高熵合金的发展及工业应用展望

鲁一荻[1,2]，张骁勇[2]，侯 硕[3]，何卫锋[4]，王 辉[1]，吕昭平[1]

(1. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室 北京材料基因工程高精尖创新中心，北京 100083)

(2. 西安石油大学 材料科学与工程学院，陕西 西安 710065)

(3. 中广核研究院有限公司，广东 深圳 518124)

(4. 空军工程大学 等离子体动力学重点实验室, 陕西 西安 710038)

摘 要：高熵合金是近十几年来出现的一类新型金属材料，通常由 5 种或 5 种以上的元素以等原子比或近等原子比构成，形成以固溶体相为主的组织结构。高熵合金概念的提出，突破了传统合金的设计理念，极大拓展了合金设计的空间。由于具有大晶格畸变、高混合熵、原子缓慢扩散和“鸡尾酒”效应等多重效应，高熵合金显示出高强度、高韧性、高硬度、异常优异的低温韧性、优异的耐腐蚀和抗辐照等独特性能。通过对高熵合金目前研究现状的系统总结，探讨了高熵合金作为一种新型结构材料在核能和石油工业等多个领域极端服役条件下的应用前景，着重分析了高熵合金在钻杆接头耐磨带、抗腐蚀套管和高性能隔水管等油气开发关键构件应用的可行性。

关键词：高熵合金；工业应用；展望

中图法分类号：TG139 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2021)01-0333-09

对于金属材料，传统合金的设计思想是在 1 种或者 2 种主要元素基础上，通过适当添加少量其他元素而获得优异的性能。例如，目前广泛使用的钢铁材料就是以 Fe 为单一主元素，通过添加不同含量的其它合金元素而形成的碳钢、不锈钢和工具钢等[1]，通过对钛合金添加适量的 Mo 元素可显著提高合金强韧性，在铝合金中添加一定的 Zn 元素可提高强度。在过去的两百多年里，基于这一传统合金思想设计研发了铜合金[2]、铝合金[3]、钛合金[4]、镁合金[5]和用于高温领域的超合金[6]等很多材料体系，对于人类社会进步提供了重要的材料支撑。

高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)是近十几年来创新合金设计提出的新的合金体系[7,8]，不同于传统的合金材料单一元素为主的合金设计策略，高熵合金是由 5 种及以上金属元素以等原子比或近等原子比的成分组成，每个组元的原子分数在 5%~35%之间，混合熵大于 1.61R(R 为气体常数)的简单固溶体相构成的合金[9]。

高熵合金的出现突破了传统金属材料以单一主元素的合金设计思想，使得合金设计从相图边角扩展到中间，极大拓展了合金设计领域，引起国内外材料领域的极大兴趣[10]。近些年来，有关高熵合金的研究逐渐成为材料领域的国际热点，主要研究已经从高熵合金的相形成机制及判据[11]、制备方法[12-15]、合金体系以及从原子到微观结构再到宏观性能延伸，从力学性能[16,17](从室温扩展到高温和低温条件的相关领域)以及其它性能，涂层[18]和焊接性[19]等应用基础科学探索向航空航天[20]、先进核能[21]、生物工程[22]、先进装备制造[23]以及国防工业[24]等应用研究领域快速拓展。

1 高熵合金的概念及特点

1.1 高熵合金的成分和相结构

通常认为，高熵合金是由 5 种或 5 种以上主元素组成的固溶体结构的合金体系，具有体心立方(bcc)、面心立方(fcc)或密排六方(hcp)的相结构，每种元素的原子分数在 5%~35%之间[8]，可表示为 $n_{\mathrm{major}}\geqslant 5$，$5\%\leqslant X_i\leqslant 35\%$，其中 i 是各主元素，对于少量添加元素的合金即原子分数小于 5%，可表示为 $n_{\mathrm{minor}}\geqslant 0$，$X_j\leqslant 5\%$，其中 n_{major} 和 n_{minor} 分别表示主要元素和次要元素的数量，X_i 和 X_j 分别表示主要元素和次要元素所占的原子分数。

当合金体系中的组元数为 5 种或 5 种以上时，其混合熵大于 1.61 R 即定义为高熵合金，根据 Gibbs 自由能的表达式：

收稿日期：2020-01-08

基金项目：国家自然科学基金面上项目(51174165, 51971017)；陕西省自然科学基金(2018JM5076)；西安石油大学“材料科学与工程”省级优势学科资助

作者简介：鲁一荻，女，1996 年生，硕士生，北京科技大学新金属材料国家重点实验室，北京 100083，E-mail: lyd9609@qq.com

$$\Delta G_{\mathrm{mix}}=\Delta H_{\mathrm{mix}}-T\Delta S_{\mathrm{mix}} \quad (1)$$

式中：ΔG_{mix} 为吉布斯自由能，$\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$；ΔH_{mix} 为混合焓，$\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$；T 为绝对温度，K。

从式(1)可以看出，由于较高的构形熵，高温下高熵合金的自由能变得较低，因而最终容易形成简单固溶体。一般认为，在高熵合金的晶格结构中，不同半径和化学性质的元素原子等概率随机占据晶体中的点阵位置，当晶格发生严重的晶格畸变时，会阻碍合金中原子在相变过程中的扩散速率，晶格畸变还会形成晶格内应力，这些都会对材料的力学、热学、光学及化学性能产生很大影响，使得材料表现出较高的电阻和热阻、抗辐照性能等特性[25-28]。不同的金属元素具有不同的电负性、原子半径和价电子浓度等特性，因此不同的元素原子之间的相互作用存在差异，其中可能存在复杂的化学短程有序，这种短程有序不但会影响其滑移阻力，改变其滑移方式，而且对降低热导率和电导率起重要作用，对力学性能和物理性能有重要影响[29]，因而高熵合金的上述本征结构使其展现出独特的结构效应和性能特点。

1.2 高熵合金的熵效应

高熵合金具有高的混合熵值、大的晶格畸变、缓慢的原子扩散速率以及多主元构型的混合效应，即“鸡尾酒效应”，显示出优异而独特的力学性能[30-35]：反常的低温韧性、高强度(最大屈服强度超过 5 GPa)、高硬度(HV: 1000~11000 MPa)、宽的模量调节范围、高加工硬化率和突出的抗高温软化能力。

1) 高熵效应

根据 Gibbs 相律，在平衡条件下，给定合金在恒压下的相数随着主元数目增加而增加，但小于合金所能形成的相数，这意味着高的混合熵使主元素间的相容性增加，避免形成端际固溶体和金属间化合物。高的混合熵明显增加了体系的混乱程度，使得合金化原子随机分布在晶格的点阵位置上，从而降低了合金原子有序化和偏析的趋势，有效地抑制金属间化合物的生成。在高熵合金中，由于溶剂和溶质的等原子比，很难区分它们。许多研究者报道，多主元合金只能形成体心立方(bcc)或面心立方(fcc)固溶体的简单相，形成的相数远小于 Gibbs 相律允许的最大相数[36,37]。这一特征也表明合金中的高熵倾向于扩大元素间的溶解极限，进一步证实了高熵效应。

2) 缓慢扩散效应

由于高熵合金是多主元合金，其扩散过程势必涉及到多个主元的协同扩散，需要各元素原子相互配合，扩散难度增大，其长程置换扩散也就变得缓慢，这对于材料的高温应用尤其令人期待。以 CoCrFeMnNi 高熵合金为例[38]，各组元的自扩散系数都低于相应组元在某一特定组元单质中的自扩散系数，如 CoCrFeMnNi 中 Fe 在 0.8 T_{m}(T_{m} 为熔点)下的扩散系数大概是 7×10^{-16} $\mathrm{m^2/s}$，这个值比铁合金中 Fe 的晶格扩散系数(3.5×10^{-15} $\mathrm{m^2/s}$)低约 5 倍，晶格势能涨落越大，产生的原子陷阱和原子块越多，激活能越高，通过模型分析不同基体中晶格势能表明，高熵合金具有较高的激活能。

3) 晶格畸变效应

高熵合金组元由多种不同半径的原子组成，组成元素的原子尺寸差异，使原子周围的晶格产生了不同程度的点阵畸变。Zhang 等提出以下定义来表征高熵合金的晶格畸变的大小[39]：

$$\delta=\sqrt{\Sigma_{i=1}^{N}c_i\left[1-\frac{r_i}{(\Sigma_{i=1}^{N}c_ir_i)}\right]^2} \quad (2)$$

$$\Delta H_{\mathrm{mix}}=\Sigma_{i=1,i\neq j}^{N}4\ \Delta H_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{mix}}c_ic_j \quad (3)$$

式中，δ 是平均原子尺寸差，N 是系统中组分的总数，r_i 是第 i 个组分的原子半径，c 是第 i 个组分的摩尔比，$\Delta H_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{mix}}$ 是元素 A 和 B 之间的混合焓。结果表明：当 ΔH_{mix} 处于-15~5 kJ/mol 范围内，δ 在 1%~5%之间，高熵合金会倾向于在凝固时形成随机固溶体，其中多个组分元素在一个简单晶格上随机分布，即得到 bcc 相或者 fcc 相。

近/等原子比的多组元，大互溶度的饱和固溶体结构使得高熵合金存在严重晶格畸变。Guo 等通过研究 HfNbZr 等原子比多主元合金的中子衍射 PDF 图谱，验证了这一基本结构特征[40]。

4) 鸡尾酒效应

对于多个主元的高熵合金来说，各个主元共同影响合金的整体性能，通过合金元素的相互作用，表现出本身的特征和复合效应。Yeh 等将 Al 等元素添加到 CoCrCuFeNi 高熵合金中，发现可以提高高熵合金高温下的抗氧化性，同时促进 bcc 相的形成而导致强度提高[36]。由于高熵合金的多主元，可以设计成不同原子比，满足原子分数介于 5%~35%和形成固溶体相等条件，很大程度拓展了高熵合金的种类，对于拓展高熵合金的应用领域具有重要意义。

1.3 高熵合金的力学性能

对于传统的单一主元合金，反映材料本征特性的杨氏模量由构成材料的主元素决定。传统镍合金、钛合金和铝合金的杨氏模量分别约为 200、110 和 75 GPa，可调节的范围有限，研究表明[9]，高熵合金的模

量与传统合金相比，具有较高的比强度，而且模量分布范围大（见图 1）。

fcc 高熵合金在室温下具有较高的韧性，Gludovatz 等研究发现[30]，fcc 高熵合金具有极高的韧性，其中 CoCrFeMnNi 高熵合金的断裂韧性超过 210 MPa·m$^{1/2}$，远优于低合金钢、镍基和钴基高温合金等传统合金和金属玻璃。

高熵合金的缓慢扩散效应、高结构稳定性和低热膨胀性等这些特性展示了其应用于高温领域的令人振奋的前景。已有研究表明，近/等原子比的多组元，大互溶度的饱和固溶体结构使得高熵合金具有很大的晶格畸变，确实为其引入了较大的固溶强化效果，因而 bcc 高熵合金则具有较高的强度，如 MoNbTaVW 的室温强度接近 1300 MPa，其在 800 ℃时高温压缩强度高于镍基高温合金(Inconel 718)，并且在 1600 ℃时还保持着较高的强度水平[41]。最近的研究发现[42]，CoCrFeNiMn 高熵合金的高温蠕变应力系数 n=5，因此可以判断其高温变形机制主要是位错攀移。Nieh 等研究表明[43]，在纳米压痕实验中，CoCrFeNiMn 高熵合金的位移突进（屈服）时的剪切应力在 G/12.5～G/10 范围，与晶体理论剪切强度或位错形核的临界应力接近。

高熵合金与所有传统上以某一元素为主元的端际固溶体特性有很大区别：(1)在结构上，其热力学和动力学理论的应用和计算都有自己的特点，例如传统使用的稀固溶体理论和处理方法的适用性有待验证，相关的溶解度理论也需要修正，时效析出的现象也会有更明显的多样性和可调性，这就为获得纳米组织和复合组织结构提供了新途径，从而有可能获得更高性能的纳米结构材料。(2)在性能上，一般来说，固溶强化效果随温度升高而下降，但高熵合金组织稳定性高，固溶强化温度效应较小，其高温强度也更好，在此基础上的析出行为和强化机制值得深入研究。(3)在时效析出强化行为上有自己的特点，因为时效析出相的形态会因为高畸变能而成条状或薄片状。He 等研究发现[42]，在 fcc 结构的 CoCrFeNi 系高熵合金基体中，添加 2at%的 Ti 和 4at%的 Al 元素有助于一种类似 γ'的纳米级强化相的析出，经过 30%的冷轧变形和 800 ℃×18 h 时效处理后，其室温屈服强度为 645 MPa，抗拉强度甚至超过了 1 GPa，塑性延伸率为 39%，所获得的加工硬化效果显著，具有突出的综合室温力学性能，强塑积超过了 TRIP 钢。这一研究为通过析出强化提高 fcc 高熵合金强韧性提供了可能性。

利用相变诱导塑性可以有效地改善 bcc 高熵合金韧塑性。Huang 等通过研究具有 bcc 结构的 HfTaTiZr 高熵合金[17,44]，在室温下抗拉强度为 1500 MPa，但是延伸率很低；随着 Ta 元素含量的减少，bcc 相的稳定性降低，在凝固过程中就会发生高温 bcc 到 hcp 的无扩散相变，合金由单相 bcc 结构转变为 bcc+hcp 结构。当 Ta 含量分别为 60at%和 50at%时，其断裂强度依然接近 1100 MPa。这一结果为设计高强高韧的难熔高熵合金在工程应用打下了基础。

2　高熵合金的制备方法

已有的研究表明，高熵合金的制备方法基本上与现有的合金的制备方法类似。按照高熵合金的不同形

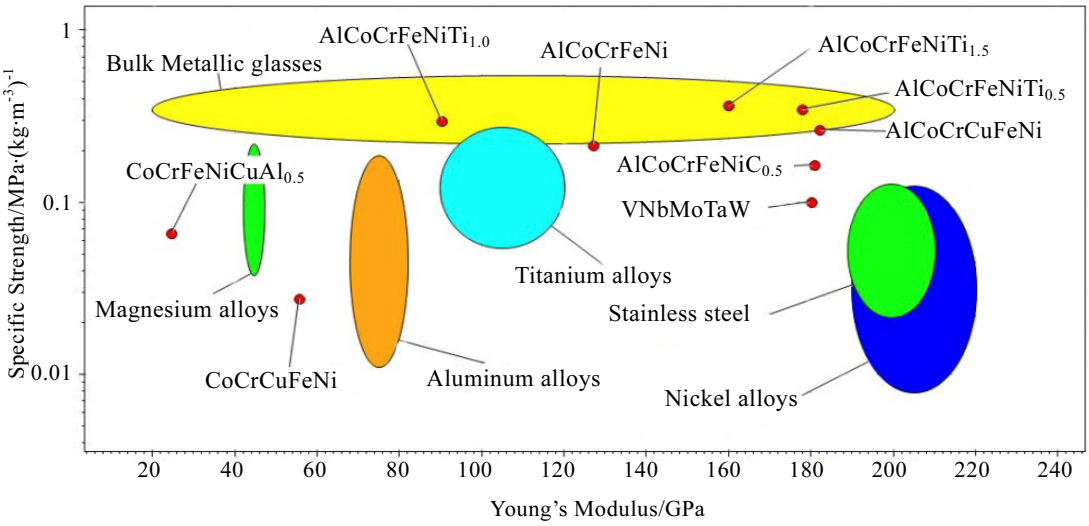


图 1　传统合金和高熵合金的比强度和杨氏模量范围

Fig.1　Specific strength and Young's modulus of traditional alloy and HEAs[9]

状需要应用不同的制备方法：真空熔炼法制备块体[45]，机械合金化法制备粉体[46]，激光熔覆法制备涂层[47]，电化学沉积法制备薄膜[48]等。

2.1　块体高熵合金

真空熔炼法是最常用的制备块体高熵合金的方法，它是将一定比例的多种纯金属在氩气保护气氛下电弧熔炼后，在模具中浇铸成形。Yeh 等采用真空熔炼法制备 $Al_xCoCrCuFeNi$ 合金，通过提高 Al 含量，耐磨性大为提高[49]。除了真空熔炼法外，Huang 等采用电弧熔炼法制备了 $HfTiZrTa_x$ 的高熵合金[44]，图 2 显示了不同 Ta 浓度下试样的断裂和侧面(沿加载方向)的变化，发现随着 Ta 含量的降低，断口形貌由典型的脆性断口转变为椭圆或者等轴韧窝。尽管韧窝数量增加，但是试样尺寸在减小，这是因为变形过程发生脆塑性转变造成的。同时相变促进了晶粒内部的变形，板条数量随着 Ta 含量的降低而增加，表明相变的强度随着 Ta 含量的增加而降低。

由于等原子比或近等原子比的多主元合金不可避免地存在成分偏析等问题，导致高熵合金流动性和可铸性较差，这极大限制了高熵合金工程铸件制备和工业应用。针对这一问题，Lu 等提出采用共晶的 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 等高熵合金成分[50]，所制备的共晶高熵合金显示出良好的铸造性，同时过共晶和亚共晶组织对共晶高熵合金的机械性能并没有明显的影响[51]。相关的共晶高熵合金的相形成规律等和设计原则逐渐成为高熵合金的热点之一[52,53]，有关共晶高熵合金的研究进展有力推动了高熵合金的工程铸造应用。

块体高熵合金还具有优异的耐磨性。Ye 等在高纯氩气氛中利用电弧熔炼法制备了 HfNbTiZr 高熵合金并用于摩擦磨损实验[54]，图 3a 总结了在不同划痕条件下，该高熵合金的磨损量随着划痕距离以及法向力的增加而增加，对比纯 Nb 和 C103 试样也具有相似的趋势。图 3b 显示了斜率的倒数即为耐磨系数，由此可以得出纯 Nb、C103、高熵合金的耐磨系数分别为 4.02×10^{10}、5.46×10^{10}、7.81×10^{10} Pa。图 3c 所显示的结果表明，与传统合金相比，该高熵合金具有更高的耐磨性。

2.2　粉体高熵合金

机械合金化(mechanical alloying, MA)是通过在高能球磨机中的粉末颗粒相互之间或与磨球之间长期碰撞制备高熵合金粉体的方法之一，通过反复冷焊、断裂，致使粉末颗粒中原子扩散而实现合金化。Varalakshmi 利用机械合金化方法制备了 AlCrCuFeTiZn 高熵合金

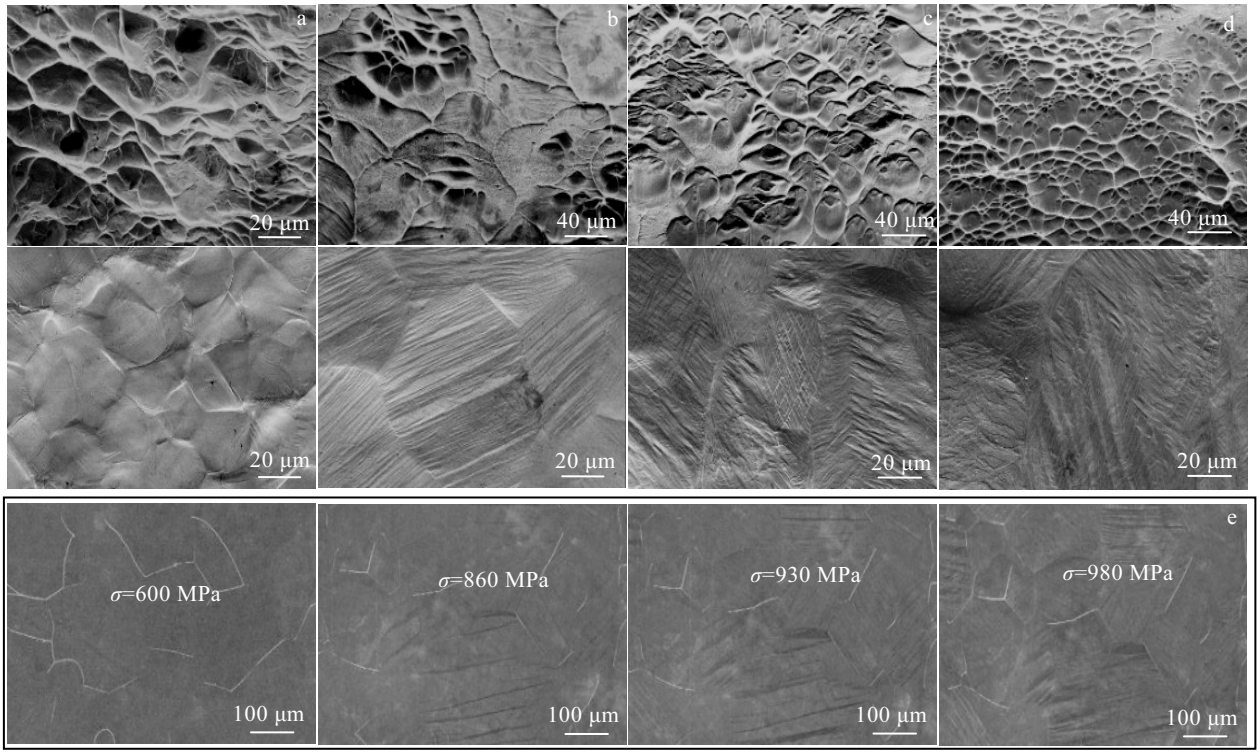


图 2　$HfTiZrTa_x$ 高熵合金断口和侧面变化及连续加载过程中马氏体相变原位 SEM 照片

Fig.2 SEM images of fracture and lateral of $HfTiZrTa_x$ HE alloy (a~d): (a) Tal, (b) Ta0.6, (c) Ta0.5, and (d) Ta0.4; in situ SEM images for the martensitic phase transformation during continuous loading process (e)[44]

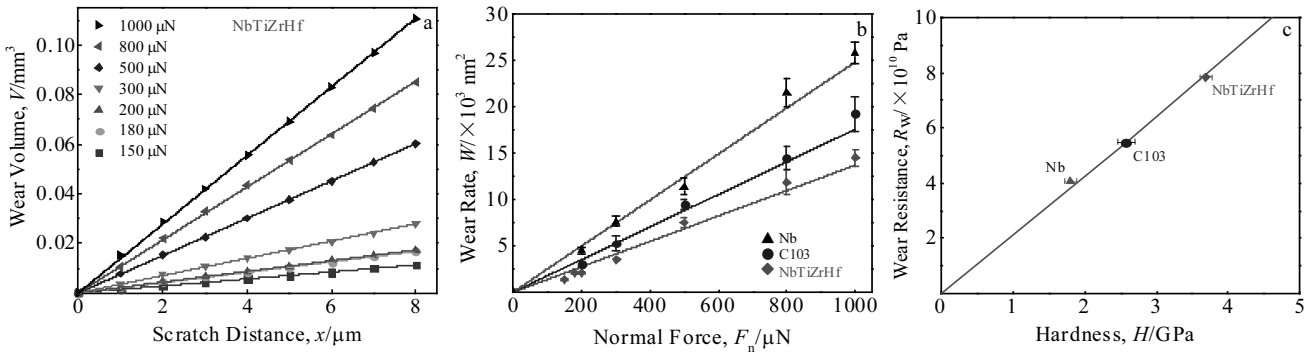


图 3　HfNbTiZr 高熵合金在各种正常载荷下相对于划痕距离的去除体积(或磨损体积), 纯 Nb、C103 和 HfNbTiZr 高熵合金的磨损率与法向力, 耐磨系数与硬度的关系

Fig.3　Volume removed (or wear volume) against scratch distance under various normal loads in HfNbTiZr HE alloy (a), wear rate vs. normal force (b) and wear resistance coefficient vs. hardness (c) for pure Nb, C103 and HfNbTiZr HEAs[54]

粉末[55]。Chen 等利用机械合金化制备了 AlCoCrFeMo-NiTiCu$_{0.5}$[56]，研究了几种元素的合金化顺序为：Al→Cu→Co→Ni→Fe→Ti→Cr→Mo，合金化速率依次降低，还发现，元素的合金化率与其熔点的相关性最大，这种关联的机制通过熔点对于固态扩散的影响和机械粉碎作用，对最终的合金化具有决定性作用。Jia 等采用机械合金化和放电等离子烧结结合的方法制备了纳米 Y_2O_3 增强 CoCrFeNi 高熵合金[57]，通过研究 Y_2O_3 添加量对合金显微组织和力学性能的影响，发现含有 5% Y_2O_3(质量分数)弥散强化的高熵合金相对于不含氧化物的单相面心立方合金具有更细的晶粒，同时塑性下降明显，因此加入纳米氧化物是提高高熵合金力学性能的有效途径。

粉末冶金是一种先进的以金属或非金属粉末为原料的材料制备方法，可有效消除成分偏析，获得高熔点且均匀的组织结构[58,59]。邱星武等通过该法制备得到 CoCrCuFeMoNi 高熵合金[60]，发现 Mo 和 Cu 在合金中易于偏析，Mo 可细化晶粒。此外，主元间原子半径的差异可以导致较大的晶格畸变，增大了位错运动的阻力，使滑移难以进行，导致强度和硬度增加。

范玉虎等利用该法制备出 AlCoCrCuFe$_x$Mo$_{0.2}$Ni（x=0.5，1.0，1.5，2.0）高熵合金[61]，研究不同含量 Fe 元素对合金组织和性能的影响。对 4 种合金进行 XRD 分析，发现当 x<2.0 时，有 bcc、fcc 和 σ 相组成，当 x=2.0 时，合金只有 bcc 和 fcc 两相，随着 Fe 含量的增加，σ 相的尺寸逐渐减小和相关密度降低，进而硬度逐渐降低，对上述 4 种合金进行压缩实验发现，断裂强度均超过 1100 MPa，且具有较好的塑性。

2.3　高熵合金涂层和薄膜

激光熔覆技术是通过高功率密度的激光束将具有不同成分和特性的粉末状合金瞬间熔合在基材表面上。高能激光被吸收后导致金属表面迅速熔化并熔覆在材料和基材表面，快速凝固后在基材表面形成具有不同成分和性能的涂层。高熵合金适于采用该方法形成涂层材料，郭亚雄等研究发现 MC/AlCrFeMo-Nb$_3$TiW 涂层随着退火温度(750，850，950 ℃)升高，原有的共晶组织逐渐溶解，晶粒粗化，基体组织是 bcc 相和 MC 碳化物[62]， Mo 和 W 元素富集在晶界处，导致硬度下降。在 750 ℃时，共晶组织长大，基体组织中逐渐析出少量的富含 Fe、Nb 的 Laves 相。

除此之外，高熵合金也可以通过反应溅射法制备薄膜。Huang 等利用该法制备(AlCrNbSiTiV)N 薄膜[63]，发现在 1000 ℃时仍可保持稳定的 fcc 结构和较高的硬度(＞40 GPa)，其原因主要在于严重的晶格畸变导致晶粒界面能降低，进而减小了晶粒粗化的驱动力，这使得该薄膜在高温下具有更好的稳定性。

3　高熵合金的应用前景

3.1　耐高温和耐磨涂层材料

工件表面的涂层可以低成本地改善材料性能，提升材料使用寿命，防止表面被过早破坏。Shuang 等[64]经过研究发现添加 Ni、Al、Cr 元素会在高熵合金表面形成致密的保护性氧化膜，能够提高合金的耐腐蚀性能。Guo[65]等在 904L 不锈钢表面制备了原位 TiN 颗粒增强 CoCr$_2$FeNiTi$_x$(x=0，0.5，1)的高熵合金涂层，结果表明随着 Ti 元素的加入，涂层由不规则的枝晶和颗粒状 TiN 以及少量 Laves 相组成，含 Ti 涂层的硬度与之前相比显著提高。高熵合金具有缓慢扩散效应，在抗高温软化方面性能良好，同时具有极高的硬度，基于这些特点，在耐磨和耐热涂层方面表现出良好的应用前景。

3.2 抗辐照结构材料

与水能和光能相比，核能具有清洁、高效、安全和经济的特点，因此核能的开发和应用得到了广泛的关注。核能中最具挑战性的材料之一是核包壳材料，迄今核包壳材料主要是锆合金、镍合金以及不锈钢等。Xia 等[66]研究了 $Al_xCoCrFeNi$(x=0.1，0.75，1.5)高熵合金在高辐照损伤下的表现，结果表明，随着 Al 含量的增加，铸态试样的相结构由 fcc 向 fcc+bcc 转变，而且没有出现显著的有序化、非晶化和相分离，表明高熵合金具有抵抗高辐照损伤的能力。EI-Atwani 等[67]考虑到 W 元素具有高熔点、耐腐蚀等特点，研究了具有单相 bcc 组织的 $Cr_{15}Ta_{36}V_{11}W_{38}$ 高熵合金，发现在 800 ℃，8 DPA 的 1 MeV 离子辐照后，该合金出现富 Cr 和 V 的第二相析出，但没有显著的位错环，原位纳米压痕测试的结果表明具有较低的辐照硬化效应。

随着新一代核能的发展，高熵合金由于具有好的抗中子辐照性能而成为未来先进核能的备选材料之一，有望作为核反应堆结构材料。

3.3 磁性材料

由于信息科学和计算机技术的快速发展，磁性材料的应用领域迅速扩大，软磁材料易于磁化，也易于退磁，可以广泛地用于各种电子设备中。大部分高熵合金中含有 Fe、Co、Ni 3 种铁磁性元素，同时高熵合金中严重的晶格畸变可以显著提高合金的电阻率。Yuan 等[68]研发了由多个主元素随机分布在单个六边形密排(hcp)晶格上的稀土高熵合金(RE-HEA)，研究表明，在目前的稀土合金体系中，决定相形成的是熵，而不是焓、原子大小和电负性等其他原子因素。高构型熵使晶体结构在冷却过程中不发生相变，而在反铁磁体的临界温度下发生了二阶磁相变，分析表明高构型熵导致的强化学无序使高熵合金中的磁有序化变得困难，从而导致缓慢的磁相变和增强的磁热效应。稀土高熵合金具有用作磁性制冷剂的应用潜力，其合金设计理念可用于开发新型高性能磁热材料。

3.4 新型污染降解催化材料

高熵合金具有独特的晶格畸变、化学成分效应、残余应力和高比表面积的原子结构，可以有效去除污水中重金属离子，因此对环境保护领域具有重要的意义。Lv 等[69]发现高熵合金的固溶相的形成类似于通过快速凝固路径形成的非晶相。他们通过机械合金化合成的 3 种高熵合金研究其降解性能，即 AlCoCrTiZn、AlCoCrFeNi 和 CoCrFeMnNi。研究表明，高熵合金粉体比非晶合金粉体具有更高的降解偶氮染料的反应效率，特别是 AlCoCrTiZn 高熵合金具有优异的偶氮染料降解性能，对开发新型高熵合金作为催化剂和污染降解材料的功能应用具有重要价值。

4 高熵合金在石油工业中的应用展望

随着新开发油气田向深海和极地等地的拓展，老化油田和非常规油气田向更深地层的掘进，由此带来了极端的高温、高压、高腐蚀介质等工况环境的变化，对石油钻采、集输、贮运、炼制等各个环节涉及的材料的强度、韧性、耐磨、耐腐蚀、抗疲劳等性能构成了严峻挑战[70]。传统的石油工程材料在上述方面的性能已经接近极限，利用现有的材料和技术手段无法从根本上解决不断出现的工程难题。而高熵合金所具有的高强度、高硬度、高加工硬化、耐高温软化、耐腐蚀以及高强韧匹配等一些独特的性能，为解决石油工业这些难题提供了多种新的材料选择，因而开展高熵合金在石油领域的应用研究工作，对发展高熵合金理论体系和促进石油工业技术进步具有十分重要的工程实际意义。

4.1 钻杆接头耐磨带

在整个油气开发过程中，钻杆接头是石油钻柱的重要组成部分，起到了连接、转换以及传递扭矩的作用，其在工作过程中会与岩壁、套管内壁产生接触摩擦而造成不可避免的磨损，严重缩减钻杆接头的使用寿命。目前钻杆耐磨带所用材料主要有 3 种[71]：一是以 WC 为代表的高硬度耐磨材料，具有良好的耐磨特性；二是以碳化铬铁合金为代表的一种低摩擦因数的材料，磨损率低，具有较好的耐磨性能；三是以 300XT 为代表的无铬铁基合金材料，由于含有 Ni、B、Ag 等元素和其他的合金成分，耐磨性较之前得到很大的提高，明显降低对套管的磨损，特别适合用于在极度研磨的裸眼地层钻进。这些材料可以根据各自的特点应用于不同的区块或层位，但随着井深的增加和大位移水平井距离的不断增加，一种材料钻到底所带来的钻杆磨损和套管磨损问题越来越突出，急需更新换代的新材料。应运而生的高熵合金，与传统合金相比具有高的强度、硬度和耐磨性，特别是含有 Fe、Cr、Ni 等的合金材料表现出更高的力学性能。

钻杆接头在钻进过程和服役过程中，要经受多种复杂腐蚀介质的作用，包括高卤盐水、强酸、强碱地层，这就对钻杆接头的抗腐蚀性能提出了更高要求。Shuang 等[64]经过研究发现添加了 Ni、Al、Cr 会在高熵合金表面形成致密的保护性氧化膜，能够高效地提高合金的耐腐蚀性，通过尝试，研制出的纳米共晶高熵合金具有更强的耐腐蚀性能。Hsu 等[72]在 AlCoCrCuFeNi 高熵合金基础上，利用 Mo 代替 Cu 设计了一种新的高熵合金 AlCoCrFeMoNi，以此来提高

强度和热稳定性。结果显示，Mo 元素的加入使得合金的耐磨性提高。可见，高耐蚀的高熵合金有望成为石油钻采工程中的耐磨带材料。

4.2　抗腐蚀套管

在钻井或采油过程中，为了保证井壁的结构稳定，在井壁内侧置入石油套管作为支撑结构，套管柱是保证油气井安全和使用寿命的主要基础。由于套管面临着苛刻的腐蚀环境，因此耐腐蚀性是对套管材料的重要指标。传统的耐蚀油井管选材主要有 13Cr、22Cr、316 等不锈钢，具有较强的抗 CO_2 腐蚀的能力。然而，随着深井高酸性油气田的逐渐被发现和开采，开采环境中高 H_2S、CO_2、S 和 Cl^-等多种强腐蚀性介质的含量对套管材料提出了更高要求。Chou 等研究了高熵合金 $CrFeNi_{1.5}Co_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 腐蚀行为的影响[73, 74]，结果表明，在酸性环境下 Mo 的添加可以提高抗点蚀和抗 H_2S 应力腐蚀的能力。

4.3　隔水管

随着技术的进步和能源需求的增长并且陆上发现和开采难度的增大，石油开发的重心已经转向海洋特别是深海油气勘探领域，钻井隔水管是深海油气开发的重要结构。隔水管主要是用于连接水下井口语浮式钻井装置的一段管道，主要是为了隔绝海水、引导浮式钻具、循环运送钻井液、补偿浮式钻井装置的升沉运动[75]，通常隔水管采用油漆涂层进行防腐并由高强管线钢加工而成。同时利用热喷涂工艺技术在隔水管表面制备高熵合金涂层[76]，可以有效地提高隔水管耐磨、耐海水腐蚀等性能，显著延长隔水管结构适用寿命和大大减少更换频次，从而降低石油勘探和生产成本。

5　总　结

高熵合金是近十几年来合金设计思想的突破和创新，通过 5 种或 5 种以上元素经等原子比/近等原子比混合而形成的单一固溶体的合金体系，由于在原子结构上存在的严重的晶格畸变、缓慢的原子协同扩散、高混合熵以及“鸡尾酒”等多重效应，通过电弧熔炼、机械合金化、粉末冶金、激光熔覆等方法制备的高熵合金块体、粉体、涂层等展现出高强度、高硬度、优异的抗高温软化、高耐磨和耐腐蚀等优异的力学性能，同时在高温结构材料、污染降解和材料结构修复等领域有着广泛的应用前景。在石油工业中，高熵合金有望应用于钻杆接头耐磨带、抗腐蚀套管和高性能隔水管等油气开发工程中的重要关键结构。

致　谢：美国田纳西大学 T. G. Nieh 教授和北京科技大学张勇教授、吴渊研究员和刘雄军研究员分别为本文提供相关数据和图片。

参考文献　References

[1] Lu Zhaoping(吕昭平), Jiang Suihe(蒋垦合), He Junyang(何骏阳) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(10): 1183

[2] Sun Feilong(孙飞龙), Li Xiaogang(李晓刚), Lu Lin(卢　琳) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(10): 1211

[3] Zhang Xinming(张新明), Deng Yunlai(邓运来), Zhang Yong(张　勇). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(3): 257

[4] Zhao Yongqing (赵永庆). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(5): 1

[5] Ding Wenjiang(丁文江), Wu Yujuan(吴玉娟), Peng Liming(彭立明) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(8): 37

[6] Shi Changxu(师昌绪), Zhong Zengyong(仲增墉). *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J], 2010, 46(11): 1281

[7] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299

[8] Cantor B, Chang I T H, Knight P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375-377: 213

[9] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z *et al. Progress in Materials Science*[J], 2014, 61: 1

[10] Yeh J W, Chen S K, Gan J Y *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35(8): 2533

[11] Zhang Y, Lu Z P, Ma S G *et al. MRS Communications*[J], 2014, 4(2): 57

[12] Singh S, Wanderka N, Murty B S *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59(1): 182

[13] Chen Y L, Tsai C W, Juan C C *et al. Journal of Alloy and Compounds*[J], 2010, 506(1): 210

[14] Chen Yongxing(陈永星), Zhu Sheng(朱　胜), Wang Xiaoming(王晓明) *et al. Journal of Materials Engineering* (材料工程)[J], 2017, 45(11): 129

[15] Yao C Z, Zhang P, Liu M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2008, 53(28): 8359

[16] Ding Q Q, Zhang Y, Chen X *et al. Nature*[J], 2019, 574(7777): 223

[17] Lu Zhaoping(吕昭平), Lei Zhifeng(雷智锋), Huang Hailong(黄海龙) *et al. Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J], 2018, 54(11): 1553

[18] Zhao Qin(赵　钦), Ma Guozheng(马国政), Wang Haidou(王海斗) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2017, 31(7): 65

[19] Guo J, Tang C, Rothwell G *et al. Entropy*[J], 2019, 21(4): 431

[20] Wei Yaoguang(魏耀光), Guo Gang(郭　刚), Li Jing(李　静) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J],

2019, 39(5): 82

[21] Lu C Y, Niu L L, Chen N J *et al. Nature Communications*[J], 2016, 7: 13 564

[22] Chen S T, Tang W Y, Kuo Y F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(21-22): 5818

[23] Li Qingyu(李青宇), Zhang Hang(张 航), Li Dichen(李涤尘) *et al. Journal of Mechanical Engineering* (机械工程学报)[J], 2019, 55(15): 10

[24] Liang Y J, Wang L J, Wen Y *et al. Nature Communications*[J], 2018(9): 299

[25] Liu Yuan(刘 源), Chen Min(陈 敏), Li Yanxiang(李言祥) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1602

[26] Pi Jinhong(皮锦红), Pan Ye(潘 冶). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 232

[27] Huang Yuansheng(黄元盛), Cai Minhong(蔡铭洪), Ye Junwei(叶均蔚). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2016, 45(2): 129

[28] Xia S Q, Yang X, Yang T F *et al. JOM*[J], 2015, 67(10): 2340

[29] Lei Z F, Liu X J, Wu Y *et al. Nature*[J], 2018, 563: 546

[30] Gludovatz B, Honhenwarter A, Catoor D *et al. Science*[J], 2014, 345(6201): 1153

[31] Laktionova M A, Tabchnikova E D, Tang Z *et al. Journal of Low Temperature Physics*[J], 2013, 39(7): 630

[32] Kuznetsov A V, Shaysultanov D G, Stepanov N D *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 533(1): 107

[33] Li X Q. *Acta Materialia*[J], 2018, 142: 29

[34] Chen Gang(陈 刚), Wang Lu(王 璐), Yang Jing(杨 静) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2019, 47(1): 106

[35] Weng Ziqing(翁子清), Dong Gang(董 刚), Zhang Qunli(张群莉) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2014, 41(3): 65

[36] Lu Z P, Wang H, Chen M W *et al. Intermetallics*[J], 2015, 66: 67

[37] Zhang Y, Zhou Y J, Hui X D *et al. Science in China*[J], 2008, 51(4): 427

[38] Tsai K Y, Tsai M H, Yeh J W. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(13): 4887

[39] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P *et al. Advanced Engineering Materials*[J],2010, 10(6): 534

[40] Guo W, Dmowski W, Noh J Y *et al. Metallurgy and Materials Transaction A*[J], 2012, 44(5): 1994

[41] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(5): 698

[42] He J Y, Wang H, Huang H L *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 102(1): 187

[43] Zhu C, Lu Z P, Nieh T G. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(8): 2993

[44] Huang H L, Wu Y, He J Y *et al*. *Advanced Materials*[J], 2017, 29(30): 1 701 678

[45] Wang Chunwei(王春伟), Tang Jianjiang(唐健江), Ou Ziyi(欧子义) *et al. Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2010, 31(12): 1584

[46] Qi Peibu(漆陪部), Liang Xiubing(梁秀兵), Tong Yonggang(仝永刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(8): 2623

[47] Zhang Hui(张 晖), Pan Zhi(潘 冶), He Yizhu(何宜柱). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(8): 1075

[48] Yao Chenzhong(姚陈忠), Ma Huixuan(马会宣), Tong Yexiang(童叶翔) *et al. Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学)[J], 2011, 28(10): 1189

[49] Wu J M, Lin S J, Yeh J W *et al. Wear*[J], 2005, 261(5,6): 513

[50] Lu Y P, Dong Y, Guo S *et al. Scientific Reports*[J], 2014, 4: 6200

[51] Lu Y P, Gao X Z, Jiang L *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 124: 143

[52] He F, Wang Z J, Cheng P *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 656: 284

[53] Jiang H, Zhang H Z, Huang T D *et al*. *Materials and Design*[J], 2016, 109: 539

[54] Ye Y X, Liu C Z, Wang H *et al*. *Acta Materialia*[J], 2018, 147: 78

[55] Varalakshmi S, Kamaraj M, Murty B S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 460(1): 253

[56] Chen Y L, Hu Y H, Hsieh C A *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 481(1,2): 768

[57] Jia B, Liu X J, Wang H *et al*. *Science China Technological Sciences*[J], 2018, 61(2): 179

[58] Liu Y, Wang J S, Fang Q H *et al*. *Intermetallics*[J], 2016, 68(1): 16

[59] He Chunjing(何春静), Liu Xiongjun(刘雄军), Zhang Pan(张盼) *et al*. *Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2019, 41(12): 1501

[60] Qiu Xingwu(邱星武), Zhang Yunpeng(张云鹏). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2012, 17(3): 377

[61] Fan Yuhu(范玉虎), Zhang Yunpeng(张云鹏), Guan Hongyan(关红艳) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1127

[62] Guo Yaxiong(郭亚雄), Shang Xiaojuan(尚晓娟), Liu Qibin(刘其斌). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2018(8): 807

[63] Huang P K, Yeh J W. *Scripta Materialia*[J], 2010, 62(2): 105

[64] Shuang S, Ding Z Y, Chung D *et al*. *Corrosion Science*[J], 2020, 164: 108 315

[65] Guo Y X, Shang X J, Liu Q B. *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 344(6): 353

[66] Xia S Q, Yang X, Yang T F *et al*. *JOM*[J], 2015, 67(10): 1568

[67] El-Atwani O, Li N, Li M *et al*. *Science Advances*[J], 2019, 5(3): 1

[68] Yuan Y, Wu Y, Tong X *et al*. *Acta Materialia*[J], 2017, 125: 481

[69] Lv Z Y, Liu X J, Jia B *et al*. *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 34 213

[70] Zou Caineng(邹才能), Zhu Rukai(朱如凯), Wu Songtao(吴松涛) *et al*. *Acta Petrolei Sinica*(石油学报)[J], 2012, 33(2): 173

[71] Li Yumin(李玉民), Li Fei(李 飞), Guo Jianjun(郭建军) *et al*. *China Petroleum Machinery*(石油机械)[J], 2003(5): 20

[72] Hsu C Y, Sheu T S, Yeh J W *et al*. *Wear*[J], 2010, 268(5-6): 653

[73] Chou Y L, Wang Y C, Yeh J W *et al*. *Corrosion Science*[J], 2010, 52(10): 3481

[74] Jiang Jian(江 健), Huang Ying(黄 英), Huang Yun(黄 云) *et al*. *Steel Pipe*(钢管)[J], 2014, 43(1): 11

[75] Sun Youyi(孙友义), Chen Guoming(陈国明). *Acta Petrolei Sinica*(石油学报)[J], 2009, 30(3): 460

[76] Guo Wei(郭 伟), Liang Xiubing(梁秀兵), Chen Yongxiong (陈永雄). *Materials Review*(材料导报)[J], 2011, 25(2): 504

Perspective on Industrial Applications and Research Progress of High-Entropy Alloys

Lu Yidi[1,2], Zhang Xiaoyong[2], Hou Shuo[3], He Weifeng[4], Wang Hui[1], Lu Zhaoping[1]

(1. Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

(3. China Nuclear Power Technology Research Institute, Shenzhen 518124, China)

(4. Science and Technology on Plasma Dynamics Laboratory, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China)

Abstract: High-entropy alloys, which usually consist of 5 or more elements in equiatomic or near equiatomic ratio with a solid solution structures, have emerged as a new kind of metallic materials in recent decades. The proposed philosophy of high-entropy alloys has broken the paradigm of traditional alloy design and largely expanded the scope of alloy exploration. Meanwhile, high-entropy alloys exhibit several unique properties, such as high strength and hardness, unusual low-temperature toughness, high corrosion resistance and radiation resistance, due to the large lattice distortion, high mixing entropy, slow diffusion of atoms and cocktail effects. In this research, we made a brief summary of the present research on high-entropy alloys, and discussed the potential applications of high-entropy alloys in extreme environments as new-emerged structural materials. In particular, the possibility of high-entropy alloys used in the key components of petroleum industries, e.g. drill pipe joint belt, bushing and high-performance riser, was analyzed.

Key words: high-entropy alloys; industrial applications; prospective

Corresponding author: Wang Hui, Associate Research Fellow, State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Email: wanghui@ustb.edu.cn