ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ НА ВОЗДУХЕ ОБОЛОЧЕК ИЗ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ Э110 И Zr-1Nb С ПОКРЫТИЯМИ

А.С. Куприн, В.А. Белоус, В.Н. Воеводин, В.В. Брык, Р.Л. Василенко, В.Д. Овчаренко, Г.Н. Толмачёва, П.Н. Вьюгов Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина E-mail: kuprin@kipt.kharkov.ua

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния защитных вакуумно-дуговых покрытий на основе соединений цирконий-хром и их нитридов на стойкость трубок из циркониевых сплавов Э110 и Zr-1Nb (кальциетермический сплав украинского производства) к окислению на воздухе при температурах 660, 770, 900, 1020, 1100 °C в течение 3600 с. Методами наноиндентирования и сканирующей электронной микроскопии исследованы изменение твёрдости, ширина оксидного слоя и глубина проникновения кислорода в сплавы со стороны покрытия и без него. Показано, что толщина оксидного слоя в циркониевых сплавах при температурах 1020 и 1100 °C со стороны покрытия не превышает 5 мкм, а с незащищённой стороны достигает величины ≥ 120 мкм с пористой и рыхлой структурой. При этом трубки с покрытиями полностью сохраняют свою форму независимо от типа сплава, из которого они изготовлены, а без покрытий деформируются с образованием сквозных трещин.

введение

Сплав циркония с 1% ниобия является базовым материалом оболочек тепловыделяющих элементов всех реакторов типа ВВЭР, так как он обладает низким сечением захвата тепловых нейтронов и высокой коррозионной стойкостью в воде при нормальной эксплуатации (T = 350 °C). Главный недостаток циркония – это способность активно окисляться водяным паром с выделением водорода при высоких температурах ($Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$, -616 кДж/моль при 298 К). В случае аварии повышение температуры может привести к образованию взрывоопасной водород-кислородной смеси. Увеличивается вероятность контакта циркониевых элементов с воздухом, в котором окисление циркония протекает более интенсивно, чем в потоке пара $(Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2,$ -1100 кДж/моль при 298 К); кроме того, наличие азота ускоряет потерю защитных свойств оксидной плёнки на цирконии [1, 2].

В настоящее время ведутся интенсивные исследования окисления циркониевых сплавов в высокотемпературном потоке пара и на воздухе для прогнозирования их поведения при авариях реактора [1-5]. Предлагаются различные способы защиты циркония от коррозии при высоких температурах: изменение структуры и состава оксидного слоя путем ионной имплантации различных элементов [6, 7]; создание жаростойких металлических слоёв между паром и цирконием [8, 9]; нанесение защитных покрытий, стойких к окислению [10, 11]. Для защиты ядерного топлива в циркониевой оболочке в случае аварии типа LOCA авторы [8] предлагают использовать в качестве наружной капсулы FeCrAl сплавы, которые превосходят по стойкости к окислению цирконий, причём толщина этого наружного слоя должна быть ≥ 200 мкм. Авторы [9] предлагают наносить на поверхность циркония сплавы Al-25Ti-10Сг и Al-21Ti-23Сг, которые очень медленно окисляются при температуре 1200 °С благодаря форми-

окисление циркония. В работе [10] показано, что хромовые слои толщиной 4...5 мкм и выше существенно уменьшают скорость окисления чистого циркония в высокотемпературной воде при 350 °C. Даже небольшие добавки хрома в цирконий приводят к увеличению его жаропрочности [12]. Стойкость к окислению сплавов Zr-Cr возрастает за счёт образования сложных оксидов на поверхности, которые менее проницаемы для кислорода, чем оксид циркония. Целью настоящей работы являлось исследование влияния вакуумно-дуговых многослойных покры-

рованию защитной плёнки из Al₂O₃, однако не ука-

зывают толщину слоя, способного предотвратить

влияния вакуумно-дуговых многослойных покрытий на окисление циркония и его сплавов на воздухе при температурах 660, 770, 900, 1020, 1100 °С. Выбор температур для системы Zr-Nb обусловлен фазовыми переходами: 660 и 770 °С – область ($\alpha+\beta$)-фаз; 900 °С – вблизи перехода ($\alpha+\beta$) $\leftrightarrow\beta$; 1020 °С – выше перехода ($\alpha+\beta$) $\leftrightarrow\beta$ и 1100 °С – область β-фазы. В качестве защитных покрытий были выбраны конденсаты, состоящие из соединений цирконий-хром и нитрида хрома. Покрытие CrN обладает низкой скоростью окисления на воздухе при температуре $\approx 600...800$ °С [15] и превосходит по коррозионной стойкости другие нитридные покрытия при испытаниях в воде высоких параметров [13, 14].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия на основе циркония, хрома и их нитридов осаждали вакуумно-дуговым способом с использованием прямолинейных фильтров плазменных потоков [16], которые обеспечивали создание конденсатов без сквозных пор с коррозионнозащитными свойствами при толщине ≈ 4...6 мкм [17]. В качестве образцов использовались отрезки твэльных трубок длиной 10 мм, диаметром 9,2 мм из сплавов Э110 и Zr-1Nb (кальциетермический сплав украинского производства с повышенным содержанием кислорода $\approx 0,13...0,16$ мас.%), а также диски из йодидного циркония диаметром 15 мм, толщиной 1,5 мм для измерения нанотвёрдости исходных покрытий. Покрытия осаждались на наружную поверхность трубок и на одну из сторон дисков. В качестве катодов использовались цирконий и хром. Температура образцов во время осаждения не превышала 500 °С. Толщина покрытий составляла ≈ 7 мкм. Испытания образцов на стойкость к высокотемпературному окислению проводили путём их отжига на воздухе в печи с омическим нагревом в 3600 с. Скорость нагрева течение образцов ~ 20 °C/с, охлаждения – 5 °C/с.

Исследования проводились на шлифах торцов трубок, вырезанных из центральной части образцов, с покрытием и без него, до и после отжига. Методом сканирующей электронной микроскопии и энерголисперсионного анализа концентраций элементов на приборе JSM-7001F ("Jeol", Япония) измеряли толщину покрытий, окисного слоя и глубину проникновения кислорода. Нанотвёрдость (Н) трубок измеряли с помощью прибора Nanoindenter G200 с обработкой данных по методу Оливера и Фарра [18] при фиксированной глубине внедрения индентора -500 нм. Индентирование проводилось вдоль радиуса трубок с шагом 10 мкм, начиная от их внутренней и наружной сторон. Нанотвёрдость исходных покрытий определяли на плоских дисках методом CSM [19] до глубины внедрения индентора 200 нм. Разброс значений составлял ~ 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Покрытия. Полученные вакуумно-дуговые покрытия представляют собой плотные, гладкие и твердые конденсаты серо-черного цвета. На рис. 1 приведено электронно-микроскопическое изображение поперечного шлифа трубки с двухслойным покрытием ZrCr/CrN. Отсутствие дефектов и сквозных пор в покрытии свидетельствует о хорошем качестве используемого способа сепарации плазмы от макрочастиц. Наблюдаемая «волнистость» покрытия связана с исходной шероховатостью твэльных трубок, так как они не подвергались дополнительной полировке перед нанесением покрытий.

Нанотвёрдость исходного йодидного циркония находится на уровне ~ 2 ГПа. После нанесения металлического покрытия ZrCr нанотвёрдость увеличивается до ~ 9 ГПа. Известно [12], что легирование Zr хромом даже в количествах нескольких атомных процентов приводит к росту его твёрдости, а в данном случае на увеличение твёрдости также влияют мелкокристаллическое и напряжённое состояния конденсата, которые характерны для вакуумнодугового осаждения. Покрытие с верхним слоем из нитрида хрома обладает твёрдостью ≈ 27 ГПа, модулем Юнга ≈ 250 ГПа и упругим восстановлением ~ 50%. По данным работы [20] высокая твёрдость вакуумно-дуговых покрытий CrN, наряду с высокой износостойкостью, зависит от многих параметров, основным из которых является чистота конденсата от капель и макрочастиц. В нашем случае покрытия

осаждаются из фильтрованной плазмы и обладают высокой износостойкостью, судя по нанотвёрдости, которая превышает твёрдость конденсатов [20]. Ранее нами показано [21], что вакуумно-дуговые покрытия увеличивают предел прочности на разрыв ($\sigma_{\rm B}$) оболочек из сплава Zr-1Nb от 12 до 21%. Согласно [22] высокая износостойкость поверхности твэльных трубок обеспечивает их защиту от фреттинг-коррозии при эксплуатации в ядерном реакторе.



Рис. 1. СЭМ-изображение шлифа трубки из сплава Э110 с двухслойным покрытием ZrCr/CrN (толщина ≈ 7 мкм)

На рис. 2 приведены нанотвёрдость циркония и нанесенных на его поверхность покрытий ZrCr и ZrCr/CrN.



Рис. 2. Нанотвёрдость исходного циркония (1) и с покрытиями: ZrCr (2), ZrCr/CrN (3)

Атмосферный отжиг образцов. В табл. 1 показаны фотографии образцов исходных трубок и с покрытием ZrCr/CrN до и после атмосферного отжига в течение 1 ч при указанных температурах. Видно, что уже при 770 °C на трубках без покрытия появляются в окисном слое белые полосы, которые при более высоких температурах увеличиваются, и происходит разрушение образцов. При температурах 1020 и 1100 °С образцы приобрели белый цвет, деформировались с образованием сквозных трещин и с осыпающимся оксидом. В то же время на образцах с покрытием нет таких повреждений. Они только незначительно изменили цвет - от чёрного до чёрно-зелёного, полностью сохраняя свою форму независимо от типа сплава, из которого они изготовлены. После отжига при 900 °С и выше наблюдается разрушение на торцах трубок. Это вызвано отслаиванием оксидного слоя с внутренней поверхности и тем, что на торцы покрытие не осаждалось.

Фотографии трубок с покрытием и без него до и после атмосферного отжига

т ос	Zr-1Nb	Zr-1Nb	Э110
1, °C	без покрытия	с покрытием	с покрытием
20			
660	_		
770			
900			
1020			
1100			

Глубина проникновения кислорода по сечению окисленных образцов после отжига характеризуется изменением нанотвердости сплава вдоль радиуса трубки, которая измеряется на шлифах, начиная с наружной поверхности (под покрытием) и с внутренней (без покрытия). С повышением содержания кислорода твердость циркония увеличивается в среднем на 0,9 ГПа на каждый атомный процент кислорода [23].

На рис. 3,а,б приведена величина нанотвёрдости по сечению трубки из сплава Э110 исходного без покрытия, с покрытием и в зависимости от температуры отжига.

Нанотвёрдость исходной трубки без покрытия и с ним не отличается с внешней и внутренней сторон и составляет ≈ 2 ГПа по всей толщине образца. Рост нанотвердости под покрытием начинается с температуры 1020 °С и достигает 8 ГПа при T = 1100 °С на глубине ~ 50 мкм. Такое увеличение твёрдости может быть связано как с проникновением кислоро-

да, так и с влиянием фазового перехода (α + β) \leftrightarrow β . В работе [24] показано, что отжиг в потоке пара в течение 120 с при этих температурах приводит к повышению твёрдости в 2 раза в средней части сечения стенки оболочки по сравнению с исходным состоянием. Интенсивное окисление образцов из этого сплава без покрытия начинается с T \geq 770 °C, причём значение величины нанотвёрдости на глубине до 100 мкм составляет 16...17 ГПа.

Подобная картина изменения твёрдости в зависимости от температуры отжига наблюдается и для образцов из сплава Zr-1Nb с покрытием (рис. 4,а). Увеличение нанотвёрдости сплава под покрытием до \approx 5,5 ГПа на глубине 10 мкм начинает происходить только при температуре 900 °C, а без покрытия – уже при T = 660 °C – H \approx 8 ГПа (см. рис. 4,б). Рост температуры отжига до 1020...1100 °C приводит к более глубокому проникновению кислорода в сплав, увеличивая его нанотвердость под покрытием до \approx 8 и до \sim 12...14 ГПа без покрытия соответственно.



Рис. 3. Изменение нанотвёрдости по толщине трубки из сплава Э110 в зависимости от температуры отжига: а – с внешней стороны (под покрытием) и б – с внутренней (без покрытия)



Рис. 4. Изменение нанотвёрдости по толщине трубки из сплава Zr-1Nb в зависимости от температуры отжига: а – с внешней стороны (под покрытием) и б – с внутренней (без покрытия)

Наглядно видна защитная роль полученных покрытий на циркониевых сплавах при атмосферном отжиге СЭМ-изображений шлифов образцов (табл. 2). С наружной стороны трубок под покрытием не видно никаких изменений в обоих сплавах, тогда как с внутренней стороны (без покрытия) с увеличением температуры наблюдается рост оксидного слоя, который после Т ≥ 900 °С сильно увеличивается, становится рыхлым и разрушается. При этом в сплаве Э110 при температуре 1020 °С изменения происходят уже на глубине, превышающей половину толщины трубки, а отжиг при T = 1100 °C приводит к разрушению трубки изнутри. Такое поведение сплава Э110 связано с его фазовым перестроением в интервале температур 900...1020 °C, которое приводит к объёмным изменениям контактирующих сплава и оксида. В сплаве Zr-1Nb начальное повышенное содержание кислорода до 0,15 мас.% приводит к повышению температуры фазового перехода, где он протекает более быстро и не оказывает столь разрушительного влияния на оксидную пленку [5].

По мнению авторов [1, 2], ускоренное окисление на воздухе циркониевых оболочек по сравнению с окислением в потоке пара при высоких температу-

рах (1000...1200 °C) связано с негативной ролью азота во время формирования оксидного слоя. Присутствие азота приводит к появлению нитридных включений в оксиде, причём отношение молярных объёмов ZrN и ZrO₂ составляет 46%. Такое высокое объёмное несоответствие оксида и нитрида и фазовые превращения в оксиде циркония вызывают высокие локальные внутренние напряжения, которые приводят к образованию трещин и пор. Это, в свою очередь, обусловливает потерю защитных свойств оксида и быстрое окисление в глубь металла.

На рис. 5 представлена зависимость концентрации кислорода от поверхности трубок после отжига при T = 1100 °C, определенная SEM-EDS-анализом.

Окисление сплавов Zr-1Nb и Э110 со стороны покрытия после отжига образцов при T=1100 °C характеризуется проникновением кислорода до глубины ~ 2 мкм на уровне ~ 15...20 мас.%, а глубже убывает до ~ 2 мас.%. Проникновению кислорода препятствует плотный оксид хрома, который образуется при окислении верхнего слоя покрытия CrN. В сплавах циркония без покрытия кислород определяется на уровне 25...35 мас.% до глубины \geq 250 мкм для сплава Э110 и ~ 120 мкм для сплава Zr-1Nb.

Таблица 2







Рис. 5. Концентрация кислорода в зависимости от расстояния от поверхности для циркониевой трубки Zr-1Nb (a) и Э110 (б) со стороны покрытия (1) и без него (2) после отжига при T = 1100 °C в течение 3600 с

выводы

Впервые получены покрытия на основе циркония, хрома и их нитридов, которые обеспечивают защиту циркониевых сплавов от окисления на воздухе при температуре 1100 °С в течение 3600 с. Стойкость к окислению циркониевых сплавов Э110 и Zr-1Nb с покрытием при температурах испытаний от 660 до 1100 °С практически одинакова. Полученные покрытия обладают высокими механическими характеристиками по сравнению с циркониевыми сплавами, что должно обеспечить повышенную износостойкость оболочек при эксплуатации в реакторе. При атмосферном отжиге, начиная с температуры $T \ge 1020$ °C, глубина проникновения кислорода в циркониевые сплавы без покрытия вдвое больше для сплава Э110, чем для Zr-1Nb, и составляет ~ 250 мкм. Использование системы сепарации вакуумно-дуговой плазмы дает возможность осаждать покрытия, которые позволяют осуществить защиту циркониевых оболочек при толщинах ~ 7 мкм.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. C. Duriez, D. Drouan, G. Pouzadoux. Reaction in air and in nitrogen of pre-oxidised Zircaloy-4 and M5TM cladding // *Journal of Nuclear Materials*. 2013, v. 441, p. 84-95.

2. C. Duriez, T. Dupont, B. Schmet, F. Enoch. Zircaloy-4 and $M5^{TM}$ high temperature oxidation and nitriding in air // *Journal of Nuclear Materials*. 2008, v. 380, p. 30-45.

3. Suparna Banerjee, Tapan K. Sawarn, V.D. Alur, B.N. Rath, Santu Kaity, K.M. Pandit, S. Anantharaman, D.N. Sah. High temperature steam oxidation study on Zr-2.5%Nb pressure tube under simulated LOCA condition // J. Nucl. Mater. 2012.

http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.09.027

4. Y. Yan, T.A. Burtseva, M.C. Billone. High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110 // *Journal of Nuclear Materials*. 2009, v. 393, p. 433-448.

5. И.А. Петельгузов. Кинетика и механизм коррозии сплава Zr1Nb при нагреве в парах воды в области температур 660...1200 °С // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (89). 2006, №4, с. 97-103.

6. K. Sridharan, S.P. Harrington, A.K. Johnson, J.R. Licht, M.H. Anderson, T.R. Allen. Oxidation of plasma surface modified zirconium alloy in pressurized high temperature water // *Materials and Design.* 2007, v. 28, p. 1177-1185.

7. Xinde Bai, Jian Xu, Fei He, Yudian Fan. The air oxidation of yttrium ion implanted zircaloy-4 at 500 °C // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2000, v. B 160, p. 49-53.

8. Kurt A. Terrani, Chad M. Parish, Dongwon Shin, Bruce A. Pint. Protection of zirconium by alumina- and chromia-forming iron alloys under high-temperature steam exposure // *Journal of Nuclear Materials*. 2013, v. 438, p. 64-71.

9. Jeong-Yong Park, Il-Hyun Kim, Yang-Il Jung, Hyun-Gil Kim, Dong-Jun Park, Byung-Kwon Choi. High temperature steam oxidation of Al3Ti-based alloys for the oxidation-resistant surface layer on Zr fuel claddings // Journal of Nuclear Materials. 2013, v. 437, p. 75-80.

10. И.А. Петельгузов. Влияние защитных покрытий из алюминия и хрома на окисление циркония и его сплавов // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2012, №2(78), с. 114-119.

11. С.В. Иванова, Э.М. Глаговский, И.А. Хазов, В.К. Орлов, И.А. Шлёпов, К.Н. Никитин, Ю.В. Дубровский, Е.А. Денисов. Модификация поверхности циркониевых компонентов ТВС реакторов на тепловых нейтронах с целью повышения их эксплуатационных свойств // Физика и химия обработки материалов. 2009, №3, с. 5-17.

12. С.А. Фирстов, Н.П. Бродниковский, Ю.Е. Зубец, С.В. Данько, Е.А. Рокитская, Д.А. Бахонский. Влияние состава и структуры на прочность сплавов системы Zr-Cr // BAHT. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (94). 2009, №4-2, с. 185-191.

13. Kawana, H. Ichimura, Y. Iwata, S. Ono. Development of PVD ceramic coatings for valve seats // *Surface and Coatings Technology*. 1996, v. 86-87, p. 212-217.

14. S. Korablov, M.A.M. Ibrahim, M. Yoshimura. Hydrothermal corrosion of TiAlN and CrN PVD films on stainless steel // *Corrosion Science*. 2005, v. 47, p. 1839-1854. 15. Y.C. Chim, X.Z. Ding, X.T. Zeng, S. Zhang. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAIN and CrAIN coatings deposited by lateral rotating cathode arc // *Thin Solid Films*. 2009, v. 517, p. 4845-4849.

16. I.I. Aksenov, V.M. Khoroshikh // Proc. TATF"98, Regensburg (Germany), 1998, p. 283-288.

17.В.А. Белоус, А.С. Куприн, В.Д. Овчаренко, Е.Н. Решетняк, М.Г. Холомеев, С.К. Голтвяница. Коррозионная стойкость многокомпонентных вакуумно-дуговых нитридных покрытий в реакторной воде // Труды XX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 10-15 сентября 2012, Алушта, Украина, с. 333-334.

18. W.C. Oliver, G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. 1992, v. 7, №6, p. 1564-1583.

19. W.C. Oliver, G.M. Pharr. Measurment of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // J. Mater. Res. 2004, v. 19, №1, p. 3-20.

20.C. Gautier, J. Machet. Study of the growth mechanisms of chromium nitride films deposited by

vacuum ARC evaporation // Thin Solid Films. 1997, v. 295, p. 43-52.

21. В.А. Белоус, П.Н. Вьюгов, А.С. Куприн, С.А. Леонов, Г.И. Носов, В.Д. Овчаренко, Л.С. Ожигов, А.Г. Руденко, В.И. Савченко, Г.Н. Толмачева, В.М. Хороших. Механические характеристики твэльных трубок из сплава Zr1Nb после осаждения ионно-плазменных покрытий // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2013, №2(84), с. 140-143.

22. J.H. Sung, T.H. Kim, S.S. Kim. Fretting damage of TiN coated zircaloy-4 tube // Wear. 2001, v. 250, №1-12, p. 658-664.

23. Т.П. Черняева, А.И. Стукалов, В.М. Грицина. Кислород в цирконии: Обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ, 1999, 112 с.

24. Н.И. Ищенко, И.А. Петельгузов, Е.А. Слабоспицкая, Р.Л. Василенко. Влияние высокотемпературного отжига в водяном паре на структуру оболочек твэлов из сплава циркония с 1%Nb // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (88). 2005, №5, с. 115-120.

Статья поступила в редакцию 06.11.2013 г.

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНЕ ОКИСЛЕННЯ ОБОЛОНОК ІЗ ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВІВ Е110 ТА Zr-1Nb З ПОКРИТТЯМИ У ПОВІТРІ

О.С. Купрін, В.А. Білоус, В.М. Воєводін, В.В. Брик, Р.Л. Василенко, В.Д. Овчаренко, Г.М. Толмачова, П.М. В'югов

Представлено результати експериментальних досліджень впливу захисних вакуумно-дугових покриттів на основі сполук цирконій-хром і їх нітридів на стійкість трубок з цирконієвих сплавів Е110 та Zr-1Nb (кальцієтермічний сплав українського виробництва) до окислення в повітрі при температурах 660, 770, 900, 1020, 1100 °С протягом 3600 с. Методами наноіндентування та скануючої електронної мікроскопії досліджено зміну твердості, ширину оксидного шару і глибину проникнення кисню в сплави з боку покриття і без нього. Показано, що товщина оксидного шару в цирконієвих сплавах при температурах 1020 і 1100 °С з боку покриття не перевищує 5 мкм, а з незахищеної сторони досягає величини ≥ 120 мкм з пористою і пухкою структурою. При цьому трубки з покриттями повністю зберігають свою форму незалежно від типу сплаву, з якого вони виготовлені, а без покриттів деформуються з утворенням наскрізних тріщин.

HIGH-TEMPERATURE AIR OXIDATION OF E110 AND Zr-1Nb ALLOYS CLADDINGS WITH COATINGS

A.S. Kuprin, V.A. Belous, V.N. Voyevodin, V.V. Bryk, R.L. Vasilenko, V.D. Ovcharenko, G.N. Tolmachova, P.N. V'ygov

Results of experimental study of the influence of protective vacuum-arc claddings on the base of compounds zirconium-chromium and of its nitrides on air oxidation resistance at temperatures 660, 770, 900, 1020, 1100 °C during 3600 s. of tubes produced of zirconium alloys E110 and Zr-1Nb (calcium-thermal alloy of Ukrainian production) are presented. Change of hardness, the width of oxide layer and depth of oxygen penetration into alloys from the side of coating and without coating are investigated by the methods of nanoindentation and by scanning electron microscopy. It is shown that the thickness of oxide layer in zirconium alloys at temperatures 1020 and 1100 °C from the side of the coating doesn't exceed 5 μ m, and from the unprotected side reaches the value of \geq 120 μ m with porous and rough structure. Tubes with coatings save their shape completely independently of the type of alloy; tubes without coatings deform with the production of through cracks.