

**CNIC-01600**  
**CAEP-0094**

**UZr<sub>0.29</sub> 合金吸氢-释氢特性研究**  
**HYDROGEN ABSORPTION-DESORPTION**  
**PROPERTIES OF UZr<sub>0.29</sub> ALLOY**  
*( In Chinese )*

**中国核情报中心**  
**China Nuclear Information Centre**

CNIC-01600  
CAEP-0094

## UZr<sub>0.29</sub> 合金吸氢-释氢特性研究

帅茂兵 苏永军 王震宏 张义淘  
(中国工程物理研究院, 绵阳, 621900)

### 摘 要

利用传统的高压充氢装置, 测定了 UZr<sub>0.29</sub> 合金在 0.4 MPa 氢气压力和 300~723 K 温度范围内氢化-去氢化过程的压力-组成等温线。结果表明, 该合金在 300 K 和 0.4 MPa 的氢气压力下吸氢量可达 2.3 H/F.U. (F.U.为合金分子单元)。在各个温度和整个氢组成范围内, 氢化物离解的压力-组成等温线是一个宽而斜率很小的坪台。坪台压力的对数值与温度的倒数都具有良好的线性关系。在研究温度范围内, UZr<sub>0.29</sub> 合金氢化物离解反应的焓变和熵变为  $-78.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ H}_2$  和  $205.3 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol H}_2)^{-1}$ 。采用工业 CT 技术和粉末 XRD 技术, 考察了铀合金的抗粉化性能。结果显示出 UZr<sub>0.29</sub> 合金的吸氢体胀明显比纯铀小, 抗粉化性也比纯铀好。UZr<sub>0.29</sub> 合金和金属铀(高碳铀)氢化后体积膨胀量分别为 66% 和 86%。鉴于铀锆合金优良的氢化特性和抗粉化性, 有可能替代纯铀作为氢同位素处理、分离和贮存材料。

**关键词:** 氢化铀, 铀锆合金, 氢化-去氢化作用, 贮氢材料, 粉化性

# Hydrogen Absorption-Desorption Properties of $\text{UZr}_{0.29}$ Alloy (*In Chinese*)

SHUAI Maobing SU Yongjun WANG Zhenhong ZHANG Yitao  
(China Academy of Engineering Physics, Mianyang, 621900)

## ABSTRACT

Hydrogen absorption-desorption properties of  $\text{UZr}_{0.29}$  alloy are investigated in detail at hydrogen pressures up to 0.4 MPa and over the temperature range of 300 to 723 K. It absorbs hydrogen up to 2.3 H atoms per F.U. (formula unit) by only one-step reaction and hence each desorption isotherm has a single plateau over nearly the whole hydrogen composition range. The enthalpy and entropy changes of the dissociation reaction are of  $-78.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{H}_2$  and  $205.3 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol H}_2)^{-1}$ , respectively. The alloy shows high durability against powdering upon hydrogenation and may have good heat conductivity. It is predicted that  $\text{UZr}_{0.29}$  alloy may be a suitable material for tritium treatment and storage.

**Keywords:** Uranium hydride, Uranium-zirconium alloy, Hydrogen absorption-desorption property, Tritium storage materials, Pulverization

## 引言

在核聚变装置运行期间，要求对氘氚气体实现安全、洁净回收和高密度储存。在激光聚变燃料靶的制造以及氢同位素化学床的使用中也需要有安全、高效、经济的氘氚贮存材料。金属铀在较低的温度下（100~250 °C）直接与氢及其同位素发生反应生成氢（氘、氚）化铀。氢化铀在室温有低的离解压（约  $10^{-3}$  Pa），用于氘的贮存就能可靠地保持住氘，而温度升高到 400 °C 以上，氢化物又很容易离解释放出所吸收的氢<sup>[1]</sup>。所以，长期以来，氘化铀被用作氘处理、贮存的最常用、最主要的固体贮氘材料。但是，氢化铀在实际应用中也存在一些问题，特别是它在氢化过程中容易破碎成细粉<sup>[2]</sup>，这种粉末降低了氢化铀的热导性，使温度难以控制<sup>[3]</sup>。同时，铀吸氢后体胀量很大，这必然增大了铀床床体的设计体积或减少了铀床的装料量。

综上所述，就其贮氢性能而言，需要用合金化手段来改善氢化铀的氢化特性。合金化的目的主要是在不严重影响铀的吸氢-释氢优点（低的室温平衡压、适当温度时较高的离解压、高吸氢量和宽广的压力-组成等温线坪台）的前提下，降低铀合金氢化时的粉化程度和合金吸氢体胀量，同时尽量提高合金的固氢能力等。在铀合金吸氢-释氢特性的研究方面，目前已有许多报道，其中包括 U-Al, U-Mo, U-Cr, U-Zr, U-Ti, U<sub>2</sub>Ti, U<sub>2</sub>Zr, UZr<sub>2,3</sub>, UCo, UNi<sub>2</sub>, UNi<sub>5</sub>, U<sub>6</sub>Ni, U<sub>6</sub>Mn, U<sub>3</sub>Si, U<sub>6</sub>NiPd, UXAl (X=Mn, Co, Ni, Fe) 和 U (Al<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> 等合金<sup>[4-17]</sup>。这些铀合金中只有 U<sub>2</sub>Ti, U<sub>2</sub>Zr 和 UZr<sub>2,3</sub> 合金被认为具有很好的抗氢化粉碎性<sup>[6, 8, 9]</sup>，但是，它们完全吸氢后形成多个氢化物相，使得离解平衡压-组成等温线上出现两个或多个坪台区，这对于氢同位素的分离解析是不利的。Albrecht 等<sup>[4]</sup>在氢浓度较高的区域研究过低合金含量的 UZr<sub>0.14</sub> 合金的吸氢行为，结果表明形成的氢化物有与 UH<sub>3</sub> 相似的离解特性，合金吸氢后抗粉化程度也大有提高。由此得到启示，利用低合金铀可望改善纯铀的氢化特性和抗粉化性。

本文研究了 UZr<sub>0.29</sub> 合金在 0.4 MPa 氢气压力和 300~723 K 温度范围内的吸氢-释氢特性及抗粉化性，并同金属铀（碳含量高）进行了比较。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

纯铀样品直接从原料棒上切取。各样品化学成分示于表 1 中，由于本研究所用的铀含碳量高，所以文中也称为高碳铀。按 UZr<sub>0.29</sub> 合金名义组成称取纯铀（高碳铀）和纯锆，首先在真空电弧炉中熔融四次，然后再经真空感应炉重新熔炼、浇铸成型、热处理等工序后加工为  $\phi 10$  mm  $\times$  2 mm 的片状样品。

### 1.2 实验内容和方法

#### 1.2.1 样品处理和装料

用硝酸溶液去掉样品表面氧化物后，用丙酮和无水乙醚清洗，干燥后快速称取样品，装入不锈钢测试床内，装上过滤网，将床安装在系统上。

#### 1.2.2 样品活化

样品在 600 °C 抽空至 1 Pa 左右，充分除气后充入约 0.1 MPa 的高纯氢气，慢慢

降至室温，然后再加热除气。如此循环几次直至样品充分活化。

表 1 样品的合金化学成分<sup>1)</sup>

10<sup>-6</sup> kg/kg

元素	Zr	C	N	Fe	Mn	Si	Al	Cu	Ni	O
UZr <sub>0.29</sub>	99 800	300	44	59	<10	52	31	20	<10	2200
高碳铀	—	560	<20	54	<10	75	50	28	15	—

<sup>1)</sup> O, C 和 N 分别用氧氮测定仪和碳硫测定仪分析, 其余元素用化学分析法测定。

### 1.2.3 压力-组成等温线测定

将氢气充入贮气瓶内, 平衡后记录压力值。然后在预定的试验温度下将瓶中氢气引入测试床, 记录每次引入气体后的平衡压力和室温, 利用贮气瓶中气体压力的变化计算合金吸气量, 从而测定氢化过程的压力-组成等温线。

### 1.2.4 样品吸氢体胀和抗粉化性的测定

利用工业 CT (ICT) 技术进行样品氢化前后形貌分析; 利用X射线衍射技术测定氢化前后样品的晶胞点阵常数, 并考察样品的吸氢体胀率。

## 1.3 实验装置

图 1 是传统的高压充氢装置 (Sieverts 充气装置) 示意图。整个装置由五部分组成, 即真空系统、加热系统、气体引入系统、测试系统和计算机数据采集系统。真空系统是一台回转泵 (RP); 加热系统由管式电阻炉和控温系统 (控温精度:  $\pm 1$  °C) 组成; 气体引

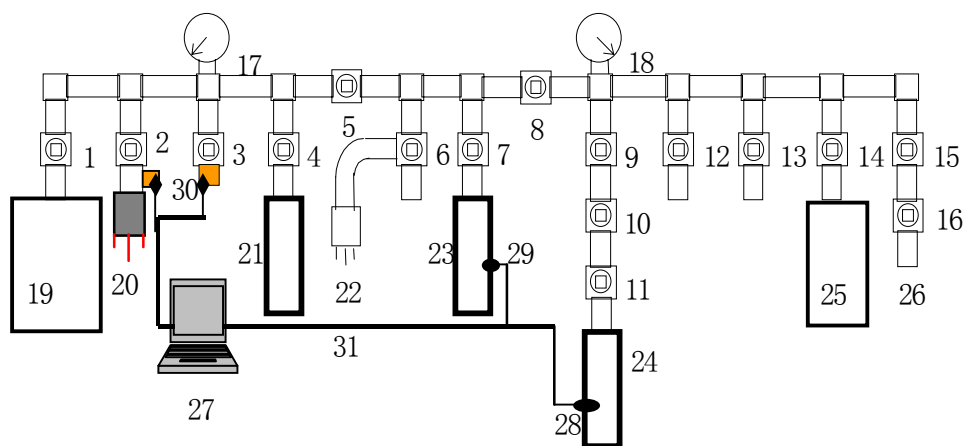


图 1 压力-组成等温线测试装置示意图

1~16. 全金属高压阀门; 17. 精密压力表(0~0.4 MPa); 18. 精密压力表(0~0.1MPa); 19. 贮气瓶;

20. 电容式压力计; 21. 废气回收床; 22. 金属规管; 23, 24. 测试床; 25. 高压贮气罐; 26. 接机械泵; 27. 数据采集系统;

28, 29. 温度传感器; 30. 压力传感器; 31. 数据传输电缆。

入系统包括一只容积约为 2.5 L 的高压贮气罐和一只废气回收床；测试系统包括两只装有样品的不锈钢金属床和贮气瓶 (4.34 L)，压力测量部分包括两只精密压力表 (量程分别为 0~0.1 MPa 和 0~0.4 MPa，精度等级都为 0.4)，一只电容式压力计 (量程为 1 Pa~20 kPa，灵敏度为 26 Pa) 和一台复合电阻式压力计 (量程为 0.1~100 Pa，满量程精度为  $\pm 0.1\%$ )；计算机数据采集系统可同时进行五路温度和两路压力数据的收集，温度采集精度为  $\pm 0.5$   $^{\circ}\text{C}$ ，两路压力采集精度分别为  $\pm 0.001$  MPa 和  $\pm 0.01$  MPa。

## 2 结果与讨论

### 2.1 压力-组成等温线

图 2 和图 3 分别示出了 U/H<sub>2</sub> 和 UZr<sub>0.29</sub>/H<sub>2</sub> 体系的离解平衡压-组成等温线。可见，在整个氢含量范围内，UZr<sub>0.29</sub> 合金和金属铀的氢化物离解等温线上都存在一个斜率很小的坪台，而且坪区范围很宽。但相同温度下 UZr<sub>0.29</sub> 合金氢化物的平衡离解压比氢化铀的稍低，这可能与 UH<sub>3</sub> 中固溶有 Zr 元素而降低了 UH<sub>3</sub> 的活性有关。在实验条件下，金属铀和 UZr<sub>0.29</sub> 合金的最大吸氢量分别接近 2.9 H/U 和 2.3 H/UZr<sub>0.29</sub>，都比纯铀吸氢量低。这可能与金属铀中碳元素含量高，占据了部分晶格间隙位有关；而 UZr<sub>0.29</sub> 合金晶格中部分铀原子被锆原子置换后，那些富铀和有利于氢占据的间隙位将减少，从而导致吸氢量的降低<sup>[18]</sup>。

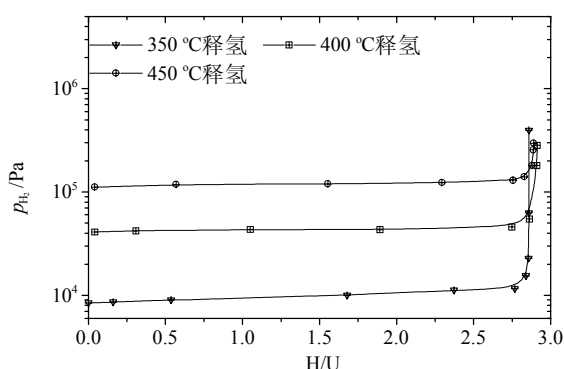


图2 高碳铀氢化物释氢压力-组成等温线

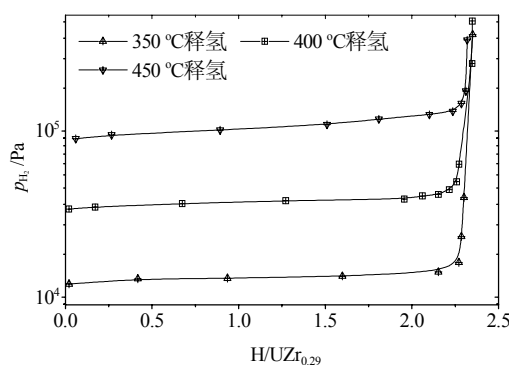


图3 UZr<sub>0.29</sub>合金氢化物释氢压力-组成等温线

### 2.2 合金吸氢热力学

金属铀和 UZr<sub>0.29</sub> 合金与氢体系的释氢平衡压及温度的关系示于图 4 中，图中的方块和三角为本研究得到的数据，作为对比，图中也示出了文献中纯 UH<sub>3</sub> 及 Yamamoto 和 Albrecht 等研究的其它组分的铀锆合金氢化物的相应关系。可以看出，高碳铀和 UZr<sub>0.29</sub> 合金氢化物离解平衡压力的对数值与温度的倒数都具有良好的线性关系，近似符合 Van't Hoff 关系式：

$$\text{UH}_{2.9}: \quad \lg(p_{\text{H}_2} / \text{Pa}) = -4343 \text{ K}/T + 11.09 \quad (1)$$

$$\text{UZr}_{0.29}\text{H}_{2.3}: \quad \lg(p_{\text{H}_2} / \text{Pa}) = -4118 \text{ K}/T + 10.72 \quad (2)$$

表 2 中列出了金属铀和铀锆合金与氢体系的热力学参数值（表中数值是通过实验观测和参考某些铀锆合金氢化物或铀氢系统依照表达式： $\lg p = -A/T + B$  和  $\lg p = (\Delta H_f^\circ / T + \Delta S_f^\circ) / 2.303R$  算得）。由此可得到，在研究温度范围内，高碳铀和  $\text{UZr}_{0.29}$  合金氢化物离解反应的焓变和熵变分别为  $-83.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ ， $212.4 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol H}_2)^{-1}$  和  $-78.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ ， $205.3 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol H}_2)^{-1}$ ，得到的熵变值与氢溶入金属中的标准熵变一致<sup>[21]</sup>。

表 2 金属铀和铀锆合金氢化物离解反应的热力学参数

样品	氢化物				参考文献
	<i>A</i>	<i>B</i>	$\Delta H_f^\circ$	$\Delta S_f^\circ$	
$\text{UZr}_{0.14}$	5280	12.5	-101	268.1	[4]
$\text{UZr}_{0.29}$	4118	10.72	-78.9	205.3	本研究
$\text{U}_2\text{Zr}$	4430	11.1	-84.8	238.1	[5]
$\text{UZr}_2$	4670	11.4	-89.4	244.5	[10]
	4343	11.09	-83.2	212.4	本研究
	4500	11.40	-86.2	218.3	[19]
	4450	11.32	-85.2	216.8	[22]
	4255	11.20	-81.5	214.5	[23]
	4480	11.32	-85.8	216.8	[24]
	4410	11.26	-84.4	215.6	[25]
U	4225	11.05	-80.9	211.6	[26]
	4366	11.25	-83.6	215.4	[27]

\*  $\Delta H_f^\circ$ , kJ/mol;  $\Delta S_f^\circ$ , J/K·mol; *P*, Pa; *T*, K.

从图 4 还可以看出，一般地，高碳铀和铀锆合金氢化物的离解压力比纯  $\text{UH}_3$  稍低，而且随着铀锆合金中锆含量的增加，氢化物离解压力降低的幅度更大，如图 5 所示。这可能因为间隙元素碳和原子半径比铀大的元素锆的加入增大了合金晶胞间隙尺寸，随着加入量的增大，晶胞间隙尺寸也就愈大，间隙中的氢也就能更稳定存在，表现为氢化物的离解压愈低<sup>[22]</sup>。当然对铀锆合金来说，这种相互关系并不能简单地进行定量描述，因为随着锆含量的提高，合金在氢化过程中，会形成多个氢化物相。比如，含锆量为 33.3%（摩尔分数）和 69.7%（摩尔分数）的铀锆合金在氢化过程中，首先生成  $\text{ZrH}_x$  ( $x=0\sim 1.7$ ) 氢化物相，吸氢量继续增大，才会形成  $\text{UH}_3$  相（其中固溶有锆）。在氢化物离解压力-组成等温线上出现两个坪台，第一个坪台相应为  $\text{UH}_3$  相的分解，第二个坪台为  $\text{ZrH}_x$  氢化物相的分解，前者的分解压力比后者高许多。这种有多个等温线坪台的合金氢化物就不适合于氢同位素的贮存和处理，尤其不适合于氚的处理，因为锆氢相的生成，使氢的解吸变得极为困难（高温和低离解率）。所以，为了获得合适的吸放氢性能，铀锆合金中锆含量要适中。

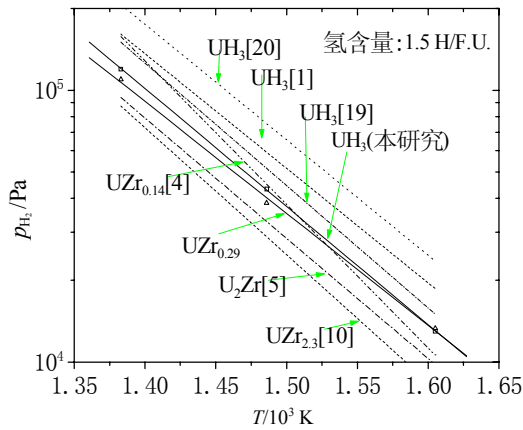


图4 铀和铀锆合金氢化物分解平衡压与温度的关系

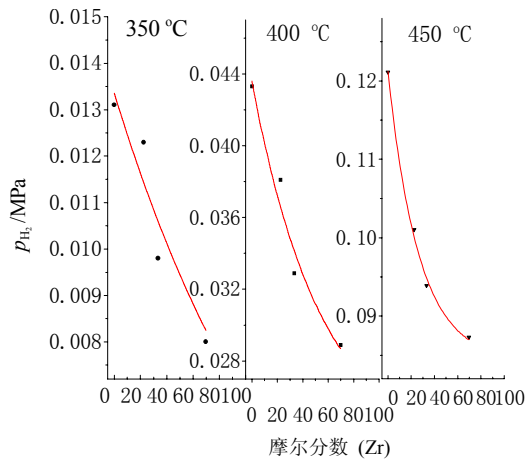


图5 铀锆合金氢化物分解平衡压与锆含量的关系

### 2.3 样品的粉化性能

金属铀氢化后粉化特别严重，铀的金属粉的活性很强，与空气接触将发生燃烧和爆炸。铀合金化后虽然提高了其抗氧化性，但氢化后仍然会粉化，也有与空气接触发生爆炸的危险。所以，本研究在考查铀合金的抗粉化特性时，采用 ICT 技术，即将氢化前后的合金样品密封在金属床内，利用 X 射线进行床体照相和床体横断面切片分析。通过测定合金氢化前后松装体积的变化来评价合金的粉化程度。样品表观比容(指单位质量样品的表观体积)的变化与循环次数的关系示于图 6，氢化后样品的横断面切片照片示于图 7 中。可以看出， $UZr_{0.29}$  合金的吸氢体胀明显比高碳铀小，说明  $UZr_{0.29}$  合金具有较好的抗粉化性。Yamamoto 和 Albrecht 等在研究其它成分的铀锆合金氢化特性时，也发现了该类合金优良的抗吸氢粉碎性。

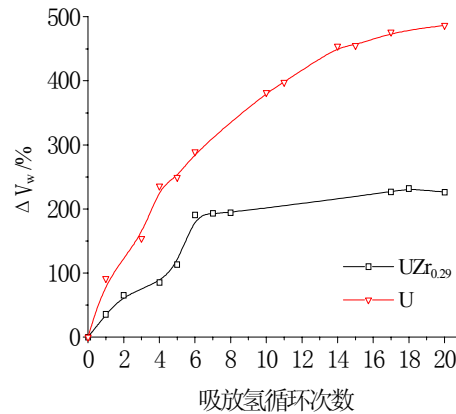


图6 样品吸氢后单位质量的体积变化与循环次数的关系

经过 20 次吸放氢循环后彻底去氢样品的横断面切片照片也示于图 7 中。可以看出，当高碳铀脱氢后，样品料完全与床体内壁分离，而  $UZr_{0.29}$  合金氢化物脱氢后，合金料仍然与床壁接触着。所以，可以预料  $UZr_{0.29}$  合金氢化物脱氢后通过床壁传热的效率将比纯铀好，这对于吸氢初期床内热量的快速传出和解吸过程中热量的快速传入都是非常有益的。



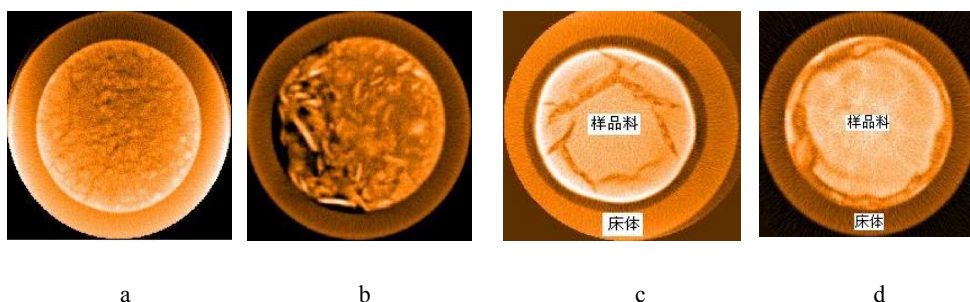


图 7 高碳铀和  $UZr_{0.29}$  合金饱和吸氢和脱氢后横断面切片照片

- a. 高碳铀饱和吸氢后（5 个吸放氢循环）；b.  $UZr_{0.29}$  合金饱和吸氢后（5 个吸放氢循环）；  
c. 高碳铀脱氢后（20 次吸放氢循环）；d.  $UZr_{0.29}$  合金脱氢后（20 次吸放氢循环）。

## 2.4 $UZr_{0.29}$ 合金氢化前后物相分析

利用粉末 X 射线衍射对高碳铀和  $UZr_{0.29}$  合金及它们的氢化物相进行了分析，结果示于图 8 和图 9，图中对主相的晶面指数进行了标定。结果表明，同纯铀类似， $UZr_{0.29}$  合金

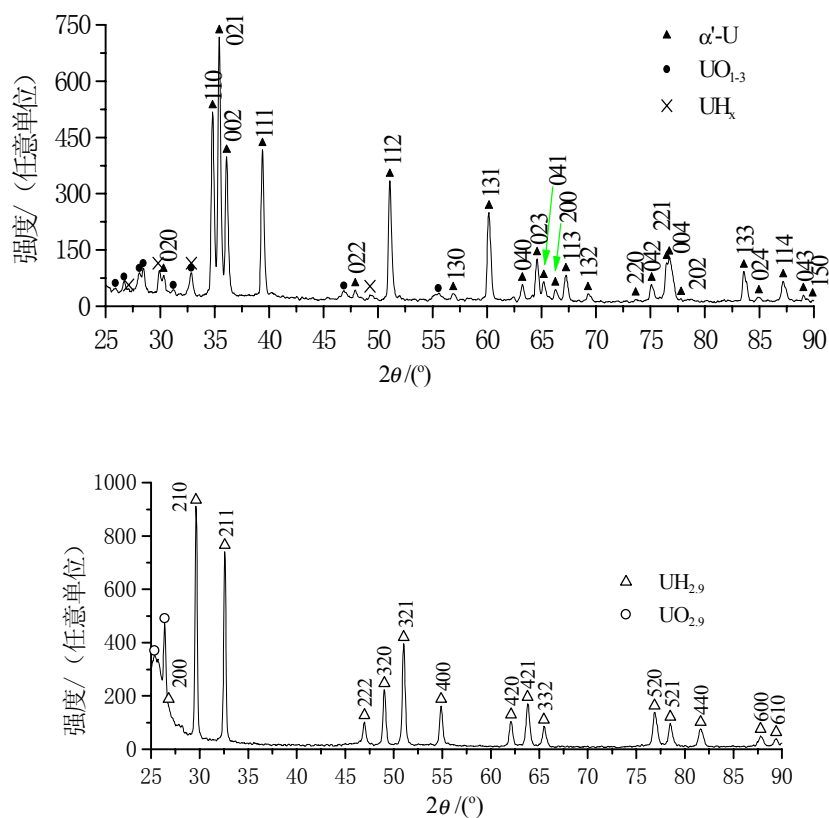


图 8 高碳铀饱和吸氢和释氢后 XRD 物相分析

上图为释氢后物相，下图为氢化物物相

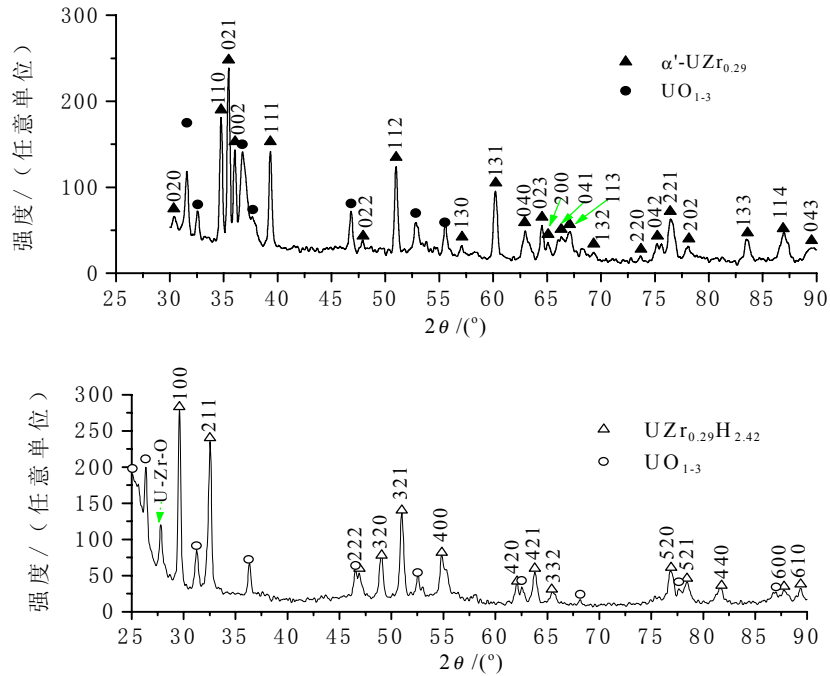


图9 UZr<sub>0.29</sub>合金饱和吸氢和释氢后 XRD 物相分析

上图为释氢后物相，下图为氢化物物相

在 0.1 MPa 氢压下饱和吸氢后 ( $H/U_{Zr_{0.29}}=2.3$ ) 只有一个氢化物物相形成，该相为立方结构，晶胞点阵常数为 0.661 nm。氢解吸后，合金主相为 $\alpha'$ -U，正交结构，点阵常数： $a=0.286$  nm， $b=0.600$  nm， $c=0.508$  nm。由此可得 UZr<sub>0.29</sub> 合金吸氢后体积膨胀约 66%。高碳铀氢化形成的氢化铀 ( $H/U=2.9$ ) 晶胞点阵常数为 0.667 nm，释氢后也为正交结构的  $\alpha'$ -U，点阵常数： $a=0.283$  nm， $b=0.569$  nm， $c=0.495$  nm，吸氢后体积膨胀约 86%。可见，UZr<sub>0.29</sub> 合金的抗粉化性明显比金属铀好。在 XRD 粉末样品的制备和分析过程中，样品有些氧化，所以，在各个 XRD 谱中都有氧化物存在。

虽然 UZr<sub>0.29</sub> 合金氢化物的单胞体积比氢化铀的小，但如果按氢原子体积计算，那么，UZr<sub>0.29</sub> 合金氢化物的氢原子体积却比纯氢化铀的大（分别约为 0.015 nm<sup>3</sup>/H 和 0.013 nm<sup>3</sup>/H）。这可能就是 UZr<sub>0.29</sub> 合金氢化物离解平衡压比纯氢化铀的稍低的原因。另外，释氢后 UZr<sub>0.29</sub> 合金的单胞原子体积比纯铀的大，这也是在预料之中的，因为原子半径比铀大的元素锆固溶后（铀和锆的原子半径分别为 0.138 nm 和 0.160 nm），合金晶胞体积将增大。晶胞体积增大，晶格间隙尺寸也随着增大，间隙中的氢也就更稳定，所形成的氢化物的离解平衡压越高，合金也将表现出更好的抗吸氢粉碎性。

### 3 结 论

在 0.4 MPa 的氢气压力和 300~723 K 温度范围内测定了高碳铀和 UZr<sub>0.29</sub> 合金氢化-

去氢化过程的压力-组成等温线。结果表明,  $\text{UZr}_{0.29}$  合金在 300 K 和 0.4 MPa 氢气压力下, 吸氢量可达 2.3 H/F.U.。在各个温度和整个氢组成范围内, 氢化物离解的压力-组成等温线是一个宽而斜率很小的坪台。坪台压力的对数值与温度的倒数都具有良好的线性关系。在研究温度范围内, 高碳铀和  $\text{UZr}_{0.29}$  合金氢化物离解反应的焓变和熵变分别为  $-83.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ ,  $212.4 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol H}_2)^{-1}$  和  $-78.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ ,  $205.3 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol H}_2)^{-1}$ 。采用工业 CT 技术和粉末 XRD 技术, 考察了铀合金的抗粉化性能。结果显示出  $\text{UZr}_{0.29}$  合金的吸氢体胀明显比纯铀小, 抗粉化性也比纯铀好。 $\text{UZr}_{0.29}$  合金和金属铀 (高碳铀) 氢化后体积膨胀量分别为 68% 和 86%。鉴于铀锆合金优良的氢化特性和抗粉化性, 有可能替代纯铀作为氢同位素处理、分离和贮存材料。

感谢中国工程院院士武胜、邹觉生研究员和赵鹏骥研究员的指导和有益的讨论, 感谢罗文华、郭文胜、孙灵霞等的帮助。

### 参 考 文 献

- 1 Cordfunke E H P. The Chemistry of Uranium. New York: Elsevier, 1969
- 2 Katz J J, Rabinowitch E. The Chemistry of Uranium. New York: Dover. Pub. Inc., 1951
- 3 Lonhurst G R. Fusion Technol., 1988, 14: 750
- 4 Albrecht W M, Mallett M W. The Reaction of Hydrogen with Uranium Alloy Types: report of Bettelle Memorial Institute, BMI-11081956
- 5 Asada K, Ono F, Yamawaki M, et al. J. Alloys Comp., 1995, 231: 780
- 6 Yamamoto T, Tanaka S, Yamawaki M. J. Nucl. Mater., 1990, 170: 140
- 7 Yamamoto T, Teshigawara M, Kayano H, Minakawa N, Funahashi S. J. Alloys Comp., 1995, 224: 36
- 8 Yamamoto T, Supardjo T T, Ono F, Tanaka S, Yamawaki M. Fusion Technology, 1988, 14: 764
- 9 Yamamoto T, Yoneoka T, Kokubo S, Yamawaki M. Fusion Technol. Eng. Des., 1989, 7: 363
- 10 Yamamoto T, Kayano H, Sinaga S, Ono F, Tanaka S, Yamawaki M. J. Less-common Met., 1991, 172-174: 71
- 11 Buschow K H J, Van Mal H H, Miedema A R. J. Less-common Met., 1975, 42: 163
- 12 Drulis H, Petrynski W, Stalinski B, Zygmunt A. J. Less-common Met., 1982, 83: 87
- 13 Ito H, Yamaguchi K, Yamamoto T, Yamawaki M. J. Alloys Comp., 1998, 271-273: 629
- 14 Biderman S, Jacob I, Mintz M H, Hadari Z. Trans. Isr. Nucl. Soc., 1982, 10: 129
- 15 Jacob I, Hadari Z, Reilly J J. J. Less-common Met., 1984, 103: 123
- 16 Yamamoto T, Ishii Y, Kayano H. J. Alloys Comp., 1998, 269: 162
- 17 McQuillan A D. Proc. R. Soc. London, 1950, A204: 309
- 18 Jacob J, Bloch J M. Solid State Commun, 1982, 42: 355
- 19 Condon J B, Larson E A. J. Chem. Phys., 1973, 59: 855
- 20 Wenzl H J. Int. Met. Rev., 1982, 27: 140
- 21 Buschow K H J, Van Mal H H, Miedema A R. J. Less-common Met., 1977, 55: 61
- 22 Drulis H. J. Alloys Comp., 1995, 219: 41

- 23 Destriau M, Seriot J. *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 1962, 254: 2982
- 24 Mogard H, Cabane G. *Rev. Met.*, 1954, 51: 617
- 25 Libowitz G G, Gibb T R P Jr. *J. Phys. Chem.*, 1957, 61: 793
- 26 Northrup C J M Jr. *J. Phys. Chem.*, 1973, 79: 726
- 27 Limacher B, et al. *Z. Phys. Chem.*, 1994, 183: 456