

# Be—Cr二元体系热力学优化

莫畏<sup>1)</sup> 龚伟平<sup>1,2)✉</sup>

1) 中南大学粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083 2) 惠州学院电子科学系,惠州 516001

✉通信作者, E-mail: weiping\_gong@mail.csu.edu.cn

**摘要** 在评估现有文献实验相图数据的基础上,采用Calphad技术优化和计算了Be—Cr二元合金体系平衡相图。液相和端际固溶体相采用替换式溶体溶液模型,化学计量比中间化合物CrBe<sub>2</sub>和CrBe<sub>12</sub>采用Neumann—Kopp规则描述它们的热力学函数。利用优化所得的热力学参数计算相图,结果能很好地解释大部分实验数据。本工作还采用Miedema模型估算了中间化合物CrBe<sub>2</sub>和CrBe<sub>12</sub>的摩尔生成焓,并与热力学计算值比较,所得结果符合良好。

**关键词** 二元合金; 铍; 铬; 热力学; 相图

**分类号** TG 113. 12

## Thermodynamics optimization of the Be—Cr binary system

MO Wei<sup>1)</sup>, GONG Wei-ping<sup>1,2)✉</sup>

1) State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China

2) Electronic Science Department, Huizhou University, Huizhou 516001, China

✉ Corresponding author, E-mail: weiping\_gong@mail.csu.edu.cn

**ABSTRACT** Based on experimental phase diagram data in literatures, thermodynamic assessment on the Be—Cr system was carried out using the Calphad method. Liquid and terminal solution phases in the Be—Cr system were described with the substitutional solution model, and the thermodynamic functions of stoichiometric intermediate compounds CrBe<sub>2</sub> and CrBe<sub>12</sub> were explained by the Neumann—Kopp rule. Thermodynamic parameters obtained by optimization were used to calculate the phase diagram of the Be—Cr system and the result shows a reasonable fit to the accepted experimental data. The enthalpies of formation for CrBe<sub>2</sub> and CrBe<sub>12</sub> intermediate compounds were also calculated by the Miedema model, and the obtained data are well consistent with those calculated using the thermodynamic parameters.

**KEY WORDS** binary alloys; beryllium; chromium; thermodynamics; phase diagrams

根据国际热核聚变反应堆(ITER)的结构设计,Be作为面向等离子体的第一壁材料,需要与散热用的CuCrZr—IG合金进行连接,以期获得具有较好物理性能与力学性能的连接接头<sup>[1-4]</sup>。在Be与Cu—CrZr—IG合金扩散连接的过程中,存在着Be与Cu,Be与Cr,Be与Zr之间的扩散。了解这些二元体系之间的热力学与动力学过程对改善Be与CuCrZr—IG合金扩散工艺有重要的指导作用<sup>[5-6]</sup>。Tokunaga等<sup>[7]</sup>率先优化评估了Be—Zr体系。本工作使用国际通用的Calphad技术,通过合理评估文献报道的实验数据,对Be—Cr二元合金体系进行了热力学优化

计算。该工作是Be—Cu—Cr—Zr体系热力学、扩散动力学研究的基础。

### 1 实验数据评估

Venkatraman等<sup>[8]</sup>和Baker等<sup>[9]</sup>在综合评估文献[10-15]报道的实验结果的基础上,建立了Be—Cr体系在整个成分范围内的实验评估相图。根据文献[8],在Be—Cr合金体系中存在液相、bcc—Cr、hcp—Be和bcc—Be端际固溶体相以及中间化合物CrBe<sub>2</sub>和CrBe<sub>12</sub>相。化合物CrBe<sub>2</sub>和CrBe<sub>12</sub>的晶体结构信息如表1所示。

表1 中间化合物 CrBe<sub>2</sub>和 CrBe<sub>12</sub>的晶体结构Table 1 Crystal structure of intermediate phases CrBe<sub>2</sub> and CrBe<sub>12</sub>

中间化合物相	晶体结构	晶体模型	点阵常数/nm		参考文献
			<i>a</i>	<i>c</i>	
CrBe <sub>12</sub>	四方	ThMn <sub>12</sub>	0.4259	0.6975	[10, 16-17]
CrBe <sub>2</sub>	六方	MgZn <sub>2</sub>	0.7233	0.4174	[11, 18-19]

Be-Cr 体系的液相线主要由 Edwards 等<sup>[10]</sup> 和 Pugachov 等<sup>[11]</sup> 测定。Edwards 等<sup>[10]</sup> 采用金相法、热分析技术和 X 射线物相分析等手段, 测定了 Be 成分范围为 0~70% (摩尔分数) 的液相线, 而 Pugachov 等<sup>[11]</sup> 采用差热分析法 (DTA)、X 射线和金相技术相结合的方法测定了 Be 成分范围为 90%~100% (摩尔分数) 的液相线, 并且给出了富 Be 端共晶反应  $\text{Liquid} \rightarrow \text{CrBe}_{12} + (\alpha\text{Be})$  的共晶点成分 (97.5% Be)。Gelles 等<sup>[12-13]</sup> 曾报道过该共晶点成分为 98.2% Be。考虑到富 Be 合金制备、分析的困难, 笔者认为 Pugachov 等<sup>[11]</sup> 和 Gelles 等<sup>[12-13]</sup> 报道的实验数据在误差范围内符合良好。Pugachov 等<sup>[11]</sup> 和 Gelles 等<sup>[12-13]</sup> 分别给出了共晶反应  $\text{Liquid} \rightarrow \text{CrBe}_2 + \text{CrBe}_{12}$  的共晶点成分约为 88% Be。

采用金相法、热分析和 X 射线物相分析相结合的方法, Edwards 等<sup>[10]</sup> 与 Pugachov 等<sup>[11]</sup> 分别研究了富 Cr 区和富 Be 区的固相线, Edwards 等<sup>[10]</sup> 还研究了 Be 在 Cr 中的溶解度。由于文献中再没有关于 Be-Cr 体系富 Cr 区相图研究的实验报道, 而且 Edwards 等<sup>[10]</sup> 采用的实验方法合理, 富 Cr 合金的制备和分析相对容易, 富 Cr 区的相平衡关系简单, 笔者认为 Edwards 等<sup>[10]</sup> 报道的富 Cr 区固相线实验数据可信度较高, 在优化中予以使用。在富 Be 区, 尽管 Pugachov 等<sup>[11]</sup> 的研究结果详细, 但他们报道的富 Be 区相转变温度实验数据比 Gelles 等<sup>[12-13]</sup> 与 Jacobson 等<sup>[14]</sup> 较早前的研究结果平均高出 22 K。特别是, Pugachov 等<sup>[11]</sup> 报道的 Be 的结构转变温度为 1543 K, 比目前 SGTE 热力学数据库认可的 Be 的结构转变温度 1527 K 高了 16 K, 所以笔者认为 Pugachov 等<sup>[11]</sup> 的实验结果存在明显的系统误差, 而且 Venkatraman 等<sup>[8]</sup> 在分析评估 Be-Cr 体系相图时, 也对 Pugachov 等<sup>[11]</sup> 报道的实验数据进行了降低 22 K 的处理。对于 Pugachov 等<sup>[11]</sup> 的实验结果, 本工作采用 Venkatraman 等<sup>[8]</sup> 处理后的数据。

关于 Cr 在 Be 中的溶解度, 较少有研究报道。Gelles 等<sup>[12-13]</sup> 认为 1511 K 温度时 Cr 在 hcp-Be 中的溶解度约为 0.2%。Jacobson 等<sup>[14]</sup> 则给出了 1495 K 温度以下 Cr 在 hcp-Be 中的溶解度约为 0.08%。

根据研究结果, Gelles 等<sup>[12-13]</sup> 与 Hindel 等<sup>[15]</sup> 指出: Be 的结构转变  $\text{bcc-Be} \rightarrow \text{hcp-Be}$  可能存在一个包晶反应。由于 Cr 在 Be 中非常有限的溶解度和富 Be 区实验测量的困难, 笔者在优化时对这些实验数据赋予较大的误差和较小的权重。

由于化合物 CrBe<sub>2</sub> 和 CrBe<sub>12</sub> 的成分范围非常有限, 本工作中将这两个化合物处理为化学计量比相。

文献中没有关于 Be-Cr 体系热力学性质实验数据的报道。

所有评估的文献实验数据如表 2 所示。

表2 Be-Cr 体系文献实验数据归纳

Table 2 Summary of the literature experimental data in the Be-Cr system

文献数据类型	参考文献	实验手段	引用代号
0%~70% Be 的液相线	[10]	热分析	■
90%~100% Be 的液相线	[11]	差热分析	■
富 Cr 区固相线	[10]	热分析	■
富 Be 区固相线	[11]	差热分析	■
Be 在 bcc-Cr 中的溶解度	[10]	X 射线衍射分析, 金相分析	■
	[11]	X 射线衍射分析, 金相分析	■
Cr 在 bcc-Be 中的溶解度	[12-13]	差热分析	■
	[14]	XRD	□
	[15]	金相分析	□

注: 引用代号说明数据在参数优化过程中是否使用。■为使用; □为不使用, 但用以检查模型的合理性。

## 2 热力学模型

### 2.1 纯组元

元素 *i* (*i* = Be, Cr) 在体系各相  $\phi$  ( $\phi$  = 液相, bcc 和 hcp 相) 中的摩尔吉布斯自由能函数<sup>0</sup>  $G_i^\phi(T) = G_i^\phi(T) - H_i^{\text{SER}}$  表示如下:

$$G_i(T) - H_i^{\text{SER}} = A + BT + CT\ln T + DT^2 + ET^{-1} + FT^3 + IT^7 + JT^{-9}. \quad (1)$$

式中:  $H_i^{\text{SER}}$  为元素 *i* 在 298.15 K 和一个大气压下的标准参考态 (standard element reference, SER) 下的摩尔焓; *A*、*B*、*C*、*D*、*E*、*F*、*G* 为温度系数; *T* 为热力学温度。在本工作中, Be 和 Cr 纯组元各相的热力学参数均取自 SGTE 热力学数据库<sup>[20]</sup>。

### 2.2 液相和固溶体相

液相 bcc-Cr、bcc-Be 和 hcp-Be 端际固溶体相均采用置换式溶体溶液模型来描述, 其摩尔吉布斯自由能函数如下式所示:

$$G^\phi - H^{\text{SER}} = x_{\text{Be}}^0 G_{\text{Be}}^\phi + x_{\text{Cr}}^0 G_{\text{Cr}}^\phi + RT(x_{\text{Be}} \ln x_{\text{Be}} +$$

$$x_{\text{Cr}} \ln x_{\text{Cr}}) + x_{\text{Be}} x_{\text{Cr}} \sum_{i=0}^n L_{\text{Be}, \text{Cr}}^{i, \phi} (x_{\text{Be}} - x_{\text{Cr}})^i. \quad (2)$$

式中:  $H^{\text{SER}} = x_{\text{Be}} H_{\text{Be}}^{\text{SER}} + x_{\text{Cr}} H_{\text{Cr}}^{\text{SER}}$ ;  $x_{\text{Be}} {}^0 G_{\text{Be}}^{\phi} + x_{\text{Cr}} {}^0 G_{\text{Cr}}^{\phi}$  为纯组元机械混合时的摩尔吉布斯自由能;  $RT(x_{\text{Be}} \ln x_{\text{Be}} + x_{\text{Cr}} \ln x_{\text{Cr}})$  为理想混合摩尔自由能;  $x_{\text{Be}} x_{\text{Cr}} \sum_{i=0}^n L_{\text{Be}, \text{Cr}}^{i, \phi}$  ( $x_{\text{Be}} - x_{\text{Cr}}$ )<sup>i</sup> 为过剩吉布斯自由能, 采用 Redlich-Kister (R-K) 多项式描述;  $L_{\text{Be}, \text{Cr}}^{i, \phi}$  为  $\phi$  相的  $i$  级 R-K 相互作用参数, 并且  $L_{\text{Be}, \text{Cr}}^{i, \phi} = a_i + b_i T$ , 其中  $a_i$  和  $b_i$  即为待优化系数。

### 2.3 中间化合物

由于中间化合物  $\text{CrBe}_2$  和  $\text{CrBe}_{12}$  的成分范围非常窄, 并且没有研究报道它们的热力学性质, 本工作中将它们处理为化学计量比相并采用 Neumann-Kopp 规则描述。其吉布斯自由能分别由下式表示:

$${}^0 G_{\text{m}}^{\text{CrBe}_2} - 2H_{\text{Be}}^{\text{SER}} - H_{\text{Cr}}^{\text{SER}} = A_1 + B_1 T + 2 {}^0 G_{\text{Be}}^{\text{hcp}} + {}^0 G_{\text{Cr}}^{\text{bcc}}, \quad (3)$$

$${}^0 G_{\text{m}}^{\text{CrBe}_{12}} - 12H_{\text{Be}}^{\text{SER}} - H_{\text{Cr}}^{\text{SER}} = A_2 + B_2 T + 12 {}^0 G_{\text{Be}}^{\text{hcp}} + {}^0 G_{\text{Cr}}^{\text{bcc}}. \quad (4)$$

式中  $A_i$  和  $B_i$  ( $i = 1, 2$ ) 为待优化系数。

### 3 热力学优化结果及讨论

热力学优化工作采用 Thermo-Calc 软件包中的优化模块 (PARROT module), 采用“实验数据评估”章节中所选定的相平衡数据对 Be-Cr 体系各相热力学参数进行优化。由于液相具有宽广的成分范围, 并且文献中有较多的液相线实验数据, 合理优化液相的热力学相互作用参数是本工作的关键。首先利用液相线实验数据优化液相和端际固溶体相的相互作用参数, 再根据线性化合物  $\text{CrBe}_2$  和  $\text{CrBe}_{12}$  的熔点和相平衡关系确定它们的参数。在优化过程中, 对比较精确的数据给予较高的权重, 以保证较多的实验数据被拟合。优化所得 Be-Cr 体系热力学参数如表 3 所示。

表 3 Be-Cr 二元系各相热力学优化参数

Table 3 Optimized parameters for the Be-Cr system

体系中各相	模型	本工作获得的优化参数
液相	$(\text{Be}, \text{Cr})_1$	${}^0 L_{\text{Be}, \text{Cr}}^{\text{Liquid}} = -16484.83 - 16.81T$ ${}^1 L_{\text{Be}, \text{Cr}}^{\text{Liquid}} = 16099.19 - 39T$ ${}^2 L_{\text{Be}, \text{Cr}}^{\text{Liquid}} = -31636.2$ ${}^3 L_{\text{Be}, \text{Cr}}^{\text{Liquid}} = -1689.3343$
bcc	$(\text{Be}, \text{Cr})_1 (\text{VA})_3$	${}^0 L_{\text{Be}, \text{Cr}; \text{VA}}^{\text{bcc}} = -47329.4 + 5.833T$ ${}^1 L_{\text{Be}, \text{Cr}; \text{VA}}^{\text{bcc}} = -46877.1$
hcp	$(\text{Be}, \text{Cr})_1 (\text{VA})_{0.5}$	${}^0 L_{\text{Be}, \text{Cr}; \text{VA}}^{\text{hcp}} = 0$
$\text{CrBe}_2$	$(\text{Be})_{0.667} (\text{Cr})_{0.333}$	${}^0 G_{\text{Be}, \text{Cr}}^{\text{CrBe}_2} - 0.667 {}^0 G_{\text{Be}}^{\text{hcp}} - 0.333 {}^0 G_{\text{Cr}}^{\text{bcc}} = -12331.3 - 9.1T$
$\text{CrBe}_{12}$	$(\text{Be})_{0.923} (\text{Cr})_{0.077}$	${}^0 G_{\text{Be}, \text{Cr}}^{\text{CrBe}_{12}} - 0.923 {}^0 G_{\text{Be}}^{\text{hcp}} - 0.077 {}^0 G_{\text{Cr}}^{\text{bcc}} = -6514 - 3T$

注: 函数单位为  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 温度单位为  $\text{K}$ 。

利用优化所得的热力学相互作用参数以及 SGTE 热力学数据库中报道的 Be-Cr 纯组元吉布斯自由能, 计算了 Be-Cr 体系相平衡图, 结果如图 1 所示。图 2 为 Be-Cr 体系相图在富 Be 区 1511 K 共晶反应附近区域的放大图。由图 1 和图 2 可知: 计算结果很好地解释了大部分实验数据, 尤其是在富 Cr 区, 计算结果与实验值符合得非常好; 在富 Be 区, 如前所述由于富 Be 合金制备和分析的困难, 实验数据存在较大的不确定性。本工作以热力学理论为基础, 在合理解释 Be-Cr 体系大部分相图实验数据的基础上, 也为富 Be 区的相平衡关系矫正提供了参考。由计算的相图可知, 在含 Be 量大于 99% 的富 Be 区确实存在共晶反应  $(\beta\text{Be}) \rightarrow \text{Liquid} + \alpha\text{-Be}$ , 且反应温度与成分的计算值与实验值符合得很好。计

算相图结果表明 Cr 在  $\beta\text{-Be}$  和  $\alpha\text{-Be}$  中的溶解度均小于 0.1%, 与 Jacobson 等<sup>[14]</sup> 的外推结果 (约 0.08%) 相符合。表 4 比较无变量反应的计算值与实验测量值。从表中可以看出, 各无变量反应的温度计算值与实验值符合得很好, 误差在  $\pm 5\text{ K}$  之内,  $\text{Liquid} \rightarrow \text{CrBe}_2 + \text{CrBe}_{12}$  的共晶点成分计算值为 86% Be, 与实验估计值 88% Be 仅相差 2%, 从而证明了 Pugachov 等<sup>[11]</sup> 推测的合理性。

表 5 为计算所得中间化合物  $\text{CrBe}_2$  和  $\text{CrBe}_{12}$  在 298.15 K 的摩尔形成焓。本工作还采用 Miedema 模型<sup>[21]</sup> 对该值进行了估算, 结果列于表 5。从表 5 可知: 本工作采用热力学优化计算的方法和采用 Miedema 模型计算获得的  $\text{CrBe}_2$  相摩尔生成焓相一致, 彼此只有 1.8% 左右的差别; 两种方法获得的

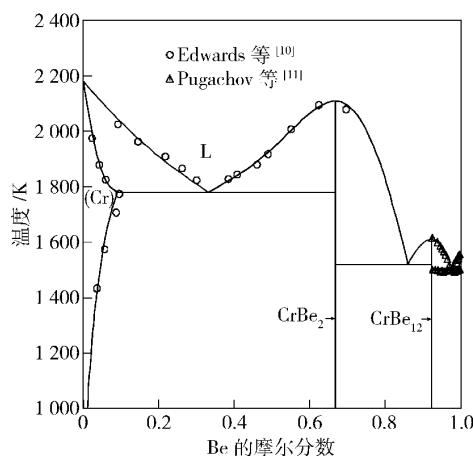
图1 Be-Cr体系计算相图与实验数据<sup>[10-11]</sup>的比较

Fig. 1 Calculated Be-Cr phase diagram compared with experimental data<sup>[10-11]</sup>

CrBe<sub>12</sub>相摩尔形成焓值相差较大,可能由于 Miedema 模型中所用的参数与合金原子的成分有关系,而 CrBe<sub>12</sub>中间化合物中各元素的成分不对称性较大,

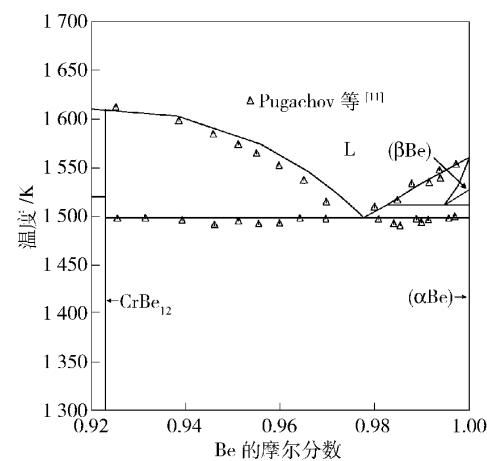


图2 Be-Cr体系富Be区局部放大图

Fig. 2 Partial phase diagram of the Be-Cr system in the Be-rich region

所以造成结果偏差较大。Miedema 模型计算值经常用来确定相图热力学优化参数的初始值,更精确的值需要进一步的实验研究确定。

表4 无变量反应的计算值与实验数据的比较

Table 4 Calculated values of invariant reactions compared with experimental data

反应路径	温度/K	Be 的摩尔分数 /%			参考文献
		1	2	3	
Liquid→(Cr) + CrBe <sub>2</sub>	1 787	33.0	9.2	66.7	[10]
	1 788	33.0	9.5	66.7	本工作
Liquid→CrBe <sub>2</sub> + CrBe <sub>12</sub>	1 520	约 88.0	66.7	92.3	[11]
		86.0	66.7	92.3	本工作
Liquid→CrBe <sub>12</sub> + α-Be	1 495	约 97.5	92.3	约 99.9	[11]
	1 498	97.7	92.3	99.9	本工作
β-Be→Liquid + α-Be	1 511 ± 10	约 99.8	约 98.0	约 99.9	[11]
	1 514	99.6	98.3	99.9	本工作
CrBe <sub>2</sub> →Liquid	约 2 113	—	—	—	[10]
	2 108	—	—	—	本工作
CrBe <sub>12</sub> →Liquid	约 1 611	—	—	—	[11]
		—	—	—	本工作

注: Be 的摩尔分数分别对应于反应路径中各相。

表5 计算所得化合物 CrBe<sub>2</sub> 和 CrBe<sub>12</sub> 298.15 K 时摩尔生成焓Table 5 Calculated enthalpy of formation of CrBe<sub>2</sub> and CrBe<sub>12</sub> at 298.15 K

中间化合物相	摩尔形成焓/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	
	Miedema 模型	Calphad 方法
CrBe <sub>2</sub>	-12.1076	-12.3281
CrBe <sub>12</sub>	-2.98801	-6.51325

#### 4 结论

本文采用 Calphad 技术热力学优化并计算了 Be-Cr 体系相图和热力学性质。采用简单的替换式溶体溶液模型描述体系溶体相,采用 Neumann-Kopp 规则描述化学计量比相 CrBe<sub>2</sub> 和 CrBe<sub>12</sub>。全面分析文献报道的 Be-Cr 体系相图实验数据,合理取舍

并根据体系特点赋予实验数据不同的权重,获得了一个合理解释大部分实验数据的Be-Cr体系热力学数据库,计算了Be-Cr体系相图,所得结果为富Be区的相平衡关系矫正提供参考。

## 参 考 文 献

- [1] Zhou Z J, Zhong Z H, Shen W P, et al. The development of plasma facing materials for fusion reactor. *Mater Rev*, 2005, 19(12): 5  
(周张健, 钟志宏, 沈卫平, 等. 聚变堆中面向等离子体材料的研究进展. *材料导报* 2005, 19(12): 5)
- [2] Park J Y, Choi B K, Lee J S, et al. Fabrication of Be/CuCrZr/SS mock-ups for ITER first wall. *Fusion Eng Des*, 2009, 84(7-11): 1468
- [3] Park J Y, Choi B K, Park S Y, et al. HIP joining of Be/CuCrZr for fabrication of ITER first wall. *Fusion Eng Des*, 2007, 82(15-24): 2497
- [4] Liu D H, Chen J M, Wu J H, et al. Mechanical properties of the CuCrZr alloy and CuCrZr/SS joints for ITER first wall. *Mater Mech Eng*, 2009, 33(3): 46  
(刘丹华, 谌继明, 吴继红, 等. 国际热核实验堆第一壁材料Cu-CrZr合金及其与不锈钢焊接接头的力学性能. *机械工程材料*, 2009, 33(3): 46)
- [5] Wang X S, Zhang P C, Xian X B, et al. Interface characterization of Be/CuCrZr joint by hot isostatic pressing bonding. *Rare Mater Eng*, 2008, 37(12): 2161  
(王锡胜, 张鹏程, 鲜晓斌, 等. Be/CuCrZr热等静压扩散连接界面特性. *稀有金属材料与工程* 2008, 37(12): 2161)
- [6] Ye L S, Zhang P C, Chen J M, et al. Effect of the first wall manufacturing on the properties of CuCrZr alloys. *Sichuan Nonferrous Met*, 2008(2): 12  
(叶林森, 张鹏程, 谌继明, 等. 第一壁制作工艺对CuCrZr合金性能的影响. *四川有色金属* 2008(2): 12)
- [7] Tokunaga T, Ohtani H, Hasebe M. Thermodynamic analysis of the Zr-Be system using thermochemical properties based on ab initio calculations. *Calphad*, 2006, 30(2): 201
- [8] Venkatraman M, Neumann J P. The Be-Cr(beryllium-chromium) system. *Bull Alloy Phase Diagrams*, 1986, 7(1): 15
- [9] Baker H, Okamoto H. *ASM Handbook Vol. 3: Alloy Phase Diagrams*. Ohio: Materials Park, 1992
- [10] Edwards A R, Johnstone S T M. The constitutional diagram of the system chromium-beryllium from 0 to 70 atomic percent beryllium. *J Inst Met*, 1955, 84: 313
- [11] Pugachov M S, Verkhobin L F, Matyushenko M M, et al. Phase diagram of the beryllium-chromium system in the 0-8% chromium range. *Dop Akad Nauk Ukr RSR*, 1981, 2: 88
- [12] Gelles S H, Pickett J J. *Stability of the High-temperature Beta Phase in Beryllium and Beryllium Alloys*. NMI-1218. United States, 1960: 44
- [13] Gelles S H, Pickett J J, Levine E D, et al. *Stability of the High-temperature Phases in Beryllium and Beryllium Alloys*. London: Institute of Metals, 1963
- [14] Jacobson M I, Hammond M L. The solid solubilities of silver, aluminium, chromium, copper, and iron in zone-refined beryllium. *Trans Metall Soc AIME*, 1968, 242: 1385
- [15] Hindle E D, Slattery G F. *A Metallographic Survey of Some Dilute Beryllium Alloys*. London: Institute of Metals, 1963
- [16] Misch L. Crystal structure investigations of some beryllium alloys. *Metallwirtschaft*, 1936, 15: 163
- [17] Zakharova M, Dalnov P. An investigation of the crystalline structure of a beryllium-chromium compound. *Tech Phys USSR*, 1938, 5(3): 184
- [18] Kripyakevich P I, Gladyshevskii E I. Crystal structure of the compounds CrBe<sub>12</sub>, VBe<sub>12</sub>, and NbBe<sub>12</sub>. *Dohl Akad Nauk SSSR*, 1955, 104: 82
- [19] von Batchelder F W, Raeuchle R F. The structure of a new series of MBe<sub>12</sub> compounds. *Acta Crystallogr*, 1957, 10: 648
- [20] Dinsdale A T. SGTE data for pure elements. *Calphad*, 1991, 15(4): 317
- [21] Chen X Q, Podloucky R. Miedema's model revisited: the parameter  $\phi^*$  for Ti, Zr, and Hf. *Calphad*, 2006, 30(3): 266