

ВЛИЯНИЕ ФТОРА НА ВОСПРИИМЧИВОСТЬ СПЛАВОВ Zr-Nb К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ

Н.Н. Пилипенко

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: npylypenko@kipt.kharkov.ua

Приведены данные по влиянию примеси фтора на поведение сплавов циркония с ниобием в условиях аварий, связанных с потерей теплоносителя (LOCA), при которых материал оболочек твэлов подвергается воздействию пара при высоких температурах. Показано, что различие в поведении при высокотемпературном окислении цирконий-ниобиевых сплавов, изготовленных из губчатого и электролитического циркония, связано с металлургической природой получения разных видов циркония и содержанием примесей в этих материалах.

Стремление к увеличению выгорания топлива в легководных реакторах до 60...70 МВт/(сут·кг) U и более привело производителей топлива в США и Франции к разработке циркониевых сплавов, содержащих ниобий, – Zirlo и M5. Циркалои при выгорании топлива более 50 МВт/(сут·кг U) имеют большее коррозионное воздействие при эксплуатации, чем сплавы Zr-1%Nb (Э110), применяющиеся в реакторах ВВЭР и сплавы Zirlo и M5, применяющиеся в западных реакторах PWR. Составы цирко-

нибиевых сплавов, легированных, в основном или в том числе, ниобием и используемых в активных зонах атомных реакторов, представлены в табл. 1 [1, 2]. Однако в начале века стало ясно, что российские и зарубежные сплавы циркония, содержащие ниобий, ведут себя немного иначе в условиях аварий, связанных с потерей теплоносителя (loss-of-coolant accident (LOCA)), при которых материал оболочек твэлов подвергается воздействию пара при высоких температурах.

Таблица 1

Циркониевые сплавы активных зон реакторов, содержащие ниобий

Марка	Основные легирующие элементы, мас. %				Назначение (тип реактора)	Страна–разработчик, год разработки
	Nb	Sn	Fe	O		
Э110	1,0	-	-	<0,16	ВВЭР, РБМК	СССР, 1958
Э125	2,5	-	-	-	ВВЭР, РБМК, CANDU	СССР, 1958
Э635	1,0	1,0...1,5	0,3...0,5		ВВЭР, РБМК, CANDU, PWR, BWR	СССР, 1971
Zirlo	1,0	1,0	0,1	-	PWR	США, 1990
M5	1,0	-	-	0,12	PWR	Франция, 1997

Материал оболочки твэла и деталей тепловыделяющей сборки (ТВС) реакторов ВВЭР и PWR в течение проектной кампании должен отвечать требованиям, к которым, в первую очередь, относятся:

- высокая коррозионная стойкость (толщина оксидной плёнки не более 60 мкм);
- низкая степень наводороживания (не более 400 ppm H₂);
- повышенное сопротивление деформации (радиационному росту и радиационно-термической ползучести);
- безусловное выполнение для оболочки твэла критериев проектных аварий LOCA и RIA (reactivity-initiation accident – реактивная авария).

В соответствии с нынешней мировой практикой предотвращение разрушения оболочки твэла в условиях LOCA обеспечивается специальными критериями безопасности. Основной нормативный доку-

мент Российской Федерации содержит два специальных требования, касающихся этой проблемы для оболочки твэла из сплава Zr-1% Nb (Э110) [3]:

- пик температуры оболочки твэла не должен превышать 1200 °С;
- глубина локального окисления не должна превышать 18 % первоначальной толщины стенки оболочки.

Подобные критерии содержатся в нормативных документах других стран для оболочек из сплавов типа циркалой [4-6]:

- максимальная температура оболочки твэла не должна превышать 1204 °С;
- максимальное окисление оболочки не должно охватывать более 17 % общей толщины оболочки;
- общее количество водорода, выделяющееся при химической реакции металла оболочки с водой и паром по реакции

$Zr + nH_2O \rightarrow ZrO_n + nH_2\uparrow + 6280 \text{ кДж/кг}Zr$
 не должно превышать 1% количества водорода, которое выделилось, если бы весь металл оболочки твэла по длине топливного сердечника вступил в реакцию;

- кроме того, накладываются ограничения на параметры охлаждения активной зоны.

Анализ возможных причин потенциальных различий в составе примесей и их содержании в сплавах Э110 и М5 показал, что для изготовления слитков сплавов Zr-1%Nb используются два различных метода:

- при производстве сплава М5 используется губка циркония;

- сплав Э110 производится из смеси йодидного и электролитического циркония.

Сравнительная характеристика методов производства сплавов Zr-1%Nb дана в [2, 7, 8]:

- оба сплава имеют одинаковое количество ниобия;

- сплав М5 во время производственного процесса обогащается такими полезными элементами, как Са, Al, Mg, Fe, Y;

- сплав Э110 в ходе производственного процесса обогащается вредной примесью F (при производстве электролитического циркония).

Поведение сплавов Э110 и М5, содержащих различные примеси, в условиях LOCA отличается. В этой связи очень важным является установление взаимосвязи между коррозионной стойкостью циркониевых сплавов и различиями в содержании вышеперечисленных полезных и вредных примесей.

При нормальных условиях эксплуатации значимых различий труб из сплава Zr-1%Nb на основе циркониевой губки и сплава Э110 на основе электролитического циркония в структурно-фазовом состоянии, текстуре, кратковременных механических свойствах на растяжение и коррозии практически нет. Для штатных твэлов из сплава Э110 на основе электролитического циркония в смеси с йодидным цирконием свойственна нестабильность поведения оболочки в условиях проектных аварий типа LOCA. Это проявляется в образовании пористых, осыпающихся оксидных плёнок (рис. 1,а) и чрезмерном снижении пластичности после высокотемпературного окисления. Для сплава Э110 на основе магнетермического губчатого циркония после окисления при 1100 °С поверхность оболочки покрыта плотной, черной, блестящей, неотслаивающейся оксидной пленкой вплоть до локальной глубины окисления (ЛГО), равной 18% (см. рис. 1,б); при этом материал обладает удовлетворяющей критериям пластичностью (> 1%) [9].

В условиях LOCA происходит высокотемпературное окисление оболочечных трубок в водяном паре, вызывающее их охрупчивание и возможное разрушение оболочечных трубок. Кристаллографическая структура диоксида Zr, полученного в паре при 800...1490 °С, - это моноклинная или тетрагональная, или смесь моноклинной и тетрагональной [10]. При одинаковых условиях (т. е. подобная температура, давление и состав примесей) на относительную стабильность моноклинной или тет-

рагональной структуры сильно влияет стехиометрия оксида.



а



б

Рис. 1. Внешний вид образцов оболочечных труб из сплава Э110 на основе смеси электролитического и йодидного циркония (а) и губчатого циркония (б) после окисления в паре при 1100 °С до ЛГО = 10 и 18% соответственно [9]

Чтобы сохранить равновесие заряда в элементарной ячейке оксида, элементы, имеющие валентность, меньшую, чем четырехвалентный Zr (Zr^{4+}) (например, двухвалентные Ni^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} или трехвалентные Fe^{+++} , Cr^{+++} , Al^{+++}), в элементарной ячейке увеличивают концентрацию вакансий кислорода, тогда элементарная ячейка поддерживается нестехиометрической. Это приводит к образованию большей объемной доли тетрагонального оксида в растущем окисном слое. Как следствие, - наличие большей объемной доли тетрагонального оксида, вязкость разрушения оксидного слоя остается выше. В этой ситуации образование микротрещин в слое оксида происходит труднее, оксид сохраняет свою компактную прилегающую структуру, и оболочки устойчивы к нодулярному окислению.

Наличие в элементарной ячейке элемента имеющего валентность, большую, чем четырехвалентный Zr (например, пятивалентный Nb^{5+}), способствует меньшей концентрации кислорода и, следовательно, стехиометричности оксида. Это приводит к более низкой объемной доли тетрагональной фазы в оксидном слое. Из-за низкой объемной доли тетрагонального оксида вязкость разрушения оксидного слоя становится значительно ниже. В этой ситуации оксидный слой восприимчив к местным микротрещинам, оксид теряет свою прилегающую защитную структуру, и оболочка становится восприимчива к нодулярному окислению.

По многочисленным металлургическим аспектам поведение атомов фтора аналогично кислороду. Фтор легко проникает в оксид металла, и после его проникновения, он может быстро диффундировать через оксид. Такое поведение согласуется с тем, что размер F-ионов значительно меньше, чем O-ионов. В работе [11] проанализировано распределение F-атомов в оксиде Ta методом вторичной ионной масс-спектрометрии и показано, что концентрация F высока в оксиде и что атомы F имеют тенденцию накапливаться на границе раздела металл-оксид. Это согласуется с тем, что растворимость F ничтожно мала в большинстве металлов [12]. Из-за незначительной растворимости атомы F могут быть в большинстве металлов только в виде фторидов ме-

галлов, температура плавления которых относительно низкая, например, 39 °С для RbF, 843 °С для YbF₂, 1086 °С для SmF₂, 232 °С для SnF₂, 1100 °С для MoF₃, и 640 °С для ZrF₄ [69].

Температура кипения ZrF₄ составляет ≈ 902 °С [13]. Из-за такой низкой температуры кипения локализованные остатки ZrF₄, которые попали в процессе производства (т. е. разложения циркона для сплавов Э110 и Э635), становятся неустойчивыми и распадаются в процессе окисления при высоких температурах. Следовательно, быстрое распространение неустойчивых атомов F происходит в матрице сплава при > 900 °С, т. е. ниже температуры в условиях ЛОСА. В таких условиях атомы F пересыщены в металле и диффундируют к поверхности слоя оксида, в котором они более термодинамически стабильны, и в конечном итоге остаются в ячейке оксида или дегазируются из оболочки. Ионы фтора занимают места вакансий кислорода в решетке диоксида (рис. 2), следовательно, они способствуют стехиометричности оксида, фактически снижая стабильность тетрагонального оксида. Этот процесс усиливает восприимчивость некоторых мест к нодулярному окислению.

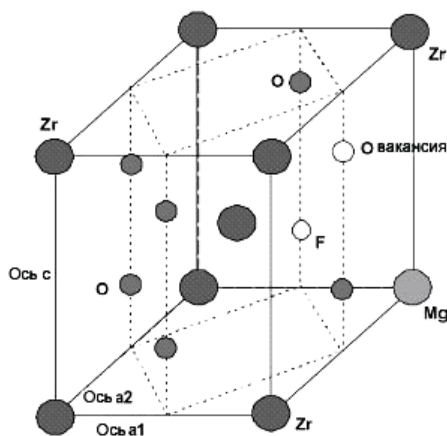


Рис. 2. Элементарная ячейка диоксида Zr и положения O, O-вакансии и элементов, имеющих валентность выше или ниже валентности циркония

Из приведенных свойств диоксида циркония становится очевидным, что сплавы Zr-Nb более восприимчивы к нодулярному (очаговому) окислению при высоких температурах, чем цирконии, содержащие олово (вместо ниобия) как основной легирующий элемент. С другой стороны, все сплавы Zr-Nb содержат различные примеси, которые могут как уменьшить эффект присутствия ниобия, так и обострить восприимчивость сплава к нодулярному окислению. На основе данных работы [10] можно сделать предположения, что элементы, эффективные в подавлении нодулярного окисления, должны иметь следующие свойства:

- быть двух- или трехвалентными;

- иметь сродство к кислороду больше, чем цирконий;
- иметь быструю диффузию на границе металл-оксид.

Окисление атомов кальция и магния предпочтительней окисления циркония, а сродство алюминия к кислороду подобно сродству циркония в интересующей области температур. Зависимость свободной энергии окисления примесных и легирующих элементов как функции температуры окисления приведена на рис. 3. Кроме того, размеры атомов кальция, магния и алюминия существенно меньше размеров атомов циркония, поэтому диффузия этих атомов в β- или α-фазе циркониевого сплава будет достаточно быстрая в данной области температур. Кальций, магний или алюминий диффундируют и накапливаются на границе оксид-металл, где сосредоточен кислород, и там окисляются. Следовательно, кальций, магний и в меньшей мере алюминий – самые эффективные примеси при стабилизации формирования тетрагонального оксида и соответственно они влияют на увеличение сопротивления нодулярному окислению. Роль двухвалентных кальция и магния особенно важна, поскольку они производят больше вакансий кислорода на атом в элементарной ячейке и эффективно удерживают нестехиометричность и тетрагональность оксида.

Поверхностная полировка поверхности оболочечных труб тонкими порошками твердых оксидов удаляет поверхностные пятна. Оксиды Al₂O₃, Fe₂O₃ и Y₂O₃ включаются в поверхностный слой и, как правило, делают оксид циркония нестехиометрическим и помогают ему оставаться в тетрагональной фазе, тем самым задерживая начало нодулярного окисления.

Многовалентный ниобий (Nb⁵⁺) в элементарной ячейке диоксида циркония уменьшает вакансии кислорода и таким образом делает оксид более стехиометрическим (см. рис. 2). В противоположность этому, присутствие атомов кальция, магния, алюминия, железа, хрома или никеля в ячейке оксида приводит к повышению плотности вакансий кислорода и нестехиометричности оксида. Это хорошо согласуется с известной ролью кальция и магния, как самых эффективных примесных элементов при производстве стабилизированного оксида циркония в керамической промышленности.

Как отмечалось в работе [14], восприимчивость Э110 к нодулярному окислению в паре незначительна при температурах окисления < 750 °С. Охрупчивание сплава Э110 было незначительным после окисления при 700 и 800 °С, материал не был подвержен нодулярному окислению или большому поглощению водорода при этих температурах [15]. Восприимчивость Э110 к нодулярному окислению становится высокой при температурах окисления, т. е. > 860 °С, при которых бета-фаза стабильна [14].

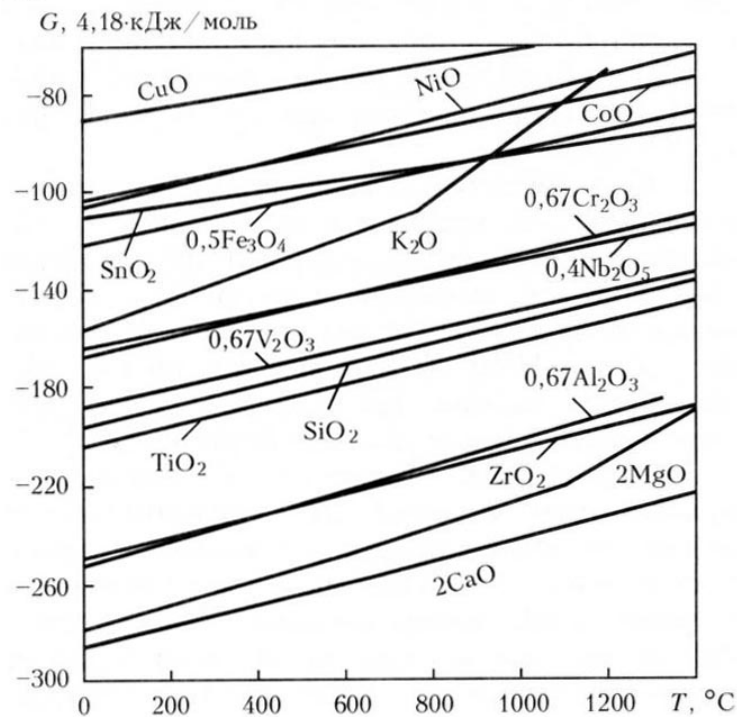


Рис. 3. Свободная энергия окисления (на моль O_2) примесных и легирующих элементов как функция температуры окисления

О воздействии загрязнения фтора на свойства оксидных слоев, сформированных на аустенитных нержавеющих сталях, было сообщено несколькими исследователями в связи с изучением влияния фтора на напряжение коррозионного растрескивания стальных сварных конструкций [16-19]. Своеобразие наблюдаемого явления заключается в том, что оксидные слои, сформированные на загрязненных фтором сталях, как правило, расслаиваются и отслаиваются, аналогично тому, как показано на рис. 4 для Э110. В сталях это явление известно как “oxide slough-off.”

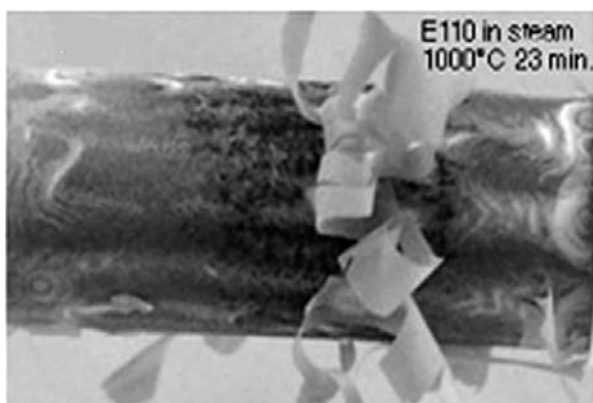


Рис.4. Морфология нодулярного оксида сформированного на необлученном сплаве Э110: расслоение и отслоение (flake-off) оксида [22]

Подобное явление было отмечено при исследовании воздействия фтора на оксид тантала [11]. Это явление объясняется как процесс, при котором атомы фтора накапливаются на границе между металлом и оксидом, а впоследствии формируются тонкие

пленки фторидов металлов с низкой температурой плавления.

После процессов разложения и очистки от гафния металлическое циркониевое сырье для изготовления Э110 может быть получено методом Кролла вместо электролитического. При этом необходимо будет преобразовать K_2ZrF_6 в $Zr(OH)_4$, а затем кальцинированием $Zr(OH)_4$ получить ZrO_2 . Тогда цирконий содержал бы кальций, магний и фтор. В этой ситуации ожидается, что Ca и Mg уловят атомы фтора в металле в форме кластеров Ca-O-F (подобно тому, как в швах нержавеющей стали [20]) или Mg-O-F. Также вероятно, что ячейки оксида содержат Ca или Mg как примеси замещения (показано на рис. 2). Тогда вредное воздействие фтора будет подавляться благотворным влиянием Ca и Mg.

Поскольку процессы производства циркалов, Zirlo и M5 по своей природе содействуют загрязнению кальцием и магнием, и предотвращают попадание фтора, восприимчивость этих сплавов к высокотемпературному нодулярному окислению подавляется. Изготовленные из губки циркония модифицированные сплавы Э110 и Э635 в отличие от обычных сплавов также не восприимчивы к нодулярному или очаговому окислению при высокой температуре, что отражено в табл. 2 [21].

В работе [9] экспериментально установлено влияние циркониевой основы на поведение сплава Zr-1%Nb при высокотемпературном окислении. Кинетика окисления и состояние оксидной пленки образцов оболочечных труб из сплавов на основе йодидного циркония практически аналогичные характеристикам для образцов из сплава на основе губки и существенно превышают эти же характеристики для сплава на основе электролитического циркония (рис. 5).

Восприимчивость к высокотемпературному нодулярному окислению обычных и модифицированных оболочечных сплавов Э110 и Э635

Zircaloy-4	Zr-1,5Sn-0,2Fe-0,1 Cr	не восприимчив
M5	Zr-1Nb	не восприимчив
Э110	стандартный обычный	восприимчив
Э110К	с высоким содержанием кислорода, > 0,11 мас. %	восприимчив
Э110 _{Low Hf}	низкое содержание Hf, Э110 изготовлен из 70 % губки Zr, 17 % йодидного Zr и 13 % оборотов Zr	не восприимчив
Э110	облученный ≈ 60 (МВт сут)/кг U	восприимчив
G110-F	сплав Э110, изготовленный из губки Zr Cezus	не восприимчив
G110-3RU	Э110, изготовленный из 70 % российской губки Zr, 17 % йодидного Zr, и 13 % оборотов Zr	не восприимчив
G110-3F	Э110, изготовленный из 70 % губки Zr Cezus, 17 % йодидного Zr, и 13 % оборотов Zr	не восприимчив
Zirlo	Zr-1Nb-1Sn-0,1 Fe	не восприимчив
Э635	Стандартный	восприимчив
G635	Э635, изготовленный из губки Zr Cezus	не восприимчив

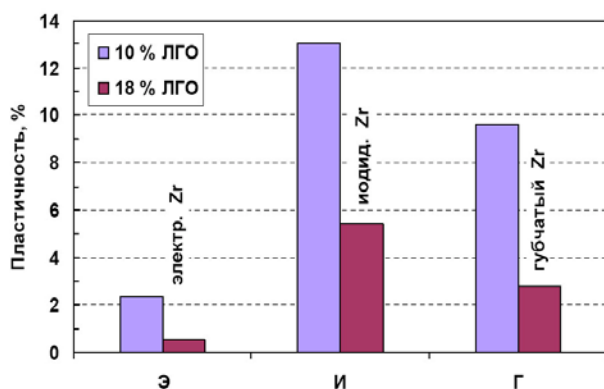


Рис. 5. Пластичность образцов труб сплава Zr-1%Nb с различной циркониевой основой, окисленных при 1100 °C: Э – электролитический Zr; И – йодидный Zr; Г – губчатый Zr [9]

ВЫВОДЫ

Таким образом, стандартный циркониевый сплав Э110 в ходе производственного процесса обогащается вредной примесью фтора: при производстве электролитического циркония, а также в процессе конечной обработки труб из этих сплавов (обезжиривание и очистка в растворе HF). В условиях LOCA происходит высокотемпературное окисление в паре оболочечных трубок, и структура диоксида циркония при этом во многом будет определяться наличием примесей. Ниобий в элементарной ячейке диоксида циркония уменьшает количество вакансий кислорода и тем самым делает оксид более стехиометрическим, атомы фтора занимают места вакансий кислорода в решетке диоксида, способствуя стехиометричности оксида и фактически снижая стабильность тетрагонального оксида. Следовательно, наличие фтора в Zr-Nb-сплавах усиливает их восприимчивость к нодулярному окислению.

Поэтому требования безусловного выполнения для оболочки твэла критериев проектных аварий LOCA ориентируют всех мировых производителей ядерно чистого циркония на производство циркония по хлоридно-магниевой технологии, которая не допускает попадание фтора в цирконий.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.И. Солонин, Ф.Г. Решетников, А.Г. Иолтуховский, А.В. Никулина. Новые конструкционные материалы активных зон ядерных энергетических установок // *Физика и химия обработки материалов*. 2001, №4, с.17-27.
2. Н.Н. Пилипенко. Получение циркония ядерной чистоты // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2008, №2, с. 66-72.
3. *Правила ядерной безопасности реакторных установок атомных станций (ПБЯ РУ АСС-89/97)*. М.: Госатомнадзор, 1997, 17 с.
4. U. S. Code of Federal Regulations, Title 10, Energy, Parts 0 to 50, Revised January 1, 1997, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1997.
5. *New Acceptance Criteria for Emergency Core-Cooling Systems of Light-Water Cooled Nuclear Power Reactors*. Nuclear Safety, 1974. 15 p.
6. G. Hache, H. Chung. The History of LOCA Embrittlement Criteria // *Proc. of the 28th Water Reactor Safety Information Meeting, NUREG/CP-0172*, 2000.
7. Н.Н. Пилипенко Исследования и разработки по получению ядерно-чистого циркония и сплава на его основе // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2009, № 6, с.12-18.
8. В.М. Ажажа, С.Д. Лавриненко, П.М. В'югов, М.М. Пилипенко, Ю.П. Бобров, І.Б. Доля. Розробка і обґрунтування підвищення ресурсу роботи елементів активної зони атомних реакторів, ви-

- готовлених із сплавів цирконію за новими технологіями // *Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин*. К.: Інститут електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України, 2009, с. 216-222.
9. В.А. Маркелов. *Совершенствование состава и структуры сплавов циркония в обеспечение работоспособности твэлов, твс и труб давления активных зон водоохлаждаемых реакторов с увеличенным ресурсом и выгоранием топлива*: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М., 2010, 51 с.
 10. Hee M. Chung. Fuel behavior under loss-of-coolant accident situations // *Nuclear engineering and technology*. 2005, v.40, №4, p.327-362.
 11. K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson, P. Skeldon, and G.C. Wood // *J. Electrochem. Soc.* 1997, v.144, p.418.
 12. W.G. Moffatt. *The Handbook of Binary Phase Diagrams*. NY: Genium Publishing Corporation, Schemectady, 1984.
 13. Я.И. Герасимов, А.Н. Крестовников, А.С. Шахов. *Химическая термодинамика в цветной металлургии*. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963, т.3, 283 с.
 14. V. Vrtilkova, M. Valach, and L. Molin. Oxidation and Hydriding Properties of Zr-1Nb Cladding Material in Comparison with Zircalloys // *Proc. IAEA Technical Committee Mtg. on Influence of Water Chemistry on Fuel Clad Behavior, October 4-8, 1993, Rez, Czech Republic; also in IAEA TECDOC-927, Vienna, 1997, p. 227-251*.
 15. J. Boehmert. Embrittlement of Zr-Nb1 at Room Temperature after High-Temperature Oxidation in Steam Atmosphere // *Kerntechnik*, 1992, v.57, p.55-58.
 16. C.T. Ward, D.L. Mathis, and R.W. Staehle // *Corrosion*. 1969, v. 25, p.394.
 17. P.E.C. Bryant and P.R. Habicht. *Combustion Engineering Internal Report TIS-5065*, also in *Proc. IAEA Workshop on Stress Corrosion Cracking, March 29-31, 1976*.
 18. M. Takemoto, T. Shonohara, M. Shirai, and T. Shinogaya // *Mater. Performance*. 1985, v.24, p. 26.
 19. H.M. Chung, W.E. Ruther, J.-H. Park, J.E. Sanecki, and N.J. Zaluzec. Paper #443 // *Corrosion '99, San Antonio, Texas, April 25-30, 1999*.
 20. H.M. Chung, J.-H. Park, J.E. Sanecki, N.J. Zaluzec, T.T. Yang, and M.S. Yu. Cracking Mechanism of Type 304L Stainless Steel Core Shroud Welds // *Proc. 9th Intl. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Eds. S. Bruemmer, P. Ford, and G. Was, The Minerals, Metals, and Materials Society, Warrendale, PA, 1999, p. 973-984*.
 21. L. Yegorova, K. Lioutov, N. Jouravkova, A. Konobeev, V. Smirnov, V. Chesanov, and A. Goryachev. Experimental Study of Embrittlement of Zr-1%Nb VVER Cladding under LOCA-Relevant Conditions // *NUREG/IA-0211, IRSN-194, NSI RRC KI 3188, U.S. Nuclear Regulatory Commission, March 2005*. 274 p.
 22. M. Billone. Overview of Advanced Alloy Post-Quench Ductility Program // *Review Mtg. of LOCA and Dry-Cask-Storage Programs, July 16-17, 2003, Argonne, Illinois*. 2003.

Статья поступила в редакцию 27.07.2011 г.

ВПЛИВ ФТОРУ НА ЧУТЛИВІСТЬ СПЛАВІВ Zr-Nb ДО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕННЯ

М.М. Пилипенко

Наведено дані щодо впливу домішки фтору на поведінку сплавів цирконію з ніобієм в умовах аварій, пов'язаних з втратою теплоносія (LOCA), при яких матеріал оболонки твелів піддається впливу пари при високих температурах. Показано, що різниця у поведінці при високотемпературному окисленні цирконій-ніобієвих сплавів виготовлених з губчастого і електролітичного цирконію, пов'язано з металургійною природою отримання різних видів цирконію і вмістом домішок у цих матеріалах

EFFECT OF FLUORIDE ON SUSCEPTIBILITY OF THE Zr-Nb ALLOYS TO HIGH TEMPERATURE OXIDATION

M.M. Pylypenko

It presents data on the effect of fluoride impurities on the behavior of zirconium alloys with niobium in loss-of-coolant accident (LOCA), in which the cladding material is exposed to steam at high temperatures. It is shown that the difference in behavior at the high-temperature oxidation of zirconium-niobium alloys which made from zirconium sponge and electrolytic Zr connected with the process of obtaining different types of zirconium and content of impurities in these materials.