

В.С. Труш¹, М.М. Пилипенко², П.І. Стоєв², М.А. Тихоновський², І.М. Погрелюк¹,
В.М. Федірко¹, О.Г. Лук'яненко¹, С.М. Лаврись¹

Вплив елементів проникнення (кисню, азоту) на властивості цирконієвих сплавів (літературний огляд)

¹Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, Львів

²Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій ННЦ «ХФТІ» НАН України, Харків,
trushvasyl@gmail.com

Наведено літературний огляд закономірностей впливу елементів проникнення (кисню, азоту) на властивості цирконієвих сплавів. Наголошено, що у науково-технічній літературі основну увагу приділено об'ємному легуванню цирконієвих сплавів киснем та азотом. Показано, що цирконій з азотом та киснем утворює ряд стабільних сполук субоксидів та субнітридів. Наведено фізико-механічні характеристики цирконію після обробки в середовищах, що містять одночасно кисневу та азотну компоненти.

Ключові слова: цирконієві сплави, кисень, азот, розчинність, фізико-механічні властивості.

Подано до редакції 15.03.2022; прийнято до друку 23.06.2022.

Вступ

Цирконієві сплави є важливим конструкційним матеріалом для виробів активної зони та ТВЕЛів атомних електростанцій (у тому числі ТВЕЛів оболонок) [1-3]. З метою дотримання безпеки до оболонок ТВЕЛів ядерних реакторів висувають підвищені вимоги. Найбільш уразливим елементом ТВЕЛів є стінки оболонки (трубок) з цирконієвого сплаву (рис. 1).

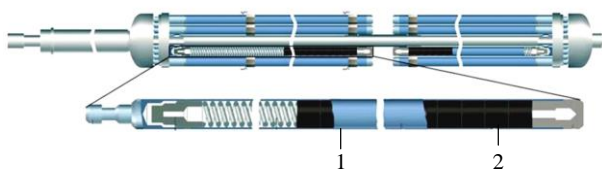


Рис.1. Тепловідільний елемент [4-5]: 1 – цирконієва оболонка тепловідільного елемента; 2 – таблетки діоксиду урану.

Використання сплавів на основі цирконію, як вітчизняних конструкційних матеріалів для ядерних реакторів, вимагає знання закономірностей

формування структурно-фазового стану приповерхневого шару металу під час хіміко-термічної обробки, що використовується як заключна операція виготовлення ТВЕЛЬНОЇ трубки [1, 2]. Значний вплив на експлуатаційні властивості цирконію надають елементи проникнення – кисень, азот та водень.

I. Основи взаємодії елементів проникнення (о, п, н) з цирконієм

Особливе практичне значення має розчинність елементів проникнення (кисню, азоту, водню) у цирконії. Згідно з діаграмами стану (рис. 2) найбільшу розчинність у α -цирконії має кисень – 28 % ат., потім азот – 22 % ат. та найменшу водень – 7 % ат. Висока розчинність кисню в цирконії робить цей елемент проникнення перспективним з погляду практичного використання – легування киснем як метод управління структурою у системі «Zr–O» та

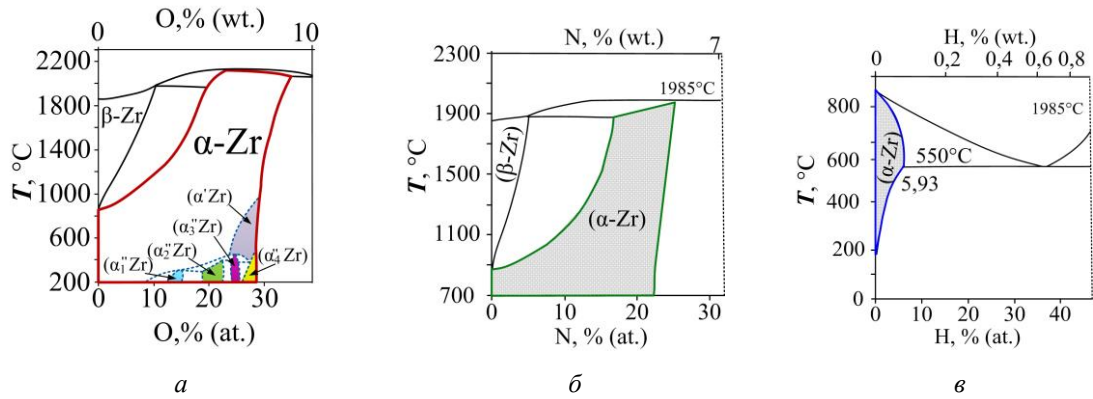


Рис. 2. Частина діаграм стану систем: а – «Zr – O» [6] б – «Zr – N» [7]; в – «Zr – H» [8].

властивостями цирконію та його сплавів. З елементів проникнення у цирконій кисень розглядається не лише як шкідлива домішка, а й як легуючий елемент.

За дифузійною рухливістю в цирконії водень перевершує кисень та азот. Відмінними рисами дифузії водню від дифузії інших атомів проникнення (наприклад, O, N, C) є, по-перше, виключно мала енергія активації і, по-друге, квантовий характер дифузії, що виявляється в широкому інтервалі температур аж до кімнатної температури (рис. 3) [9, 10].

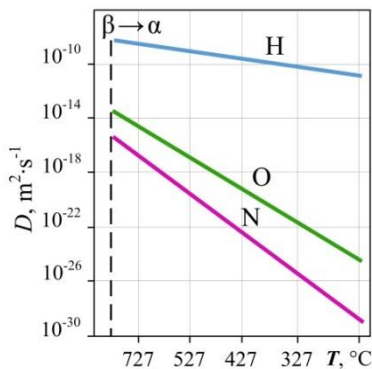


Рис. 3. Коефіцієнти дифузії кисню, азоту та водню в α -Zr [9, 10].

Необхідно відзначити, що елементи проникнення, проникаючи в матрицю цирконію, призводять до зміни параметрів кристалічної ґратки [11] і збільшують область існування α -фази Zr (рис. 4). Наприклад, вміст кисню до 30% ат. обумовлює зміну співвідношення c/a від 1,598 до 1,602, а наявність кисню у кількості до 2,5% мас. підвищує температуру поліморфного перетворення цирконію на 400°C [12].

Гранична розчинність кисню, азоту та вуглецю наведена на рис. 5 [13]. Цирконій утворює міцні сполуки з азотом та киснем, тому зниження вмісту цих домішок у ньому за основними механізмами видалення двоатомних газів під час електронно-променевої плавки у вакуумі практично неможливе. Здебільшого це стосується видалення азоту із цирконію. Зменшити вміст азоту в цирконії можна лише на попередній стадії відновлення.

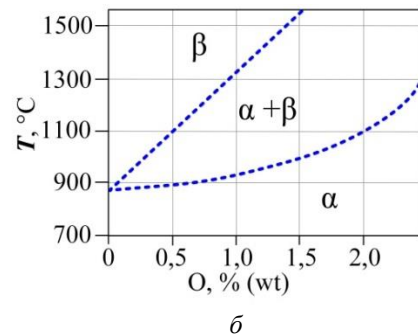
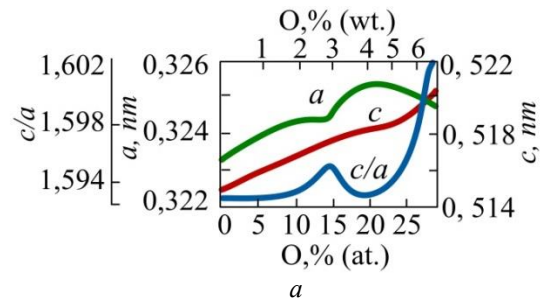


Рис. 4. Вплив кисню на характеристики цирконію: а – на параметри решітки a та c [11]; б – на температуру поліморфного перетворення [12].

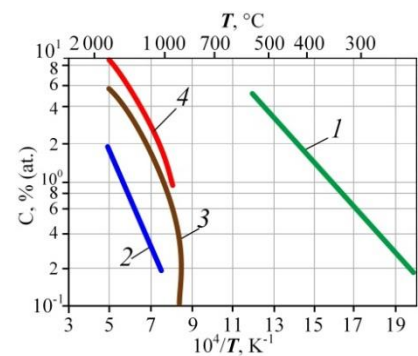


Рис. 5. Межі розчинності елементів проникнення в цирконії [13]: 1 – [H] α -Zr; 2 – [C] α -Zr; 3 – [N] α -Zr; 4 – [O] β -Zr.

Після експлуатації в реакторах оболонки ТВЕЛів мають оксидний шар, який може акумулювати у своїх дефектах деяку кількість водню. Автори у своїй роботі [14] зазначають, що стандартна методика дослідження передбачає високотемпературне ізотермічне знегажування зразків і дозволяє визначати тільки

загальний (об'ємний) вміст водню. Проте, на думку авторів, важливо знати розподіл вмісту водню у приповерхневому шарі. Запропоновано експериментальну методику, що дозволяє визначати кількість водню в оксидній та металевій фазах окислених цирконієвих матеріалів [15-18].

II. Вплив кисню

Розглянемо термодинамічні передумови взаємодії кисню з цирконієм. Основна тенденція зміни ентальпії при проникненні кисню у цирконій $\Delta H[O_2]_{\alpha}$ в залежності від концентрації кисню представлена на рис. 6 [19].

У сильно розведених твердих розчинах α -цирконію (O/Zr до 0,2) значення $\Delta H[O_2]_{\alpha}$ не залежить від концентрації кисню і становить 1194 кДж/моль O_2 . Абсолютне значення $\Delta H[O_2]_{\alpha}$ різко зменшується при O/Zr більше 0,2, це пов'язано з упорядкуванням атомів кисню в решітці α -цирконію, що спостерігається при низьких температурах.

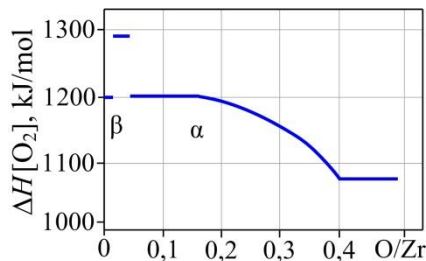


Рис. 6. Залежність парціальної молярної ентальпії розчинення кисню у цирконії $\Delta H[O_2]$ від концентрації

$$\Delta G[O]_L = 4,1868 + (-111 + 0,021T) \text{кДж/г} - \text{атом O.} \quad (2)$$

Температурна залежність вільної енергії Гіббса в утворенні оксиду цирконію ($1/2 ZrO_2$) описується рівнянням 3 [23].

$$\Delta G_{f,1/2:ZrO_2} = 4,1868 + (-130 + 0,022T) \text{кДж/г} - \text{атом O.} \quad (3)$$

Практичне значення має висока розчинність кисню у цирконієвих сплавах. У β -цирконії розчинність кисню становить 10,4 ат.%(2% wt.) [24].

В α -цирконії розчинність кисню ще вище, зустрічаються значення термічної розчинності кисню в цирконії від 28,5 до 40 ат.%, найбільш достовірним є, очевидно, неодноразово доведене значення $29 \pm 0,5$ ат.%(6,75 $\pm 0,1$ мас.%) при $T = 1900 \dots 2065^\circ\text{C}$. Гранична розчинність кисню ($[O]_{\alpha-Zr}$) незначно залежить від температури – на межі фаз $\alpha/(\alpha+ZrO_2)$ $\ln(C_{O,sat})$ [мас.%(] = 1,902 (незалежно від температури гранична розчинність кисню в α -цирконії близько 6,7 мас.%) [25, 26]. Висока розчинність кисню в цирконії робить сплави системи Zr-O дуже перспективними з погляду практичного використання об'ємного легування киснем як методу управління структурою та властивостями цирконію.

У системі Zr-O є лише стабільний оксид ZrO_2 , який має декілька модифікацій [27]. Низькотемпературна моноклінна модифікація ZrO_2

кисню [19].

Для розведених твердих розчинів ентальпія їх утворення не залежить від температури і її значення можна оцінити з рівняння 1 [20]:

$$\Delta H_{fo}[O]_{\alpha 298.15K} = -(585,3412 \pm 10,46), [kJ] \quad (1)$$

де f_o атомний вміст кисню ($f_o = O/Zr$).

Температурна залежність зміни вільної енергії Гіббса кристалічного цирконію, обумовленого легуванням киснем, представлена на рис. 7 [21].

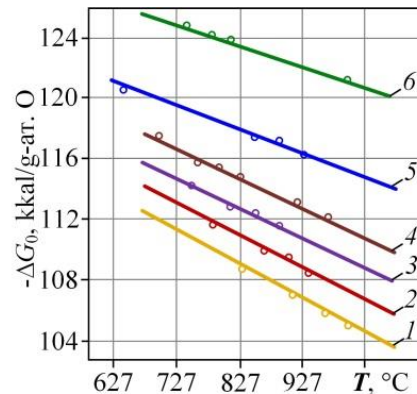


Рис. 7. Парціальна молярна вільна енергія кисню у сплавах Zr-O залежно від концентрації кисню в ат. % [21]: 1 – 300, 2 – 250, 3 – 200, 4 – 150, 5 – 100, 6 – 50.

Температурна залежність зміни вільної енергії Гіббса, обумовленого розчиненням кисню в рідкому цирконії, описується рівнянням 2 [22]:

стійка до 1205°C , де при цій температурі переходить у тетрагональну. Діапазон існування ZrO_2 від температури 1205 до $\sim 2347 \dots 2377^\circ\text{C}$. γ - ZrO_{2-x} , кубічна модифікація, утворюється починаючи з температури евтектоїдного перетворення ($\sim 1402 \dots 1525^\circ\text{C}$) [20, 28, 29]. Низькотемпературна моноклінна модифікація ZrO_2 стійка до 1205°C , де при цій температурі переходить у тетрагональну. Кубічний γ - ZrO_{2-x} стабільний до температури плавлення $\sim 2710^\circ\text{C}$. Поліморфізм має велике практичне значення, оскільки обмежує використання чистого оксиду як тугоплавкого матеріалу до області існування низькотемпературної модифікації. Циклічна зміна температури в області α - $ZrO_2 \leftrightarrow \beta$ - ZrO_2 призводить до розтріскування та руйнування матеріалу [30]. У кубічній модифікації вісім атомів кисню розташовані на відстані 0,220 нм від атомів цирконію. Тетрагональна модифікація має два набори відстаней, 0,2065 і 0,2455 нм, які відповідають стислим і витягнутим тетраედрам. У структурі моноклінного

ZrO₂ цирконій має координаційне число 7 і є два типи іонів кисню: з координаційним числом 3 і координаційним числом 4. Іони першого роду O_i (CN₃) знаходяться в одній площині. з трьома сусідніми іонами цирконію відстань 0,207 нм), кути між зв'язками 104, 109 і 143°. Іони другого типу ОІІ (координаційне число 4) мають оточення у вигляді тетраедра із середньою відстанню 0,221 нм. Усі кути між зв'язками, крім одного (134°), лежать в межах 100...108°.

Нижчі оксиди: ZrO та Zr₂O₃ утворюються на ранніх стадіях відновлення карбіду, а Zr₂O, ZrO та Zr₂O₃ на ранніх стадіях зростання оксидної плівки [31]. Монооксид ZrO має кубічну решітку типу NaCl, параметр решітки $a = 0,4584...0,464$ нм. Ці сполуки утворюються в особливих умовах, не визначають загальних закономірностей поведінки сплавів системи і представляють інтерес як приклади численних метастабільних станів, ймовірність утворення, хімічний склад і кристалічна структура яких визначаються умовами утворення (причиною, за якою утворення сполуки відбувається не в рівновазі, а в метастабільних умовах). Коло таких сполук дуже широке і важко передбачуване.

Тверді розчини кисню в цирконії належать до категорії фаз проникнення, тобто розчинів, у яких відносно невеликі за розміром атоми кисню (атомний радіус яких 0,066 нм) розміщуються в міжвузлях під грати з атомів Zr (α -Zr атомний радіус R = 0,16 нм) [27, 32, 33]. У ґратках α -цирконію атоми кисню займають октаедричні позиції. Октаедричні міжвузля у ґратках α -цирконію мають тригональну симетрію. Рівноважний тиск кисню в цирконії (pO₂) дуже низький – за нормальної температури 450°C pO₂ ~ 1,0×10⁻⁶⁵ Па [24].

Вважають, якщо концентрація кисню в поверхневому шарі зразка досягає 30% ат. (~7% мас.), утворюється оксидна плівка складу ZrO_{2-x}. Іони кисню дифундують крізь плівку і, досягаючи металу, нарощують її товщину (рис. 8) [34].

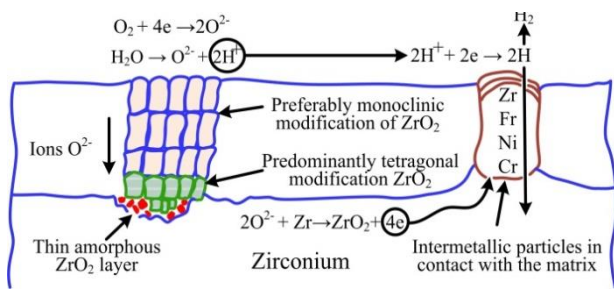


Рис. 8. Схематичне зображення оксидної плівки на Zr [34].

Кінетика окислення цирконієвих сплавів, наприклад, у водних розчинах (наближених до експлуатаційних умов) описується функцією 3:

$$\Delta m = A \cdot t^n, \quad (3)$$

де Δm – приріст маси на одиницю площі поверхні зразка за час t ; A і n – постійні. У початковий період окислення показник ступеня n становить 0,33...0,5.

Коли товщина плівки сягає 2...3 мкм, спостерігається перехід до лінійного окиснення (явище «перелому») та $n = 1$

Оксид цирконію ZrO₂ поліморфний і в міру підвищення температури може існувати у трьох кристалічних модифікаціях: моноклінної – α , тетрагональної – β та кубічної – γ (рис. 8). Оксидні плівки товщиною понад 3 мкм складаються переважно зі стовпчастих кристалів - ZrO₂, але часто містять включення високотемпературних модифікацій. Присутність таких включень в оксидах цирконію, на сплавах Zr-1%Nb та Zr-2,5%Nb після корозійних випробувань на повітрі, в автоклавах та водяній парі (у тому числі в умовах опромінення) підтверджено. І пояснюється, як правило, стабілізуючим впливом стискальних напружень, що виникають у плівці через різницю в параметрах кристалічної решітки цирконію, ZrO₂ і оксидів, що утворюються на включеннях вторинних фаз. Вважають, що напруження, що виникають, при фазовому перетворенні Zr→ZrO₂ сприяють кристалізації спочатку аморфного оксидного шару з утворенням метастабільних β - і γ -фаз. У міру розвитку корозії межа «оксид – метал» просувається вглиб зразка, і частина метастабільних кристалітів, що утворилися, розташовується в об'ємі оксиду. На певному етапі окислення рівень стискальних напружень у зовнішньому шарі плівки стає недостатнім для стабілізації високотемпературних модифікацій, внаслідок чого відбувається мартенситне перетворення тетрагональної та кубічної фаз на моноклінну, що супроводжується збільшенням об'єму і, як наслідок, утворенням тріщин і пор. Вищевикладена схема вважається одним із найімовірніших механізмів «перелому».

Збільшення швидкості окислення після «перелому» пов'язують із відносно безперешкодним проникненням корозійного середовища з поверхні оксиду аж до тонкого шару, що прилягає безпосередньо до металу та відіграє роль дифузійного бар'єру, що лімітує швидкість протікання корозійних процесів. Лінійну кінетику окислення пояснюють постійною рівновагою, коли швидкість формування в оксиді (тобто швидкість деградації його захисних властивостей) та швидкість утворення нового бар'єру стають приблизно однаковими. При переході через «перелом» змінюється як кінетика окислення матеріалу, так і зовнішній вигляд оксиду. До «перелому» плівка має чорний колір, є відносно щільною та добре зчепленою з металевою поверхнею, що визначає її високі захисні властивості. «До перелому» плівки дефіцитні за киснем: її склад відповідає формулі ZrO_{2-x}, де $x < 0,5$. Після «перелому» колір плівки поступово змінюється від чорного до білого, що пов'язано зі зменшенням кількості аніонних вакансій і відповідає наближенню до стехіометричного складу ZrO₂, захисні властивості плівки знижуються: вона стає крихкою і обсыпається.

Окислений цирконієвий сплав складається, власне, з кількох шарів: 1-й – оксид; 2-й – метал, що примикає до оксиду ZrO, з підвищеним вмістом кисню; 3-й – металевий шар з дифузійною зоною кисню. При температурі $T = 300 \dots 500^\circ\text{C}$ для

формування дифузійної зони в металевій фазі витрачається до 15% кисню, поглиненого сплавом у процесі окиснення. Розчиняючись у металі, кисень може призводити до фарбування цирконію. Відомо, що цирконієві матеріали, що містять понад 10% ат. (2 % мас.) кисню, практично не здатні до пластичної деформації. Згідно з експериментальними результатами, випробування опроміненої окисленої оболонки ТВЕЛУ BWR з внутрішнім тиском аргону при $T = 325^{\circ}\text{C}$, у крихкому, через наявність кисню, металевому підшарі Zr(O) виникли радіальні тріщини, що мають продовження в крихкій оксидній фазі, але не в пластичному металі.

Аналіз мікроструктури плівок зразків дозволив вченим [35] виділити три основні типи характерних зерених структур оксидних плівок (рис. 9): з переважно витягнутими зернами, з переважно рівновісними зернами та з шаруватою структурою.

Для більшості вивчених станів характерна структура оксидних плівок з переважно витягнутими зернами довжиною 400...500 нм і шириною 50...100 нм (рис. 9, а). У такій структурі плівок між витягнутими зернами розташовуються окремі рівноважні зерна діаметром 30...40 нм, об'ємна частка яких становить різних станах від 10 до 30%.

Структура плівки з рівновісними зернами (рис. 9,б) діаметром 30...40 нм спостерігалася на зразках сплаву E110Г після шліфування на 2 мкм. У такій структурі є велика кількість пор діаметром до 10 нм і мікротріщин довжиною 4,5 мкм.

Шаруваті структури плівок (тип 3) (рис. 9, в) характерні для зразків сплаву E110Г після окислення у воді (стан 1) та сплаву E125УМЗ після окислення у парі. У таких структурах у підкладці основного металу спостерігаються витягнуті зерна товщиною 60...80 нм, а поблизу поверхні плівки рівновісні зерна діаметром 20...30 нм.

Вченими J. Zhang, A. R. Oganov, X. Li та іншими були виявлені наступні термодинамічно стабільні сполуки: Zr_6O , Zr_3O , Zr_2O , ZrO та ZrO_2 , а також ними

встановлені енергії Гіббса, при яких відбувається формування вищезгаданих сполук (рис. 10). Проведені ними розрахунки показали, що відома моноклінна сполука ZrO_2 існує у найширшому діапазоні хімічних потенціалів на відміну від Zr_6O , Zr_3O , Zr_2O , ZrO , які стабільні лише за сильно відновлювальних умов [36].

Встановлено, що з проникненням кисню в цирконій можливе утворення упорядкованих субоксидів (рис. 11) [37].

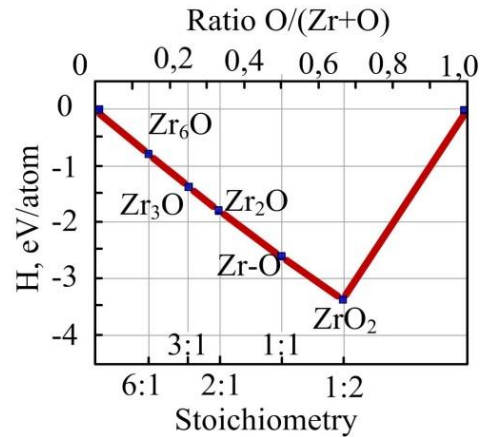


Рис. 10. Ентальпія формування оксидів цирконію [36].

У роботі [38] зафіксували позитивний вплив кисню на втомну довговічність як при кімнатній температурі, так і при підвищеній $T = 350^{\circ}\text{C}$ (рис. 12). Позитивний вплив кисню на втомну довговічність цирконію зафіксовано й іншими дослідниками. Імовірною причиною такого позитивного впливу кисню на втомну довговічність цирконію автори пов'язують з утворенням твердого розчину проникнення елементів в матриці металу.

Автори роботи зазначають, що з підвищенням вмісту кисню розмір зерна зменшується (рис. 13), наприклад, при 140 ppm O_2 становить 19 мкм, при 660 ppm O_2 – 15 мкм, а при 1740 ppm O_2 – 13 мкм [38].

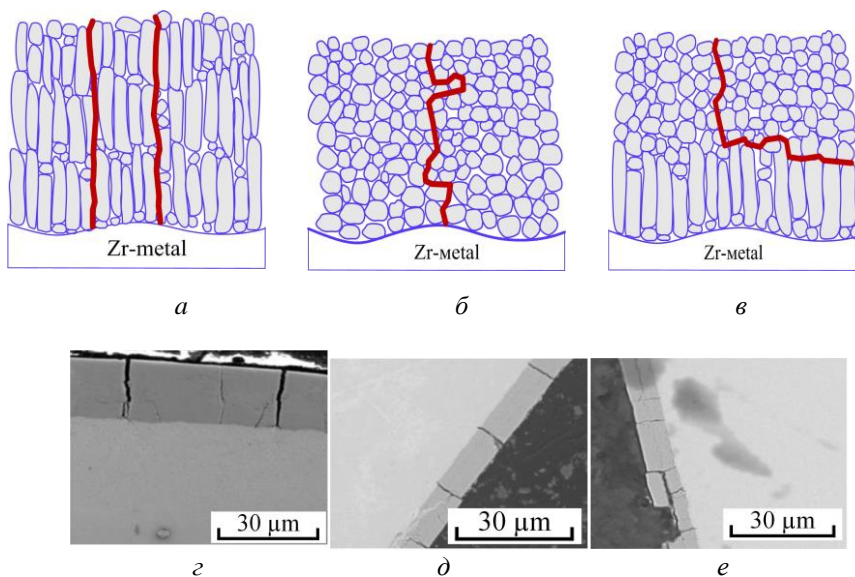


Рис. 9. Типи структур (а, б, в) та різновиди руйнування (з, д, е) оксидних плівок зразків цирконієвих сплавів [35]: а, з – переважно витягнута, б, д – переважно рівноважна, в, е – шарувата.

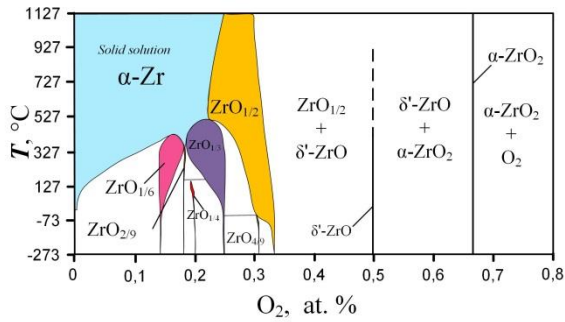


Рис. 11. Розрахункова фазова діаграма ZrO_x [37]. (Кольорові зони вказують на однофазні області, а не зафарбовані ділянки – двофазні області).

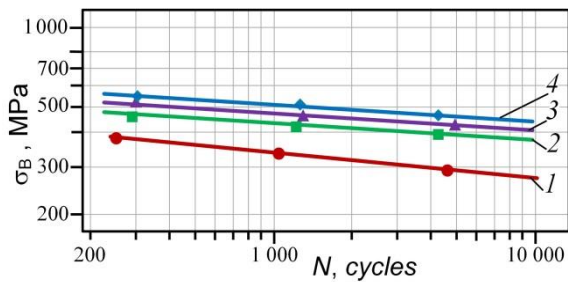


Рис. 12. Криві втоми зразків цирконієвого сплаву на повітрі при $T = 350^\circ\text{C}$ різним вмістом кисню (ppm): 1 – 140, 2 – 660, 3 – 1200, 4 – 1740 [38].

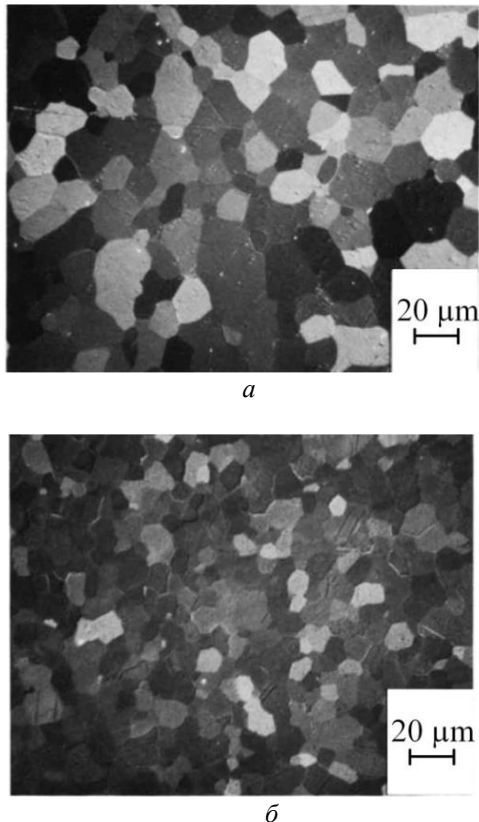


Рис. 13. Мікроструктура цирконію з різним вмістом кисню: а – 140 ppm, б – 1200 ppm [38].

Згідно з даними [39] кисень, впливає на в'язко-крихкий перехід у цирконієвих сплавах (рис. 14) і визначається як функція концентрації кисню та температури.

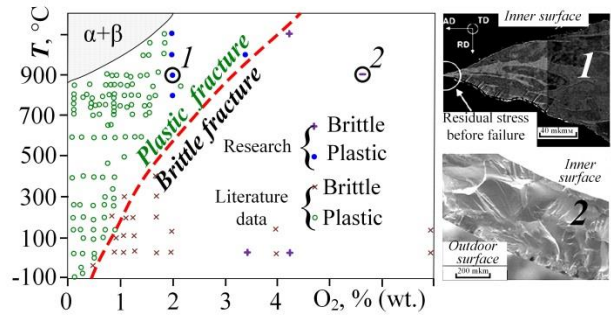


Рис. 14. В'язко-крихкий перехід у цирконієвих сплавах як функція концентрації кисню та температури [39].

У роботі [40] проаналізовано поверхні руйнування цирконієвих сплавів E110 та E125 із вмістом кисню 0,003...0,004% мас. та 0,007...0,008% мас. відповідно. Автори відзначають, що поверхня зламу сплаву з великим вмістом кисню містить велику кількість втомних борозенок, що свідчить про високу енергоємність руйнування. Також у роботі [40] наведено довговічність за малоциклового згину сплавів на основі цирконію з різним вмістом кисню (0,003...0,004 % мас. та 0,007...0,008 % мас.). Зокрема, показано, що сплав з меншим вмістом кисню має велику довговічність як при кімнатній температурі, так і при температурі 350°C .

У роботі [41] зазначено, що підвищення вмісту кисню призводить до уповільнення процесу двійникування і початку зародження мікропор на пізніх стадіях рівномірної пластичної деформації.

Показано [6], що підвищення вмісту кисню в оболонкових трубах із сплаву $Zr-1\%Nb$, викликаючи інтенсивне зміцнення (збільшення межі плинності та межі міцності труб із сплаву $Zr-1\%Nb$ в осьовому напрямку становить у середньому 15,45 МПа) на кожні 0,01% мас. O_2 , що становить 27,6 кг/мм² за кожний % ат. кисню), не призводить до значної втрати пластичності (інтенсивність втрати пластичності труб в осьовому напрямку не перевищує 2% на кожні 0,01% мас. O_2) [6].

Необхідно відзначити, що розчинність елементів проникнення в цирконії залежить від наявних у металі інших елементів проникнення. Наприклад, розчинність водню в α -цирконії залежить від розчиненого кисню у матриці металу. Для оцінки розчинності водню у твердому розчині $Zr[O]$ можна використовувати потрійну діаграму «Zr–O–H» (рис. 15). При невеликому вмісті кисню (0...15 % ат.) розчинність водню в α -фазі збільшується, а потім, при вмісті кисню 15...28%, зменшується [7, 42].

Для тонких крихких покриттів, що покривають пластичну підкладку, очікувана тенденція розвитку оксидних пошкоджень під час деформації представлена на рис. 16 [43]. Щільність оксидних тріщин збільшується з прикладеною деформацією та досягає насичення при великих пластичних деформаціях. Тріщини, паралельні прикладеному навантаженню, з'являються після насичення у фазі зшивки, а при дуже високій деформації відбувається відкол крихкого шару. Деформація відшаровування

оксидного шару залежатиме від міцності зв'язку оксид-цирколю-4, а також від щільності тріщин.

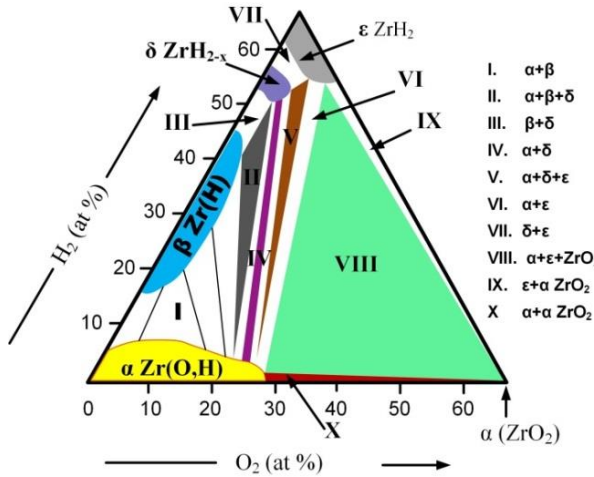


Рис. 15. Потрійна система «Zr–O–H» при температурі $T = 700^\circ\text{C}$ [7].

Вихідний «повітряний» оксид є щільним та захисним і є присутнім на всіх поверхнях сплаву Zr, що піддаються впливу кисневмісного середовища, складається з дуже дрібних рівновісних нанокристалів ZrO_2 з певною орієнтацією щодо орієнтації зерен Zr, на якому вони утворюються (рис. 17) [44]. Деякі з цих зерен з переважною орієнтацією зростають у стовпчасті зерна розміром близько 2 мкм. Переважними

орієнтаціями кристалітів є ті, які мінімізують напруження через зміну об'єму при переході від Zr до ZrO_2 (відношення Піллінга-Бедворта $\sim 1,565$). Відповідно до [44], незначні невідповідності в орієнтації кристалів щодо кращої орієнтації викликає накопичення напруження. Оцінено найвищі стискаючі напруги приблизно 1200 МПа присутні поблизу межі розділу метал/оксид і близько нуля поблизу зовнішньої поверхні в оксидному шарі товщиною 80 мкм, сформованому на сплаві ZIRLO [44].

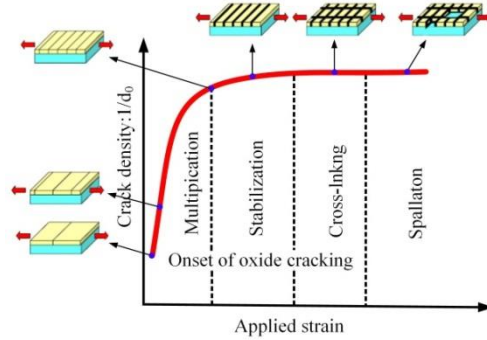


Рис. 16. Схематичне зображення пошкодження оксиду в залежності від прикладеної деформації [43].

Дослідженню впливу кисню на характеристики цирконієвих сплавів та поведінку матеріалу під опроміненням присвячено значну кількість робіт [1, 45-50]. Встановлено, що сегрегація домішок

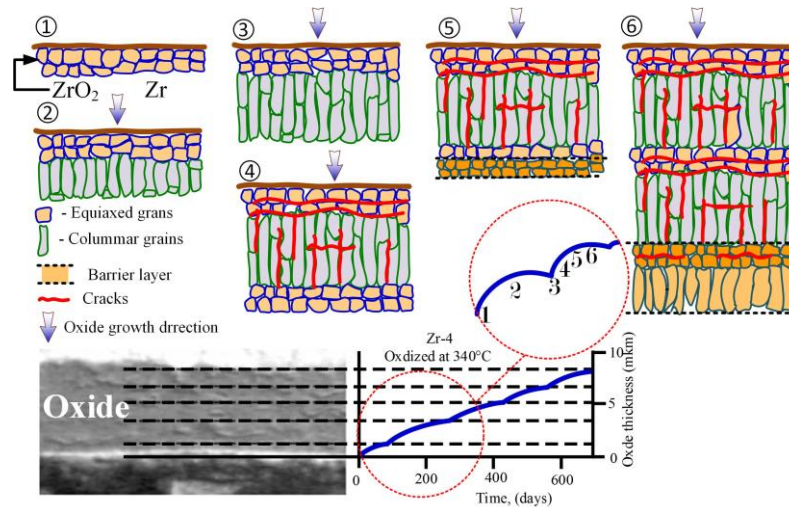


Рис.17. Взаємозв'язок між схематичною структурою оксиду та кінетикою окиснення. Корозія сплаву Zry-4 в автоклаві за температури 340-360°C [44].

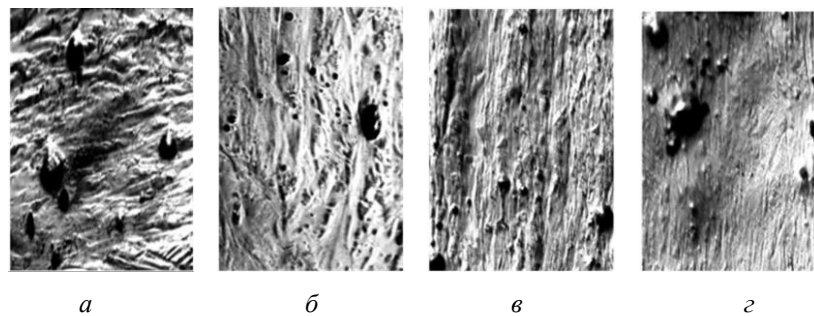


Рис.18. Структура зразків гарячедеформованих труб з різним вмістом кисню у зоні руйнування, $\times 500$: а – 0,06% O_2 ; б – 0,08% O_2 ; в – 0,11% O_2 ; з – 0,18% O_2 [51].

проникнення збільшує ризик руйнування під час експлуатації [37]. З іншого боку, завдяки своїй зміцнювальній дії, що спричиняє кисень, відбувається підвищення тривалої міцності і опору повзучості сплавів Zr під опроміненням [46, 47]. Тому кисень вводять до складу сплаву Zr-1%Nb як легувальний елемент до 0,14% і більше [1]. У роботі [1] показано, що підвищення вмісту кисню в оболонкових трубах із сплаву Zr-1%Nb до 0,16%, викликаючи інтенсивне зміцнення, не призводить до значної втрати пластичності. Крім того, з підвищенням температури механічних випробувань кисневе зміцнення слабшає. Присутність кисню до 0,5% за його однорідного розподілу не призводить до значного зниження корозійної стійкості сплавів цирконію з ніобієм [41, 50].

Встановлено [51], що для деформованих зразків із вмістом кисню 0,06...0,08% характерна наявність великої кількості двійників у зоні руйнування (рис. 18, а). Однак при збільшенні вмісту кисню їх кількість з віддалення від місця руйнування зменшується (рис. 18, б). У зразках із вмістом кисню 0,11 % двійники зустрічаються рідко навіть поблизу зони руйнування (рис. 18, в), а деформованих зразках з 0,18 % кисню методом світлової мікроскопії двійники не виявлено (рис. 18, г). Вченими зроблено висновок, що збільшення кількості кисню призводить до пригнічення процесів двійникування та зростання

ймовірності утворення незворотних дефектів структури при менших ступенях деформації.

Згідно з даними [6], перебуваючи в твердому розчині, кисень як у чистому цирконії, так і в сплавах на його основі викликає зміцнення при кімнатній температурі, що дорівнює (18 ± 4) МПа на кожні 0,01% мас. O_2 (30 ± 5) кг/мм² кожен 1,0 % ат. кисню. Кисневе зміцнення слабшає (значення $\sigma_{\tau}/\Delta C_O$ зменшується) зі збільшенням вмісту кисню та підвищенням температури механічних випробувань.

Присутність кисню в цирконії істотно впливає на поведінку вакансій, їх рухливість і термічну стабільність. Результати досліджень швидкості зростання дислокаційних петель при електронному опроміненні (дослідження в динаміці при опроміненні у високовольтному електронному мікроскопі), проведені Геліо зі співробітниками на цирконії з різним вмістом кисню [10], показали, що енергія міграції вакансій значно збільшується з підвищенням вмісту кисню (0,72 еВ для чистого цирконію до 1,58 еВ для 1760 ppm O_2) Кореляція між розподілом концентрації кисню і градієнтом твердості в приповерхневому шарі після обробки в кисневмісній суміші (рис. 19) показана в роботі [38].

Таким чином, вплив кисню на властивості неоднозначний і вимагає додаткових досліджень у кожному конкретному випадку.

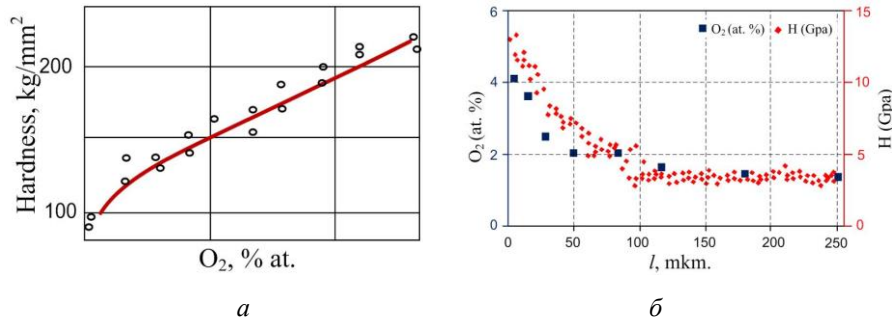


Рис. 19. Вплив вмісту кисню на твердість цирконію (а) та на розподіл твердості за перерізом (б) [38].

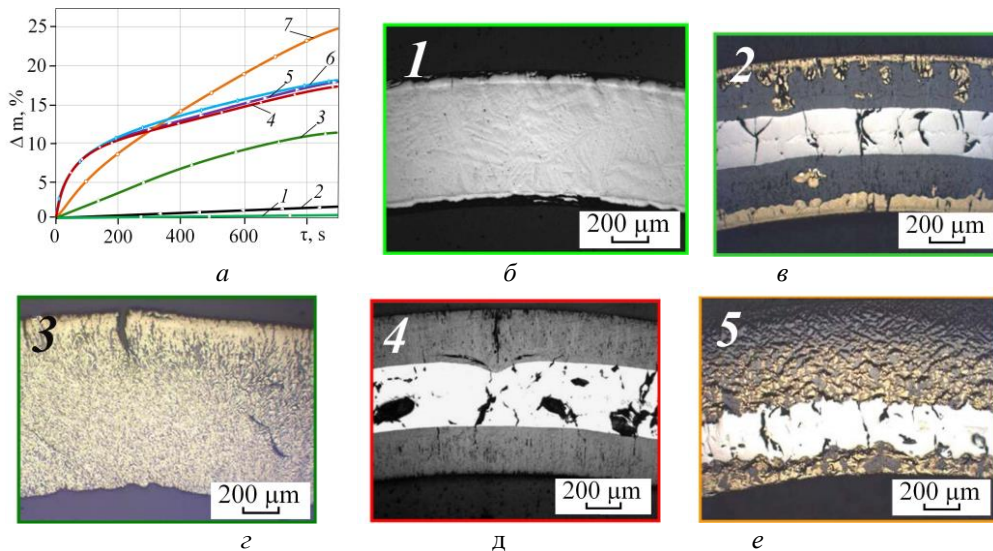


Рис. 20. Приріст маси (а) і структура ТВЕВ'них (б, в, з, д, е) після обробки в різних середовищах при $T=1200^\circ C$ [53]: 1, б – N₂; 2, в – O₂ + N₂; 3, з – α -Zr(O)+N₂; 4, д – O₂; 5 – O₂+повітря; 6 – H₂O; 7, е – повітря [52].

III. Вплив азоту

Реакція цирконієвих сплавів із азотом дуже повільна. Попередньо окислені сплави цирконію реагують у десять разів швидше з азотом, і попередньо окислене та гомогенізоване покриття, тобто стабілізований атомом кисню α -Zr(O), реагує майже на два порядки швидше. Як правило, нітрид цирконію з'являється, коли кисень відсутній у газовій фазі і водночас перебуває у твердому розчині (рис. 20) [52]. Ці умови локально встановлюються на межі метал-оксид або можуть існувати глобально в умовах нестачі кисню. Окислення киснем і парою має параболічну кінетику при температурах, що перевищують 1050 °С, а при нижчих температурах спочатку під параболічну перед переходом до розриву. Суміш пари або кисню з азотом прискорює деградацію внаслідок утворення та повторного окислення нітриду цирконію, внаслідок чого утворюється пористий та не захисний оксид/нітрид. Пористий оксид та пара в атмосфері призводять до сильного поглинання водню залишковим металом [52].

Установлено, що за високотемпературної взаємодії цирконію з азотом і водяною парою наслідки істотно залежать від пропорцій цих складових. Зокрема, показано, що при температурі 800 °С найбільший руйнівний ефект матиме місце при 90%N₂ та 10%H₂O (рис. 21) [53], що корелює з приростом маси.

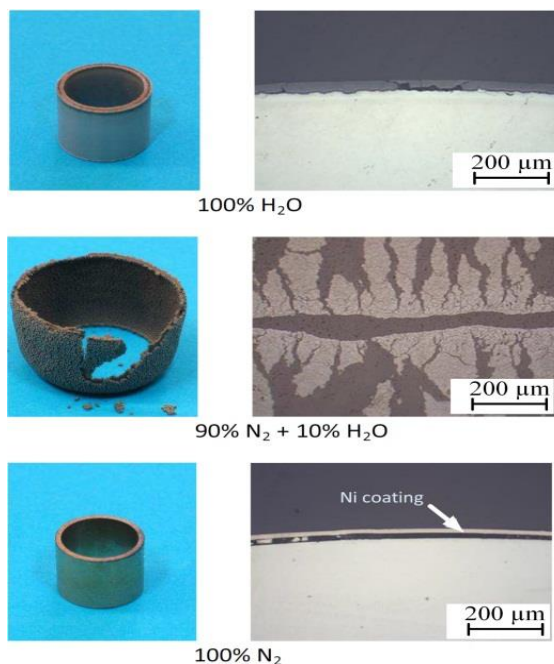


Рис. 21. Зовнішній вигляд після випробувань та мікрофотографії вибраних зразків сплаву Zr-4 після 6-годинного окиснення при 800 °С у різних складах газу [53].

Розчинення азоту в матриці цирконію істотно впливає на пластичність і міцність: зі збільшенням вмісту елемента проникнення пластичність знижується, а міцність підвищується [11].

IV. Вплив азотокисневої суміші

Останнім часом, згідно з літературними джерелами, велика увага приділяється вивченню механізму взаємодії повітря (фактично одночасної дії кисню та азоту) з цирконієвими оболонковими трубами. Роботи з цього напрямку посилилися після аварії на АЕС Фукусіма. Адже, згідно з аналізом наслідків аварії на цій АЕС, цілком можливе виникнення критичної ситуації, коли подача охолоджуючої води практично припиняється і оболонки ТВЕЛів в короткий термін зазнають значного підвищення температури. З точки зору безпеки, працездатність оболонки ТВЕЛ при високих температурах погіршується швидше на повітрі, ніж у парі. Зокрема, вченими показано, що нітрид цирконію утворюється лише за відсутності кисню у газовій фазі та водночас за присутності кисню у металевій фазі [54].

Користуючись діаграмою p_{O_2}/p_{N_2} (рис. 22), можна визначити межі стійкості існування Zr, ZrO₂ та ZrN залежно від температури [55]. Наприклад, при температурі $T = 927^\circ\text{C}$ нітрид цирконію ZrN стійкий при дуже низькому парціальному тиску кисню ($p_{O_2} < 10^{-32}$ Па) і при парціальному тиску азоту, що не перевищує 10^{-17} Па.

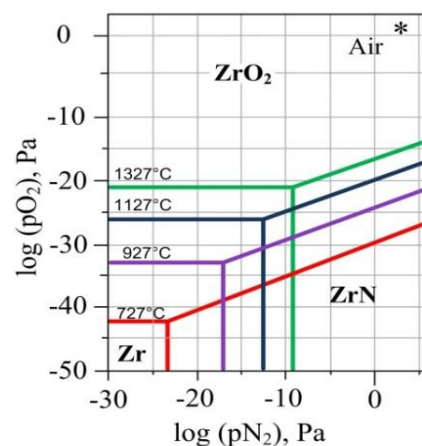


Рис. 22. Діаграма стійкості p_{O_2}/p_{N_2} [55]. (Примітка. Зірка у правому верхньому кутку представляє склад повітря).

Вміст кисню в металі істотно впливає на приріст маси і структуру цирконієвих зразків при температурі $T = 1100^\circ\text{C}$ (рис. 23). Згідно з результатами досліджень вчених [55] приріст маси азотованого зразка збільшується зі збільшенням вмісту кисню в металі. Болдуїн із співробітниками [55] докладно вивчили явища, що спостерігаються при зміні вмісту азоту в газових сумішах з киснем. Мікроструктура шару при зміні вмісту азоту суміші від 0 до 100% значно змінюється..

У чистому кисні при $T = 900^\circ\text{C}$ деградація оксидного шару на цирконії дещо сповільнюється. У шарі, що містить до 15% N₂, з'являються ізольовані частинки ZrN (жовті), але оксидна основа шару ще схильна до деградації. При концентрації азоту вище 15% виявляється суцільна плівка ZrN, що прилягає до металу, та спостерігається загальна деформація

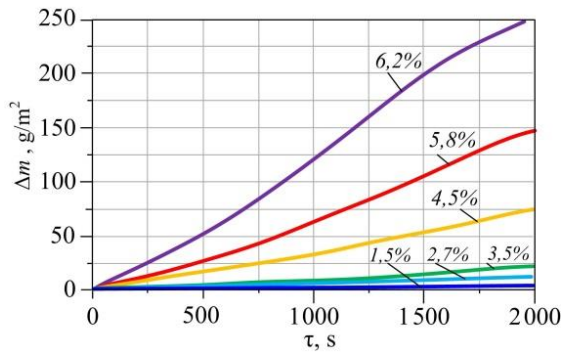


Рис. 23. Приріст маси зразків з різним вмістом кисню при азотуванні $T = 1100^{\circ}\text{C}$ [55].

вихідного зразка цирконію. Одночасно зникають локальні проникнення оксиду в основу. Нарешті, тільки в атмосфері чистого азоту із системи повністю зникає оксид, спостерігається лише суцільна плівка ZrN , деградація окису та деформація основи не виявляється [55].

На рис. 24 наведена схема, що ілюструє будову шару оксиду, сформованого на цирконії в результаті послідовного його нагрівання в різних газах при $T = 900^{\circ}\text{C}$ [56].

Рисунок 24 ілюструє наступне:

а) при вторинному нагріванні у середовищі газу, збагаченого азотом, на металі після деградації окалини завжди спостерігається суцільна плівка ZrN ;

б) при вторинному нагріванні в кисні плівка ZrN (утворилася раніше на повітрі або в азоті) більш-менш швидко зникає; пластинка цирконію може навіть швидко згоряти, якщо первинна окалина складалася лише з ZrN ;

в) при вторинному нагріванні, у кисні або на повітрі на зразку окалина, що сформувалася в результаті першого нагріву, завжди утворює зовнішню зону кінцевого оксидного шару.

Отже, окислення відбувається внаслідок дифузії кисню до межі розділу метал - оксид, при цьому чорна оксидна плівка може ставати білою, якщо вона віддаляється від цієї поверхні розділу, проте внутрішня зона окалини, що утворилася в результаті вторинного окислення, може представляти собою суцільний шар чорного кольору.

Вченими J. Birchley та L. Fernandez-Moguel з інституту ім. П. Шеррера (Швейцарія) [57] було

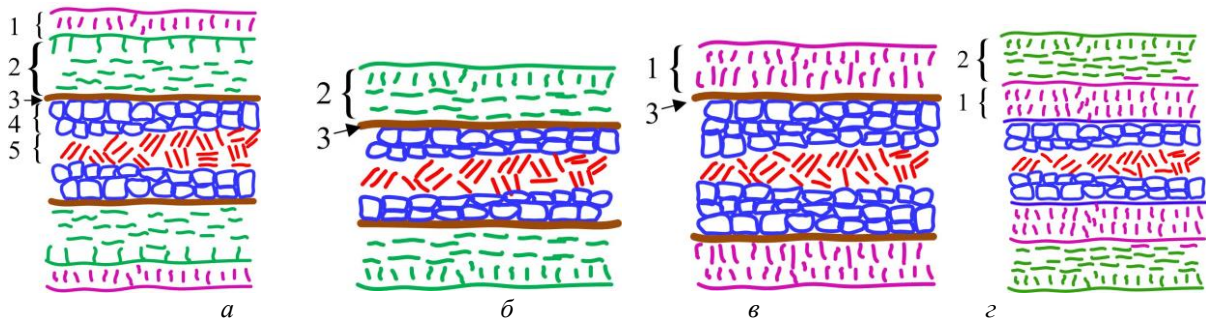


Рис. 24. Схема структури приповерхневого шару, що утворився на цирконії, в результаті послідовного нагрівання при $T = 900^{\circ}\text{C}$ в різних газових середовищах [56]: а – кисень \rightarrow повітря; б – азот \rightarrow повітря;

в – кисень \rightarrow азот; г – повітря \rightarrow кисень;

1 – ZrO_2 , що утворився в O_2 ; 2 – ZrO_2 , що утворився на повітрі; 3 – ZrN ; 4 – $\alpha\text{-Zr}$; 5 – $\beta\text{-Zr}$.

встановлено деякі закономірності насичення цирконієвого сплаву Zry-4 після обробки різних газових середовищах. Зокрема, показано, що найбільший приріст маси даного сплаву спостерігається після обробки повітрям, а найменший – після обробки чистому азоту (рис. 25).

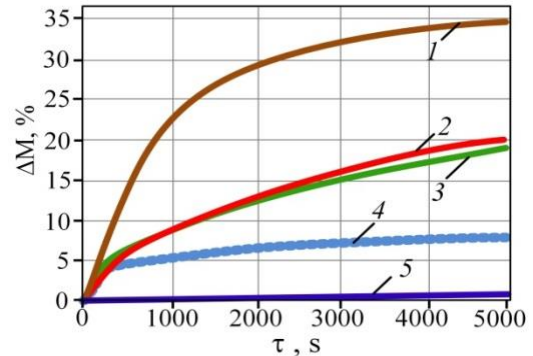


Рис. 25. Приріст цирконієвого сплаву Zry-4 після обробки при $T = 1100^{\circ}\text{C}$ у різних газових середовищах [57]: 1 – повітря; 2 – $\text{O}_2 \rightarrow$ повітря, 3 – O_2 ; 4 – $\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2$; 5 – N_2 .

Розчинення як азоту, так і кисню в матриці цирконію істотно впливає на пластичність і міцність: зі збільшенням вмісту елементів проникнення пластичність знижується, а міцність підвищується (рис. 26) [11].

При вивченні взаємодії ZrO_2 з аміаком ($T = 950^{\circ}\text{C}$) автори виявили низку метастабільних оксинітридів цирконію зі складними структурами, стійкими за температури утворення в середовищі азоту. Вони відповідали складам Zr_2ON_2 ($a = 1,0135$ нм), $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$ ($a = 0,6246$ нм, $\alpha = 99^{\circ}35'$) та $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ (ромбодричний осередок). При нагріванні в інертному середовищі всі зазначені оксинітриди розкладалися з утворенням двоокису ZrO_2 та кубічного нітриду ZrN . В умовах високотемпературного вакуумного спікання формування оксинітридів Zr_2ON_2 , $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$, $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ не спостерігалось (рис. 27).

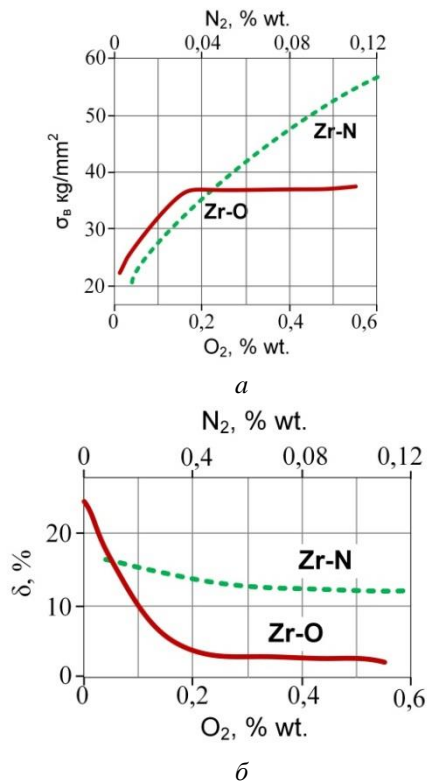


Рис. 26. Вплив кисню та азоту на міцність (σ_b) та на відносне подовження (δ) цирконію [11].

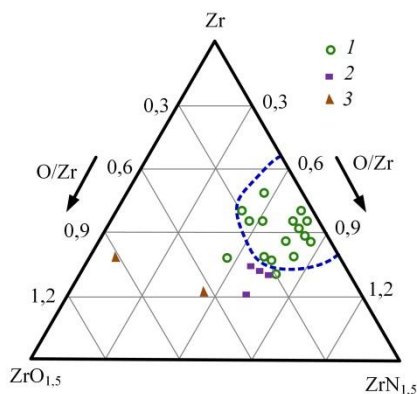


Рис. 27. Фазовий склад зразків системи Zr-N-O при 1500°C [59]:

1 – однофазні, 2 – двофазні, 3 – трифазні.

Van Lam Do разом із іншими вченими [60] було визначено межі фаз у системі Zr-N-O при $T = 1100^\circ\text{C}$. Як відзначають дані автори, встановлена ними межа розчинності кисню в $\text{Zr}(\text{N}, \text{O})_{1-x}$ дещо більша, ніж межа, визначена Zanulin [61]. Цікаво відзначити, що домен стабільності $\text{Zr}(\text{N}, \text{O})_{1-x}$ вказує на гіпотетичний монооксид цирконію ZrO . На рис. 28 також наведена область стабільності гексагональної фази Zr, яка дещо розширюється, коли розчинені азот і кисень. Моноклінний ZrO_2 знаходиться в рівновазі з $\text{Zr}(\text{N}, \text{O})_{1-x}$, утворюючи $\text{ZrO}_2 + \text{Zr}(\text{N}, \text{O})_{1-x}$ та двофазну область.

Сама потрійна система досі всебічно не вивчена. Визначено фазовий склад у загартованих зразках цирконію, частково спалених на повітрі. Результати цього дослідження показано на рис. 29 [62]. Зразки металевого Zr частково реагували з повітрям за температури горіння 2400°C. Крім оксинітридних фаз

$\text{ZrO}_2\text{-ZrN}_{4/3}$, повідомлялося про включення, багатих Zr, зі складами, які розсіювались між ZrN та $\text{ZrO}_{0,25}$. Природа цих включень надалі не уточнювалася. Метою цього дослідження було подальше вивчення існуючих фаз та відносин плавлення в потрійній системі Zr-O-N. Зразки з певним складом зазнавали лазерного нагрівання до утворення розплаву.

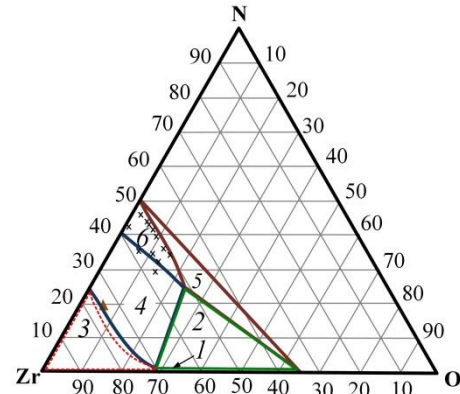


Рис. 28. Границі фаз в системі Zr-N-O при 1100°C: 1 – $\alpha\text{-Zr} + \text{ZrO}_2$; 2 – $\alpha\text{-Zr} + \text{Zr}(\text{N}, \text{O})_{1-x} + \text{ZrO}_2$; 3 – $\alpha\text{-Zr}$; 4 – $\alpha\text{-Zr}(\text{N}, \text{O})_{1-x}$; 5 – $\text{ZrO}_2 + \text{Zr}(\text{N}, \text{O})_{1-x}$; 6 – $\text{Zr}(\text{N}, \text{O})_{1-x}$ [60].

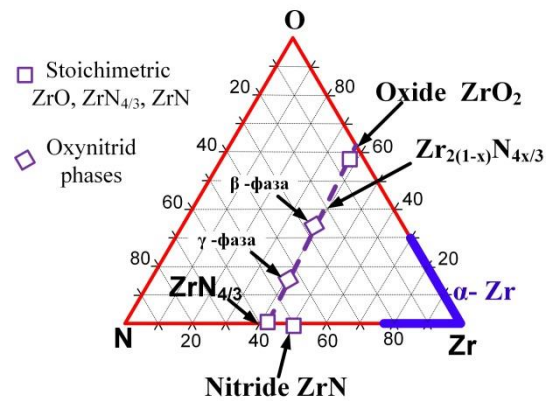


Рис. 29. Фазові склади у загартованих зразках при горінні Zr на повітрі [62].

Також слід зазначити, що протягом багатьох років успішно ведуться роботи в напрямку використання хіміко-термічної обробки в контрольованому кисень-або азотовмісному газовому середовищі для підвищення функціональних властивостей, як опір окисненню [63], тривалу міцність [64] цирконієвих сплавів, так і комплекс механічних властивостей [65, 66], трибологічні властивості [67] окиснених титанових сплавів.

Висновки

Підбиваючи підсумки літературного огляду вплив вмісту елементів проникнення (зокрема, кисню, азоту, водню) низку функціональних властивостей цирконієвих сплавів можна зробити такі висновки:

- у науково-технічній літературі основна увага приділена об'ємному легуванню цирконієвих сплавів киснем та азотом та випробуванням при високих температурах;

- показано, що елементи проникнення (кисень, азот) мають різні граничні розчинності в цирконії;
- досліджено, що залежно від вмісту кисню чи азоту вони або розчиняються, або формують хімічні сполуки;
- підтверджено, що азот та кисень утворюють ряд стабільних сполук субоксидів та субнітридів, які, швидше за все, можуть сприяти покращенню властивостей цирконію;
- показано, що наявність оксидного та нітридного шарів впливає на властивості цирконієвих сплавів;
- наведено результати впливу обробки в середовищах, що містять одночасно кисневу та азотну компоненти на властивості цирконію;
- показані термодинамічні передумови формування оксинітридів цирконію різного фазового складу з азотокисневої газової суміші.

Труш В.С. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, докторант;
Пилипенко М.М. – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу чистих металів, металофізики та технологій нових матеріалів;
Стоєв П.І. – доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник;
Тихоновський М.А. – кандидат технічних наук, начальник науково-дослідної лабораторії електрофізичних матеріалів і технічних надпровідників;
Погрелюк І.М. – доктор технічних наук, професор, завідувач відділу матеріалознавчих основ інженерії поверхні;
Федирко В.М. – доктор технічних наук, професор, головний науковий співробітник;
Лук'яненко О.Г. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;
Лавриць С.М. – кандидат технічних наук, науковий співробітник.

- [1] A.S. Zaimovsky, A.V. Nikulina, N.G. Reshetnikov, Zirconium alloys in the nuclear industry, Energoizdat, Moscow, (1981). (in Russian).
- [2] C. Lemaignan, Zirconium Alloys: Properties and Characteristics, *Comprehensive Nuclear Materials* 217–232 (2012); <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-056033-5.00015-x>
- [3] N.A. Azarenkov, L.A. Bulavin, I.I. Zalyubovsky, V.G. Kirichenko, I.M. Neklyudov, B.A. Shilyaev, Nuclear energy. Chapter 2. Nuclear power. Textbook, V.N. Karazin KhNU, Kharkiv, (2012). (in Russian).
- [4] E.O. Adamov, Yu.G. Dragunov, V.V. Orlov et al. Mechanical engineering of nuclear technology. T. IV-25. In 2 books. Book. 1, Mashinostroenie, Moscow, (2005). (in Russian).
- [5] T.P. Chernyaeva, A.I. Stukalov, V.M. Gritsina, Oxygen in zirconium: A review based on the materials of domestic and foreign publications for 1955-1999. Scientific-technical complex "Nuclear fuel cycle", NNTs KIPT, Kharkiv, (1999). (in Russian).
- [6] T.P. Chernyaeva, A.I. Stukalov, V.M. Gritsina, Influence of oxygen on mechanical properties of zirconium, *Problems of atomic science and technology* 12(1), 96-102 (2002). (in Russian).
- [7] C. Anghel. Modified oxygen and hydrogen transport in Zr-based oxides. Doctoral Thesis. Division of Corrosion Science Department of Materials Science and Engineering Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden, 256 (2006); <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:10706/FULLTEXT01.pdf>.
- [8] L. Griboaud, D. Arias, J. Abriata, The N-Zr (Nitrogen-Zirconium) System. *Journal of Phase Equilibria*, 15(4), 441-449 (1994); <https://doi.org/10.1007/bf02647575>.
- [9] C. Lemaignan, A. T. Motta, Zirconium Alloys in Nuclear Applications. *Materials Science and Technology* (2006). <https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0111>.
- [10] T.P. Chernyaeva, A.I. Stukalov, V.M. Gritsina, Oxygen behavior in zirconium, *Problems of atomic science and technology* 2(77), 71-85 (2000). (in Russian).
- [11] D. Douglas, Metal science of zirconium. Atomizdat, Moscow, (1975). (in Russian).
- [12] I. Kogan., B.A. Kolachev, Yu.V. Levinsky et al. Constants of interaction of metals with gases. Metallurgiya, Moscow, (1987). (in Russian).
- [13] V.M. Azhazha, P.N. Vyugov, S.D. Lavrinenko, V.I. Lapshin, N.N. Pilipenko, Electron beam melting of zirconium, *Problems of atomic science and technology* 5, 3-11 (2000). (in Russian).
- [14] F. Groeschel, A. Hermann, Experiments to understand the corrosion process of fuel rod claddings. Annual Rep. PSI, Annex IV. Villigen, Switzerland, (1996).
- [15] A. Shmakov and el. Separate determination of hydrogen in zirconium alloys and in their oxide. PSI TM-43-97-03. Villigen, Switzerland, (1997).
- [16] H. Bruchertseifer et ell. Investigation of hydrogen distribution in oxidised zirconium alloys by thermo-release method. Proc. annual meeting on Nucl. Technology «Jahrestagung Kerntechnik», München, Germany (1998).
- [17] A.A. Shmakov, E.A. Smirnov, and Kh. Bruchertzeufer, Hydrogen Distribution and Diffusion in Oxidized Zirconium-Based Alloys, *Atomic Energy* 85(3), 253-255 (1998) (in Russian).
- [18] A.A. Shmakov, Diffusion of hydrogen in zirconium oxides before and after the “break”. *Problems of atomic science and technology*. Issue. 1, 362-365 (2006) (in Russian).
- [19] G. Boureau, P. Gerdanian, High temperature thermodynamics of solutions of oxygen in zirconium and hafnium, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 45(2), 141-145 (1984); [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(84\)90112-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(84)90112-4).
- [20] P.Y. Chevalier, E. Fischer, Thermodynamic modeling of the O-U-Zr system, *J. Nucl. Mater.* 257(3), 213-255 (1998); [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(98\)00450-4](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(98)00450-4).

- [21] K.L. Komarek, M. Silver, Thermodynamics of Nuclear Materials: Proc. Int. Conf. IAEA, Vienna, p. 749-774 (1962).
- [22] D.R., Olander, W.-E. Wang, Thermodynamics of U-O and Zr – systems and application to analysis of fuel liquefaction during severe accidents in light water reactors, *J. Nucl. Mater.* 247, 258-264 (1997); [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(97\)00052-4](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(97)00052-4).
- [23] M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges, *J. Sauer. Surface Science Reports* 62, 219-270 (2007); <http://www2.hu-berlin.de/chemie/sfb546/Publikationen2008/fullpapers/C5/GHS07.pdf>.
- [24] T. Tsuji, M. Amaya, Study on order-disorder transition of Zr-O alloys (O/Zr = 0 - 0.31) by heat capacity measurement. *J. Nucl. Mater.*, 223(1), 33-39 (1995); [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(95\)00019-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(95)00019-4).
- [25] O.M. Sreedharan, J.B. Gnanamoorthy, Oxygen potentials in alkali metals and oxygen distribution coefficients between alkali and structural metals - an assessment. *J. Nucl. Mater.*, 89(1), 113-128 (1980); [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(80\)90015-x](https://doi.org/10.1016/0022-3115(80)90015-x).
- [26] D.L. Smith, K. Natesan, Influence of nonmetallic impurity elements on the compatibility of liquid lithium with potential CTR containment materials. *Nuclear Technology*. 22, 392-404 (1974); <https://doi.org/10.13182/nt74-a31423>.
- [27] H.J. Goldshmidt, Interstitial alloys [transl. from English. S.N. Gorina]. Mir, Moscow, Vol. II. (1971) (in Russian).
- [28] P.J. Harward, I.M. George, Determination of $\beta/\beta+\gamma$ eutectoid transition temperature in ZrO_{2-x} at variable heating/cooling rates. *J. Nucl. Mater.* 265(1-2), 65-68 (1999); [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(98\)00620-5](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(98)00620-5).
- [29] P.J. Harward, I.M. George, Dissolution of ZrO_2 in molten Zircaloy-4. *J. Nucl. Mater.* 265(1-2), 69-77 (1999); [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(98\)00512-1](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(98)00512-1).
- [30] A. Wells, Structural Inorganic Chemistry. In 3 volumes. Vol. 2. Mir, Moscow (1987).
- [31] T. Arima, K. and et., Oxidation kinetics of Zircaloy-2 between 450°C and 600°C in oxidizing atmosphere. *J. Nucl. Mater.* 257(1), 67-77 (1998); [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(98\)00069-5](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(98)00069-5).
- [32] I.I. Kornilov, V.V. Glazova, E.M. Kenina, Effect of Oxygen on the Properties of Zirconium at Elevated Temperatures. *Atomic Energy* 26(4), 324-327 (1969).
- [33] G.M. Hood, Point defect diffusion in α -Zr. *J. Nucl. Mater.* 159, 149-175 (1988); [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90091-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90091-8).
- [34] A. Shmakov, B. Kalin, E. Smirnov, Hydrogen in Zirconia Alloys. Hydride Embrittlement and Fracture of Zirconia (Russian Edition). Lambert Academic Publishing, Chisinau (2014). ISBN 978-3659532665.
- [35] M.V. Koteneva, Structure and destruction of oxide films of zirconium alloys: abstract of dissertation for the competition. Doctoral Thesis. National Research Technological University MISiS, Moscow, (2014).
- [36] J. Zhang, A.R. Oganov, X. Li, H. Dong, Q. Zeng, Novel compounds in the Zr-O system, their crystal structures and mechanical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17(26), 17301-17310 (2015); <https://doi.org/10.1039/c5cp02252e>.
- [37] B. Puchala, A. Van der Ven, Thermodynamics of the Zr-O system from first-principles calculations. *Physical Review B* 88(9), 094108 (2013); <https://doi.org/10.1103/physrevb.88.094108>.
- [38] D. Lee, P.T. Hill, Effect of oxygen on the fatigue behavior of Zircaloy. *J. Nucl. Mater.* 60(2), 227-230 (1976); [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(76\)90170-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(76)90170-7).
- [39] R. Chosson, A.F. Gourgues-Lorenzon, V. Vandenberghe, J.C. Brachet, J. Crépin, Creep flow and fracture behavior of the oxygen-enriched alpha phase in zirconium alloys. *Scripta Materialia* 117, 20-23 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.02>.
- [40] S.A. Nikulin, A.B. Rozhnov, A.Y. Gusev, T.A. Nechaykina, S.O. Rogachev, M.Y. Zadorozhnyy, Fracture resistance of Zr-Nb alloys under low-cycle fatigue tests. *J. Nucl. Mater.* 446(1-3), 10-14 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.039>.
- [41] V.S. Vakhrusheva, O.A. Kolenkova, G.D. Sukhomlin, Influence of oxygen content on ductility, damageability and parameters of acoustic emission of metal pipes from Zr-1%Nb alloy. *Problems of atomic science and technology* 5, 104-109 (2005); https://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2005_5/article_2005_5_104.pdf.
- [42] M. Liyanage, R. Miller, R.K.N.D. Rajapakse, Effect of Oxygen on Hydrogen Diffusivity in α -Zirconium. *arXiv:1909.02486v1 [cond-mat.mtrl-sci]* (2019); <https://arxiv.org/pdf/1909.02486.pdf>.
- [43] J. Desquines. V. Georghentum. F. Lemoine. B. Cazalis, The fracture and spallation of zirconia layers in high burnup PWR fuel claddings submitted to RIA transients. Proceedings of 18th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMiRT 18) (Beijing, China, August 7-12, 2005); https://www.academia.edu/18675979/the_fracture_and_spallation_of_zirconia_layers_in_high_burnup_pwr_fue_l_claddings_submitted_to_ria_transients.
- [44] P. Rudling, Zr alloy corrosion hydrogen pickup. ANT International, Molnlycke, Sweden, p. 96 (2013); <https://www.nrc.gov/docs/ML1525/ML15253A227.pdf>.
- [45] I. Aitchison, P.H. Davies, Role of microsegregation fracture of cold-worked Zr-2,5% Nb pressure tubes II. *J. Nucl. Mater.* 203(3), 206-220 (1993); [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90377-b](https://doi.org/10.1016/0022-3115(93)90377-b).
- [46] A.V. Nikulina, M.M. Perehud, B.K. Shamardin, V.P. Kobylansky, Metallurgical factors that determine the properties of zirconium alloys under irradiation. Proceedings of II International Conference on Reactor Materials Science (Alushta, May 22-25, 1990), Kharkov Physical-Technical Institute (KIPT), Kharkov, Vol. 4, p. 40-54 (1990) (in Russian); <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/24/052/24052907.pdf>.

- [47] V.P. Kobylansky, V.K. Shamardin, Z.E. Ostrovsky, V.M. Raevsky, A.B. Nikulina, M.M. Peregud, V.M. Grigoriev, Radiation forming of cladding and channel pipes from zirconium alloys at high neutron fluences. Proceedings of II International Conference on Reactor Materials Science, (Alushta, May 22-25, 1990), Kharkov Physical-Technical Institute (KIPT), Kharkov, Vol. 4, p. 64-72 (1990) (in Russian).
- [48] V.A. Tsikalov, B.V. Samsonov, A.Ya. Rogozyanov, P.P. Losev, V.C. Shamardin, V.P. Kobylansky, A.V. Nikulina, M.B. Thebesian, Influence of Reactor Irradiation on Mechanical Properties of Zirconium Alloys. *Physics and chemistry of material processing* 6, 3-7 (1982) (in Russian).
- [49] E.M. Tararaeva, L.S. Muravieva, Influence of oxygen and tin on the mechanical properties of zirconium alloys with 1 and 2.5% Nb. In book: Structure and properties of alloys for nuclear power engineering / Ed. O.S. Ivanova, T.A. Babaev. Nauka, Moscow, (1973) (in Russian).
- [50] R.F. Voitovich, Oxidation of zirconium and its alloys. Naukova Dumka, Kyiv, (1989) (in Russian).
- [51] O. Blahova, R. Medlin, J. Riha, Evaluation of microstructure and local mechanical properties of zirconium alloys. In: 18th International Conference on Metallurgy and Materials (May 19th - 21st 2009). Proceedings. Metal-2009. Červený Zámek, Hradec nad Moravicí, Czech Republic, 19–21.5.2009 (2009); http://metal2013.tanger.cz/files/proceedings/metal_09/Lists/Papers/084_e.pdf.
- [52] M. Steinbrück, M. Große, Deviations from parabolic kinetics during oxidation of zirconium alloys. Zirconium in the Nuclear industry : Proceedings of 17th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM International, West Conshohocken, p. 979 (2014); <https://doi.org/10.1520/STP154320130022>.
- [53] M. Steinbrueck, F.O. da Silva, M. Grosse, Oxidation of Zircaloy-4 in steam-nitrogen mixtures at 600–1200 °C. *J. Nucl. Mater.* (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.04.034>.
- [54] O.M. Ivasishin, V.N. Voyevodin, A.I. Dekhtyar, P.E. Markovsky, M.M. Pylypenko, S.D. Lavrinenko, R.G. Gontareva, Peculiarities of Mechanical Behavior of Fuel Rod Tubes Made of Zr-1%Nb Alloy under Conditions of Emergency Shutdown Simulation of Cooling. *Problems of atomic science and technology* 5(99), 53 (2015); <http://dspace.nbuu.gov.ua/bitstream/handle/123456789/112292/10-Ivasishin.pdf>.
- [55] M. Steinbrück, High-temperature reaction of oxygen-stabilized α -Zr(O) with nitrogen. *J. Nucl. Mater.* 447(1-3), 46-55 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.12.024>.
- [56] J. Benard, L'oxydation des Metaux, Tom. II, Gauthiers Villard, Paris, (1964).
- [57] J. Birchley, L. Fernandez-Moguel, Simulation of air oxidation during a reactor accident sequence: Part 1 – Phenomenology and model development. *Annals of Nuclear Energy* 40(1), 163-170 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2011.10.019>.
- [58] S. Yu, Q. Zeng, A. R. Oganov, G. Frapper, B. Huang, H. Niu, L. Zhang, First-principles study of Zr–N crystalline phases: phase stability, electronic and mechanical properties. *RSC Advances* 7(8), 4697-4703 (2017); <https://doi.org/10.1039/c6ra27233a>.
- [59] A. A. Gromov, Patterns of the processes of obtaining nitrides and oxynitrides of elements of III and IV groups: a study guide, Publishing House of Tomsk Polytechnic University, Tomsk, (2009) (in Russian); https://portal.tpu.ru/departments/otdel/publish/izdaniya_razrabotanye_v_ramkah_IOP/Tab/zakonom_proz_zachita.pdf.
- [60] Van Lam Do, Thi Mai Dung Do & Toru Ogawa, Features of Zr-rich corner of the Zr-N-O ternary system by controlled low-pressure oxidation and thermodynamic analysis. *Journal of Nuclear Science and Technology* 1-11 (2017); <https://doi.org/10.1080/00223131.2017.1315974>.
- [61] Yu.G. Zanulin, Areas of homogeneity of zirconium oxide nitride with NaCl structure type at 1500°C. *Zh. Neorg. Khim.* 16, 315-317 (1971). (in Russian).
- [62] A. Ermoline. Experimental technique for studying high-temperature phase equilibria in reactive molten metal based systems. Dissertation 669. New Jersey Institute of Technology, Newark, New Jersey, USA, (2005); <https://digitalcommons.njit.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1724&context=dissertations>.
- [63] V.S. Trush, V.N. Fedirko, A.G. Luk'yanenko, M.A. Tikhonovsky, P.I. Stoev. Influence of thermochemical treatment on properties of tubes from Zr-1Nb alloy. *Problems of atomic science and technology* 114(2), 70-75 (2018).
- [64] V.S. Trush, O.H. Lukianenko, P.I. Stoev, Influence of modification of the surface layer by penetrating impurities on the long-term strength of Zr–1% Nb Alloy, *Materials Science* 55(4), 585-589 (2020); <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00342-z>.
- [65] V.M. Fedirko, O.H. Luk'yanenko, V.S. Trush, Influence of the diffusion saturation with oxygen on the durability and long-term static strength of titanium alloys, *Materials science* 50(3), 415-420 (2014); <https://doi.org/10.1007/s11003-014-9735-2>.
- [66] V.N. Fedirko, A.G. Luk'yanenko, V.S. Trush, Solid-solution hardening of the surface layer of titanium alloys. Part 1. Effect on mechanical properties, *Metal Science and Heat Treatment* 56(7), 368-373 (2014); <https://doi.org/10.1007/s11041-014-9764-3>.
- [67] I.M. Pohrelyuk, J. Padgurskas, O.V. Tkachuk, A.G. Luk'yanenko, V.S. Trush, S.M. Lavryts, Influence of oxynitriding on antifriction properties of Ti–6Al–4V titanium alloy, *Journal of friction and wear* 4(41), 333-337 (2020); <https://doi.org/10.3103/s1068366620040108>.

V.S. Trush¹, N.N. Pylypenko², P.I. Stoev², M.A. Tikhonovsky², I.M. Pohrelyuk¹,
V.M. Fedirko¹, A.G. Luk'yanenko¹, S.M. Lavrys¹

Influence of interstitial elements (oxygen, nitrogen) on properties of zirconium alloys (review)

¹*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine*

²*National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology" of the NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukrain,
trushvasyl@gmail.com*

A review of the regularities of the influence of interstitial elements (oxygen, nitrogen) on the properties of zirconium alloys was presented. It was noted that in the scientific and technical literature dates the main attention is paid to the bulk alloying of zirconium alloys with oxygen and nitrogen at high temperatures. It was shown that zirconium with nitrogen and oxygen forms a number of stable compounds of suboxides and subnitrides. The physico-mechanical characteristics of zirconium after heat treatment under media containing both oxygen and nitrogen components on the properties of zirconium alloys were analysed.

Keywords: zirconium alloys, oxygen, nitrogen, solubility, physical and mechanical properties.