

# 氢对非晶合金结构与性能影响的研究进展

李春燕<sup>1,2,3</sup>, 刘建辉<sup>2</sup>, 李春玲<sup>4</sup>, 付小强<sup>2</sup>, 李晓诚<sup>1,2</sup>, 寇生中<sup>1,2</sup>

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

(3. 兰州理工大学 温州泵阀工程研究院, 浙江 温州 325105)

(4. 兰州理工大学 机电工程学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 非晶合金较传统晶体材料有良好的氢渗透性和储氢性能, 在新能源领域拥有极大的应用前景, 因此研究氢对非晶合金的影响具有重要意义。本文综述了氢对非晶合金结构、热稳定性及非晶形成能力的影响, 阐述了氢对非晶合金性能的影响机制, 并就氢对非晶合金影响研究中遇到的问题与挑战进行了展望。本文为研究非晶合金在储氢等新能源领域的应用提供了理论依据, 对推动非晶合金的功能性应用有现实意义, 从而助力我国“双碳”目标的实现。

**关键词:** 非晶合金; 储氢; 氢脆; 结构; 性能

中图分类号: TG139<sup>+</sup>.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)10-2660-11

## 1 引言

20世纪30年代, 德国的Kramen用蒸发沉积法获得了非晶态薄膜, 接着Brenner等用电沉积技术成功地获得了Ni-P非晶薄膜, 这些基础研究引起了广大科学家的关注, 为后期非晶合金的发展奠定了基础<sup>[1]</sup>。到20世纪60年代, 美国学者Inoue等<sup>[2]</sup>首次通过快速凝固法制备了Au<sub>70</sub>Si<sub>30</sub>非晶合金条带, 熔体在冷却过程中晶体的形核与长大被抑制而形成非晶相, 标志着非晶合金这一新的材料正式进入人们的视野。随后经过几十年的发展, 越来越多的非晶合金被发掘制备出来, 并广泛应用到航空航天、能源、体育用品、医疗部件、汽车构件及手机配件等各领域<sup>[3]</sup>。

随着化石能源的日益枯竭, 环境友好和可持续发展已成为当今世界的主流, 氢作为一种清洁、高效、绿色的新能源备受人们的重视。不管是在熔炼加工过程中改善组织和性能, 还是将其用作车辆、火箭等能源动力, 氢的用途日益广泛, 其应用范围也越来越深入<sup>[4-5]</sup>。与晶体材料不同, 非晶合金表现出长程无序、短程有序的结构<sup>[6]</sup>。这种无序结构和亚稳态赋予了非晶合金不同寻常的结构性能和非常规的变形机制, 并且为氢吸收提供了更多的空间和扩散通道。因此, 非晶合金可以用作潜在的储氢材料和氢渗透材料<sup>[7-8]</sup>。

在过去的三十年里, 人们对氢与非晶合金的相互作

用进行了广泛的研究。非晶合金具有优异的抗氢脆性, 但当材料的氢含量超过临界值时, 仍可能发生氢脆。本文就氢对非晶合金结构、热稳定性及非晶合金形成能力的影响展开综述, 阐述了氢对非晶合金性能的影响机制, 并对本领域未来的重点发展方向进行了展望, 旨在为非晶合金在储氢领域的研究及实际应用等方面提供有价值的参考。

## 2 常见的充氢技术

### 2.1 电化学充氢技术

早在19世纪, Chen等<sup>[9]</sup>发现了水能被通电分解为气体, 这是电解水研究的第一步。2000年, 随着发电机的问世, 电解水制氢的费用大幅下降, 电解水制氢的研究也逐渐展开。水是储量最多的含氢材料, 电解水制氢作为一种高效的制氢方式, 其主要原理是将水分解成高纯的氢氧, 同时在电极的两侧形成极化反应。该技术具有较高的可再生性, 可以有效地避免碳排放, 具有重要的环境保护意义, 在能源、氯碱过程、太阳能发电等方面应用前景非常广阔。在此基础上, 1962年, 由Devanathan和Stachurski<sup>[10]</sup>发明了用电化学技术来评价氢的吸收、渗透和传输的实验装置, 用于评价材料的氢脆敏感性。电化学充氢是将试样放在一个电解池中, 阴极连接充氢材料, 阳极材料为石墨片或铂片, 并通入恒定的电流进行充氢。

收稿日期: 2024-10-10

基金项目: 国家自然科学基金(52261032, 51861021, 51661016); 甘肃省科技计划(21YF5GA074, 20YF8GA052); 浙江省基础公益研究计划(LGG22E010008); 温州市基础公益科研项目(G2023020)

作者简介: 李春燕, 女, 1979年生, 博士, 教授, 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, E-mail: lichunyan@lut.edu.cn

研究表明,当氢从电解质中被电离后,一部分在阴极表面生成氢原子,通过吸附和扩散进入到样品中;另一部分则在样品表面生成氢气,并以氢气泡的形式从电解质中逸出。目前,常用的电解液有两类,一类是先加入 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液,再加入少量的毒化剂,比如 $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ (硫脲)或 $\text{As}_2\text{O}_3$ (红矾),阻碍氢原子复合成氢分子。另一类加入 $\text{NaOH}$ 溶液,再加入饱和 $\text{Na}_2\text{S}$ 溶液等作为毒化剂。两种电解液相比, $\text{H}_2\text{SO}_4$ 电解质溶液在一定条件下能与大多数金属物质发生反应,但是相同浓度的两种电解质溶液, $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液会产生更多的氢原子。

2.2 气态充氢技术

气态充氢是使氢进入材料内部的一种充氢方法。高纯氢气是一种非常适合于定量加氢的介质。由于其压力低,温度低,使用一种简易的装置,仅通过测量容器内压力的变化,即可求出氢气变化的差值。当金属材料置于含氢气氛当中时,氢分子会先与金属的表面接触,再以物理吸附的方式吸附到材料的表面,并在试样的表面上发生化学反应,使其分解为氢原子,从而渗入到样品中,直到整个样品中的氢达到饱和为止。实验结果表明,温度、氢扩散系数、样品厚度和氢气压力都是影响充氢量的主要因素。目前的气态充氢设备均采用真空、保温等技术,能够在降温过程中,将扩散的氢以氢化物形式析出,并充分生长,从而保证稳定的冷却速度。

2.3 液态置氢技术

液态置氢作为一种新型技术,在过去的 20 多年里受到了广泛的关注。液体置氢是利用电弧熔炼技术,在氢气和氩气的混合气氛下,使氢气在熔融状态下均匀地扩散,并在熔化过程中保留在材料内部。相比于与电化学充氢和气态充氢,氢在合金中具有细化增韧的效果,而且在金属冶炼过程中可以净化熔体,去除杂质。苏彦庆等<sup>[11]</sup>通过研究液态置氢对 Zr 基非晶合金的力学性能的影响,结果表明,在常温下,加氢对非晶合金的压缩塑性

有很大的提高。目前,液态充氢装置由真空熔炼炉和 JF-2200 型多组分分析系统组成。使用该系统分析软件,可以对整个冶炼过程中的气体总压强以及氢氩两种气体中氢的百分比进行连续记录,利用氢分析仪对氢和氩气进行调节,使氢以一定的比例通入熔体,并在熔炼过程中对氢的浓度进行实时监测,最终使合金中保留一定数量的氢。

图 1 对比了经过电化学、气态以及液态氢化处理后的氢分布情况<sup>[12-13]</sup>,相比之下,气态及液态充氢后的样品中氢分布较均匀,但是电化学充氢可以控制电流大小、充氢时间、充氢温度等条件,很容易得到试验需要的氢浓度,而且操作简便,安全隐患小,设备费用低廉。因此,在实验研究中,电化学充氢法是最为普遍的一种方法。

3 氢对非晶合金结构及热稳定性的影响

3.1 氢对非晶合金结构的影响

由于非晶合金中缺乏长程有序,其内部的点位类似于有序结构中的四面体间的空隙,氢的加入将改变非晶合金的结构<sup>[14]</sup>。当氢含量增加时,氢通过占据稳定的位点,迫使金属原子进行短程迁移,到达一个更加稳定的位置<sup>[15]</sup>,如在 Zr 基非晶合金中,形成了短程有序结构  $\text{ZrH}_2$ 。中子散射是研究材料中氢占位的重要手段,有研究<sup>[16]</sup>表明,氢原子优先占据由 4 个 Zr 原子组成的四面体间隙 t 位,其局部原子排列类似于 d-Zr 氢化物。在较高的氢含量下,氢原子可以占据八面体间隙或更多贫 Zr 的四面体间隙 O 位。因此氢可用作探针来分析非晶合金的结构和间隙位点的分布<sup>[17]</sup>。对二元 Zr-Ni 非晶合金的中子衍射研究也表明,氢倾向于具有 4 个 Zr 原子的四面体结构单元,其对氢的亲和力最高,其次是具有 3 个 Zr 和一个 Ni 的四面体<sup>[18]</sup>。Harris<sup>[19]</sup>对 Zr 基非晶合金进行吸氢测试,发现氢的吸收量很大程度上依赖于氢占位的种类、大小和数目。庄智斌<sup>[20]</sup>在 Zr 基块体非晶合金中发现,氢优先

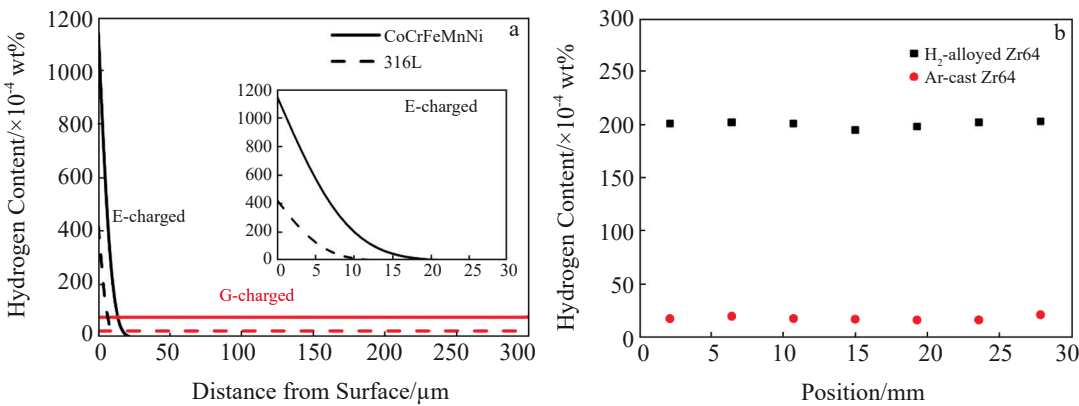


图 1 不同充氢方式氢浓度的分布变化图

Fig.1 Variation of hydrogen concentration distribution for different hydrogen charging methods: (a) gaseous hydrogen charging (G-charged) versus electrochemical hydrogen charging (E-charged)<sup>[12]</sup>, and (b) liquid hydrogenation<sup>[13]</sup>

占据四面体位置,并促使Zr-Zr原子间距增大。氢不仅在原子尺度上增强了非晶合金短程有序性,而且在纳米尺度上影响了中程有序性。少量添加氢被认为会产生更均匀的密集团簇。Aoki等<sup>[21]</sup>通过研究非晶合金中a-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub>结构,发现其在大的Q值范围内具有比c-GdFe<sub>2</sub>更大的结构因子,表明非晶结构具有短程有序。同时,利用RDF计算,获得了由氢诱导形成的c-GdFe<sub>2</sub>、a-GdFe<sub>2</sub>、a-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub>和c-GdH<sub>2</sub>的配位数目和键长。从表1可以看出,氢化后,大多数金属的原子间键长和配位数都有所提高,这是由于氢原子在其附近的扩散导致的。

氢会导致原子间距增大,使非晶合金的结构和体积膨胀。Dong等<sup>[22]</sup>通过对Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>非晶合金进行电化学充氢,发现随着氢含量的增加,散射峰对应的衍射角逐渐向低角度移动,如图2所示。通过X射线光电子能谱(XPS)测定了氢化Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>的电子结构。与它们的四元对应物相比,氢化样品的XPS光谱显示Zr和Al向较低结合能移动,溶质氢原子的存在导致价电子从Zr-3d转移到Zr-H键合态。Jayalakshmi等<sup>[23]</sup>用X射线衍射(XRD)分析研究了不同氢含量的Zr<sub>50</sub>Ni<sub>27</sub>Nb<sub>18</sub>Co<sub>5</sub>非晶薄膜。结果表明,在低氢浓度下,合金为非晶态,但是当氢过量时,存在氢诱导纳米晶体化的现象,非晶的散射峰向较低角度移动,这表明溶解的氢增加了金属原子之间的距离。Dandana等<sup>[24]</sup>研究了氢对Zr基非晶合金结构的影响,发现氢化后的合金均保持完全非晶态,但在0.1 mol/L NaOH溶液中充氢1 h后,弥散峰向较低角度移动。Zander<sup>[25]</sup>和Li等<sup>[26]</sup>等人也发现,Zr基非晶合金中存在着散射峰位置向低角度偏移的现象,这是由于充氢引起的非晶态结构膨胀所致。

### 3.2 氢对非晶合金热稳定性的影响

非晶合金的热力学性质为亚稳状态,非晶相有转变为其他稳定相或亚稳相的趋势。氢对合金元素扩散有明显的抑制作用,对合金元素的浓度梯度有一定的影响,从而改变了非晶化转变和晶化动力学。为此,研究者对充氢后非晶合金的热力学稳定性进行了一些探讨。

Ismail等<sup>[27-28]</sup>在Zr-Cu-Al-Ni非晶合金体系中,研究了电化学充氢对非晶合金热稳定性和结晶行为的影响,

表1 氢致非晶化产生的键长 $r$ 和配位数 $N_c$

Table 1 Bond lengths  $r$  and coordination numbers  $N_c$  produced by hydrogenotrophic amorphization<sup>[21]</sup>

Material	Fe-Fe		Fe-Gd		Gd-Gd	
	$r/\times 10^{-1}$ nm	$N_c$	$r/\times 10^{-1}$ nm	$N_c$	$r/\times 10^{-1}$ nm	$N_c$
c-GdFe <sub>2</sub>	2.60	6	3.05	6	3.18	4
a-GdFe <sub>2</sub>	2.54	6.3±0.5	3.07	3.3±0.3	3.47	6±1
a-GdFe <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	2.58	6.7	3.13	1.3	3.81	11.4
c-GdH <sub>2</sub>	-	-	-	-	3.75	12

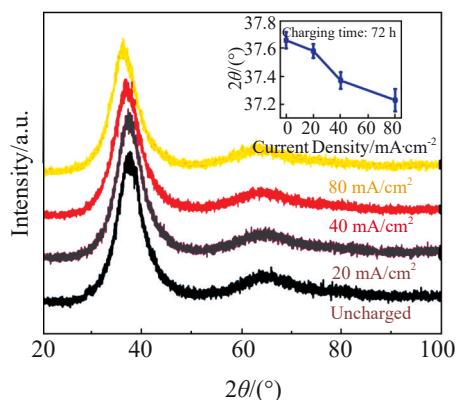


图2 充氢后Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>非晶合金的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub> amorphous alloy after hydrogen charging<sup>[22]</sup>

研究表明氢导致非晶合金表面上对氢亲和力非常低的元素富集(例如Cu),并导致表面上高亲和力元素贫化(例如Zr)。Zr基非晶合金的热稳定性和结晶行为在很大程度上取决于合金中氢的含量。如图3所示,非晶合金中有少量的氢会导致其热稳定性的劣化,即过冷液体区域的减小,这主要是由于结晶温度的降低引起的,并且抑制了亚稳准晶相的形成。在低氢含量下,Cu或富Cu相是主要晶相,而在高氢含量下合金的热稳定性由Zr氢化物的形成决定。此外,Zr由于其对氢的强亲和力,是组成合金的关键元素,因为它影响氢传输的动力学<sup>[29-30]</sup>。Jayalakshmi等<sup>[31]</sup>研究了氢化后Ni-Zr-Nb-Ta非晶合金的性能,发现随着Zr含量的增加,结晶温度降低,表明热力学性能与Zr含量密切相关。此外,Ni-Nb-Zr合金体系中Zr含量的增加在结构上导致原子间空位,而结晶温度、硬度和整体强度降低<sup>[32]</sup>。

但是,一些研究表明,氢化可以改善非晶合金的热稳定性。Peng等<sup>[33-35]</sup>采用差示扫描量热分析(DSC)、

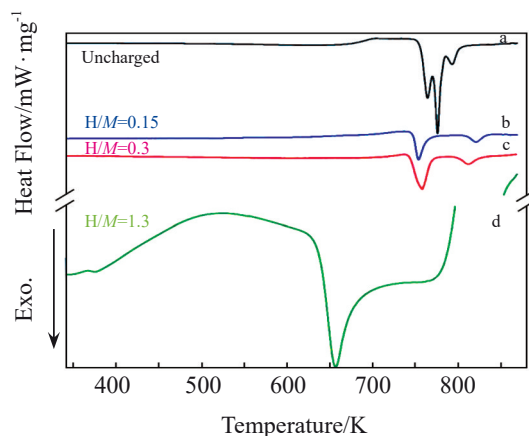


图3 不同氢含量Zr<sub>60</sub>Cu<sub>15</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>Pd<sub>5</sub>非晶合金的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of Zr<sub>60</sub>Cu<sub>15</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>Pd<sub>5</sub> amorphous alloy with different hydrogen contents (H-hydrogen, M-metal)<sup>[27]</sup>



Kissinger 方程和高分辨率电子显微镜等方法,研究了热处理条件下氢对块体非晶合金的影响。发现氢具有增加非晶转化和晶化活化能、延缓形核生长的作用。另外,氢还可以生成单独晶核的晶粒,从而细化和均匀地分布纳米晶。并且利用氢增强非晶合金的线膨胀系数,降低晶化开始温度处的线膨胀系数,从而减缓结构松弛。预充氢的存在可以使非晶合金获得增强的热稳定性。Suh 等<sup>[36]</sup>研究了  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  (Vit1) 非晶合金充氢后的 DSC, 结果表明, 氢的加入对非晶合金的热稳定性和晶化行为产生影响, 使非晶合金的玻璃化转变温度和晶化温度都有所提高, 氢对原子的重组及短程有序结构的改变具有一定的作用。Ismail 等<sup>[37]</sup>的研究发现, 在不同的温度条件下, 氢可以延缓金属原子的激活能。相比于晶体材料, 非晶材料的吸氢能力更好, 当氢浓度很小时, 氢在能态较低的自由体积中以原子形式扩散; 当氢浓度高时, 氢会以间隙原子的形式进入非晶合金的短程有序结构。在加热时, 间隙处及自由体积内的氢抑制了原子迁移, 进而提高非晶转变活化能, 使其玻璃化转变温度随氢含量的增大而升高。氢的存在也会增加结晶活化能, 提高结晶温度, 从而提高非晶合金的热稳定性。

综上所述, 添加氢会对非晶合金的结构与热稳定性产生很大影响。氢主要是占据非晶合金的四面体位点, 与晶态金属相比, 非晶合金中的氢占据位点具有更多的构型、更宽的尺寸分布和更复杂的局部化学环境, 并且位点构型分布对合金组成成分敏感。并且由于氢与各种元素的亲和力、混合焓、结合能等差异较大, 因而其对各种非晶合金(系统)的热稳定性的影响也存在较大差异。目前并没有通用的理论来解释氢对非晶合金结构及热稳定性的影响。

## 4 氢对非晶形成能力的影响

非晶合金有限的形成能力阻碍了其作为结构材料的产业化应用。非晶合金的非晶形成能力(glass forming ability, GFA)通常取决于成分。因此, 合金化已被有效地用于探索新的非晶合金。根据合金元素的原子大小, 我们将添加元素分为 3 组, 包括小类金属元素、中间过渡金属和大元素<sup>[38-39]</sup>。据报道, 适当添加氧或氮可以提高某些合金的 GFA<sup>[40-41]</sup>。据此相关学者提出将一些添加量极低的非金属元素视为一组新的合金候选元素, 用于改善 GFA。而氢作为一种小元素, 与其他一些元素, 特别是与 Zr 混合时具有负热焓。在最近的研究中, 人们发现掺杂少量氢可以提高 Zr 基块体非晶合金的 GFA。

Su 等<sup>[42]</sup>采用液态置氢技术制备了不同氢含量的  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  非晶合金。结果表明, 适当添加氢可以降低液相线温度来稳定液体, 形成更致密的随机堆垛结构, 从而增加  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  非晶合金的 GFA。Dong 等<sup>[43]</sup>为

了从根本上解释氢增强 GFA 的原因, 对  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  非晶合金充氢前后的粘脆性、临界冷却速率及吉布斯自由能  $\Delta G$  的变化进行了系统的研究。发现氢化的非晶合金具有更高的粘度和更低的脆性, 并且临界冷却速率和  $\Delta G$  的降低表明液态置氢提高了非晶合金的 GFA。Granata 等<sup>[44]</sup>将 Zr 基块体非晶合金在含氢的气氛中处理, 发现临界铸造厚度显著增加。如图 4 所示,  $Zr_{64}$  和  $Zr_{66}$  非晶合金的临界尺寸由 5.1 mm、2.8 mm 分别增加到 6.8 mm、4.9 mm。由于其小的原子尺寸和在大的混合负热下形成键的趋势, 氢提高了堆积密度, 从而提高了 GFA。Mahjoub 等<sup>[45]</sup>以  $Zr_{64}Cu_{22}Al_{12}$  非晶合金为研究对象, 采用第一性原理计算, 从原子结构、电子结构、化学键和原子扩散 4 个角度, 系统地研究氢对非晶合金 GFA 的影响, 氢主要是减少非晶合金中二十面体相的数量, 从而降低其 GFA, 但同时又会大大削弱组元的迁移-扩散能力, 从而提高 GFA。

氢化处理可以作为提升非晶合金 GFA 的一条新型有效的途径。针对如何突破非晶合金尺寸限制的问题, 在多组元非晶合金的研发中, 其非晶态的形成取决于能否有效地抑制其结晶相的形核与生长, 这说明在某些多组元非晶合金中, 通过氢化处理, 有可能改善其 GFA, 从而获得大尺寸的非晶合金。

## 5 氢致非晶合金塑性提高

氢在非晶合金制备过程中发挥有益的合金化作用, 从而显著提高非晶合金的塑性。研究发现, 少量掺杂氢可以提高块体非晶合金的压缩塑性。如 Wang 等<sup>[46]</sup>使用恒载装置研究了  $Zr_{57}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}Nb_5$  块体非晶合金在持续载荷下动态充氢过程中, 氢对 Zr 基块体非晶合金剪切带形成和生长的影响。如图 5 所示, 光学显微镜原位观察表明, 加载过程中产生的剪切带逐渐变宽变长, 在持续加载的过程中, 新的剪切带不断形成和生长, 通过扫描电镜(SEM)发现剪切带发生增殖。塑性的提高可能归因于局部原子的变化<sup>[47]</sup>, 如自由体积的增加、结构的不均匀性和原子运动的促进<sup>[48-50]</sup>。解释氢致非晶合金塑性提高的原因有以下几种模型。

### 5.1 氢-自由体积模型

早在 70 年代初, Spaepen 等<sup>[51]</sup>根据传统的“自由体积”(free volume)理论, 提出了一种适用于非晶态材料的自由体积理论。基于局部原子跳跃理论, 在非晶合金中引入氢原子后, 氢会进入金属原子间隙中, 而氢在体积上与自由体积相似, 可以认为是“氢-自由体积”模型。氢会使非晶合金中的自由体积重新分配, 进而导致原子结构重新排列, 在非晶合金中添加少量氢显著增强了结构的不均匀性, 并促进非晶结构的均匀塑性<sup>[52-54]</sup>。

Dandana 等<sup>[55]</sup>采用电化学充氢方法对所制备的  $Zr_{57}Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Nb_5$  非晶合金试样进行研究, 在纳米压

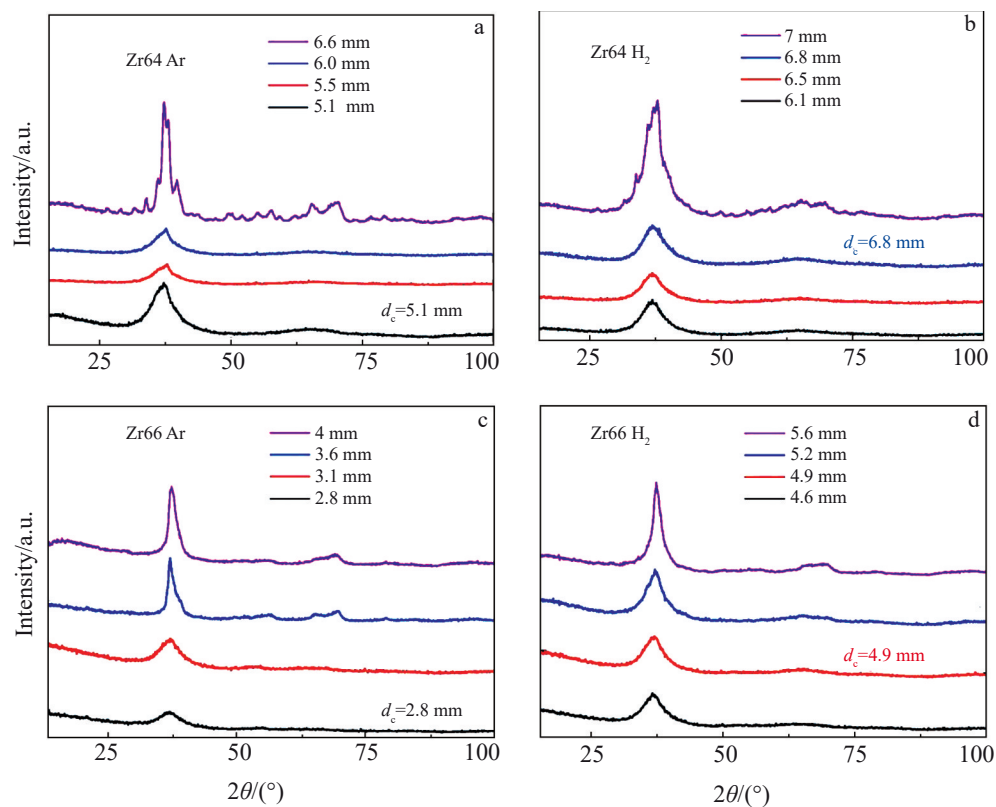


图4 XRD 显示非晶形成能力

Fig.4 Glass-forming ability shown by XRD: (a)  $\text{Zr}_{64}\text{Ar}$ , (b)  $\text{Zr}_{64}\text{H}_2$ , (c)  $\text{Zr}_{66}\text{Ar}$ , and (d)  $\text{Zr}_{66}\text{H}_2$  [44]

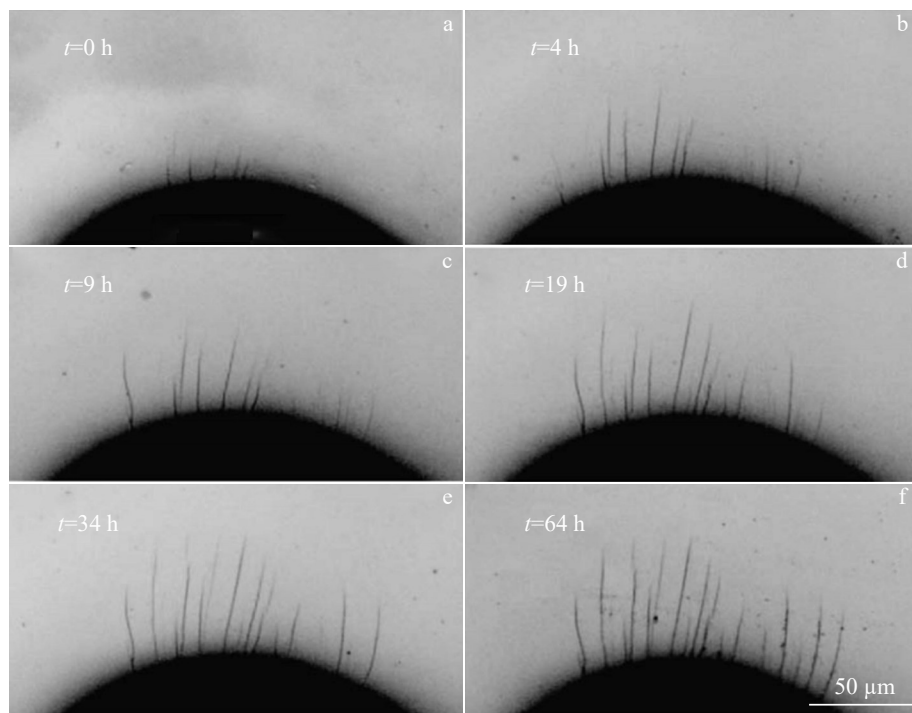


图5 充氢后 Zr 基非晶合金在持续载荷下加载过程中剪切带的形成和生长

Fig.5 Formation and growth of shear bands in Zr-based amorphous alloy during sustained loading after hydrogen charging [46]: (a)  $t=0$  h, (b)  $t=4$  h, (c)  $t=9$  h, (d)  $t=19$  h, (e)  $t=34$  h, and (f)  $t=64$  h

痕试验中,发现样品的纳米硬度和弹性模量逐渐降低,氢的加入引起了样品的软化,并通过DSC估计自由体积的含量,认为氢的添加产生了更多的自由体积。在另一项研究中,氢微合金化导致了微孔结构的产生并增强了局部原子位移<sup>[56]</sup>。Zr<sub>57</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>15.4</sub>Ni<sub>12.6</sub>Nb<sub>5</sub>非晶合金的抗氢脆性与良好的热稳定性相结合,使其成为实用的合适金属膜的潜在候选者。抗氢脆性和氢引起的剪切软化归因于氢原子的迁移而导致的原子内聚力(弹性模量)降低。Dong等<sup>[57-58]</sup>发现氢的加入可以显著提高非晶合金的塑性(如图6所示)。通过使用正电子湮没寿命谱技术分析表明,优异的抗脆化性是由于在加氢条件下降低了四面体间隙孔浓度并且增加了流动缺陷浓度(即自由体积)。Zr基非晶合金塑性的增强归因于氢引起的非晶基体中自由体积的重新分布。Yousfi等<sup>[59]</sup>介绍了一种将压痕试验数据传递到非晶合金中定量自由体积分数的数值方法。通过纳米压痕试验和DSC研究了氢化后Zr<sub>57</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>15.4</sub>Ni<sub>12.6</sub>Nb<sub>5</sub>非晶条带的自由体积变化 $\Delta V_f$ ,发现自由体积分数随着充氢时间的增加而逐渐增加,并表现出结构软化,结果证实了氢在非晶合金材料中的添加效果。

Lin等<sup>[60]</sup>报道称,充氢的非晶合金纳米柱表现出更可控的塑性行为,这是由于非晶体系中中程有序(MRO)的

相关长度增加。Zhou等<sup>[61]</sup>通过纳米压痕试验研究了充氢对Ni-P非晶涂层塑性变形的影响。结果表明,预充氢增强了局部塑性变形,表面和亚表面压痕塑性区的尺寸随着氢浓度的增加而增大,屈服强度随着氢浓度的增加而降低。充氢使Ni-P非晶涂层的自由体积增加,因此容易发生塑性变形,这意味着氢增强了局部塑性变形。

5.2 氢-剪切转变模型

从微观角度来看,非晶合金的变形是一个由几十个或上百个原子的局部事件的协同剪切运动所调节的,称为剪切转变区(shear transition zone, STZ)<sup>[62]</sup>。检测到的“软点”,即相对松散的区域,被认为更有可能引发这种局部重排。施加的应力或升高的温度会在非晶合金中引起整体软化或松弛,被认为会激活和渗透这些流动单元<sup>[63]</sup>。结构不均匀性的增强是通过产生精细和有利的剪切带配合来改善塑性变形的因素<sup>[64]</sup>。基于STZ模型,由于氢元素的加入,使金属原子间距增加,降低了金属间的结合强度,在外部剪切应力作用下有利于STZ的转变,从而提高材料的塑性。

氢会对玻璃化转变产生影响,并改变自由体积,必然会导致非晶剪切行为及力学性能的改变。Dong等<sup>[65-66]</sup>对Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>块体非晶合金液态置氢,发现氢化能够增加内部流动单元的活化能并导致结构软化;基于纳米压痕曲线中的锯齿流来深入分析STZ体积变化,同时,结合单轴压缩试验,从宏观和微观两个层面分析了氢对非晶合金塑性的影响。结果表明,Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>非晶合金中存在氢致软化现象。当氢含量高时,纳米压痕过程中流动锯齿逐渐变得平滑,这与纳米压痕加载速率效应相似。锯齿流的转变是一种独特的物理现象,表明塑性特征发生了变化,单个剪切带不能足够快地适应施加的应变,因此多个剪切带必须同时工作。随后,Dong等<sup>[67]</sup>采用氢原子“Spacer”模型来描述Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>非晶合金的软化行为(如图7所示)。“Spacer”通过增加金属原子的距离来改变原子构型,导致大空位结构的出现,促进了原子的局部位移。“Spacer”效应促进了剪切带的扩散,削弱了局部剪切变形,反过来又导致非晶合金的大塑性变形。这一结果对提高块体非晶合金的塑性和理解其氢致软化具有一定的意义。

Gunawan等<sup>[68]</sup>对Zr基块体非晶合金进行压缩加载和原子力显微镜(AFM)测试,发现加入少量氢改变了样品侧面剪切带的形态。此外,结构中剪切带的数量增加导致氢诱导样品中更高的塑性变形,在氢化样品中,剪切核心处的能量耗散波动加剧;而在无氢样品中剪切影响区较宽。另一方面,对应力-应变曲线中锯齿的评估表明,氢化样品中包括能量耗散较低的剪切事件,这意味着在材料中形成了更细的剪切带。Luo等<sup>[69]</sup>对无氢和含氢的Zr-Cu基非晶合金进行动态弛豫光谱研究,将实验与

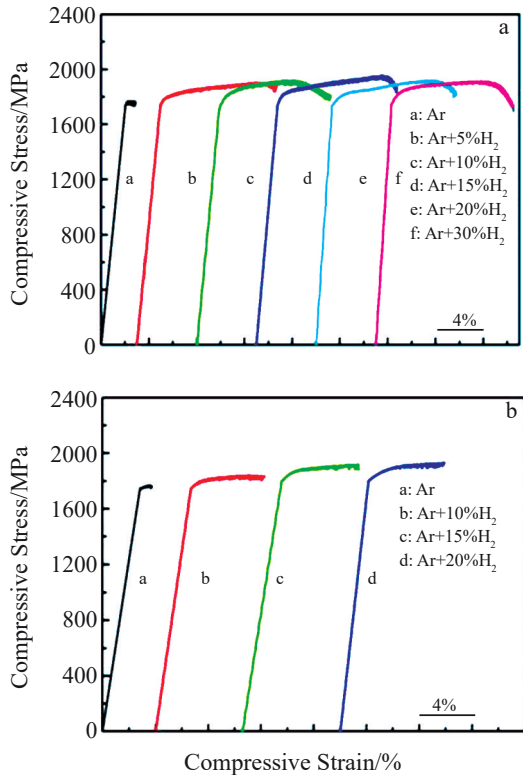


图 6 Zr<sub>57</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>15.4</sub>Ni<sub>12.6</sub>Nb<sub>5</sub> 和 Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub> 室温压缩应力-应变曲线

Fig.6 Compressive stress-compressive strain curves at room temperature: (a)Zr<sub>57</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>15.4</sub>Ni<sub>12.6</sub>Nb<sub>5</sub>, and (b)Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub><sup>[57]</sup>



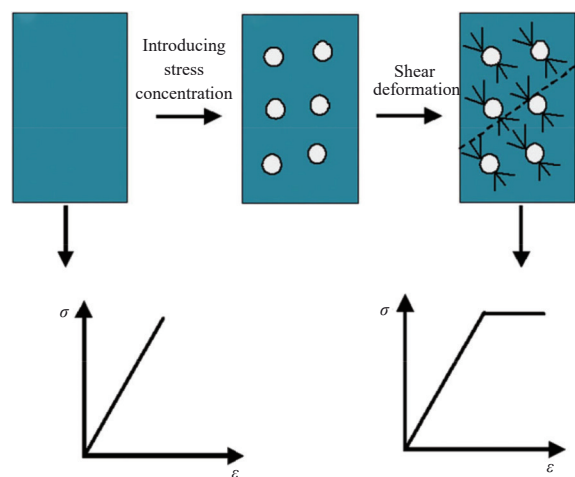


图7 基于氢-剪切转变示意图

Fig.7 Schematic diagram based on hydrogen-shear transition<sup>[67]</sup>

分子动力学模拟相结合,系统地分析了添加微量氢如何导致Zr-Cu基非晶合金结构内部变化的原子尺度细节。结果表明,少量添加氢不会导致脆化,而是会对非晶合金的机械性能产生积极影响。具体而言,它们会产生更高活性的软点,以促进多个剪切带的形成,从而增强塑性变形。Zhao等<sup>[70]</sup>对不同Zr含量的Ni-Nb-Zr非晶棒材进行纳米压痕测试,发现充氢影响非晶合金剪切屈服强度和剪切带分布,并且随Zr含量的不同而变化,在高Zr合金中,剪切屈服强度显著增大,而剪切转变区显著减小。在低Zr合金中,剪切屈服强度略有下降,剪切转变区略有增加。非晶结构中氢迁移率影响屈服行为,并对非晶变形时STZ动力学产生影响。

### 5.3 氢-协同剪切模型

Johnson和Samwer<sup>[71]</sup>在研究非晶材料弛豫机制的基础上,对于非晶合金的塑性流动,提出“协同剪切模型”(cooperative shearing model, CSM),CSM模型将非晶合金的流变单元和宏观的力学性能联系在一起,可以更好的描述非晶合金的力学行为。

Granata等<sup>[13]</sup>对非晶合金氢化后进行了压缩试验,发现其延展性显著提高。此外,分子动力学模拟研究已经证明了氢增强延展性的可行性,即降低局部应变程度<sup>[72-73]</sup>。为了进一步了解塑性变形机制,Zhou等<sup>[74]</sup>提出,氢电荷促进非晶合金中自由体积的产生和原子间的运动。此外,非晶合金中的塑性流动被认为是通过扩散过程发生的,涉及原子团簇及其周围自由体积的重排,并最终演变成剪切带<sup>[75-77]</sup>。在高应力下,发生塑性流动不均匀,非晶合金的塑性变形主要集中在狭窄的剪切带<sup>[78-79]</sup>。Zhao等<sup>[80]</sup>根据CSM理论,研究了氢对非晶条带STZ的影响,发现在低Zr含量非晶合金中,移动氢原子增加了STZ体积,而在高Zr含量非晶合金中,固定氢原子减少

了STZ的体积。非晶合金中氢原子的存在形式(可移动或不可移动)和浓度与非晶合金的组成、制备方法和状态有关,这些因素会影响STZ的尺寸和非晶合金的性能。Dong等<sup>[81]</sup>基于CSM,分析了氢对非晶合金中流动单元的影响(如图8所示),结果表明,氢对硬度、弹性模量和局部塑性都有很强的依赖性。随着氢含量的增加,硬度和弹性模量显著降低,局部塑性有效提高;氢含量的增加使材料内部流动单元扩大,材料内部松弛,产生剪切带增殖,从而增强塑性。

综上所述,由于非晶合金特殊的结构,氢在非晶合金中发挥重要的合金化作用。当氢含量处于一定的范围内,通过改变自由体积含量及剪切带的数量可以提高非晶合金的塑性,因此氢化有助于设计性能增强的新非晶合金。

## 6 氢致非晶合金硬化

由于非晶合金的无序结构,为氢扩散提供了更多的空间和具有不同能量的间隙位点。当氢含量增加时,额外的氢原子将被捕获在其他位置,并与周围的金属原子强烈结合,形成具有复杂化学和几何构型的致密堆积结构,从而限制了局部原子的运动,材料趋于硬化<sup>[82]</sup>。Yoo等<sup>[83]</sup>通过电化学充氢发现,块体非晶合金的硬度随着氢含量的增加而增加。Liu等<sup>[84]</sup>使用气相充氢装置对 $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 块体非晶合金充氢,通过压缩和纳米压痕试验系统地研究了氢含量对 $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 块体非晶合金力学性能的影响。研究发现,非晶合金的抗压强度没有因吸氢而发生明显变化。然而,由于氢化后的自由体积含量较低,塑性变形从铸态样品的3.2%降低到具有0.8wt%氢含量样品的1.3%,硬度随氢含量的增加而略有增大。Dong等<sup>[22]</sup>通过纳米压痕发现,如图9所示,随着氢含量的增加,非晶合金的硬度和弹性模量显著增加。当氢含量高时,非晶合金的纳米压痕曲线中锯齿流变现象消失。随着充氢时间的增加,更多的Zr以Zr-H共价键的形式存在,从而减少了Zr-Zr金属键的数量,导致非晶合金中形成具有复杂化学和几何构型的局部致密堆积结构,从而导致硬化。Shan等<sup>[85]</sup>通过对Zr基块体非晶合金进行电化学充氢,研究了氢对剪切带和塑性区的影响,发现了氢致强化现象。并且塑性区的大小随充氢时间的延长而逐渐变小,这主要是因为氢气泡的生成与长大。

众多学者也研究了不同温度下氢对非晶合金的影响。Lai等<sup>[86]</sup>研究了673 K下氢对 $Ni_{60}Nb_{35}M_5$ ( $M=Sn, Ti$ 和Zr)非晶薄膜渗透性和热稳定性的影响,结果表明,氢的渗入对试样的机械性能产生了影响,氢渗透后所有成分的杨氏模量和硬度都有所增加,并且玻璃转变温度下降,晶化焓增大。由于氢元素的加入,非晶合金中自由体积的位置被氢占据,对其热力学性质和力学性能产生了影响。

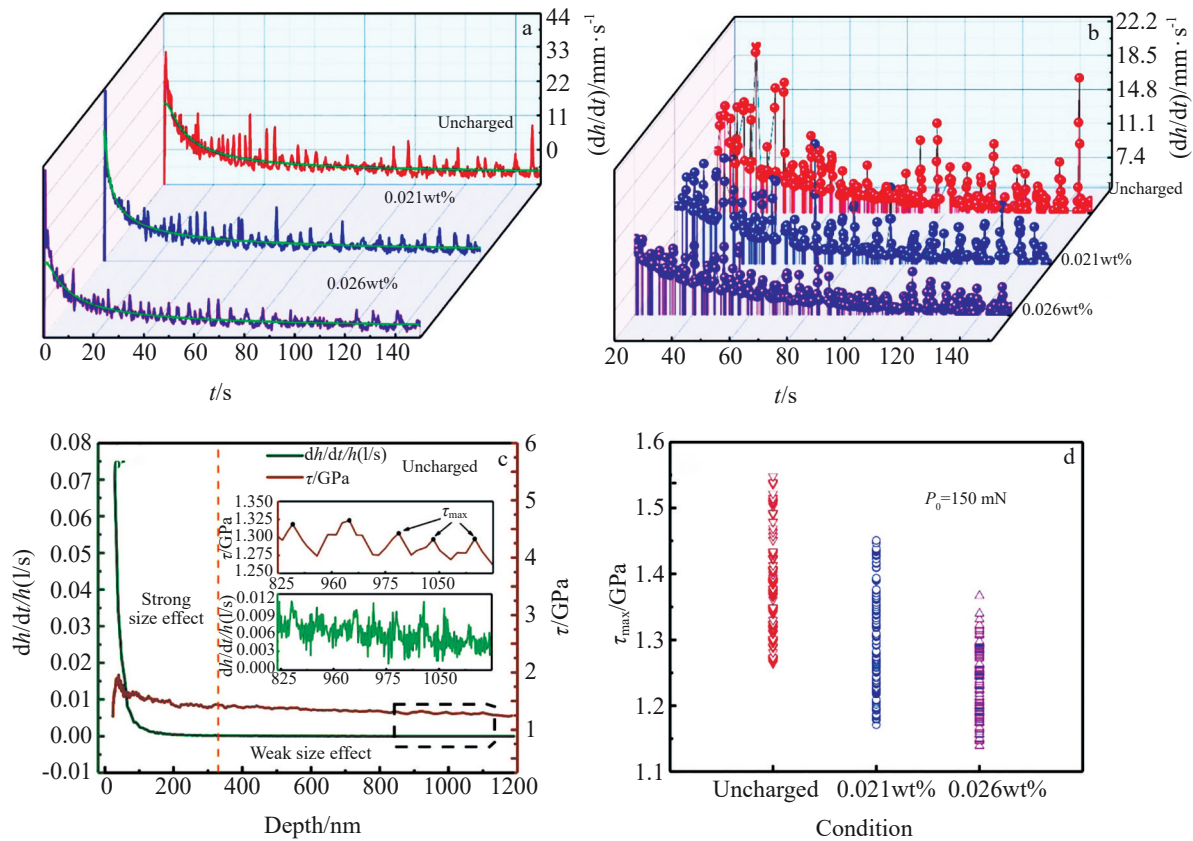


图8 非晶合金充氢后锯齿流统计和蠕变图

Fig.8 Hydrogen-filled sawtooth flow statistics and creep diagrams for amorphous alloys<sup>[81]</sup>: (a) curves of indentation depth changing with time during loading, (b) serrated burst changing with time after loading 20 s, (c) shear stress and indentation strain rate changing with indentation depth, (d) change of the maximum shear stress corresponding to the intersection of the two stages of serrated event

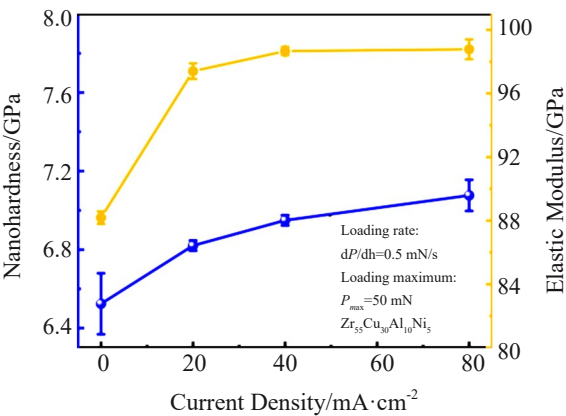


图9  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  非晶合金充氢后纳米压痕硬度和弹性模量变化曲线

Fig.9 Nanoindentation hardness and elastic modulus of  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  amorphous alloys after hydrogen charging<sup>[22]</sup>

7 非晶合金氢脆

根据前文所述,氢的添加显著影响了非晶合金的性能。根据不同合金体系和原子堆积程度,可以容纳一定含量的氢而不会脆化。氢的添加已被确定在改变合金的

局部原子结构方面发挥主要作用,但是相关学者发现一旦超过不同合金体系的临界氢浓度,会使过渡金属原子之间距离增加,从而使最近邻原子构型重新排列,导致非晶合金的性能不稳定,发生氢脆。氢脆是非晶合金失效和破坏的重要原因。

Jayalakshmi 等<sup>[87-88]</sup>对  $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{25}\text{Co}_{25}$  在不同氢含量条件下的力学性能变化进行了研究,对其在室温下进行弯曲和拉伸测试,结果表明,当氢含量大于某一临界值时,材料的断裂强度及塑性都有明显的下降;随后根据材料的断裂应变随着吸氢量增加的变化趋势,提出了氢浓度与晶格体积膨胀的关系图,来预测非晶合金中的韧性-脆性转变<sup>[89]</sup>。从图 10 中可以看出,当氢浓度( $H_{\text{conc}}$ )低于临界氢浓度( $H_{\text{crit}}$ )时,非晶合金抗脆化。然而,当晶格膨胀达到临界值,非晶合金很容易发生严重的脆化。Lin 等<sup>[90]</sup>研究了室温下  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$  非晶合金氢致开裂的萌生机制。结果发现,在没有加载的情况下,试样内部出现了裂纹,并增大电化学恒定电流,试样产生了新的裂纹,这主要是非均匀区周围形成的氢气压力所致,并将脆化归结于局部塑性变形引起的不均匀形核。Suh 等<sup>[91-92]</sup>研究了



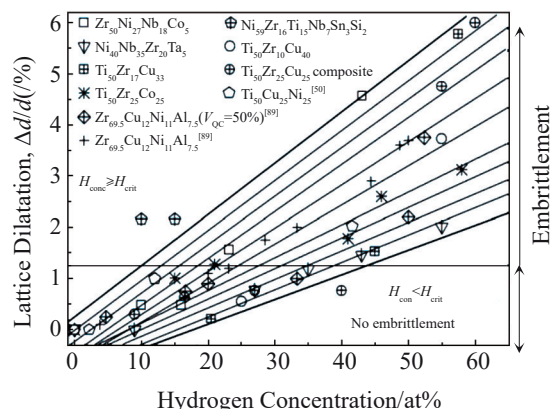


图10 晶格体积膨胀与氢浓度的关系

Fig.10 Plot of lattice dilatation versus hydrogen concentration<sup>[89]</sup>

氢对Zr-Ti-Ni-Cu-Bc(Vit1)块体非晶合金力学性能的影响。发现充氢后流动应力增加,断裂韧性降低,维氏硬度增大。Suh等<sup>[93-95]</sup>通过对Vit1非晶合金预制裂纹,随后进行电化学充氢,研究发现,当氢含量增加时,裂纹扩展速率减慢,断裂韧性降低,硬度升高。当非晶合金中的氢浓度低时,会产生静载荷下的迟滞断裂,而超过一定程度时,则会产生氢鼓泡和氢裂。

综上所述,氢对非晶合金的作用是多方面的:一方面氢的存在可以改善材料的塑性,另一方面会产生氢化物等阻碍原子迁移引起氢脆;非晶合金中临界氢含量与其组成及结构密切相关,相比于晶体材料,目前对非晶合金氢脆机理的理解还不够深入,也没有完善的理论解释非晶合金的氢脆行为。

## 8 总结与展望

众所周知,氢会对金属部件的性能产生不利影响。由于其小尺寸,氢很容易在晶体结构中扩散,使晶体合金发生灾难性脆断失效;相比之下,由于非晶合金特殊的结构,为氢吸收提供了各种各样的位点,非晶合金在氢储存和分离方面具有潜在的应用前景,因此近年来备受关注。目前虽已存在大量的实验研究,但仍面临着许多问题和挑战。

1)目前的研究主要集中在对氢致非晶合金力学性能的检测和评估上,仅专注于描述或以其为特征的一种物理现象,未充分揭示出其物理机理。此外,缺乏合适的几何模型来反映氢化后非晶合金结构中存在的非均匀性。因此,需要探索氢化对非晶合金的微观变形机制,有助于非晶合金更深入的研究,并推进非晶合金的发展。

2)受到非晶形成能力以及冷却速率的限制,使得非晶合金的尺寸远小于传统金属材料,极大地限制了其在工程领域的推广及应用。而氢化可以提高非晶合金的形成能力,因此氢化处理有望突破非晶合金尺寸的限制。

3)虽然高的氢浓度会导致非晶合金的脆化,但在特

定的浓度范围内,氢会对非晶合金性能产生积极影响,同时,也为研究氢在非晶合金中的作用提供了更多的可能性,进一步扩展了非晶合金的功能性应用。

非晶合金具有良好的储氢性和渗透性,使得非晶合金可以应用于储氢行业,在新能源领域展示了广阔的应用前景,从而助力我国“双碳”目标的实现。

## 参考文献 References

- [1] Luborsky F E. *In Amorphous Metallic Alloys*[M]. London: Butterworths, 1983: 4
- [2] Inoue A, Takeuchi A. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(6): 2243
- [3] Wang Weihua(汪卫华). *Physics(物理)*[J], 2011, 40 (11): 701
- [4] Apostolou D, Enevoldsen P. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2019, 112: 917
- [5] Rosen A M, Koohi-Fayegh S. *Energy, Ecology and Environment* [J], 2016, 1(1): 10
- [6] Wang Weihua(汪卫华). *Progress in Physics(物理进展)*[J], 2013, 33(5): 177
- [7] Huang L J, Lin H J, Wang H et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 941: 168945
- [8] Du X Q, Ye X Q, Zhang G K et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(12): 3629
- [9] Chen S S, Takata T, Domen K. *Nature Reviews Materials*[J], 2017, 8: 17050
- [10] Devanathan M A V, Stachurski Z. *Proceedings of the Royal Society of London*[J], 1962, 270(1340): 90
- [11] Su Yanqing(苏彦庆), Yan Hui(颜卉), Wang Liang(王亮) et al. *Chinese Journal of Nature(自然杂志)*[J], 2018, 40(5): 323
- [12] Zhao Yakai, Park J M, Lee D H et al. *Scripta Materialia*[J], 2019, 168: 76
- [13] Granata D, Fischer E, Löffler J F. *Acta Materialia*[J], 2015, 99: 415
- [14] Dong Fuyu(董福宇), Luo Liangshun(骆良顺), Su Yanqing(苏彦庆) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(7): 1536
- [15] Fleury E, Jayalakshmi S. *Journal of ASTM International*[J], 2010, 7(3)
- [16] Chuang C A, Liu Y, Udovic J T et al. *Physical Review, B Condensed Matter and Materials Physics*[J], 2011, 83(17): 174206
- [17] Stolz U, Kirchheim R, Wildermuth A. *Rapidly Quenched Metal*[M]. North Holland, 1985: 1537
- [18] Suzuki K, Hayashi N, Tomizuka Y et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1984, 61(62): 637
- [19] Harris J H, Curtin W A, Tenhover M A. *Phys Rev B Condens Matter*[J], 1987, 36(11): 5784
- [20] Zhuang Zhibin(庄智斌). *Effect of Hydrogen on Mechanical Properties and Structure of Amorphous Alloys(氢对非晶合金机械性质及结构之影响)* [D]. Taiwan: National Tsing Hua University, 2012
- [21] Aoki K, Li X G, Hirata T et al. *Acta Metallurgica et Materialia*

- [J], 1993, 41(5): 1523
- [22] Dong F Y, Wan S S, Zhou G S *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2023, 48(50): 19315
- [23] Jayalakshmi S, Kim K B, Fleury E. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 417(1): 195
- [24] Dandana W, Yousfi M A, Hajlaoui K *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2016, 456: 138
- [25] Zander D, Leptien H, Köster U *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1999, 250–252: 893
- [26] Li X G, Otahara T, Takahashi S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2000, 297(1): 303
- [27] Ismail N, El-Meligi A, Uhlemann M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 480(2): 321
- [28] Ismail N, Uhlemann M, Gebert A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2000, 298(1–2): 146
- [29] Wang Y, Suh J, Lee Y *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2013, 436: 195
- [30] Paglieri N S, Pal K N, Dolan D M *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2011, 378(1–2): 42
- [31] Jayalakshmi S, Choi Y, Kim Y *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(10): 1988
- [32] Kimura H, Inoue A, Yamaura S *et al. Materials Transactions*[J], 2003, 44(6): 1167
- [33] Peng Delin(彭德林), Sun Jianfei(孙剑飞), Shen Jun(沈 军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(5): 724
- [34] Peng Delin(彭德林). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(11): 1983
- [35] Peng D L, Yan M, Sun J F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 400(1–2): 197
- [36] Suh D, Dauskardt R H. *Scripta Materialia*[J], 2000, 42(3): 233
- [37] Ismail N, Gebert A, Uhleman M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 314(1): 170
- [38] Lu P Z, Liu T C. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39(12): 3965
- [39] Wang W H. *Progress in Materials Science*[J], 2006, 52(4): 540
- [40] Li H X, Gao J E, Jiao Z B *et al. Applied Physics Letters*[J], 2009, 95(16): 161905
- [41] Liu Z Q, Li R, Wang H *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2011, 509(16): 5033
- [42] Su Y Q, Dong F Y, Luo L S *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2012, 358(18–19): 2606
- [43] Dong F Y, He M Y, Zhang Y *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2018, 481: 170
- [44] Granata D, Fischer E, Löffler J. *Scripta Materialia*[J], 2015, 103: 53
- [45] Mahjoub R, Laws K J, Hamilton N E *et al. Computational Materials Science*[J], 2016, 125: 197
- [46] Wang Y W, Chu W Y, Li J X *et al. Materials Letters*[J], 2004, 58(19): 2393
- [47] Wang L Y, Jiang J L, Wang D K *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(1): 78
- [48] Tao K, Qiao J C, He Q F *et al. International Journal of Mechanical Sciences*[J], 2021, 201: 106469
- [49] Chia T C, Rajiman R, Marischa E *et al. Journal for Science and Engineering*[J], 2021, 46(12): 12417
- [50] Park K W, Ahn J P, Seok H K *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(12): 1887
- [51] Spaepen F. *Acta Metallurgica*[J], 1977, 25(4): 407
- [52] Duan G H, Jiang M Q, Liu X F *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2019, 520: 119464
- [53] Tian L, Tönnies D, Hirsbrunner M *et al. Metals*[J], 2019, 10(1): 22
- [54] Sharaf H K, Salman S, Abdulateef M H *et al. Applied Physics A*[J], 2021, 127(1): 1
- [55] Dandana W, Hajlaoui K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 742: 563
- [56] Dandana W, Yousfi M, Hajlaoui K *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2017, 456: 138
- [57] Dong F Y, Su Y Q, Luo L S *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(19): 14697
- [58] Dong F Y, Su Y Q, Luo L S *et al. Journal of Materials Research* [J], 2012, 27(20): 2587
- [59] Yousfi M A, Zbidi H, Hajlaoui K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 920: 165852
- [60] Lin T, Qing Y Y, Tobias M *et al. Materials Research Letters*[J], 2020, 8(12): 439
- [61] Zhou Q J, He J Y, Hao X P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 437(2): 356
- [62] Argon A S. *Acta Metallurgica*[J], 1979, 27(1): 47
- [63] Mehran N, Duan Y J, Xu Z R *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(1): 47
- [64] Wang Q Q, Zhou Jing, Zeng Q S *et al. Materialia*[J], 2020, 9(C): 100561
- [65] Dong F Y, He M Y, Zhang Y *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(40): 25436
- [66] Dong F Y, He M Y, Zhang Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 759: 105
- [67] Dong F Y, Lu S S, Zhang Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 3183
- [68] Gunawan W, Kirill E, Supat C *et al. Vacuum*[J], 2022, 198: 110882
- [69] Luo L S, Wang B B, Dong F Y *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 171: 216
- [70] Zhao Y, Choi I, Seok M *et al. Scripta Materialia*[J], 2014, 93: 56
- [71] Johnson W L, Samwer K. *Physical Review Letters*[J], 2005, 95 (19): 195501
- [72] Park K W, Shibutani Y. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(15): 9324
- [73] Park K W, Shibutani Y, Fleury E. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(S1): S456
- [74] Zhou Q J, He J Y, Hao X P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 437(2): 356

- [75] Tao P J, Zhang W W, Tu Q *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(22): 9690
- [76] Tao P J, Tu Q, Zhang W W *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(24): 10275
- [77] Peng Delin(彭德林), Shen Jun(沈 军), Sun Jianfei(孙剑飞) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(10): 1081
- [78] Ye J C, Lu J, Liu C T *et al.* *Nature Materials*[J], 2010, 9(8): 619
- [79] Langer J S. *Scripta Materialia*[J], 2006, 54(3): 375
- [80] Zhao Y, Choi I, Seok M *et al.* *Acta Materialia*[J], 2014, 78: 213
- [81] Dong F Y, Chu Y X, He M Y *et al.* *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2022, 102: 36
- [82] Hajlaoui K, Alfozan A, Yousfi M A. *Materials Research Express* [J], 2020, 6(12): 125207
- [83] Yoo B, Oh J, Kim Y *et al.* *Intermetallics*[J], 2010, 18(10): 1872
- [84] Liu Tong, Shen H L, Zhang T W *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2013, 365: 27
- [85] Shan G B, Li J X, Yang Y Z *et al.* *Materials Letters*[J], 2007, 61 (8–9): 1625
- [86] Lai T M, Singh S S, Singaravelu A *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 684: 359
- [87] Jayalakshmi S, Fleury E, Lee D Y *et al.* *Philosophical Magazine Letters*[J], 2008, 88(4): 303
- [88] Jayalakshmi S, Fleury E, J Sordet D. *Journal of Physics: Conference Series*[J], 2009, 144(1): 012120
- [89] Fleury E, Jayalakshmi S. *Journal of ASTM International*[J], 2010, 7(3): 1
- [90] Lin J J, Perng T P. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1995, 26(1): 191
- [91] Suh D, Dauskardt R H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 319(1): 480
- [92] Suh D, Asoka-Kumar P, Dauskardt R H. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(3): 537
- [93] Suh D, Dauskardt H R. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2003, 317(1): 181
- [94] Suh D, Dauskardt H R. *MRS Proceedings*[J], 2002, 754(1): 63
- [95] Suh D, Dauskardt H R. *Materials Transactions*[J], 2001, 42(4): 638

## Research Progress on the Effect of Hydrogen on Structure and Properties of Amorphous Alloys

Li Chunyan<sup>1,2,3</sup>, Liu Jianhui<sup>2</sup>, Li Chunling<sup>4</sup>, Fu Xiaoqiang<sup>2</sup>, Li Xiaocheng<sup>1,2</sup>, Kou Shengzhong<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(3. Wenzhou Engineering Institute of Pump & Valve, Lanzhou University of Technology, Wenzhou 325105, China)

(4. School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Compared with traditional crystalline materials, amorphous alloys have good hydrogen permeability and hydrogen storage capacity, and have great application prospects in the field of new energy. Therefore, it is of great significance to study the effect of hydrogen on amorphous alloys. In this paper, the effects of hydrogen on the structure, thermal stability and amorphous forming ability of amorphous alloys are reviewed, and the effect mechanism of hydrogen on the properties of amorphous alloys is described. This paper provides a theoretical basis for the study of the application of amorphous alloys in the field of new energy, such as hydrogen storage, and has practical significance to promote the functional application of amorphous alloys, so as to help realize the goal of double carbon in China.

**Key words:** amorphous alloys; hydrogen storage; hydrogen embrittlement; structure; properties

---

Corresponding author: Li Chunyan, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: lichunyan@lut.edu.com