

激光熔覆 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层的微观组织及性能研究

刘昊^{1,2}, 高强¹, 满家祥^{1,2*}, 李晓佳¹, 杨海峰¹, 郝敬宾¹

¹中国矿业大学机电工程学院, 江苏 徐州 221116;

²江苏省矿山智能采掘装备协同创新中心, 江苏 徐州 221116

摘要 利用激光熔覆技术在 45 钢表面制备了 CoCrFeMnNiTi_x (x 为 Ti 的摩尔比, $x=0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) 高熵合金涂层。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析仪 (EDS)、维氏硬度计、电化学工作站和摩擦磨损试验机等分析了 Ti 元素对 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层微观组织和性能的影响。结果表明 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层微观组织是由面心立方 (FCC) 固溶体相和 TiC 颗粒相组成的枝晶组织。随着 Ti 元素增加, TiC 颗粒在晶内析出并逐渐增多, 在 Ti 原子固溶引起的晶格畸变和 TiC 析出的共同影响下, 晶格常数先增大后减小。Ti 元素的添加引起了涂层的固溶强化和第二相强化, 高熵合金涂层的显微硬度逐渐增高至 364.5 HV0.3。掺杂 Ti 元素使高熵合金涂层的腐蚀机制由点蚀转变为晶间腐蚀, 随着 Ti 元素含量增加, 涂层活化阶段的晶间腐蚀加剧。涂层的磨损机制随 Ti 元素的增加由黏着磨损向氧化磨损与磨粒磨损转化, $\text{CoCrFeMnNiTi}_{0.25}$ 涂层具有最好的耐蚀性能和耐磨性能。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 高熵合金; 微观组织; 显微硬度; 摩擦磨损; 腐蚀机制

中图分类号 TG174; TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL202249.0802002

1 引言

45 钢作为一种广泛用于齿轮、连杆、主轴^[1]生产的材料, 其轴面磨损^[2]和表面腐蚀较为严重。激光熔覆作为一种低成本、高效益的技术被广泛用于材料表面强化和材料修复, 具有稀释率低^[3]、冷却速度快、热变形小等特点^[4], 通过在基材表面熔覆不同的合金材料, 可以减少熔覆层变形^[5]和提高工件的耐蚀性^[6]、耐磨损^[7-8]、耐高温性能^[9]。作为一种新型合金材料, 高熵合金 (HEA) 于 2004 年由 Yeh 等^[10]提出, 被定义为由 5~13 种等原子比或近等原子比组成的合金系统^[11]。相较于传统合金, 高熵合金具有高熵效应、迟滞扩散效应和晶格畸变效应, 使其在凝固过程中能够抑制有序金属间化合物的形成而倾向于形成简单的固溶体结构。高熵合金通常具有优异的性能, 是一种理想的可用于激光熔覆的合

金属材料。研究表明, 通过合理调配元素配比, 可以制备出高硬度^[12]、高强度^[13]、耐腐蚀^[14]和优异耐磨性^[15]的高熵合金涂层。

CoCrFeMnNi 是一种典型的单相面心立方 (FCC) 晶格结构的高熵合金体系, 具有优异的拉伸塑性^[16], 但硬度略低^[17]。较好的塑性提升材料的加工性能, 减少裂纹倾向, 但较低的硬度使其耐磨性能受限。合金化是对高熵合金强化的有效手段之一。Jiang 等^[18]通过添加 Nb 元素制备了 AlCoCrFeNiNb_x 高熵合金, 发现 Nb 元素的添加使高熵合金的显微硬度由 550 HV 提升至 913 HV, 磨损机制由磨粒磨损向黏着磨损转变。Kumar 等^[19]向 CoCrFeMnNi 高熵合金中添加 Al 元素, 发现 Al 原子的引入使高熵合金向 FCC 和 B2 相转变, 并且涂层的硬度值由 1.3 GPa 增长至 2.2 GPa。Cai 等^[20]向 FeMnCrNiCo 高熵合金中添加了不同含量

收稿日期: 2021-06-16; 修回日期: 2021-07-18; 录用日期: 2021-08-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51905534)、江苏高校优势学科建设工程资助项目

通信作者: *4841@cumt.edu.cn

的 TiC,发现 TiC 的添加会细化涂层晶粒,从而提高涂层的塑性变形抗力,但过量的 TiC 会成为涂层的裂纹萌生源。Ti 元素常作为添加元素用来提升高熵合金综合性能。Gu 等^[21]研究了 Ti 元素对 $\text{CoCr}_{2.5}\text{FeNi}_2\text{Ti}_x$ 高熵合金涂层的影响,发现添加了 Ti 元素的高熵合金涂层耐蚀性相较于 Q235 钢提高了近两倍。当 Ti 元素摩尔分数为 1.5 时,涂层显微硬度 (480 HV0.2) 是基体的 2.4 倍以上。Wang 等^[22]研究了 Ti 元素对 CoCrFeNiTi_x 高熵合金涂层的影响,发现随着 Ti 含量的增加,涂层硬度由于晶格畸变和弥散强化的共同作用而上升, $\text{CoCrFeNiTi}_{0.7}$ 涂层具有最好的耐蚀性。

基于以上研究发现,添加大原子半径的 Ti 元素能有效提升高熵合金的性能,但 Ti 元素含量对 CoCrFeMnNi 高熵合金性能的影响规律需要进一步明确。本文在 CoCrFeMnNi 合金体系中掺杂了大原子半径的 Ti 元素,采用激光熔覆技术在 45 钢上制备了高熵合金涂层,研究了添加不同含量 Ti 元素对高熵合金涂层微观组织和性能的影响。

2 实 验

实验基材选用尺寸为 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的 45 钢,使用研磨机和砂纸打磨后用丙酮和无水乙醇清洗以保证基材表面清洁。采用气雾化的 CoCrFeMnNi 高熵合金粉末以及纯度大于 99.5% 的 Ti 金属单质粉末作为熔覆材料,粉末的尺寸范围为 $45 \sim 150\ \mu\text{m}$ 。通过 BSA224S-CW 型电子天平按照摩尔比例称重配置 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金粉末,称重后的粉末使用 YXQM-2L 型行星式球磨机对合金粉末进行真空球磨处理,球磨后的粉末在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 15 h 以保证粉末流动性。为简化表示,将 CoCrFeMnNiTi_x (x 为 Ti 的摩尔比, $x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) 高熵合金涂层分别记为 $\text{Ti}_{0.25}$ 、 $\text{Ti}_{0.50}$ 、 $\text{Ti}_{0.75}$ 、 $\text{Ti}_{1.00}$ 。对比研究不同成分的涂层与采用相同方法制备的 CoCrFeMnNi 高熵合金涂层。采用 HWL-1500 型激光熔覆三维数控平台搭配 HW-02SF 型送粉器进行激光熔覆。为保证熔覆层质量,将基材预热至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 并采用 5 L/min 的高纯氩气为保护气进行同轴送粉。激光熔覆工艺参数分别为激光功率 1500 W ,光斑直径 2.5 mm ,扫描速度 5 mm/s ,送粉速度 3 g/min ,搭接率 60%。涂层制备完成后,将其包裹于保温棉中缓慢冷却,以防止裂纹产生。

采用 DK7745 型电火花线切割机将制备的涂层

切割为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的试样,使用 180# 至 2000# 的砂纸打磨后用 SiO_2 研磨膏抛光,采用 D8-Advanced 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相分析,XRD 测试所用的靶材为铜靶,电压 40 kV ,电流 30 mA ,衍射角度为 $20^\circ \sim 100^\circ$ 。采用王水溶液,体积比 $V(\text{HCl}):V(\text{HNO}_3) = 3:1$,腐蚀 60 s ,腐蚀后的试样用 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液清洗以去除残余溶液和杂质。利用 Leica DM4 型光学显微镜 (OM) 和 MAIA3 LMH 型扫描电子显微镜 (FSEM) 对涂层的微观组织进行观察,并使用 FSEM 所配置的能谱仪 (EDS) 对涂层的元素分布进行测试。使用 ImageJ 软件统计微观组织中析出相的体积分数,每组成分统计三次求取平均值。采用 HVSA-1000 型显微硬度计进行维氏硬度测试,测试方向沿涂层截面方向,垂直于截面方向数据点间隔为 $50\ \mu\text{m}$,同一深度取多点求平均值,载荷 0.3 kg ,保荷时间 15 s 。采用 CHI660D 型电化学工作站测试高熵合金涂层在 1 mol/L 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线,选用 290 型铂电极作为辅助电极,212 型饱和甘汞电极作为参比电极。采用 HT-1000 型摩擦磨损试验机进行摩擦磨损试验,试验温度 300 K ,对磨材料为半径 4 mm 的 Si_3N_4 陶瓷球,载荷 500 g ,测试时间 30 min 。

3 分析与讨论

3.1 微观组织

图 1 为不同成分高熵合金涂层的 XRD 衍射图谱。由图 1(a) 可以看出, CoCrFeMnNi 涂层只存在 FCC 相的衍射峰。掺杂 Ti 原子后,当 Ti 元素的摩尔比大于 0.50 时,XRD 衍射图谱中出现了 TiC 衍射峰,并且其衍射峰强度随着 Ti 元素摩尔含量的升高而增大,这说明随着 Ti 元素含量的增加,涂层中 TiC 析出相的体积分数逐渐增多。图 1(b) 为 XRD 衍射图谱的局部放大图。可以看出当 Ti 元素的摩尔比为 $0.25 \sim 0.75$ 时,FCC 相的 (111) 晶面衍射峰随着 Ti 含量的增加而逐渐向左偏移。当 Ti 元素摩尔比为 1.00 时,(111) 晶面衍射峰向右偏移。涂层中 Ti 元素摩尔比为 $0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ 时,对应的 (111) 晶面衍射峰的衍射角分别为 $43.688^\circ, 43.571^\circ, 43.532^\circ, 43.591^\circ$,相应的晶格常数分别为 $3.598\ \text{\AA}, 3.599\ \text{\AA}, 3.600\ \text{\AA}, 3.598\ \text{\AA}$,晶格常数先增大后减小。这是因为当具有大原子半径的 Ti 元素含量较低时倾向于作为溶质原子固溶到固溶体中诱导晶格膨胀,晶格常数增大。随着 Ti 元素含量增大,Ti 原子达到了固溶极限,Ti 原子更倾向于同 C

原子结合析出 TiC, 晶格畸变效果减弱。当 Ti 元素含量进一步增多时 ($x = 1.00$), Ti 原子固溶引起的

晶格膨胀低于 TiC 析出引起的晶格收缩, 晶格常数减小。

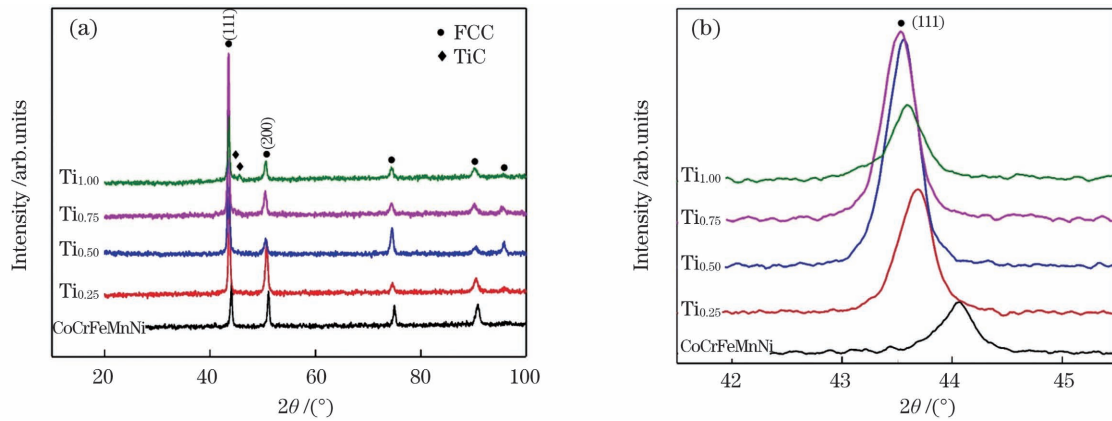


图 1 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of CoCrFeMnNiTi_x high-entropy alloy coatings

图 2 为 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层的 FSEM 图像。可以发现, 掺杂 Ti 元素的高熵合金涂层微观组织类似, 主要由基相和灰色颗粒相组成, 灰色颗粒相的尺寸为 1 ~ 2 μm。表 1 为 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层不同位置的点元素分析, 其中枝晶区域、枝晶间区域和灰色颗粒相分别记为 DR、IR 和 P。可以看到, 不同 Ti 含量的涂层中 Co、Cr、Mn、Ni 元素含量低于理论含量, Fe 元素含量高于理论含量, 并且涂层中含有一定量的 C 元素。这是由于基体表面的熔化导致基体中 Fe、C 等

元素被稀释到熔池, 在熔池剧烈对流作用的影响下, 被稀释的元素扩散到了整个熔覆层。并且, 灰色颗粒相明显富含 Ti 元素和 C 元素。结合 XRD 结果, 基相鉴定为具有 FCC 晶格的固溶体相, 灰色颗粒相鉴定为 TiC 相。随着 Ti 元素含量上升, TiC 体积分数增大, 根据统计与计算, Ti_{0.25}, Ti_{0.50}, Ti_{0.75}, Ti_{1.00} 涂层中 TiC 相的体积分数分别为 1.1%, 1.4%, 2.3% 和 2.6%。TiC 相的形成主要有两个原因: 一是由于高熵合金涂层中由于基体的稀释作用出现了 C 原子, 为与 Ti 元素反应提供了条件; 另一个是由

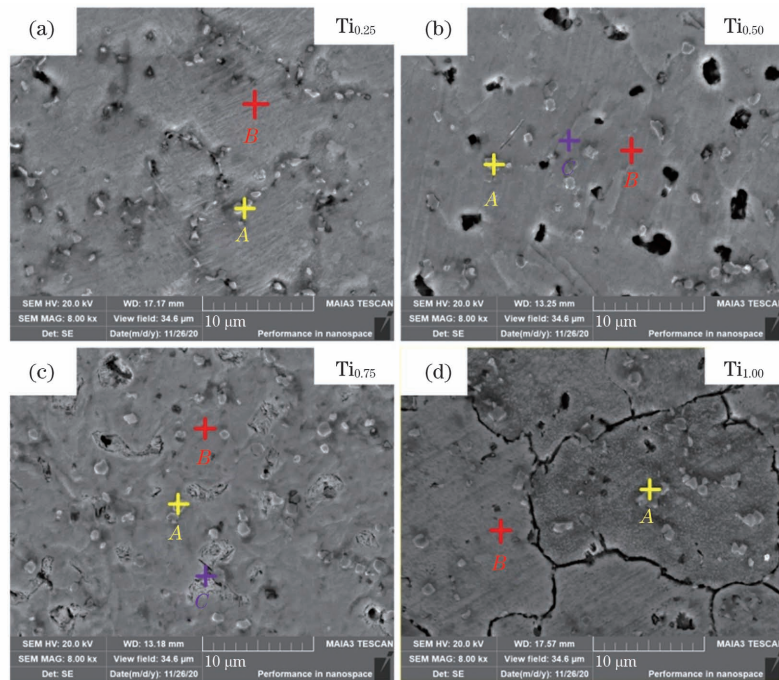
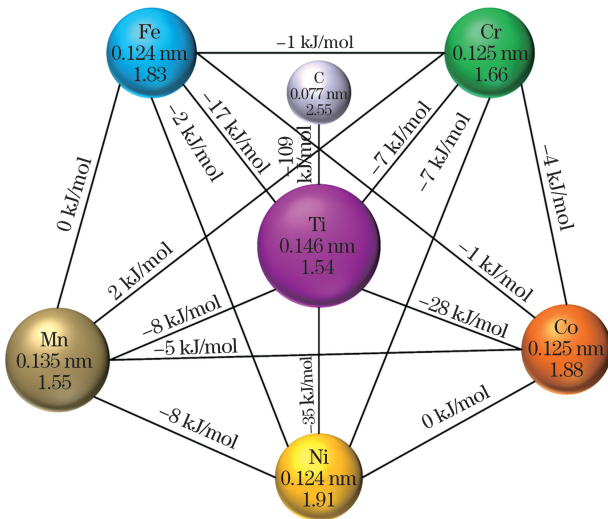


图 2 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层的 FSEM 图像。(a) Ti_{0.25}; (b) Ti_{0.50}; (c) Ti_{0.75}; (d) Ti_{1.00}

Fig. 2 FSEM images of CoCrFeMnNiTi_x high-entropy alloy coatings. (a) Ti_{0.25}; (b) Ti_{0.50}; (c) Ti_{0.75}; (d) Ti_{1.00}

表 1 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层的能谱分析结果Table 1 Results of energy spectrum analysis of CoCrFeMnNiTi_x high-entropy alloy coatings

Coating	Region	Test point	Atomic fraction / %						
			C	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Ti _{0.25}	P	A	61.23	8.09	3.09	2.93	19.04	2.84	2.77
	DR	B	42.40	0.86	4.89	4.18	38.16	5.09	4.42
Ti _{0.50}	P	A	53.41	11.42	2.49	2.35	25.76	2.31	2.27
	DR	B	31.64	1.34	3.96	3.63	51.70	4.25	3.49
	IR	C	33.40	2.10	4.18	4.28	47.70	4.37	3.97
Ti _{0.75}	P	A	50.44	15.90	2.22	2.10	25.55	2.06	1.73
	DR	B	32.30	1.77	3.77	3.56	51.32	3.81	3.54
Ti _{1.00}	IR	C	36.08	5.46	3.38	3.79	42.74	4.29	4.26
	P	A	51.18	27.02	1.23	1.01	17.96	0.89	0.72
	DR	B	43.97	4.27	2.32	2.44	42.56	2.21	2.23

图 3 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层体系的原子对混合焓, 原子半径和佩林电负性Fig. 3 Atom-pair mixing enthalpy, atomic radius and Pauling electronegativity of element in CoCrFeMnNiTi_x HEA coatings system

于 C 原子与过渡金属的反应是通过将 C 原子的 p 轨道与过渡金属的 d 轨道重叠而实现的, 因此 C 原子同过渡金属结合是由过渡金属 d 轨道的电子空位数决定的^[23]。Co、Cr、Fe、Mn、Ni、Ti 过渡金属均属于第一个长周期, 其中 Ti 原子具有最多的 8 个电子空位数, 所以 C 原子容易首先与 Ti 原子反应形成 TiC。此外, 由图 3 可知, Ti 原子与 C 原子具有最大的原子半径差, 最大的佩林电负性差和最负的原子对混合焓 (-109 kJ/mol), 这为 TiC 形成提供了可能。

从图 2(a) 中可以看出, CoCrFeMnNiTi_x 高熵

合金涂层中 TiC 的分布不同。当 Ti 元素摩尔比为 0.25 时, TiC 仅在枝晶间富集。随着 Ti 元素含量上升, 在枝晶内部也出现了 TiC 相, 并且 TiC 相的体积分数逐渐增大, 这可以认为是合金系统原子尺寸差的增大而导致的。由图 3 可知 Ti 原子在合金体系中具有最大的原子半径, 随着 Ti 原子的掺杂, 合金系统的原子尺寸差增大, 这会促使合金内部产生残余应变和局部弹性应变, 导致固溶体相的晶格失稳, 从而促进 TiC 相从 FCC 固溶体中析出。另外, 从图 4 的 Ti_{0.25} 和 Ti_{0.50} 高熵合金涂层的元素分布图可以看出, 除 TiC 颗粒区域外, 涂层中的 Ti 元素明显在枝晶间区域富集, 并且涂层中的 Co 元素、Cr 元素、Fe 元素、Mn 元素和 Ni 元素不存在明显的偏析现象。

3.2 显微硬度

图 5 为 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层的维氏硬度变化图。随着 Ti 元素含量的上升, 高熵合金涂层的显微硬度逐渐增大。其中, 当 Ti 元素的摩尔比从 0.25 增加到 0.50 时, 涂层的显微硬度增长显著, 当 Ti 元素摩尔比大于 0.50 时, 涂层的显微硬度小幅上升。另外, 采用相同方法制备的 CoCrFeMnNi 高熵合金涂层硬度仅为 180.7 HV0.3。Ti_{0.25}, Ti_{0.50}, Ti_{0.75} 和 Ti_{1.00} 高熵合金涂层的平均显微硬度分别为 194.3 HV0.3, 334.8 HV0.3, 344.6 HV0.3 和 364.5 HV0.3。其中 Ti_{1.00} 涂层具有最高的显微硬度, 相较于 45 钢提高了 91.8%^[24], 相较于未掺杂 Ti 元素的铸态 CoCrFeMnNi 提升了 168%^[17]。

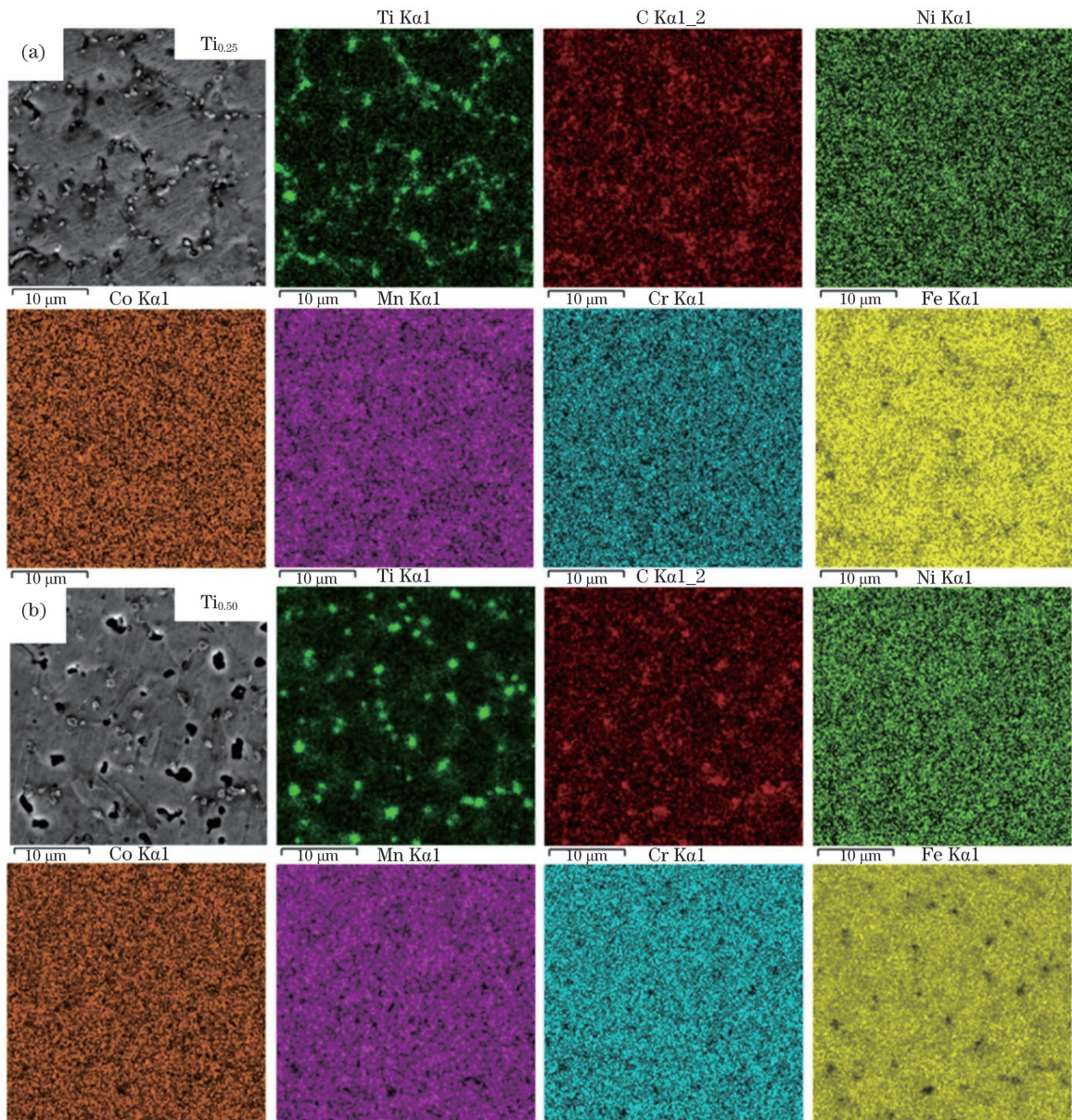


图 4 $Ti_{0.25}$ 和 $Ti_{0.50}$ 高熵合金涂层的元素分布。(a) $Ti_{0.25}$; (b) $Ti_{0.50}$

Fig. 4 Elemental mapping of $Ti_{0.25}$ and $Ti_{0.50}$ high-entropy alloy coatings. (a) $Ti_{0.25}$; (b) $Ti_{0.50}$

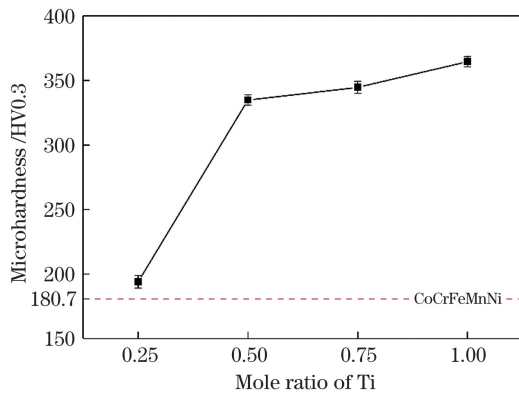


图 5 $CoCrFeMnNiTi_x$ 高熵合金涂层的显微硬度

Fig. 5 Microhardness of $CoCrFeMnNiTi_x$ high-entropy alloy coatings

涂层的显微硬度随 Ti 元素含量增加而提升有以下原因:1)部分 Ti 原子与 C 原子结合形成 TiC 析出相,实现了第二相强化,根据 E. Orowan 强化机制可知,硬质的 TiC 相作为不可变形粒子可以有效阻碍位错滑移从而强化合金;2)部分具有大原子半径的 Ti 原子占据了 FCC 固溶体晶格点阵中的位置,引起了较强的晶格畸变,从而实现固溶强化效果。此外,涂层显微硬度提升的幅度不同与 TiC 的分布有关,如前所述, $Ti_{0.25}$ 涂层中的 TiC 仅在枝晶间分布,而随着 Ti 含量的提升 TiC 开始在枝晶内析出,这使得 TiC 的分布更为均匀,提升了沉淀强化效果,从而使涂层硬度显著提升。

3.3 电化学腐蚀性能

图 6 为 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层在摩尔质量分数 1 mol/L 的 NaCl 水溶液中的动电位极化曲线。由图可知,掺杂 Ti 元素并未对 CoCrFeMnNi 高熵合金涂层产生明显的影响。不同 Ti 含量高熵合金涂层的动电位极化曲线的变化趋势类似。在阳极极化阶段,动电位极化曲线的电流密度随着电势的增加而缓慢增加。

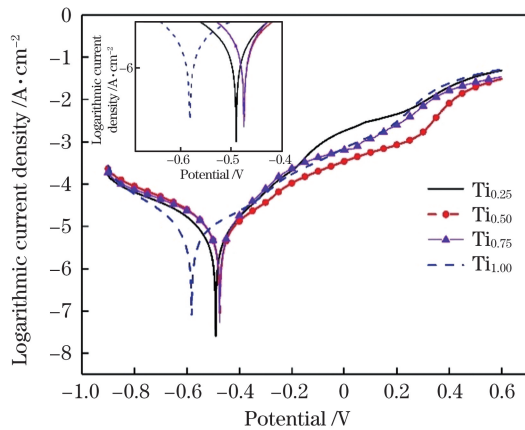


图 6 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层的动电位极化曲线

Fig. 6 Potentiodynamic polarization curves of CoCrFeMnNiTi_x high-entropy alloy coatings

在动电位极化曲线的研究中,自腐蚀电流密度 (I_{corr}) 与自腐蚀电位 (E_{corr}) 往往用于反映合金的耐腐蚀性能。其中, I_{corr} 与合金的腐蚀速率有关; E_{corr} 则表示合金的被腐蚀倾向。即越小的 I_{corr} , 越大的 E_{corr} , 代表合金的耐蚀性越优异。相应的参数与计算结果列于表 2。由表 2 可知,掺杂 Ti 元素涂层的自腐蚀电流密度低于 CoCrFeMnNi 涂层,而自腐蚀电位相差不大。过量 Ti 原子的引入不利于高熵合金涂层耐蚀性的提升。其中 Ti_{0.25} 涂层具有最小的

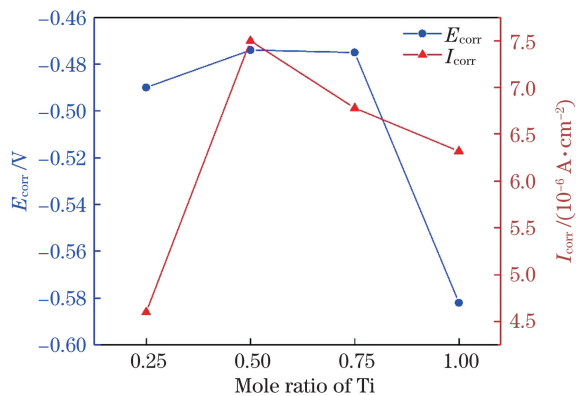


图 7 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层的电化学腐蚀参数

Fig. 7 Electrochemical corrosion parameters of CoCrFeMnNiTi_x high-entropy alloy coatings

表 2 高熵合金涂层的电化学腐蚀参数

Table 2 Electrochemical corrosion parameters of high-entropy alloy coatings

Coating	$I_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{corr}/V
CoCrFeMnNi	7.36×10^{-6}	-0.466
Ti _{0.25}	4.60×10^{-6}	-0.490
Ti _{0.50}	7.50×10^{-6}	-0.474
Ti _{0.75}	6.78×10^{-6}	-0.475
Ti _{1.00}	6.32×10^{-6}	-0.582

自腐蚀电流 ($4.60\times 10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) 和相对较大的自腐蚀电位 (-0.490 V), 而 Ti_{1.00} 涂层的被腐蚀倾向和腐蚀速率均较大。表明 Ti_{0.25} 涂层在活性溶解阶段的材料溶解速率较小, 具有较为优异的耐蚀性。

图 8 为不同成分的高熵合金涂层腐蚀后的表面形貌。由图 8(a) 可以看出 CoCrFeMnNi 涂层腐蚀后表面存在明显的点蚀坑, 但并未发现明显的晶间腐蚀现象, 表明 CoCrFeMnNi 涂层的腐蚀机制为点蚀。这是因为 CoCrFeMnNi 为单一 FCC 相, 组织成分均匀^[25], 涂层晶间腐蚀的倾向较低。当涂层表面存在气孔或杂质等局部缺陷, 电化学腐蚀过程中局部溶解不均匀, 从而形成凹坑。凹坑区域的内部自催化效应进一步增大外侧区域与内部腐蚀速率的差异, 促使凹坑进一步生长与扩展, 从而形成点蚀坑。图 8(b) 为 Ti_{0.25} 涂层腐蚀后的金相图像。可以发现, 涂层腐蚀后表面局部区域呈现晶界形貌。图 8(c)~(e) 也展示出类似的金相形貌, 表明各涂层腐蚀机制主要为晶间腐蚀。晶间腐蚀的形成有以下原因: 1) Ti 原子的引入改变了涂层的微观结构, 掺杂 Ti 原子涂层主要由枝晶与枝晶间组成, 而枝晶间区域的原子堆积相对疏松且存在更多的缺陷, 这促进了枝晶间区域材料的溶解; 2) Ti 原子的引入也引起了涂层元素分布不均匀, 枝晶间富 Ti 元素, 晶内贫 Ti 元素。这种元素分布差异促进了腐蚀微电池的形成, 其中富 Ti 的枝晶间作为阳极被严重腐蚀。严重的晶间腐蚀降低了涂层的点蚀倾向。此外, 从图 8(b)~(e) 发现, 随着 Ti 元素含量的升高, 涂层的晶间腐蚀加剧。这是由于随着 Ti 元素含量的升高, 涂层 Ti 元素偏析现象加重, 扩大了涂层枝晶与枝晶间元素分布差异, 导致了晶间腐蚀加剧。其中, Ti_{0.25} 涂层的腐蚀机制为轻微的晶间腐蚀, 所以 Ti_{0.25} 涂层具有最优的耐蚀性。

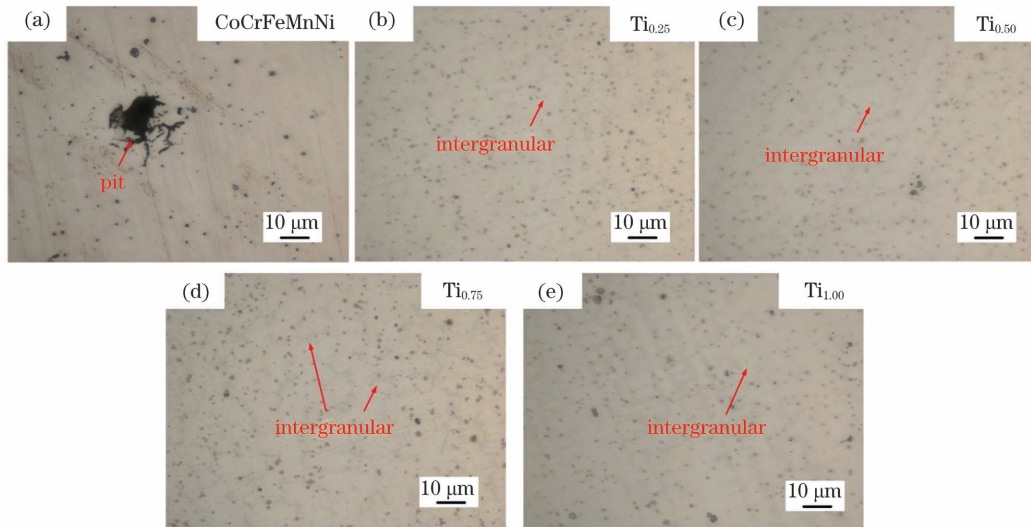


图 8 高熵合金涂层腐蚀后的表面形貌。(a) CoCrFeMnNi; (b) $Ti_{0.25}$; (c) $Ti_{0.50}$; (d) $Ti_{0.75}$; (e) $Ti_{1.00}$

Fig. 8 Corrosion morphology of high-entropy alloy coatings. (a) CoCrFeMnNi; (b) $Ti_{0.25}$; (c) $Ti_{0.50}$; (d) $Ti_{0.75}$; (e) $Ti_{1.00}$

3.4 摩擦磨损行为

图 9 为 $CoCrFeMnNiTi_x$ 高熵合金涂层的摩擦系数曲线和平均摩擦系数变化情况。可以发现,不同 Ti 含量的涂层均存在明显的磨合阶段。不同 Ti 含量涂层的摩擦系数曲线都表现出明显的锯齿现象,这是由于磨损表面的磨屑周期性的积累和消除。

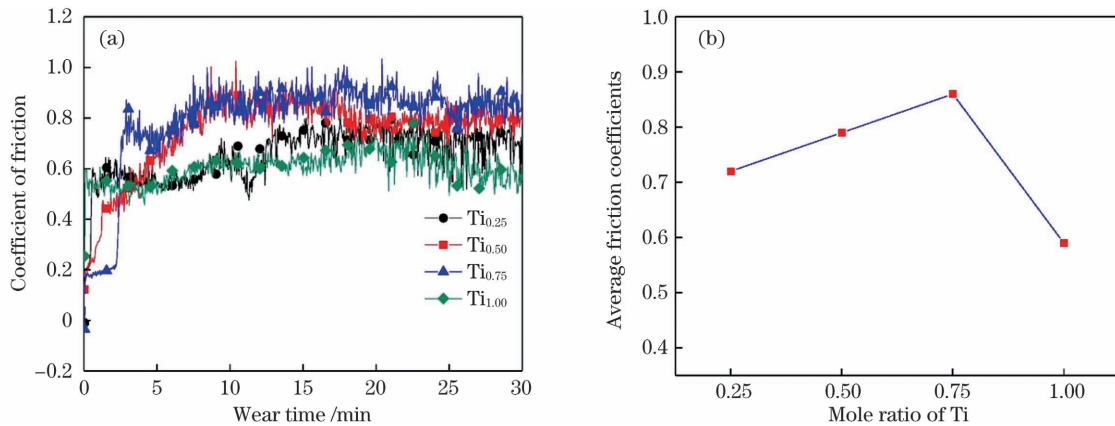


图 9 $CoCrFeMnNiTi_x$ 高熵合金涂层的摩擦系数。(a) 摩擦系数曲线; (b) 平均摩擦系数

Fig. 9 Friction coefficient of $CoCrFeMnNiTi_x$ high-entropy alloy coatings. (a) Friction coefficient curve; (b) average friction coefficient

图 10 为 $CoCrFeMnNiTi_x$ 高熵合金涂层的磨痕轮廓曲线和磨损率。由图 10(a) 可知, $Ti_{0.25}$ 涂层磨痕深度最浅。当涂层中 Ti 元素摩尔比增加到 0.5 时, 涂层的磨痕深度急剧增大。相同测试条件下的 $CoCrFeMnNi$ 高熵合金涂层的磨损率为 $2.49 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 除 $Ti_{0.50}$ 涂层的磨损率较高外, 为 $3.41 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 其余涂层的磨损率均低于 $CoCrFeMnNi$ 高熵合金涂层。其中 $Ti_{0.25}$ 涂层具有最小体积磨损率为 $0.86 \times$

$Ti_{0.25}$, $Ti_{0.50}$, $Ti_{0.75}$ 和 $Ti_{1.00}$ 高熵合金涂层在稳定阶段的平均摩擦系数分别为 0.72, 0.79, 0.86, 0.59, 其中, $Ti_{1.00}$ 涂层具有最小的平均摩擦系数, 其余涂层的摩擦系数相近。另外, $CoCrFeMnNi$ 高熵合金涂层在相同测试条件下的平均摩擦系数为 0.81, 同 Ti 元素摩尔比小于 0.75 时的涂层相近。

$10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。磨损率的变化曲线表明高熵合金涂层在 Ti 元素摩尔比为 0.25 时耐磨性最好, 但添加过量的 Ti 原子会降低涂层的耐磨性。

图 11 为 $CoCrFeMnNiTi_x$ 高熵合金涂层的磨痕形貌。从图中可以看出, $CoCrFeMnNiTi_x$ 高熵合金涂层的磨痕宽度与磨损率的变化规律相同, $Ti_{0.25}$ 具有最窄的磨痕宽度, 为 0.722 mm。由图 11(a)~(c) 可以看出, $Ti_{0.25}$ 涂层的磨痕表面存在较大覆盖率并且连续的黏着层。图 11(c) 可以观察到黏着区

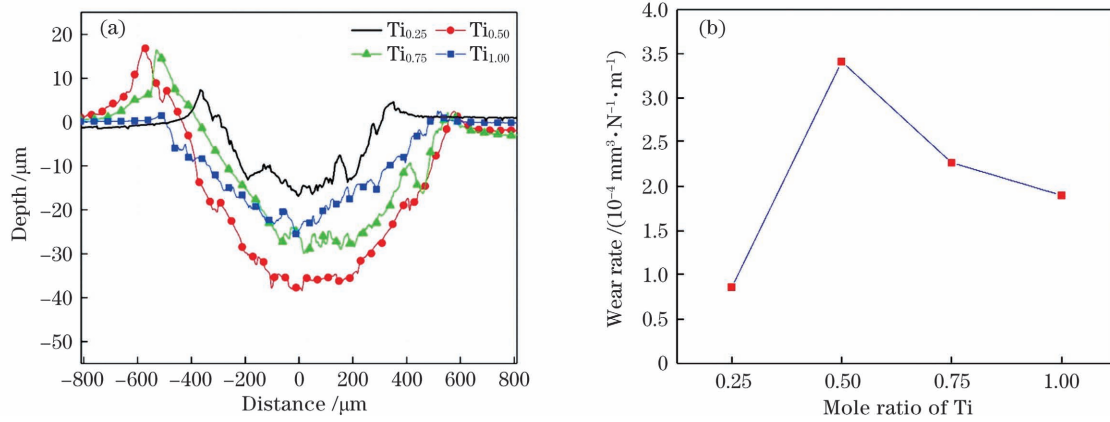


图 10 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层磨损结果。(a)磨损轮廓曲线;(b)磨损率

Fig. 10 Wear results of CoCrFeMnNiTi_x high-entropy alloy coatings. (a) Worn profile; (b) wear rate

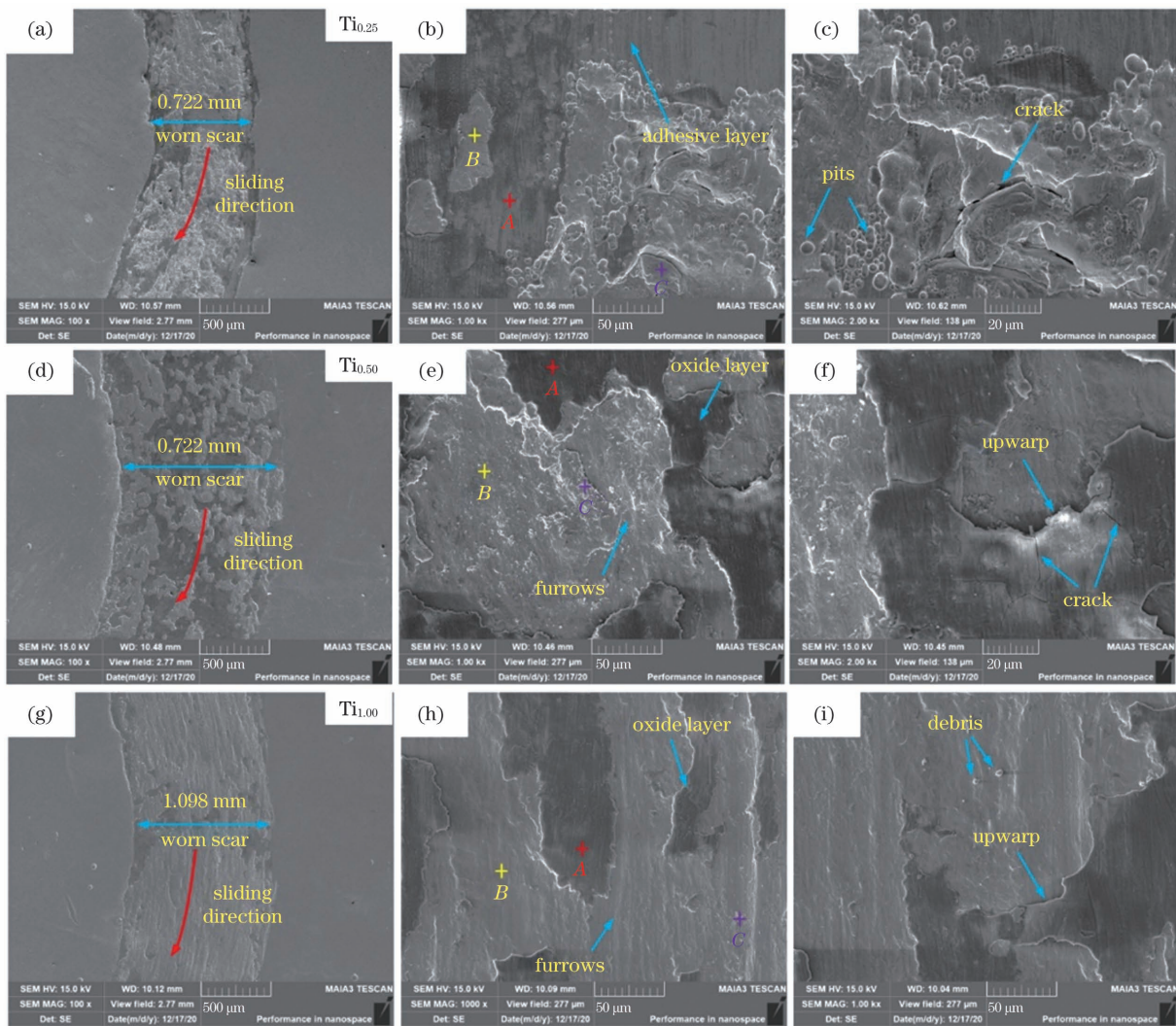


图 11 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层的磨痕形貌。(a)~(c) $\text{Ti}_{0.25}$; (d)~(f) $\text{Ti}_{0.50}$; (g)~(i) $\text{Ti}_{1.00}$

Fig. 11 Worn morphology of CoCrFeMnNiTi_x high-entropy alloy coatings. (a)~(c) $\text{Ti}_{0.25}$; (d)~(f) $\text{Ti}_{0.50}$; (g)~(i) $\text{Ti}_{1.00}$

域表面存在凹坑和撕裂,表明 $\text{Ti}_{0.25}$ 涂层主要发生了黏着磨损。表 3 列出了图 11 中不同位置 EDS 结果,可以发现黏着层中的 O 元素远高于磨痕表面,并且在黏着层中发现含量相对较高的 Si 元素

和 N 元素。表明黏着层在摩擦热的作用下被氧化,硬度上升,在黏着过程中同 Si_3N_4 对磨球发生了材料交换。图 11(d)~(f)为 $\text{Ti}_{0.50}$ 涂层的磨痕形貌。其磨痕宽度显著增大,磨痕表面存在大量

不连续的氧化层。结合 EDS 结果发现,氧化层和磨屑中的 O 元素远高于磨痕表面,这是涂层表面在对磨过程中由于摩擦热被氧化的结果。另外,由于 Si₃N₄ 对磨球的犁削作用,在磨痕表面观察到较浅的犁沟和少量磨屑,表明涂层遭受了轻微的磨粒磨损,这是因为 Ti_{0.50} 涂层显微硬度显著升高

导致了涂层表面黏着倾向降低。当 Ti 元素含量增加至 1.00,涂层显微硬度进一步升高。图 11(g)~(i)可以看出 Ti_{1.00} 涂层磨痕表面仅存在小面积的氧化层,并且磨痕表面犁沟现象更加明显。表明 Ti_{1.00} 涂层的磨损机制转变为磨粒磨损和轻微的氧化磨损。

表 3 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层的能谱分析

Table 3 Elemental distribution of worn scar of CoCrFeMnNiTi_x high-entropy alloy coatings

Coating	Test point	Mass fraction / %									
		C	N	O	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Ti _{0.25}	A	4.79	0.60	20.02	1.28	1.87	9.49	9.92	31.55	10.33	10.13
	B	6.65	0	1.00	0.22	1.76	11.87	12.35	39.14	13.79	13.20
	C	7.31	0	5.43	0.19	2.54	11.77	11.48	35.70	13.23	12.36
Ti _{0.50}	A	15	0.64	32.66	3.61	1.77	5.94	6.05	21.49	6.74	6.10
	B	5.64	0	3.27	0.07	21.72	9.09	8.89	32.97	9.19	9.17
	C	7.88	0	13.40	0.24	2.57	9.68	9.77	34.48	10.88	11.09
Ti _{1.00}	A	3.40	0.47	34.40	2.52	11.77	5.67	5.33	25.18	5.77	5.51
	B	5.51	0	2.27	0.13	5.77	9.44	9.75	45.37	10.62	11.13
	C	18.03	0	13.10	0.39	1.77	6.18	4.20	42.93	6.84	6.56

为研究不同成分高熵合金涂层在摩擦过程中的温度变化,可计算涂层与 Si₃N₄ 对磨球间的理论平均温度(T_b)和闪点温度(T_f)^[15],表达式为

$$T_b = T_0 + \frac{\mu T_c^* \beta}{2 + \beta(\pi \bar{V}/8)^{1/2}} \bar{F} \bar{V}, \quad (1)$$

式中,T₀为室温(300 K),μ为摩擦系数,T*为摩擦实验的等效温度,β为等效滑动距离,̄F为等效法向载荷,̄V为等效滑动速度。

$$T_f = T_b + \frac{\mu T_c^* \beta}{2} \left(\frac{\bar{F}}{N}\right)^{1/2} \bar{V}, \quad (2)$$

表 4 CoCrFeMnNiTi_x 高熵合金涂层的平均温度与闪点温度计算结果

Table 4 Calculation results of average temperature and flash temperature of CoCrFeMnNiTi_x high-entropy alloy coatings

Coating	A _n /mm ²	̄F	̄V	N	T _b /K	T _f /K
CoCrFeMnNi	1.83×10 ⁻²	0.16	70.12	1854	360.43	384.41
Ti _{0.25}	0.63×10 ⁻²	0.47	43.20	1298	427.48	470.87
Ti _{0.50}	2.51×10 ⁻²	0.12	103.02	3068	350.14	365.66
Ti _{0.75}	1.76×10 ⁻²	0.17	69.76	1893	366.57	392.25
Ti _{1.00}	1.40×10 ⁻²	0.21	65.69	2001	356.02	375.23

涂层磨损机制的转变可以由以下原因来解析:首先,相较于其他涂层,Ti_{0.25} 涂层在摩擦过程中具有最高的平均温度和闪点温度,温度的升高导致 Ti_{0.25} 涂层表面存在连续大面积的黏着层,黏着层在摩擦热的作用下向氧化层转变,硬度提高,在摩擦过

程防止对磨球同材料表面直接接触,对涂层具有一定的保护作用,从而使其磨损率降低;其次,随着 Ti 元素含量的增加,Ti_{0.50} 涂层显微硬度突升,并且 Ti_{0.50} 涂层在摩擦磨损过程中的平均温度和闪点温度相较于 Ti_{0.25} 涂层有明显的降低(分别为 350.14 K

相关的参数可以通过计算获得^[15],计算所得数据列于表 4,其中 A_n 为 Si₃N₄ 对磨球与涂层表面的接触面积。由表 4 可知,Ti_{0.25} 涂层在摩擦磨损实验中的平均温度和闪点温度明显高于其他涂层,分别为 427.48 K 和 470.87 K,表明 Ti_{0.25} 涂层的磨损行为处于较高的温度状态下进行。这容易使涂层表面材料软化,加剧涂层与 Si₃N₄ 对磨球间的黏着行为,进而提升黏着层的覆盖率。这也是 Ti_{0.25} 具有大面积黏着层覆盖的原因。

程防止对磨球同材料表面直接接触,对涂层具有一定的保护作用,从而使其磨损率降低;其次,随着 Ti 元素含量的增加,Ti_{0.50} 涂层显微硬度突升,并且 Ti_{0.50} 涂层在摩擦磨损过程中的平均温度和闪点温度相较于 Ti_{0.25} 涂层有明显的降低(分别为 350.14 K

和 365.66 K)。所以 $Ti_{0.50}$ 涂层在摩擦过程中仅形成了不连续的黏着层,黏着层在摩擦热的作用下被氧化。但如图 8(f)所示的 $Ti_{0.50}$ 氧化层存在裂纹并且边缘存在翘起现象,氧化层与摩擦表面间的结合强度较低,氧化层容易被破坏。保护能力较弱的连续氧化层在摩擦过程中不断破坏和形成,磨痕宽度增加,这是 $Ti_{0.50}$ 涂层磨损率最大的原因。当涂层硬度进一步提升, $Ti_{1.00}$ 涂层表面仅存在小面积的氧化层。低结合强度的氧化层破坏剥落效果减弱,并且硬度的升高加大了材料损失的难度,从而使 $Ti_{1.00}$ 涂层磨损率相较于 $Ti_{0.50}$ 涂层降低;再次, Ti 元素摩尔比为 0.25~0.75 时,涂层的磨损机制主要为黏着磨损和氧化磨损,对摩擦球在摩擦过程中与大面积的黏着层或氧化层发生涂抹行为,这使得涂层的摩擦系数较大。硬度的升高导致 $Ti_{1.00}$ 涂层的磨损机制主要为磨粒磨损,在摩擦过程中摩擦表面微凸体主要克服机械作用力而分子间作用力较小^[26],因此 $Ti_{1.00}$ 涂层具有最低的摩擦系数。

4 结 论

通过激光熔覆技术在 45 钢表面制备了 $CoCrFeMnNiTi_x$ 高熵合金涂层。分析了高熵合金涂层的显微组织、显微硬度、摩擦磨损以及电化学腐蚀行为。主要结论如下:

掺杂 Ti 元素的高熵合金涂层是由 FCC 固溶体相和 TiC 颗粒相组成的枝晶组织。Ti 元素在枝晶间富集,Ti 元素含量的增加引起了晶格常数先增大后减小,并且导致 TiC 颗粒从主要在枝晶间分布到在晶内析出并逐渐增多。

$CoCrFeMnNiTi_x$ 高熵合金涂层的显微硬度随着 Ti 元素含量的升高而增大。Ti 元素的添加引起了涂层的固溶强化和第二相强化,涂层显微硬度最高可达 364.5 HV0.3,是未掺杂 Ti 元素的 $CoCrFeMnNi$ 高熵合金涂层的 2 倍。

$CoCrFeMnNiTi_x$ 高熵合金涂层的腐蚀机制由点蚀转变为晶间腐蚀,在阳极极化阶段,Ti 元素的偏析导致过量 Ti 元素的添加会加剧晶间腐蚀, $Ti_{0.25}$ 涂层具有最小的自腐蚀电流,为 $4.60 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

$CoCrFeMnNiTi_x$ 高熵合金涂层的磨损机制随着 Ti 元素含量的升高由黏着磨损向氧化磨损与磨粒磨损转变。添加适当的 Ti 元素可以降低涂层的体积磨损率,提升涂层的耐磨性。其中, $Ti_{0.25}$ 涂层具有最低的体积磨损率,为 $0.86 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] Chen J F, Li X P, Xue Y P. Friction and wear properties of laser cladding Fe901 alloy coating on 45 steel surface [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(5): 0501003. 陈菊芳, 李小平, 薛亚平. 45 钢表面激光熔覆 Fe901 合金的摩擦磨损性能 [J]. 中国激光, 2019, 46(5): 0501003.
- [2] Wu J, Zhu D D, Yang R C, et al. Parameters optimization of coating technique and wear properties for laser cladding Ni60AA on 45 steel shaft surface [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(11): 1114008. 吴军, 朱冬冬, 杨日初, 等. 45 钢轴面激光熔覆 Ni60AA 涂层工艺参数优化及摩擦磨损性能研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(11): 1114008.
- [3] Xie D Q, Zhao J F, Qi Y, et al. Decreasing pores in a laser cladding layer with pulsed current [J]. Chinese Optics Letters, 2013, 11(11): 111401.
- [4] Zhang M N, Zhou X L, Yu X N, et al. Synthesis and characterization of refractory TiZrNbWMo high-entropy alloy coating by laser cladding [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 311: 321-329.
- [5] Xu P, Ju H, Lin C X, et al. *In-situ* synthesis of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy functional coating by laser cladding [J]. Chinese Optics Letters, 2014, 12(4): 041403.
- [6] Shi S H, Fu G Y. Study on corrosion resistance of laser cladding layer on stainless steel surface [J]. Heat Treatment of Metals, 1999, 24(3): 14-16. 石世宏, 傅戈雁. 不锈钢表面激光熔覆层耐腐蚀研究 [J]. 金属热处理, 1999, 24(3): 14-16.
- [7] Chen H, Pan C X, Pan L, et al. Development of wear-resistant laser cladding [J]. Heat Treatment of Metals, 2002, 27(9): 5-10. 陈浩, 潘春旭, 潘邻, 等. 激光熔覆耐磨涂层的研究进展 [J]. 金属热处理, 2002, 27(9): 5-10.
- [8] Huang Y L, Yang Y Q, Wei G Q, et al. Boundary coupled dual-equation numerical simulation on mass transfer in the process of laser cladding [J]. Proceedings of SPIE, 2008, 6825: 682507.
- [9] Guo N N, Wang L, Luo L S, et al. Hot deformation characteristics and dynamic recrystallization of the MoNbHfZrTi refractory high-entropy alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 651: 698-707.
- [10] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.

- [11] Choudhuri D, Shukla S, Jannotti P A, et al. Characterization of as-cast microstructural heterogeneities and damage mechanisms in eutectic AlCoCrFeNi_{2.1} high entropy alloy [J]. *Materials Characterization*, 2019, 158: 109955.
- [12] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M, et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys [J]. *Intermetallics*, 2011, 19(5): 698-706.
- [13] Youssef K M, Zaddach A J, Niu C N, et al. A novel low-density, high-hardness, high-entropy alloy with close-packed single-phase nanocrystalline structures [J]. *Materials Research Letters*, 2015, 3(2): 95-99.
- [14] Stepanov N D, Shaysultanov D G, Salishchev G A, et al. Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy [J]. *Materials Letters*, 2015, 142: 153-155.
- [15] Liu H, Liu J, Chen P J, et al. Microstructure and high temperature wear behaviour of *in situ* TiC reinforced AlCoCrFeNi-based high-entropy alloy composite coatings fabricated by laser cladding [J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 118: 140-150.
- [16] Li J B, Gao B, Wang Y T, et al. Microstructures and mechanical properties of nano carbides reinforced CoCrFeMnNi high entropy alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 792: 170-179.
- [17] Ma X G, Chen J, Wang X H, et al. Microstructure and mechanical properties of cold drawing CoCrFeMnNi high entropy alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 795: 45-53.
- [18] Jiang H, Han K M, Li D Y, et al. Synthesis and characterization of AlCoCrFeNiNb_x high-entropy alloy coatings by laser cladding [J]. *Crystals*, 2019, 9 (1): 56.
- [19] Kumar J, Kumar N, Das S, et al. Effect of Al addition on the microstructural evolution of equiatomic CoCrFeMnNi alloy [J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2018, 71(11): 2749-2758.
- [20] Cai Y C, Zhu L S, Cui Y, et al. Fracture and wear mechanisms of FeMnCrNiCo + x (TiC) composite high-entropy alloy cladding layers [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 543: 148794.
- [21] Gu Z, Xi S Q, Sun C F. Microstructure and properties of laser cladding and CoCr_{2.5}FeNi₂Ti_x high-entropy alloy composite coatings [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 819: 152986.
- [22] Wang X Y, Liu Q, Huang Y B, et al. Effect of Ti content on the microstructure and corrosion resistance of CoCrFeNiTi_x high entropy alloys prepared by laser cladding [J]. *Materials*, 2020, 13(10): 2209.
- [23] Peng Y B, Kong Y, Zhang W, et al. Effect of diffusion barrier and interfacial strengthening on the interface behavior between high entropy alloy and diamond [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 852: 157023.
- [24] Liu H, Liu J, Chen P J, et al. Microstructure and properties of AlCoCrFeNiTi high-entropy alloy coating on AISI1045 steel fabricated by laser cladding [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, 28(3): 1544-1552.
- [25] He J Y, Liu W H, Wang H, et al. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system [J]. *Acta Materialia*, 2014, 62: 105-113.
- [26] Wen S Z, Huang P. *Tribology principle* [M]. 2nd ed. Beijing: Tsinghua University Press, 2002: 274-283.
- 温诗铸, 黄平. *摩擦学原理* [M]. 2 版. 北京: 清华大学出版社, 2002: 274-283.

Microstructure and Properties of CoCrFeMnNiTi_x High-Entropy Alloy Coating by Laser Cladding

Liu Hao^{1,2}, Gao Qiang¹, Man Jiaxiang^{1,2*}, Li Xiaojia¹, Yang Haifeng¹, Hao Jingbin¹

¹ China University of Mining and Technology, School of Mechanical and Electrical Engineering, Xuzhou, Jiangsu 221116, China;

² Jiangsu Collaborative Innovation Center of Intelligent Mining Equipment, Xuzhou, Jiangsu 221116, China

Abstract

Objective High-entropy alloys (HEAs) are novel materials for laser cladding. HEAs form a simple solid solution structure during solidification owing to their high-entropy effects. Compared with traditional alloys, HEAs have better wear resistance, high-temperature deformation resistance, and corrosion resistance. CoCrFeMnNi is a typical

HEA system with a single-phase face-centered cubic (FCC) lattice structure. It has excellent tensile plasticity but low hardness. The low hardness limits the application of this HEA system. Alloying is an effective strengthening method for HEAs, and Ti element is a typical strengthening element. Therefore, to investigate the effect of Ti element on microstructure and properties of the CoCrFeMnNi HEA, the CoCrFeMnNiTi_x (*x* is the mole ratio of Ti, *x* = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00) HEA coatings were prepared using laser cladding. The microstructural evolution, microhardness, corrosion resistance, and wear behavior of the CoCrFeMnNiTi_x HEA coatings were investigated. The results provide references and guide for the strengthening of the CoCrFeMnNi HEA.

Methods CoCrFeMnNi HEA powder, pure elemental powder of Ti, and 45 steel are used in this study. First, CoCrFeMnNi HEA powder and Ti powder with purity greater than 99.5% are used as cladding materials. CoCrFeMnNiTi_x HEA powders were obtained by weighing with an electronic balance according to the designed molar ratio. The configured powders were mixed with a planetary ball mill for 2 h. Then, laser cladding experiments were conducted on the surface of 45 steel using HWL-1500-type laser. Then, the effects of Ti on the microstructure of HEA were investigated using an X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope, and energy dispersive spectrometer. Finally, the average hardness of the coatings was measured using a Vickers hardness tester. The corrosion resistance of the coatings in 1 mol/L NaCl solution was analyzed by electrochemical workstation, and the wear resistance of the coatings was analyzed by friction and wear tester.

Results and Discussions The XRD pattern and microstructure of the CoCrFeMnNiTi_x HEA coatings show that the coatings are dendritic structures consisting of FCC solid solution phase and titanium carbide (TiC) particles phase. As the content of the Ti element increases, TiC particles precipitate in the dendritic region (Fig. 2), and the Ti element segregates in the interdendritic region (Fig. 4). The lattice constant first increases and then decreases as the content of the Ti element increases due to the lattice distortion caused by Ti solid solution and TiC precipitation (Fig. 1). The microhardness of the coatings gradually increases to 364.5 HV0.3 (Fig. 5) because of the solid solution strengthening and second phase strengthening caused by the doping of the Ti element. The microhardness of CoCrFeMnNiTi_{1.00} coating is twice that of CoCrFeMnNi coating. The changing trend in the potentiodynamic polarization curves of the HEA coatings with different Ti content is similar (Fig. 6). The CoCrFeMnNiTi_{0.25} coating with the smallest self-corrosion current of $4.60 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ and relatively positive self-corrosion potential of -0.490 V has the best corrosion resistance (Fig. 7), indicating that excessive Ti doping is not conducive to the corrosion resistance of the coating. The corrosion mechanism of the HEA coatings evolves from pitting to intergranular corrosion. The intergranular corrosion of the coatings in the activation stage is intensified as the content of the Ti element increases (Fig. 8). In the wear resistance test, the friction coefficient and wear rate of coatings first increase and then decrease as the content of the Ti element increases. The CoCrFeMnNiTi_{0.25} coating with the lowest wear rate of $0.86 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ has the best wear resistance (Fig. 10). The wear mechanism of the coatings changes from adhesion wear to oxidation wear and abrasive wear due to the thermal effect of friction and microhardness improvement.

Conclusions In this study, CoCrFeMnNiTi_x HEA coatings with different Ti content were successfully prepared on the surface of 45 steel using laser cladding technology. The microstructure and properties of the coatings were also investigated. The results show that the CoCrFeMnNiTi_x HEA coatings consist of FCC solid solution and TiC particle phases. It also shows that the lattice constant first increases and then decreases as the content of the Ti element increases. The microhardness of CoCrFeMnNiTi_x HEA coatings increases as the content of the Ti element increase. The addition of the Ti element leads to the solution strengthening and second phase strengthening of the coatings. The corrosion mechanism of CoCrFeMnNiTi_x HEA coatings evolves from pitting to intergranular corrosion. In the anodic polarization stage, the segregation of the Ti element intensifies intergranular corrosion. The wear mechanism of CoCrFeMnNiTi_x HEA coatings changes from adhesion wear to oxidation wear and abrasive wear due to the increase in the hardness and averaged temperature during friction. The change in wear mechanism minimizes the friction coefficient of CoCrFeNiMnTi_{1.00} coating. The oxidized adhesive layer has a certain protective effect on the surface of the coating. The CoCrFeNiMnTi_{0.25} coating has the best corrosion and wear resistances.

Key words laser technique; laser cladding; high-entropy alloy; microstructure; microhardness; wear resistance; corrosion mechanism