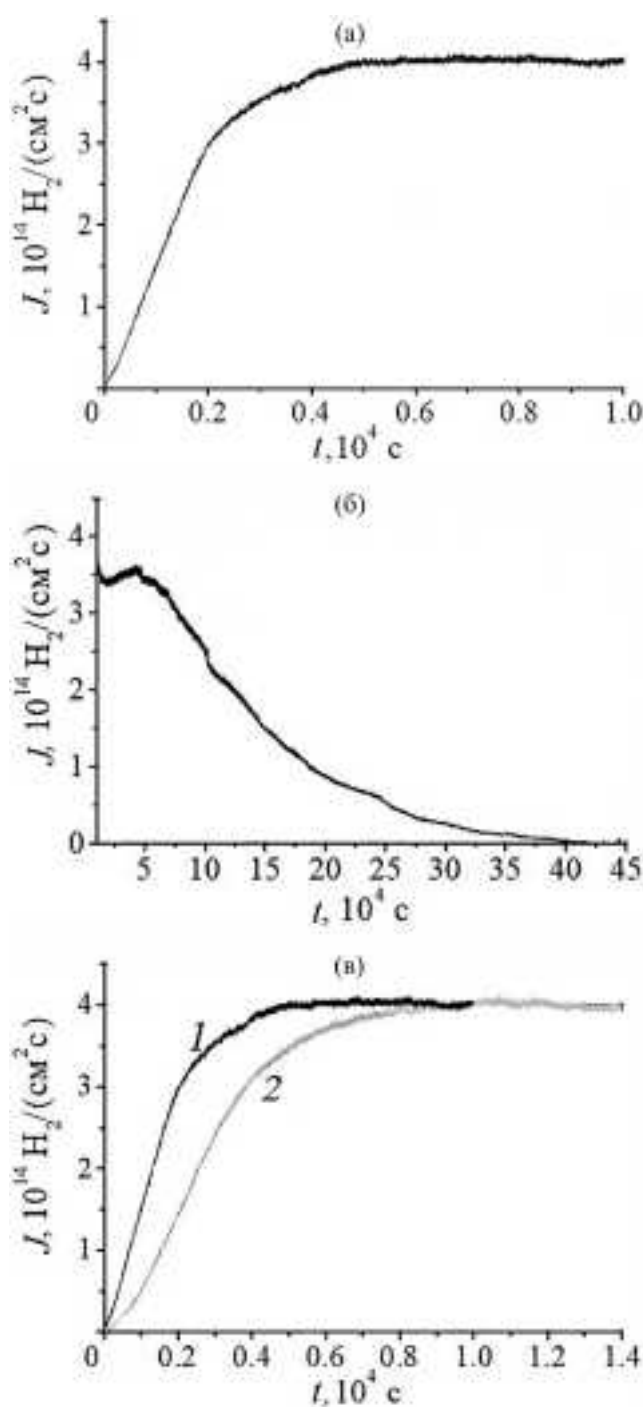


Рис. 1. Кинетика установления стационарного потока водорода через циркониевую мембрану при температуре 550°C и давлении 16 торр (а). Кинетика спада проникающего потока после откачки водорода с входной стороны (б). Сравнение кинетики установления стационарного потока водорода через циркониевую мембрану при температуре 550°C при давлениях 16 (1) и 8.4 торр (2) (в).

— кинетика установления потока при напуске кардинально отличается от кинетики спада потока после откачки с входной стороны — кинетика спада намного более затянута, чем кинетика роста. Характерные времена для спада и роста различаются на 2 порядка величины;

— характерное время установления потока на несколько порядков превышает диффузионное время, которое для циркониевой мембраны данной толщины ($l = 0.3 \text{ мм}$) при 550°C составляет $\tau = l^2 / (6D) \sim 100 \text{ с}$ ($D = 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$) [19], что указывает на отсутствие лимитирования кинетики установления потока диффузионным процессом;

— установившийся проникающий поток не зависит от давления водорода на входной стороне мембраны.

Данные особенности не могут быть описаны ни моделью диффузионно-лимитированного режима проницаемости, ни моделью поверхностно-лимитированного режима в чистом виде [20].

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Циркониевый сплав с абразивной очисткой. Для установления механизмов формирования кривых проницаемости, приведенных на рис. 1в, рассмотрим зависимость проникающего потока от средней концентрации водорода в образце, приведенную на рис. 2, для давления напуска 8.4 торр и температуры 550°C.

На этом же рисунке приведен результат аппроксимации начального участка квадратичной зависимостью:

$$J_{des} = J_0 + b^* (C_H + C_{H0})^2, \quad (2)$$

где J_0 — фоновый поток десорбции, C_H — средняя концентрация водорода в образце, накопленная в процессе проникновения водорода, C_{H0} — исходная средняя концентрация водорода, b^* — константа скорости десорбции. Видно, что квадратичная аппроксимация хорошо описывает начальный участок экспериментальной зависимости при $C_H < 6 \text{ ат.}\%$, что указывает на реализацию в данном эксперименте поверхностно-лимитированного процесса проникновения водорода и свидетельствует о втором порядке десорбционной кинетики на выходной стороне мембраны [20]. Однако дальнейшее увеличение концентрации водорода приводит к отклонению концентрационной зависимости проникающего потока от параболического вида с последующим выходом потока на стационарное значение. Такая особенность может быть связана с замедлением, а затем с прекращением роста концентрации водорода вблизи выходной поверхности, в то время как средняя концентрация в мембране продолжает расти. Это означает, что при $C_H > 6 \text{ ат.}\%$ часть поглощенного мембраной

водорода оказывается в связанном состоянии, а при установлении стационарного потока увеличение концентрации водорода в образце связано исключительно с увеличением количества “связанного” водорода. Механизм этого процесса обусловлен фазовым переходом с образованием гидридной δ -фазы, выпадающей в объеме α -фазы (фазы раствора) при достижении в ней ПРТ. По определению [21] ПРТ – максимальная концентрация в фазе твердого раствора, находящегося в равновесии с совместно существующей гидридной фазой. ПРТ при образовании гидроксида (C_{tssp}) несколько выше, чем при разложении (C_{tssd}). Выпадение/разложение гидроксида возможно как при повышении/понижении концентрации растворенного водорода, так и при понижении/повышении температуры насыщенного водородом материала. В данной работе обсуждается проблема определения C_{tssp} при изотермическом насыщении водородом.

Определить эту величину из рис. 2 можно исходя из следующих соображений. Рост проникающего потока происходит до тех пор, пока увеличивается концентрация водорода в фазе раствора (α -фазе). Следовательно, предельная растворимость равна концентрации в растворе при полной концентрации, соответствующей стационарному проникающему потоку. В свою очередь, проникающий поток определяется именно концентрацией растворенного водорода как на начальном этапе проникновения:

$$J_{des} = b^* C_{\alpha}^2, \quad (3)$$

где $C_{\alpha} = C_H + C_{H_0}$, так и при достижении стационарного потока:

$$J_{st} = b^* C_{tssp}^2. \quad (4)$$

Таким образом, определив в результате аппроксимации начального участка константу скорости десорбции b^* , представляется возможным определить значение предельной растворимости при образовании гидридной фазы:

$$C_{tssp} = \sqrt{\frac{J_{st}}{b^*}}. \quad (5)$$

Применяя этот подход для обработки результатов на рис. 3, получаем $b^* = 6.0 \cdot 10^{16} \text{H}_2 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot (\text{ат.}\%)^{-2}$, $J_{st} = 4.0 \cdot 10^{14} \text{H}_2 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и вычисляем $C_{tssp} = 8.2 \text{ ат.}\%$. Очевидно, что аналогичный результат получится при графическом решении данной задачи. Для этого необходимо найти точку пресечения квадратичной аппроксимации начального участка и прямой, аппроксимирующей стационарный поток ($C_{int} = 7.7 \text{ ат.}\%$). К ней необходимо прибавить величину $C_{H_0} = 0.5 \text{ ат.}\%$, полученную в результате аппроксимации начального участка:

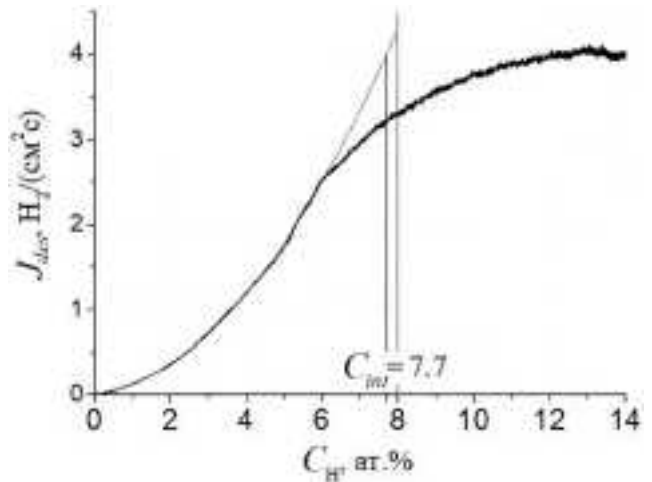


Рис. 2. Зависимость проникающего потока через циркониевый сплав при 550°C и давлении 8.4 торр (черная зашумленная линия). Серая вертикальная линия – результат аппроксимации начального участка квадратичной зависимостью.

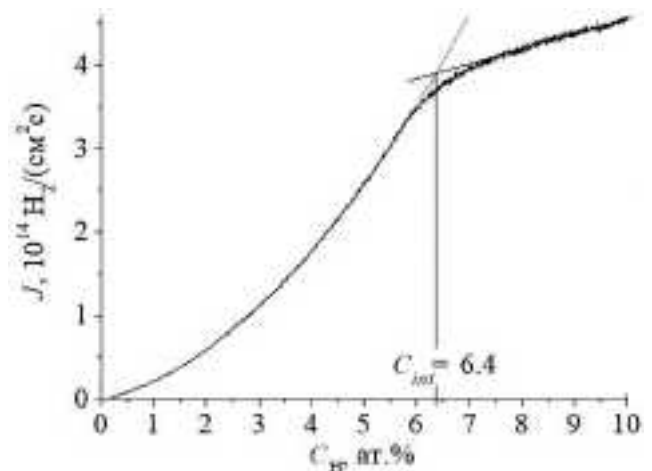


Рис. 3. Зависимость проникающего потока через циркониевый сплав с никелевым покрытием при 500°C и давлении 8.4 торр (черная зашумленная линия).

$$C_{tssp} = C_{int} + C_{H_0} = 8.2 \text{ ат.}\%. \quad (6)$$

Циркониевый сплав с никелевым покрытием. Для увеличения скорости поверхностных процессов при пониженных температурах использовали никелевое напыление толщиной 10 мкм, нанесенное на обе стороны мембраны ионно-плазменным методом. Данный прием позволил исключить предварительную абразивную обработку мембраны и понизить температуру, при которой наблюдался заметный проникающий поток, до 400°C. Характерные особенности кинетики проникающего

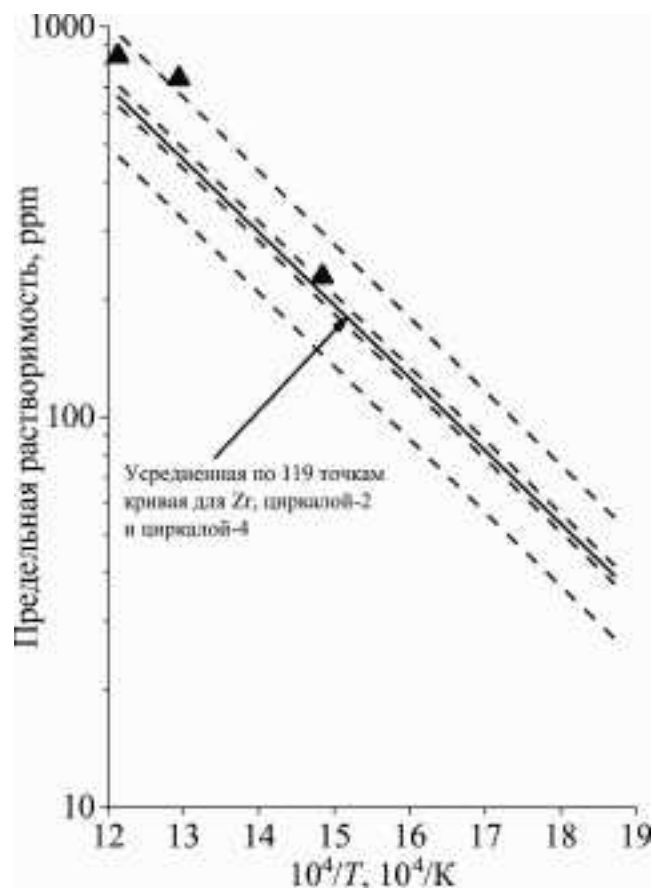


Рис. 4. Значения предельной растворимости в сравнении с данными [26].

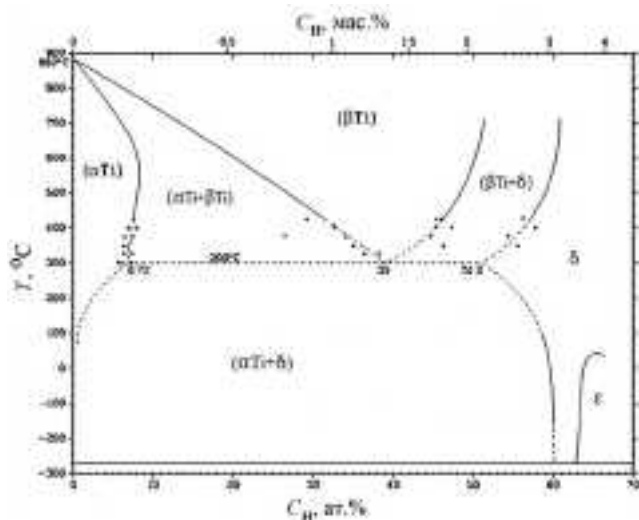


Рис. 5. Фазовая диаграмма Ti–H [27]. Квадратами отмечены значения концентрации, соответствующие границам фазовых областей, определенные в настоящей работе.

потока при этом сохранились. На рис. 3 приведена зависимость плотности проникающего потока от концентрации водорода в мембране при 500°C. Ее начальный участок аппроксимирован квадратичной функцией (2). Строго говоря, установления стационарного потока не наблюдается, но явно заметен переход к медленно растущей линейной зависимости при ~6.5 ат.%. C_{tssp} в таком случае удобнее определять графическим способом по точке пересечения параболической зависимости для начального участка и линейной для более высоких концентраций:

$$C_{tssp} = C_{int} + C_{H0} = 6.4 \text{ ат.}\% + 1.1 \text{ ат.}\% = 7.5 \text{ ат.}\% \quad (7)$$

Таким образом были определены значения предельной растворимости водорода в циркониевом сплаве в температурном интервале 400–550°C, отмеченные на рис. 4 треугольниками в сравнении с данными работы [22], в которой приведено обобщение большого количества результатов измерений предельной растворимости в различных циркониевых сплавах. Видно, что полученные в данной работе значения весьма близки к литературным данным, что свидетельствует о возможности применения метода проницаемости для определения предельной растворимости водорода в гидридообразующих металлах.

Проницаемость титанового сплава. Фазовая диаграмма двойной системы Ti–H, представленная на рис. 5, имеет вид, сходный с диаграммой для водорода в цирконии [23]. Несмотря на очистку поверхности перед проведением опытов по проницаемости, минимальная температура, при которой можно было наблюдать заметный проникающий поток, составляла 300°C. При температурах 300–880°C водород может находиться в составе одной из трех фаз [24, 25]: α -фаза раствора (ГПУ), β -фаза раствора (ОЦК), гидридная δ -фаза (ГЦК). Изотермическое повышение концентрации водорода в титане вызывает следующий ряд процессов и фазовых превращений:

- повышение концентрации в α -фазе раствора. Обозначим предельную концентрацию водорода в α -фазе $C_{\alpha\max}$;
- образование и рост β -фазы раствора в объеме α -фазы до полного замещения α -фазы на β -фазу;
- повышение концентрации в β -фазе раствора (обозначим минимальную и предельную концентрации водорода в β -фазе $C_{\beta\min}$ и $C_{\beta\max}$ соответственно);
- образование гидридной δ -фазы в объеме β -фазы до полного ее замещения на δ -фазу;
- рост концентрации в δ -фазе до максимальной концентрации, соответствующей предельному гидриду – TiH_2 (обозначим минимальную концентрацию водорода в δ -фазе $C_{\delta\min}$).

Для титанового сплава был проведен ряд экспериментов по водородопроницаемости в температурном интервале 300–425°C, в результате которых был выявлен сложный характер зависимости проникающего потока от концентрации водорода в мембране. Одна из таких зависимостей в качестве примера представлена на рис. 6. На ней можно выделить пять участков I–V, различающихся видом функциональной зависимости. При этом участки I и III хорошо описываются квадратичной функцией. Этот факт, во-первых, свидетельствует о реализации поверхностно-лимитированного режима проницаемости в данных экспериментах, а во-вторых, позволяет полагать, что на участках I и III проникающий поток обусловлен десорбцией водорода на выходной стороне мембраны из гомогенной α - и β -фазы раствора соответственно при постепенно растущей концентрации водорода. Таким образом, область II, расположенная между ними, в которой рост потока имеет линейный характер с меньшей скоростью, можно связать с образованием и ростом зародышей β -фазы в объеме α -фазы. Локальные концентрации в α - и β -фазах меняются слабо и равны примерно $C_{\alpha\max}$ и $C_{\beta\min}$ соответственно. Изменяется лишь соотношение объемов, занимаемых этими фазами. Замедление роста потока на этом этапе связано с тем, что десорбция на выходной стороне происходит главным образом из α -фазы до тех пор, пока образование β -фазы не достигает выходной стороны. Аналогичным образом на участке IV происходит образование гидридной δ -фазы в объеме β -фазы. Локальные концентрации в β - и δ -фазах меняются слабо и находятся вблизи значений $C_{\beta\max}$ и $C_{\delta\min}$. В результате, пока образование δ -фазы не достигнет выходной стороны мембраны, десорбционный поток меняется слабо. Участок V характеризуется резким ростом проникающего потока с увеличением концентрации, что может быть объяснено заполнением всего объема мембраны δ -фазой, десорбция из которой на выходной стороне сильно зависит от концентрации в ней водорода. Подытоживая сказанное выше, пограничные значения концентрации, при которых происходит смена характера зависимости проникающего потока от средней концентрации водорода, соответствуют $C_{\alpha\max}$, $C_{\beta\min}$, $C_{\beta\max}$ и $C_{\delta\min}$. В данной работе эти значения определяли как абсциссы точек пересечения графиков функций, аппроксимирующих характерные участки зависимости проникающего потока от концентрации: участки I, III, V были аппроксимированы квадратичной функцией, II и IV – линейной. Полученные таким образом значения концентраций для массива экспериментальных кривых представлены на рис. 5 в виде квадратов, нанесенных на фазовую диаграмму для системы Ti–H. Видно, что экспериментальные точки, полученные описанным выше методом, лежат вблизи соответствующих границ фазовых областей,

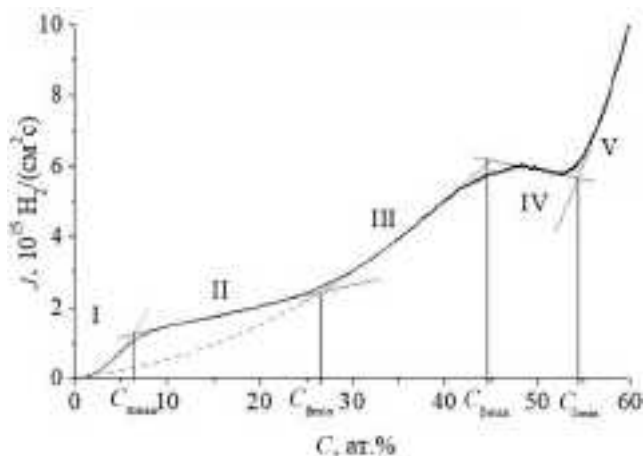


Рис. 6. Зависимость проникающего потока водорода через мембрану из титанового сплава от средней концентрации водорода в образце при 375°C.

что является подтверждением корректности приведенных рассуждений, адекватности модели проникновения водорода при наличии фазовых превращений, а также возможности применения метода водородопроницаемости для определения величины предельной растворимости водорода в различных фазах. Необходимо отметить, что подавляющее большинство традиционных методик определения ПРТ, упомянутых во введении, позволяют определить концентрацию водорода в растворе, при которой начинается образование гидридной фазы. В то время как методика, представленная в работе, позволяет определить (помимо этого значения) максимальную концентрацию в растворе, находящегося в равновесии с гидридной фазой, т.е. истинную величину предельной растворимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом водородопроницаемости в режиме прорыва проведены исследования промышленных сплавов Zr и Ti. Обнаружен сложный и нетипичный для классических моделей проницаемости характер кинетики установления проникающего потока. Показано, что описание наблюдаемых кинетических кривых возможно только с учетом фазовых переходов, вызванных постепенным увеличением концентрации водорода в мембране. Более того, используя зависимость проникающего потока от концентрации при поверхностно-лимитированном режиме проникновения, можно установить граничные значения концентрации, соответствующие образованию новой фазы. В частности, величину предельной растворимости водорода при образовании гидроксида металла. Полученные значения находятся в хорошем согласии с результатами, приводимыми в литературе, как для циркония, так и для титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khatamian D., Root J.H.* // J. Nucl. Mater. 2008. V. 372. P. 106.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.02.010>
2. *Root J.H., Fong R.W.L.* // J. Nucl. Mater. 1996. V. 232. P. 75.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(96\)00379-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(96)00379-0)
3. *Zanellato O., Preuss M., Buffiere J.-Y. et al.* // J. Nucl. Mater. 2012. V. 420. P. 537.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.009>
4. *Vizcaino P., Santisteban J.R., Vicente Alvarez M.A. et al.* // J. Nucl. Mater. 2014. V. 447. P. 82.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.12.025>
5. *Blackmur M.S., Robson J.D., Preuss M. et al.* // J. Nucl. Mater. 2015. V. 464. P. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.04.025>
6. *Une Katsumi, Ishimoto Shinji* // J. Nucl. Sci. Technol. 2004. V. 41. P. 949.
<https://doi.org/10.1080/18811248.2004.9715569>
7. *Khatamian D., Ling V.C.* // J. Alloys. Compd. 1997. V. 253–254. P. 162.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02947-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02947-7)
8. *Singh R.N., Mukherjee S., Gupta A., Banerjee S.* // J. Alloys. Compd. 2005. V. 389. P. 102.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.07.048>
9. *Slattery G.F.* // J. Nucl. Mater. 1969. V. 32. P. 30.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(69\)90139-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(69)90139-1)
10. *Sinha V.K.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1976. V. 72. P. 134.
<https://doi.org/10.1039/F19767200134>
11. *Coleman C.E., Ambler J.F.R.* // Scripta Metallurgica. 1983. V. 17. P. 77.
[https://doi.org/10.1016/0036-9748\(83\)90074-1](https://doi.org/10.1016/0036-9748(83)90074-1)
12. *Cann C.D., Atrens A.* // J. Nucl. Mater. 1980. V. 88. P. 42.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(80\)90384-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(80)90384-0)
13. *Pan Z.L., Ritchie I.G., Puls M.P.* // J. Nucl. Mater. 1996. V. 228. P. 227.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(95\)00217-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(95)00217-0)
14. *Fong R.W.L., Spooner S.* // Scr. Mater. 1994. V. 30. P. 649.
[https://doi.org/10.1016/0956-716X\(94\)90445-6](https://doi.org/10.1016/0956-716X(94)90445-6)
15. *Paton N.E., Hickman B.S., Leslie D.H.* // Metall. Trans. 1971. V. 2 (10). P. 2791.
<https://doi.org/10.1007/bf02813253>
16. *Pan Z.L., Puls M.P., Ritchie I.G.* // J. Alloys. Compd. 1994. V. 211–212. P. 245.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90493-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90493-6)
17. *Власов Н.М., Зазноба В.А.* // ЖТФ. 2009. Т. 79. С. 49
18. *Саквин И.С.* // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов “XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых”, Томск, 23–26 апреля 2019 С. 280. <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/55850>
19. *Puls M.P.* // Engineering Materials. 2012. London. P. 153.
https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4195-2_5
20. *Писарев А.А., Цветков И.В., Маренков Е.Д., Ярмо С.С.* Проницаемость водорода через металлы: учебное пособие. М.: МИФИ, 2008. 144 с.
21. *Fukai Y.* The Metal–Hydrogen System. Basic Bulk Properties. Springer ISBN 10: 3540556370 ISBN 13: 9783540556374
22. *Kearns J.J.* // J. Nucl. Mater. 1967. V. 22. P. 292.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(67\)90047-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(67)90047-5)
23. *Zuzek E., Abdata J.R.* // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. P. 386.
<https://doi.org/10.1007/bf02843318>
24. *Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В.* Гидридные системы: Справочник. М.: Металлургия, 1992. 352 с.
25. *Левинский Ю.В., Патрикеев Ю.Б.* Водород в металлах и интерметаллидах. М.: Научный мир, 2017. 546 с.
26. *Kearns J.J.* // J. Nucl. Mater. 1967. V. 22. P. 292.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(67\)90047-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(67)90047-5)
27. *San-Martin A., Manchester F.D.* // Bull. Alloy Phase Diag. 1987. V. 8. P. 30.
<https://doi.org/10.1007/BF02868888>