DOI：10.16410/j.issn1000-8365.2025.5145

N 离子注入强化 NiCoCr 中熵合金的摩擦学行为研究

朱　瑞[1]，翟海民[1,2]，李文生[2,3,4]

(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 材料与科学工程学院，甘肃 兰州 730050；3. 兰州资源环境职业技术大学 冶金工程学院，甘肃 兰州 730015；4. 西北师范大学 物理与电子工程学院，甘肃 兰州 730070)

摘　要：为提升铸态等原子比 NiCoCr 中熵合金(MEA)的摩擦性能，采用 N 离子注入方法对 NiCoCr MEA 进行表面强化处理，然后利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)技术研究了 N 离子注入处理对 NiCoCr MEA 耐磨擦性能的影响机理。结果表明，氮离子注入使 NiCoCr MEA 表面引入 CrN 相进而使显微硬度显著提升至 373.1 $HV_{0.1}$，达铸态合金的 1.69 倍。改性的合金耐磨性显著优于铸态，与 ZrO_2 对磨时磨损体积降至 6.79×10^{-2} mm^3。滑动频率对摩擦学行为影响显著，摩擦系数随频率增加呈先升后降趋势，磨损率则呈反向变化规律。此外，磨损机制呈现频率依赖性，低频率(1 Hz)下以氧化磨损与粘着磨损为主，伴随裂纹及塑性变形；而高频率(2~5 Hz)下转为磨粒磨损主导，伴随氧化磨损及轻微塑性变形。

关键词：NiCoCr 中熵合金；N 离子注入；摩擦学行为；磨损机制

中图分类号：TG174　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-8365(2025)08-0789-11

Study of the Tribological Behavior of NiCoCr Medium-entropy Alloy Strengthened by N Ion Implantation

ZHU Rui[1], ZHAI Haimin[1,2], LI Wensheng[2,3,4]

(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. School of Metallurgical Enginning, Lanzhou Resources & Environment Voc-Tech University, Lanzhou 730015, China; 4. College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: To enhance the tribological properties of an as-cast equiatomic NiCoCr medium-entropy alloy (MEA), surface modification was performed via nitrogen ion implantation. The influence mechanism of N-ion implantation on the wear resistance of NiCoCr MEAs was systematically investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicate that nitrogen ion implantation introduces the CrN phase into the NiCoCr MEA surface, significantly increasing its microhardness to 373.1 $HV_{0.1}$ (1.69 times greater than that of the as-cast alloy). Compared with the as-cast state, the modified alloy demonstrates substantially superior wear resistance, with a reduced wear volume of 6.79×10^{-2} mm^3 when sliding against a ZrO_2 counterpart. The sliding frequency has a pronounced influence on the tribological behavior: the friction coefficient initially increases and then decreases with increasing frequency, whereas the wear rate has the opposite trend. In addition, wear mechanisms exhibit frequency dependence: at low frequencies (1 Hz), oxidative wear and adhesive wear dominate, accompanied by cracking and plastic deformation; at higher frequencies (2~5 Hz), abrasive wear prevails alongside oxidative wear and minor plastic deformation.

Key words: NiCoCr medium-entropy alloy; N ion implantation; tribological behavior; wear mechanism

收稿日期：2025-07-10

基金项目：国家自然科学基金(W2412069, 52265024)

作者简介：朱　瑞，2001 年生，硕士生．研究方向为中熵合金表面改性及耐磨蚀行为．Email: 2273154038@qq.com

通信作者：翟海民，1988 年生，博士，副研究员．研究方向为金属表面耐摩擦腐蚀防护技术．Email: hmzhai@lut.edu.cn

引用格式：朱瑞，翟海民，李文生．N 离子注入强化 NiCoCr 中熵合金的摩擦学行为研究[J]．铸造技术，2025, 46(8): 789-799.
ZHU R, ZHAI H M, LI W S. Study of the tribological behavior of NiCoCr medium-entropy alloy strengthened by N ion implantation [J]. Foundry Technology, 2025, 46(8): 789-799.

中国知网　https://www.cnki.net

中熵合金(medium-entropy alloy, MEA)作为多主元合金体系的重要分支,因其独特的成分设计和结构特性,近年来在先进结构材料领域受到广泛关注[1-6]。其中,等原子比 NiCoCr MEA 作为经典 Cantor 合金(CoCrFeMnNi)的衍生物,凭借单相面心立方(FCC)结构及其多机制协同变形行为(位错滑移、层错、孪晶及 HCP 马氏体相变),展现出远超传统合金的强韧性组合[7-9]。研究表明,NiCoCr MEA 在室温下抗拉强度与断裂应变可分别达到 1 GPa 和 70%,断裂韧性超过 200 MPa·$m^{1/2}$;而在低温(-196 ℃)环境下,其上述性能可进一步提升至 1.3 GPa、90%和 275 MPa·$m^{1/2}$[10]。这种优异的力学性能源于其独特的温度依赖性变形机制。例如,Ren 等[11]发现,当温度从 273 K 降至 153 K 时,NiCoCr MEA 的耐磨性显著增强,其表面形成的深层晶粒细化区与微观结构梯度可有效容纳滑动变形。Lu 等[12]发现相较于 CoCrFeMnNi 高熵合金,NiCoCr MEA 在室温低周疲劳条件下表现出更高的强度、更低的非弹性应变及更长的疲劳寿命。这些特性使其成为航空航天、核反应堆等极端环境应用的理想候选材料。然而,尽管 NiCoCr MEA 在宏观力学性能上表现卓越,但其在摩擦学应用中的表面行为仍存在明显不足。如 FCC 结构的本征硬度较低,导致材料在高速/高载荷摩擦条件下易发生磨粒磨损与粘着磨损[13],同时,在高温或潮湿环境中,表面氧化/摩擦化学反应可能加速材料损失[14]。现有研究多聚焦于其体相性能,而针对表面摩擦磨损的优化策略仍缺乏系统性研究。

为了提高 NiCoCr MEA 的摩擦磨损性能,可采用表面强化技术如离子注入、表面纹理化和涂层制备等表面强化技术[15-19]。相比其他改性技术,离子注入可通过高能离子轰击在材料近表面(纳米至微米级)实现可控的“合金化”与“结构改性”协同强化[20]。例如,通过离子注入 N、C、Ti 等硬质元素,可原位形成高硬度氮化物、碳化物等弥散强化相或过饱和固溶体,直接提升金属材料的表层硬度[21-22]。此外,离子注入手段引入的晶格畸变和新相体积膨胀会在金属材料表层形成高残余压应力,有效抑制微裂纹的萌生与扩展[22]。这种非平衡的表面成分设计(合金化)与微观结构调控(缺陷、相变、压应力)的综合作用,可显著提高金属材料的抗塑性变形、抗磨粒磨损及抗疲劳磨损能力。相较于金属元素,非金属元素(如 C 和 N)具有较小的原子半径,更易形成固溶强化及金属碳化物和氮化物(如 CrN)[23]。Pierret 等[24]在TC4 钛合金中 C 离子注入,发现由于晶格畸变、固溶强化和 TC4 表面 TiC 相的形成,TC4 的表面硬度和耐磨性得到了有效改善。Guo 等[25]通过调控 N 离子注入能量(50 keV 时改性层达 140 nm)在 8Cr4Mo4V 钢中构建了纳米晶/氮化物复合结构,使表面硬度提升 39%,磨损量减少 40%。Xie 等[26]证实 N 离子注入可显著提高 M50 钢的显微硬度(为未注入的 1.17 倍)和耐磨性(磨痕深度是未注入的约 0.5 倍)。然而,现有研究多集中于传统合金体系,针对 NiCoCr MEA 这类多主元合金的 N 离子注入改性研究仍存在许多空白。因此,系统研究 N 离子注入对 NiCoCr MEA 摩擦行为的影响规律,不仅可揭示多主元合金的表面强化机理,更能为拓展其在航空航天等极端环境下的工程应用提供理论依据和技术支撑。

基于此,本文采用 N 离子注入技术对铸态 NiCoCr MEA 进行表面强化。通过表征分析改性层的组织形貌、显微硬度和物相组成,系统测试表征其在不同滑动频率(1、2 和 5 Hz)和载荷(5、10 和 15 N)下的摩擦学性能。结合对磨痕表面/截面形貌、磨痕/磨屑特征区域元素分布、磨痕显微硬度和物相的分析,深入研究载荷和滑动频率对氮离子注入改性 NiCoCr MEA 摩擦学性能的影响规律,并探讨了其摩擦磨损机理。

1 实验材料与方法

实验原料为纯度 >99.9%(质量分数) 的 Ni、Co、Cr 纯金属。采用真空电弧熔炼法,在高纯氩气气氛下制备等原子比的合金锭。熔炼前,先通过电弧熔炼纯 Ti 锭以吸收真空腔室中的残余氧气,随后小电流引弧原材料避免飞溅,再逐步增大电流至完全熔融为液态,5 min 后逐渐降低电流等待冷却,冷却后用翻料杆翻面,然后引弧熔炼,待形成液体以后开启磁搅拌,将磁搅拌电流控制到 10~20 A,同时熔炼电流加到 350~500 A,根据液体的流动控制电流。熔炼 5 min 后冷却。上述熔炼过程重复 6 次以上,确保合金成分均匀,最后将熔融合金浇注至铜模中凝固。利用金刚石线锯将铸态 NiCoCr MEA 切割成尺寸为 15 mm×15 mm×5 mm 的试样,经研磨、抛光至镜面后使用酒精超声清洗。采用 N 离子注入技术(BPR2 型离子注入机)对试样表面进行改性处理。N 离子通过电子回旋共振(electron cyclotron resonance, ECR)源产生并注入,具体工艺参数见表 1。

表1 N离子注入工艺参数
Tab.1 Process parameters of N ion implantation

Implanted ion	Inject energy/kV	Inject measurement /(ions·cm^{-2})	Vacuum degree/Pa	Matrix temperature/℃
N	65	2×10^{17}	6×10^{-4}	100

中国知网 https://www.cnki.net

采用 X 射线衍射分析仪(XRD，D/max-2400)对 N 离子注入前后 NiCoCr MEA 的物相结构进行分析，其中扫描步长为 0.02°，扫描范围为 20°~90°，扫描速度为 5 (°)/min。使用维氏显微硬度计(HV-1000)测定样品表面显微硬度，设置载荷为100 g (0.98 N)，保载时间为 15 s。借助 X 射线光电子能谱仪(XPS，Thermo Fisher Scientific K-Alpha)分析 N 离子注入前后试样表面元素的化学状态。

采用往复式摩擦磨损试验机(Anton Paar TRB3)进行摩擦磨损实验，选用直径为 6 mm 的 ZrO_2 小球作为对磨副。实验参数设定如下：法向载荷分别为 5、10 和 15 N，滑动频率分别为 1 Hz(0.01 m/s)、2 Hz (0.02 m/s)和 5 Hz(0.05 m/s)，单次滑动行程 5 mm，总摩擦时间 60 min。每组实验结束后更换新的 ZrO_2 对磨副小球，且每组实验均重复至少 3 次以保证结果的可靠性。采用使用白光干涉仪(Super View W3)表征分析磨痕的三维形貌，并计算获得试样的磨损体积 V(mm^3)。磨损率(W)可根据下式计算：

$$W=V/(F\times S) \tag{1}$$

式中，F 为法向载荷，N；S 为总滑动距离，m。利用扫描电子显微镜(SEM，Tescan Mira4)及其附带的能量色散 X 射线光谱仪(EDS)观察磨痕表面和截面的微观形貌，并分析特征区域的元素分布。

2　实验结果及讨论

2.1　铸态及 N 离子注入 NiCoCr MEA 微观结构表征

图 1 为铸态和 N 离子注入 NiCoCr MEA 样品表面的 XRD 图谱。结果表明，由于等原子比 NiCoCr MEA 具有极高的相结构稳定性，经离子注入后未检测到新相的衍射峰，所有样品的衍射峰均对应于单相 FCC 结构(图 1a)。对样品(111)衍射峰进行局部放大(图 1b)发现，离子注入处理导致(111)衍射峰的半峰全宽(FWHM)增大且强度增强。拟合结果显示，离子注入使样品(111)衍射峰的 FWHM 由铸态(Untreated)的 0.331 9°增加至 N 离子注入态(N-implanted)的 0.353 6°。这一现象主要源于高能 N 离子轰击在 MEA 样品表层引入了微应变和晶格畸变，从而导致衍射峰发生明显的宽化现象[27]。

图 2 为铸态和 N 离子注入 NiCoCr MEA 样品的 XPS 全谱和对应元素精细谱的分析结果。结果表明，N 离子注入显著改变了 NiCoCr MEA 样品表层的化学状态。其中 O 1s 谱显示 N 离子注入样品在 531.11 eV 处金属氧化物(O-Me)峰位相较于铸态样品(529.88 eV)发生正向偏移，且 532.53 eV 处 C-O 键峰强度显著升高(铸态为 532.06 eV)，结合整体 O 1s 信号增强，可证实注入过程加剧了表面氧化。N 1s 谱在 N 离子注入样品中呈现 3 个特征峰：399.91 和 400.71 eV 处的金属氮化物(N-Me)特征峰(铸态仅存 395.92 eV 微弱背景信号)，以及 401.45 eV 的吸附氮(Nads)峰，证明了氮化物的形成。N 离子注入样品在 Cr 2p 图谱中的 576.60 和 585.76 eV 处，出现铸态样品缺失的双峰，确认为 CrN 相特征。这主要是由于 N 原子通过间隙固溶形成亚稳相，并在高剂量下与活性 Cr 结合生成稳定 CrN[28]。此外，注入过程引发的局部温升和表面缺陷促进了金属元素扩散，使其与环境残留氧反应生成金属氧化物 (主要为 Cr_2O_3)[29]。因此，N 离子注入样品在 Cr 2p 图谱中的 573.14 eV (金属 Cr)和 579.97 eV(CrO_3)峰共存，而铸态样品仅检测到 574.31 eV(Cr^0)、575.56 eV(Cr_2O_3)及 577.01 eV (CrO_3)峰。

材料的耐磨性不仅与其硬度的绝对值相关，也与硬度的分布均匀性密切相关[30]。更均匀的硬度分布有助于应力在接触区域的均匀分散，从而提升耐磨性。为表征 N 离子注入 NiCoCr MEA 样品表面改性层显微硬度的分布均匀性，在 800 μm×800 μm 范围内进行了 10×10 阵列的显微硬度压痕测试 (图 3)。观察发现，N 离子注入 NiCoCr MEA 的压痕尺寸明显小于铸态合金样品，且 N 离子注入 NiCoCr

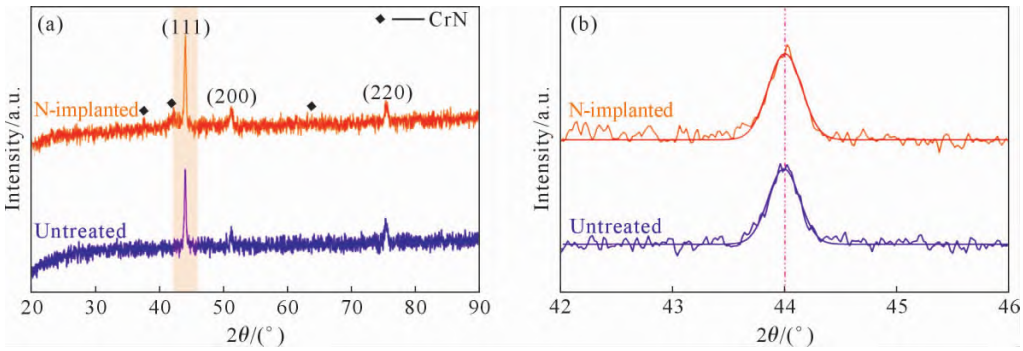

图 1　铸态和 N 离子注入 NiCoCr MEA XRD 图谱：(a) XRD 谱；(b) (111)衍射峰放大图

Fig.1　XRD patterns of as-cast and N-ion-implanted NiCoCr MEA: (a) XRD patterns; (b) amplification of (111) diffraction peaks

中国知网　https://www.cnki.net

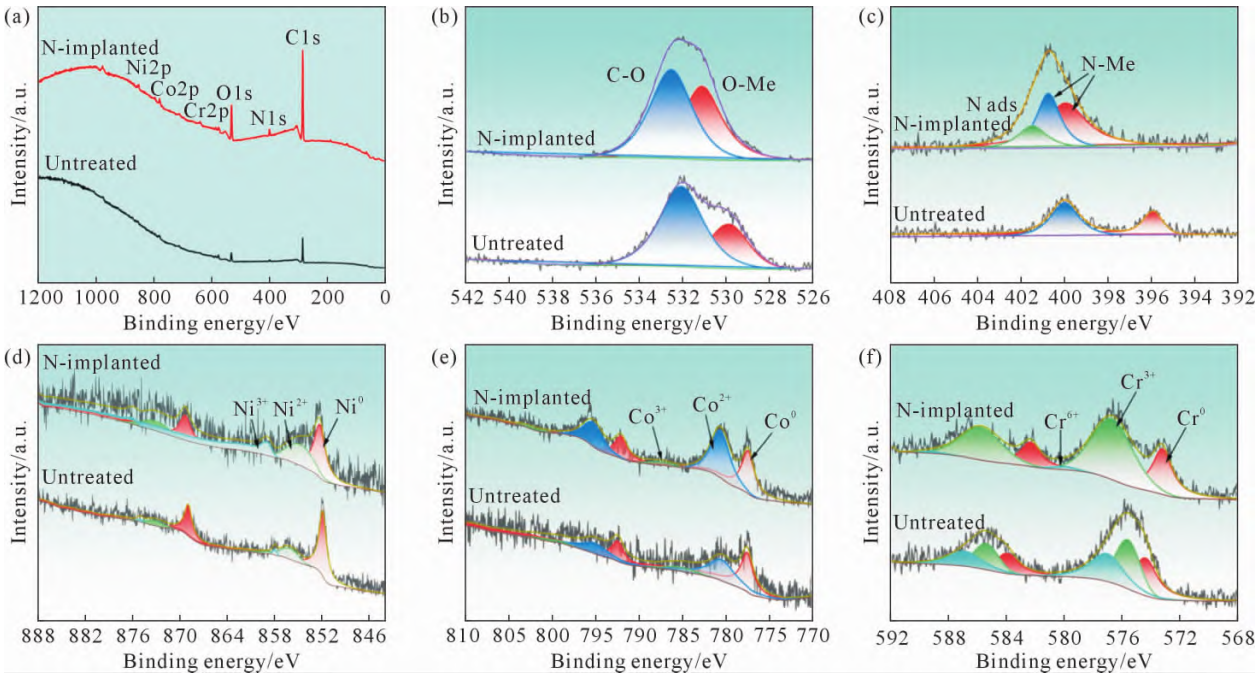

图 2 铸态与 N 离子注入 NiCoCr MEA 样品的 XPS 光谱分析结果:(a) 总谱;(b) O 1s;(c) N 1s;(d) Ni 2p;(e) Co 2p;(f) Cr 2p

Fig.2 XPS spectral analysis results of the as-cast and N-ion-implanted NiCoCr MEA samples: (a) total spectrum; (b) O 1s; (c) N 1s; (d) Ni 2p; (e) Co 2p; (f) Cr 2p

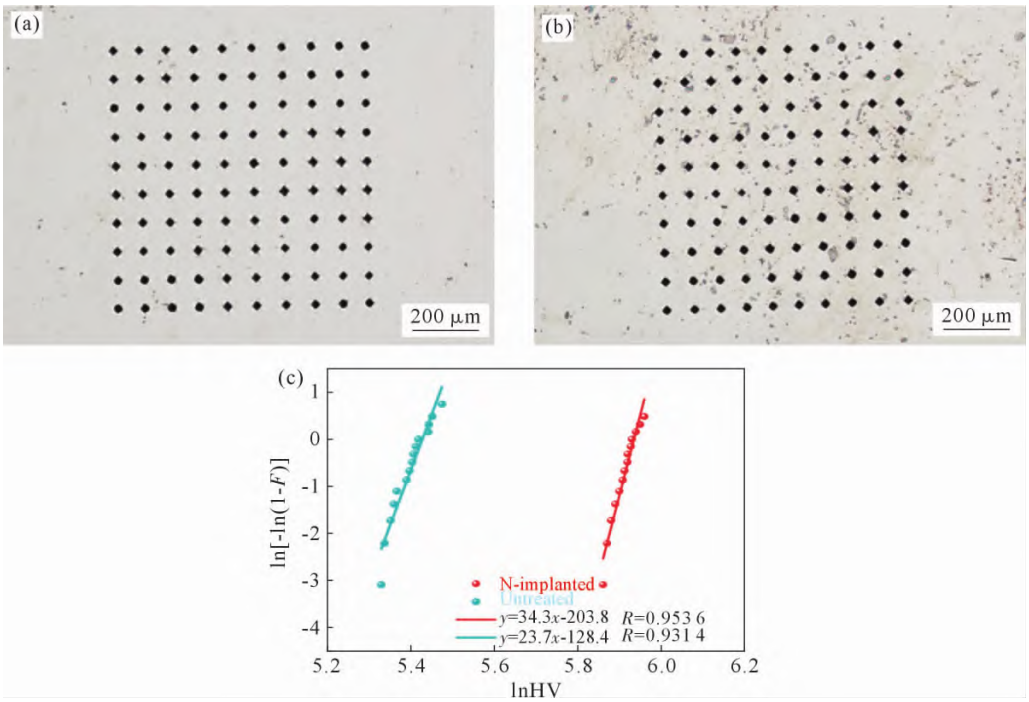

图 3 铸态和 N 离子注入 NiCoCr MEA 的显微硬度测量分析结果:(a) 铸态样品矩形点阵形貌图;(b) N 离子注入样品矩形点阵形貌图;(c) 拟合维氏显微硬度获得的威布尔曲线斜率

Fig.3 Microhardness measurement and analysis results of as-cast and N-ion-implanted NiCoCr MEA samples: (a) rectangular lattice morphology diagram of the as-cast sample; (b) rectangular lattice morphology diagram of the N-ion implanted sample; (c) slope of the Weibull curve obtained by fitting the Vickers microhardness

MEA 的平均显微硬度达到 373.1 $HV_{0.1}$,是铸态合金样品(220.3 $HV_{0.1}$)的 1.69 倍,见表 2。此外,图 3c 展示了 N离子注入 NiCoCr MEA 样品相比铸态合金样品具有更高的拟合维氏显微硬度获得的威布尔曲线斜率(通过 MLE 拟合 m>1 时磨损失效),表明其维氏显微硬度具有更好的均匀性。综上,在表面形成的

表2 铸态和N离子注入NiCoCr MEA的显微硬度
Tab.2 Microhardness of as-cast and N-ion-implanted NiCoCr MEA samples

Samples	Micro-hardness($HV_{0.1}$)
Untreated	220.3
N-implanted	373.1

中国知网 https://www.cnki.net

含 CrN 层强化相、离子注入引入的晶格畸变和缺陷强化效应的协同作用下，N 离子注入 NiCoCr MEA 的显微硬度和均匀性得到显著提升。

2.2　铸态及 N 离子注入 NiCoCr MEA 摩擦磨损行为

图 4 为铸态和 N 离子注入 NiCoCr MEA 在 5 N 载荷和滑动频率 1 Hz 摩擦条件下的试验结果。由图 4a 可见，N 离子注入 NiCoCr MEA 样品的摩擦系数曲线均在经历极短的跑合阶段(~123 s)便进入稳定阶段，平均摩擦系数(COF)约为 0.52；相比之下，铸态 NiCoCr MEA 样品的摩擦系数曲线波动较大，其跑合阶段增加至 218 s。磨痕的三维轮廓(图 4b 和 c)及其二维截面轮廓(图 4f)数据表明，N 离子注入NiCoCr MEA 样品具有较小的磨痕宽度(约 829.4 μm)和磨痕深度(约 26.1 μm)，且其磨损痕迹(图 4c)表面更为平整，这一特征与 N 离子注入 NiCoCr MEA 样品相对稳定的 COF 演变规律基本一致。磨损体积结果(图 4d)显示，在相同磨损条件下，N 离子注入NiCoCr MEA 磨损体积(6.79×10^{-2} mm^3) 相比铸态 NiCoCr MEA 的磨损体积(7.47×10^{-2} mm^3)有所降低，磨损率计算结果发现(图 4e)，N 离子注入的 NiCoCr MEA 样品的磨损率 (3.77×10^{-4} $mm^3\cdot N^{-1}\cdot m^{-1}$) 低于铸态NiCoCr MEA 样品的磨损率($4.16\times10^{-4}$ $mm^3\cdot N^{-1}\cdot m^{-1}$)。上述结果表明在 5 N 载荷和滑动频率 1 Hz 摩擦条件下得到一定提升，但提升效果并不显著，这一趋势与其硬度的变化规律基本一致。

图 5 呈现了 N 离子注入 NiCoCr MEA 在不同载荷(5, 10 和 15 N)和滑动频率(1, 2 和 5 Hz)条件下的平均 COF 和磨损率的变化规律。图 5a 显示，在相同载荷下，随着滑动频率的增加，平均 COF 呈现逐步增加的趋势。以 5 N 载荷为例，平均 COF 从 1 Hz时的 0.519 先升至 2 Hz时的 0.555，进一步增至 5 Hz 时的 0.561(最大值)。但是在相同滑动频率下，平均 COF 随载荷的增加演变规律不尽相同(图 5a)：例如在滑动频率为 1 Hz时，随着载荷增加，平均 COF 由 0.519 先增至 0.545 后又降至 0.535；而滑动频率为 5 Hz时，平均 COF 则随着载荷增加呈现单调增加趋势，即由 0.560 增至 0.600。图 5b 显示，磨损率的变化趋势与平均 COF 的变化趋势相反：在相同载荷下，磨损率随着滑动频率的增加均呈现下降趋势，例如在5N 载荷下，磨损率由3.77×10^{-4} $mm^3\cdot N^{-1}\cdot m^{-1}$(1 Hz)降至 2.81×10^{-4} $mm^3\cdot N^{-1}\cdot m^{-1}$(5 Hz)。然而，在相同滑动频率下，磨损率随着载荷的增加则呈现增加趋势，例如在 1 Hz 滑动频率下，磨损率由 3.77×10^{-4} $mm^3\cdot N^{-1}\cdot m^{-1}$(5 N) 增至 4.26×10^{-4} $mm^3\cdot N^{-1}\cdot m^{-1}$(15 N)。其中，在低载荷高频摩擦磨损(载荷 5 N，滑动频率 5 Hz)条件下，N 离子注入 NiCoCr MEA 展现出了最低的磨损率(2.81×10^{-4} $mm^3\cdot N^{-1}\cdot m^{-1}$)。此外，结合磨痕二维(图 5c)、三维轮廓(图 6)以及 ZrO_2 对磨副小球(图 7)形貌可见，在相同载荷条件下，磨损痕迹的深度和宽度随着频率增加均呈逐渐增大趋势。以 5 N 载荷为例，磨痕尺寸(宽

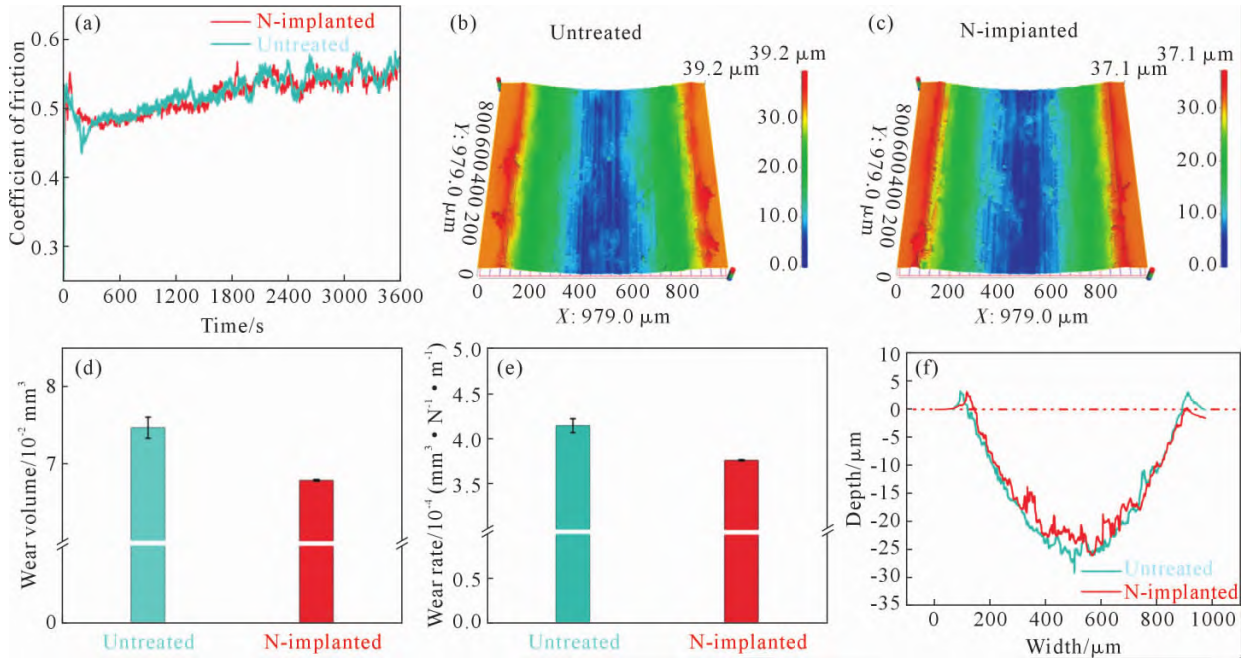

图 4　铸态和 N 离子注入 NiCoCr MEA 在 5 N/1 Hz 摩擦磨损条件下的摩擦学性能对比分析结果：(a) 摩擦系数演变规律；(b) 铸态样品磨痕三维轮廓形貌；(c) N 离子注入样品磨痕三维轮廓形貌；(d) 磨损体积；(e) 磨损率；(f) 磨痕的二维轮廓形貌对比

Fig.4 Comparative analysis results of the tribological properties of the as-cast and N-ion-implanted NiCoCr MEA under friction and wear conditions of 5 N/1 Hz: (a) evolution law of the friction coefficient; (b) three-dimensional contour morphology of the wear mark of the as-cast sample; (c) three-dimensional contour morphology of the wear mark of the N-ion implanted sample; (d) wear volume; (e) wear rate; (f) two-dimensional contour morphology comparison of the wear mark

中国知网　https://www.cnki.net

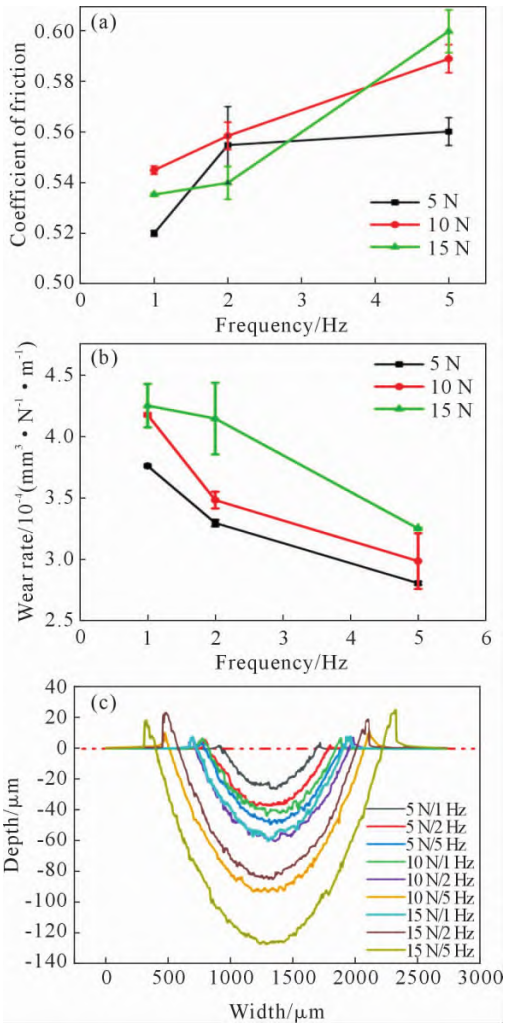

图 5 N 离子注入 NiCoCr MEA 在不同载荷摩擦条件下平均摩擦系数与磨损率随滑动频率的演化曲线及对应磨痕二维轮廓形貌：(a) 平均摩擦系数；(b) 磨损率；(c) 磨痕二维轮廓形貌

Fig.5 Evolution curves of the average friction coefficient and wear rate with sliding frequency for as-cast and N-ion-implanted NiCoCr MEA under different load conditions, along with the two-dimensional contour morphology of the corresponding wear marks: (a) average friction coefficient; (b) wear rate; (c) two-dimensional contour morphology of the wear mark

度或投影面积）从 1 Hz 时的较小值增大到 5 Hz 时的较大值（如宽度由约 819.3 μm 增至约 1 119.0 μm）。在相同频率下，磨痕尺寸随着载荷增大显著增大。值得注意的是，尽管磨痕尺寸随频率和载荷增加而增大，计算得到的磨损率（单位载荷单位滑动距离的体积损失）却表现出相反的趋势（图5b），特别是在频率增加时磨损率显著降低。此外，ZrO_2 对磨副小球表面的分析（图 7）显示，在低频（1 Hz）条件下，ZrO_2 小球表面粘附有较多的转移物质，表明此条件下粘着作用较强（图 7a~c）；而在高频（5 Hz）条件下，ZrO_2 小球表面粘附物相对较少（图 7g~i）。

2.3 N 离子注入 NiCoCr MEA 样品磨痕形貌分析

图 8~10 为 N 离子注入 NiCoCr MEA 样品在不同载荷（5, 10 和 15 N）和滑动频率（1, 2 和 5 Hz）下的典型磨损表面及截面 SEM 形貌，综合上述摩擦学行为分析，可以推断 N 离子注入 NiCoCr MEA 样品在不同摩擦磨损条件的磨损机制具有强烈的滑动频率依赖性。

在低频率（1 Hz）条件下（图 8a~c, 图 9a, 图 10a），磨损表面呈现出严重破坏的特征：大面积不连续的粘附层覆盖在表面，磨痕边缘可见明显的塑性变形导致的材料堆积，并且表面散布着大量颗粒状物质；伴随这些现象的是显著的塑性变形流变痕迹和密集分布的裂纹，部分裂纹相互连接导致材料分层剥落。需要说明的是，尽管磨痕存在少量较浅的平行犁沟，但并非主要特征形貌。对磨痕表面（Point 1）及粘附层/磨屑区域（Point 2）的 EDS 点分析（表 3，图 9a）揭示出极高的 O 元素含量（分别达 67.7%和 42.9%，原子分数，下同），显著高于 NiCoCr MEA 基体的原始成分，同时伴随金属元素（Co, Cr, Ni）的相对贫乏。这些高氧含量的区域与观察到的粘附层和颗粒状磨屑直接对应，清晰地表明在低速摩擦过程中发生了剧烈的氧化反应，主要生成铬的氧化物（如 Cr_2O_3）。对磨副 ZrO_2 球表面在低速下也观测到大量转移物（图 7a~c），进一步印证了强烈的材料粘着转移行为。磨痕截面（图 10a）进一步证实了低滑动频率条件下 N 离子注入的 NiCoCr MEA 样品发生严重损伤，显示出显著的塑性变形层和深入基体的裂纹[31-32]。

表 3 图 9 中特殊磨痕形貌处对应点的 EDS 成分分析结果
Tab.3 EDS component analysis results of the corresponding points at the locations of the special wear marks in Fig. 9

(atomic fraction/%)

Sample	Region	Element					
		Co	Cr	Ni	O	N	Zr
5 N-1 Hz	Point 1	9.9	10.5	10.0	67.7	1.6	0.2
	Point 2	17.1	17.8	17.1	42.9	5.0	0.1
15 N-5 Hz	Point 3	20.3	21.2	19.8	33.9	4.1	0.7
	Point 4	14.7	16.1	14.8	52.5	1.3	0.5

相比之下，在高频率（2~5 Hz）条件下（图 8d~i，图 9b 和图 10c），磨损形貌发生根本性转变：表面被大量清晰、连续且相对较深的平行犁沟所主导（图 8g~i 和图 9b），并且大面积的粘附层和严重的材料堆积现象显著减轻，磨痕上也未发现明显的大尺寸裂纹。另外，在犁沟内部或表面可观察到许多细小的亮白色颗粒。EDS 分析（表 3, 图 9b）结果显示，高频条件下的磨痕表面（Point 4）O 含量（52.5%）虽较高，但低于低频条件下 O 含量；而磨屑颗粒（Point 3）也含有相当高的氧（33.9%），且其 N 含量（4.1%）相对高于低频率条件下的磨屑，暗示了 N 离子注入改性层

中国知网 https://www.cnki.net

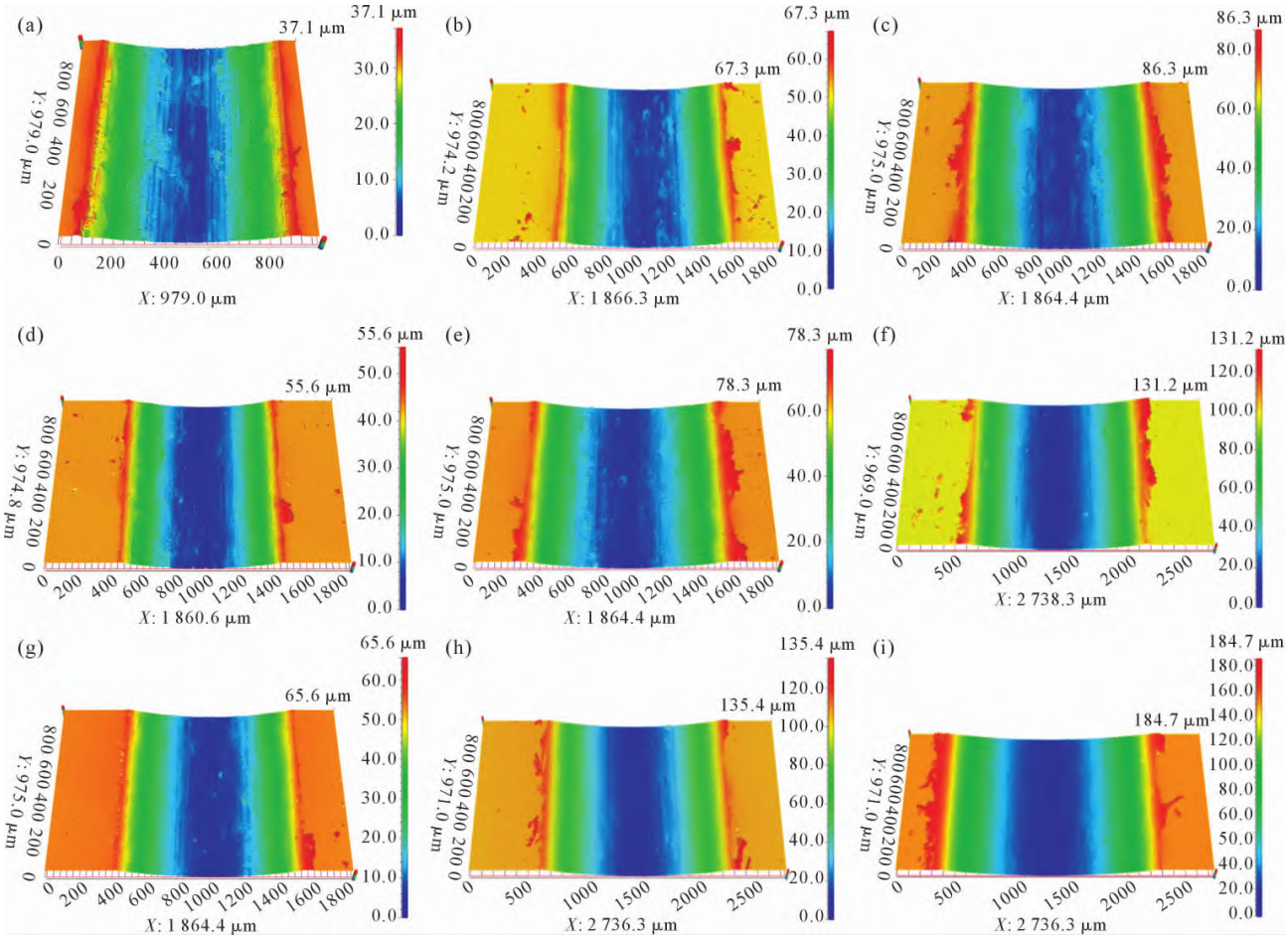

图 6　N 离子注入 NiCoCr MEA 在不同载荷、滑动频率条件下磨损后磨痕三维形貌：(a) 5 N/1 Hz; (b) 10 N/1 Hz; (c) 15 N/1 Hz; (d) 5 N/2 Hz; (e) 10 N/2 Hz; (f) 15 N/2 Hz; (g) 5 N/5 Hz; (h) 10 N/5 Hz; (i) 15 N/5 Hz

Fig.6　Three-dimensional morphology of the wear marks on NiCoCr MEA samples after N-ion- implantation under different loads and sliding frequencies: (a) 5 N/1 Hz; (b) 10 N/1 Hz; (c) 15 N/1 Hz; (d) 5 N/2 Hz; (e) 10 N/2 Hz; (f) 15 N/2 Hz; (g) 5 N/5 Hz; (h) 10 N/5 Hz; (i) 15 N/5 Hz

中的氮化物相(如 CrN)或其碎片可能参与了磨损过程。磨痕截面观察(图 10c)显示，与低频条件相比，塑性变形层相对变薄，对磨副 ZrO_2 球在高速下的粘附物也相对减少(图 7)，这表明高滑动频率(5 Hz)条件下 N 离子注入的 NiCoCr MEA 样品磨痕形貌主要以表面的犁削特征为主。上述形貌观察和成分分析结果，为理解不同滑动频率下主导的磨损机制(氧化/粘着 vs 磨粒磨损)及其转变提供了直接的微观证据，也为后续深入的磨损机制探讨(2.4 节)奠定了基础。

2.4　N 离子注入 NiCoCr　MEA 样品磨损机制分析

基于 2.3 节磨痕形貌观察(图 8~10)与成分分析(表 3)，结合摩擦学性能数据(图 5~7)及表面强化表征，可深入阐明滑动频率对 N 离子注入 NiCoCr MEA 主导磨损机制的调控作用及其内在原因。磨损机制表现出显著的滑动频率依赖性，其核心转变源于滑动频率变化导致的界面状态和磨屑行为的根本性差异，而表面形成的 CrN 强化相在不同机制中扮演着关键角色。

在低滑动频率(1 Hz)条件下，较长的接触时间为界面摩擦接触过程提供了充分条件。此时，摩擦热和新生金属表面促进了剧烈的氧化反应，EDS 检测到磨痕表面及粘附层区域极高的氧含量(>40%，表 3)直接证实了以铬氧化物(如 Cr_2O_3)生成为特征的氧化磨损是主导机制之一。同时，长时间的接触允许在接触微凸体间形成强固的粘着结点，其随后在相对运动中被剪切破坏，导致显著的粘着磨损，表现为磨痕表面大面积不连续的粘附层、磨痕边缘的材料堆积(图 6)以及对磨副球表面观测到的大量转移物(图 7)。氧化膜的脆性剥落和粘着结点的反复剪切破坏共同作用，不仅产生观察到的颗粒状氧化物磨屑，还诱发了严重的塑性变形和密集的裂纹萌生与扩展(图 11a)。这些裂纹相互连接最终导致材料以碎片形式剥落(分层)。此时，尽管表面 CrN 硬质相提供了支撑作用，减缓了塑性变形的深度，但未能完全抑制由氧化膜不稳定性及粘着破坏主导的材料损失循环，导致此频率下的磨损率相对较高(图 5b)。相对地，摩擦系数处于较低水平(图 5a)，可能与部分形成的氧

中国知网　https://www.cnki.net

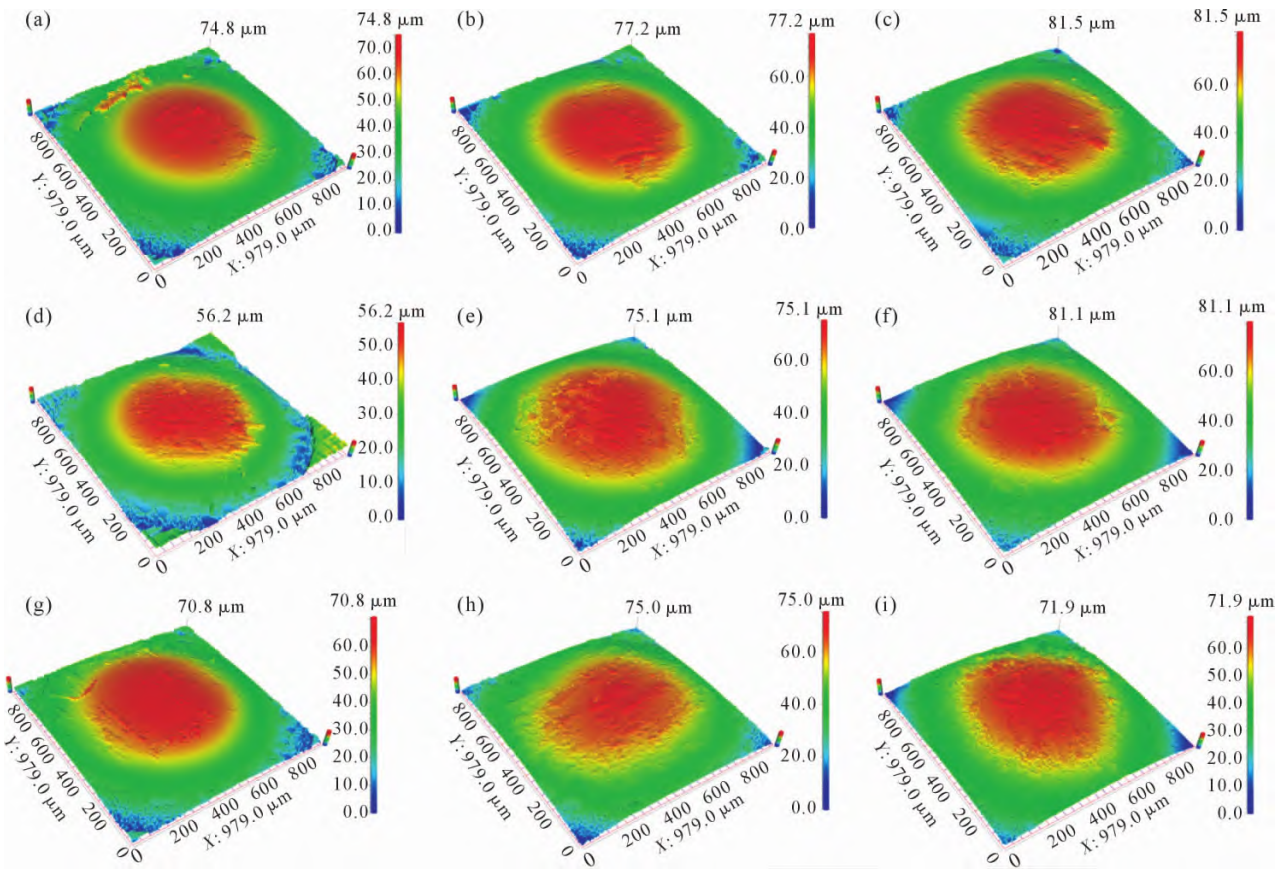

图 7 不同载荷、滑动频率条件下磨损后 ZrO_2 对磨副小球磨痕三维形貌：(a) 5 N/1 Hz; (b) 10 N/1 Hz; (c) 15 N/1 Hz; (d) 5 N/2 Hz; (e) 10 N/2 Hz; (f) 15 N/2 Hz; (g) 5 N/5 Hz; (h) 10 N/5 Hz; (i) 15 N/5 Hz

Fig.7 Three-dimensional morphology of the wear marks on the ZrO_2 grinding pair after wear under different loads and sliding frequencies: (a) 5 N/1 Hz; (b) 10 N/1 Hz; (c) 15 N/1 Hz; (d) 5 N/2 Hz; (e) 10 N/2 Hz; (f) 15 N/2 Hz; (g) 5 N/5 Hz; (h) 10 N/5 Hz; (i) 15 N/5 Hz

化物和转移层具有一定的瞬时润滑效应有关，但其不稳定性限制了其 N 离子注入改性层的保护效果。

当滑动频率增至高频范围(2~5 Hz)时，接触时间的显著缩短限制了稳定粘着结点和连续厚氧化膜的发展，界面状态发生剧变。高频往复运动的核心效应是导致摩擦过程中产生的磨屑(包括初始脱落的氧化物、金属碎片以及可能的 CrN 相碎屑)难以有效排出接触区。这些滞留的磨屑被反复碾压、经历剧烈的加工硬化和进一步的氧化(图 10b 中的亮白色颗粒)，其硬度远超过原始基体甚至 CrN 改性层，转变为有效的硬质磨粒。这些硬质磨粒被压嵌入相对较软的基体或镶嵌于接触界面，充当“微切削刀具”，对表面产生剧烈的犁削作用，形成观察到的密集、深且连续的平行犁沟(图 6g~i，图 8g~i)，标志着磨粒磨损成为主导的磨损失效机制。虽然摩擦热输入速率增加，且 EDS 显示磨痕表面和磨屑仍含有相当高的氧(~33-53%)，表明氧化作用持续存在，但高频率运动阻碍了稳定润滑氧化膜的形成，反而使氧化物更多地以参与犁削的硬质颗粒形式存在，这解释了为何高速下摩擦系数呈现升高趋势(图 5a)。在此机制下，大面积的粘附层、严重的材料堆积和大裂纹消失，亚表层塑性变形程度也相对减轻(图 10b 和 c)。需要注意的是，在高滑动频率条件下，N 离子注入 NiCoCr MEA 表面形成的 CrN 改性层发挥了其固有的高硬度和优异耐磨性优势，进而有效抵抗硬质磨粒的犁削作用，显著降低了磨粒磨损造成的磨痕处的材料磨损去除率。同时，CrN 相的存在也减少了基体材料被犁削卷走形成新磨屑的量。因此，尽管摩擦阻力(摩擦系数)可能增大且磨痕宏观尺寸(宽度/深度)可能增加，但单位滑动距离和载荷下的体积损失率(磨损率)却显著降低(图 5b)，这是高速下磨损性能提升的核心体现。伴随的氧化作用和轻微塑性变形依然存在，但材料损失主要受控于硬质磨粒的犁削过程(图 11b)。

综上所述，滑动频率通过调控接触时间、摩擦热效应以及(最为关键的)磨屑滞留与演化行为，深刻影响着 N 离子注入 NiCoCr MEA 的主导磨损机制：低滑动频率有利于氧化和粘着主导的破坏循环，导致较高磨损率；而高滑动频率则促使滞留磨屑加工硬化转变为硬质磨粒，引发以犁削为特征的磨粒磨损，此时 CrN 强化相能更高效地发挥其耐磨潜能，显著降低磨损率(图 4a)。载荷的增加主要放大接触

中国知网 https://www.cnki.net

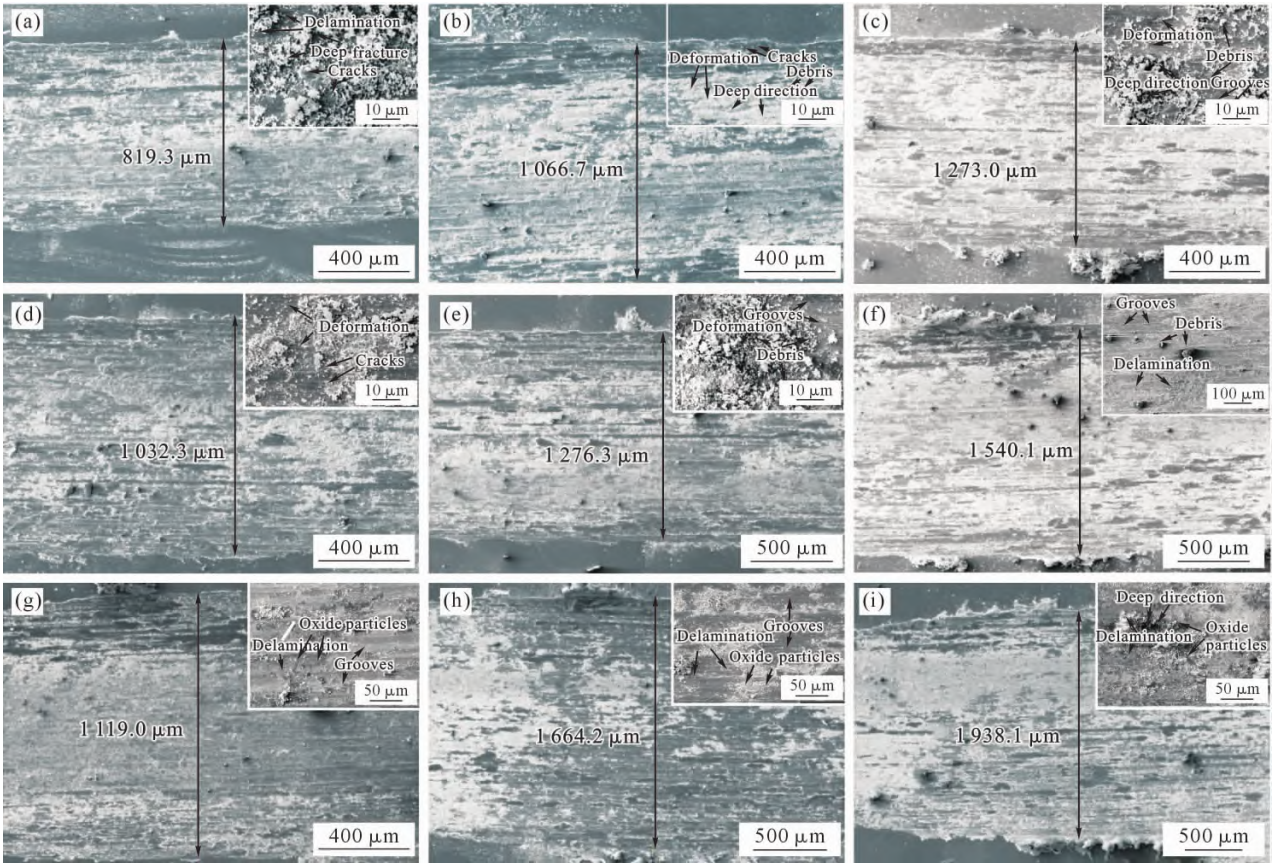

图 8　不同载荷和滑动频率 下的涂层磨痕形貌:(a) 5 N/1 Hz; (b) 10 N/1 Hz; (c) 15 N/1 Hz; (d) 5 N/2 Hz; (e) 10 N/2 Hz; (f) 15 N/2 Hz; (g) 5 N/5 Hz; (h) 10 N/5 Hz; (i) 15 N/5 Hz

Fig.8　SEM images of the worn surface morphology of N-ion-implanted NiCoCr medium-entropy alloys under different normal loads and sliding frequencies: (a) 5 N/1 Hz; (b) 10 N/1 Hz; (c) 15 N/1 Hz; (d) 5 N/2 Hz; (e) 10 N/2 Hz; (f) 15 N/2 Hz; (g) 5 N/5 Hz; (h) 10 N/5 Hz; (i) 15 N/5 Hz

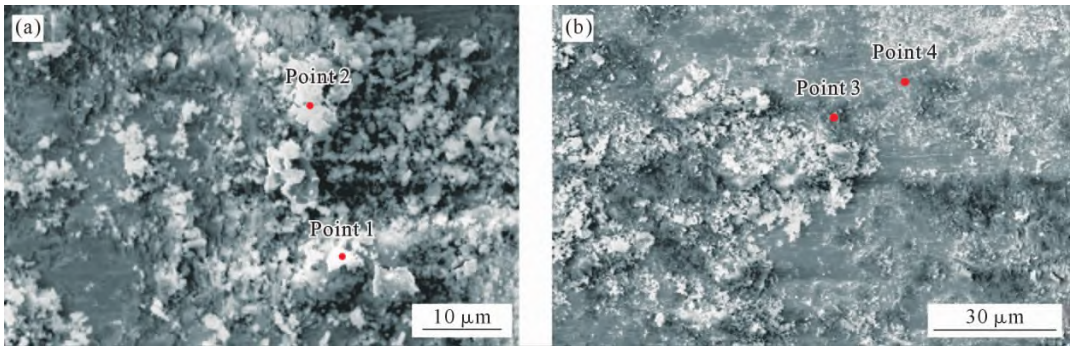

图 9　N 离子注入 NiCoCr MEA 磨痕形貌:(a) 5 N-1 Hz; (b) 15 N-5 Hz

Fig.9　Wear mask morphology of N-ion-implanted NiCoCr MEA: (a) 5 N-1 Hz; (b) 15 N-5 Hz

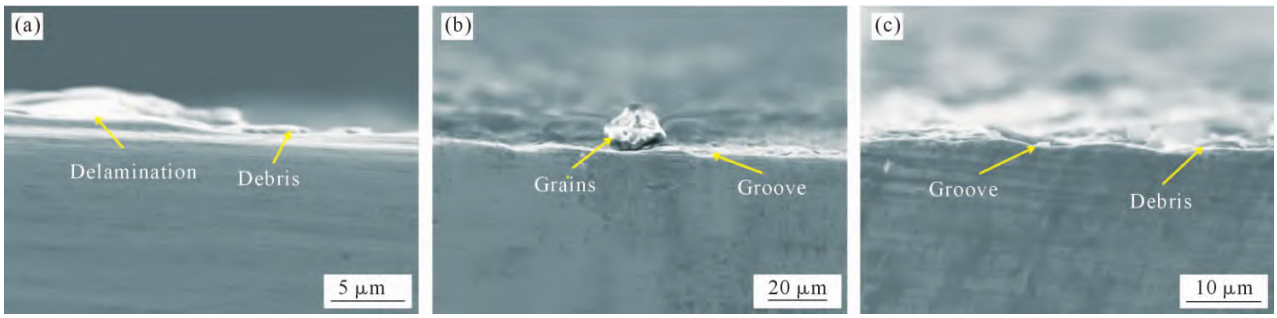

图 10　N 离子注入 NiCoCr MEA 在 5 N 载荷下的磨痕截面 SEM 形貌:(a) 1 Hz; (b) 2 Hz; (c) 5 Hz

Fig.10　Cross-sectional SEM images of the worn surface of the N-ion-implanted NiCoCr MEA at a normal load of 5 N: (a) 1 Hz; (b) 2 Hz; (c) 5 Hz

中国知网　https://www.cnki.net

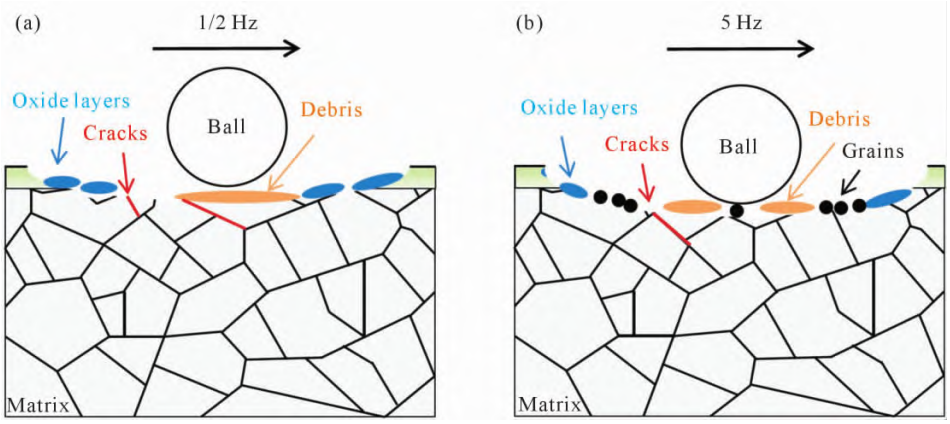

图 11 N 离子注入 NiCoCr MEA 摩擦磨损机理示意图:(a) 1/2 Hz; (b) 5 Hz
Fig.11 Mechanistic schematic of wear and friction for N-ion-implanted NiCoCr MEA: (a) 1/2 Hz; (b) 5 Hz

应力,加剧各类磨损现象的严重程度,但不改变各频率区间的主导机制类型,该发现为多主元合金表面耐磨设计提供了理论依据。

3 结论

(1)氮离子注入在合金表层成功引入 CrN 相并引发晶格畸变,使显微硬度显著提升 1.69 倍至 373.1 $HV_{0.1}$。改性层硬度分布均匀性改善,有效抑制塑性变形。室温摩擦磨损结果表明,改性合金耐磨性显著优于铸态样品,且磨损率随滑动频率升高呈单调下降趋势,但在相同滑动频率下随载荷增加而增大。

(2)低滑动频率区(1 Hz),低滑动频率伴随的长接触时间促进 Cr 氧化膜生成与粘着结点发展,但氧化膜脆性剥落和粘着剪切导致材料损失加剧,导致磨痕表面形成高氧含量(>40%)粘附层及颗粒状氧化物磨屑,磨损机制主要以氧化磨损与粘着磨损为主导机制。

(3)高滑动频率区(2~5 Hz),高频运动阻碍了稳定润滑膜形成,此时 CrN 相充分发挥抗犁削优势,抵抗硬质磨粒侵蚀并减少基体材料损失,磨痕则以密集平行犁沟为特征,因此磨损率得到有效降低,磨损机制则转变为磨粒磨损为主导机制。

参考文献:

[1] XIE M D, YE W T, ZHOU Q, JIA L, CHEN B, ZHANG M Q, WANG H F. A novel CoCrNi-based medium-entropy alloy self-lubricating composite with superior wear performance[J]. Rare Metals, 2025, 44(3): 2011-2026.

[2] MOON J, PARK J M, BAE J W, DO H S, LEE B J, KIM H S. A new strategy for designing immiscible medium-entropy alloys with excellent tensile properties[J]. Acta Materialia, 2020, 193: 71-82.

[3] 张成龙,张斌,朱敏,袁永锋,郭绍义,尹思敏. CoCrNi 中熵合金在不同浓度 NH_4Cl 溶液中的腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2024, 44(3): 725-734.
ZHANG C L, ZHANG B, ZHU M, YUAN Y F, GUO S Y, YIN S M. Corrosion behavior of medium entropy CoCrNi-alloy in NH_4Cl solutions[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2024, 44(3): 725-734.

[4] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, THURSTON K V S, BEI H B, WU Z G, GEORGE E P, RITCHIE R O. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures[J]. Nature Communications, 2016, 7: 10602.

[5] 张琳冰,王军,闫娜,李泽洲,余雨宸,张帆,王琳,程兴旺. 低层错能 CrCoNi 基(中)高熵合金的强化方法研究[J]. 铸造技术,2024, 45(2): 99-113.
ZHANG L B, WANG J, YAN N, LI Z Z, YU Y C, ZHANG F, WANG L, CHENG X W. Research progress on strengthening methods for CrCoNi-based medium- or high-entropy alloys with low stacking fault energy[J]. Foundry Technology, 2024, 45(2): 99-113.

[6] ZHANG F X, ZHAO S J, JIN K, XUE H, VELISA G, BEI H, HUANG R, KO J Y P, PAGAN D C, NEUEFEIND J C, WEBER W J, ZHANG Y W. Local structure and short-range order in a NiCoCr solid solution alloy[J]. Physical Review Letters, 2017, 118 (19): 205501.

[7] 孟钰权,常慧,白天祥,李志强. $CoCrNiAl_{0.1}Si_{0.1}$ 中熵合金动态力学响应及其变形机制研究[J]. 稀有金属,2023, 47(7): 942-949.
MENG Y Q, CHANG H, BAI T X, LI Z Q. Dynamic mechanical responses and deformation mechanism of $CoCrNiAl_{0.1}Si_{0.1}$ medium-entropy alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2023, 47(7): 942-949.

[8] YIN B L, YOSHIDA S, TSUJI N, CURTIN W A. Yield strength and misfit volumes of NiCoCr and implications for short-range-order[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 2507.

[9] LIU D, YU Q, KABRA S, JIANG M, FORNA-KREUTZER P, ZHANG R, PAYNE M, WALSH F, GLUDOVATZ B, ASTA M, MINOR A M, GEORGE E P, RITCHIE R O. Exceptional fracture toughness of CrCoNi-based medium-and high-entropy alloys at 20 Kelvin[J]. Science, 2022, 378(6623): 978-983.

[10] WU Z G, GUO W, JIN K, POPLAWSKY J D, GAO Y F, BEI H B. Enhanced strength and ductility of a tungsten-doped CoCrNi medium-entropy alloy[J]. Journal of Materials Research, 2018, 33 (19): 3301-3309.

[11] REN Y, ZHOU Q, HUA D P, HUANG Z B, LI Y L, JIA Q,

中国知网 https://www.cnki.net

GUMBSCH P, GREINER C, WANG H F, LIU W M. Wear-resistant CoCrNi multi-principal element alloy at cryogenic temperature[J]. Science Bulletin, 2024, 69(2): 227-236.

[12] LU K J, CHAUHAN A, WALTER M, TIRUNILAI A S, SCHNEIDER M, LAPLANCHE G, FREUDENBERGER J, KAUFFMANN A, HEILMAIER M, AKTAA J. Superior low-cycle fatigue properties of CoCrNi compared to CoCrFeMnNi[J]. Scripta Materialia, 2021, 194: 113667.

[13] BAI Z H, WANG Y Q, XU X, MA H Y, ZHOU D S, WANG J. Tensile fracture behavior and friction and wear properties of TiB_2 particle reinforced Al-Si matrix composites[J]. Ceramics International, 2025, 51(1): 991-1001.

[14] **耿哲，段德莉，刘阳，李曙. 超音速火焰喷涂 WC-Co 层的高温氧化对摩擦磨损性能的影响**[J]. **摩擦学学报**，2013, 33(4): 329-336.
GENG Z，DUAN D L，LIU Y，LI S. The effect of oxidation at elevated temperature on tribological behavior of WC-Co HVOF spraying coatings[J]. Tribology, 2013, 33(4): 329-336.

[15] LIU Y Z, ZU X T, QIU S Y, HUANG X Q. Improvement of tribological behavior of a Ti-Al-V alloy by nitrogen ion implantation [J]. Rare Metals, 2006, 25(6): 309-314.

[16] **王钧石，晏永华，陈桂容. 钛合金等离子体源离子注入表面改性**[J]. **稀有金属**，2006(5): 582-585.
WANG J S, YAN Y H, CHEN G R. Plasma source ion implantation surface modification of titanium alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006(5): 582-585.

[17] GUO D, ZHANG P, JIANG Y Y, SONG C F, TAN D Q, YU D P. Effects of surface texturing and laminar plasma jet surface hardening on the tribological behaviors of GCr15 bearing steel[J]. Tribology International, 2022, 169: 107465.

[18] LI Z Q, ZHANG H H, HE W F, XU L, ZHANG G A, NIE X F, LIAO B, LI Y H. Tribological performance of GLC, WC/GLC and TiN films on the carburized M50NiL steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 361: 1-8.

[19] **付颖，张艳，包星宇，张伟，王福会，辛丽. 钛合金表面耐磨涂层研究进展**[J]. **中国腐蚀与防护学报**，2018, 38(2): 117-123.
FU Y, ZHANG Y, BAO X Y, ZHANG W, WANG F H, XIN L. Research progress on wear-resistant coatings for Ti-alloy [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2018, 38(2): 117-123.

[20] WEI D B, LI F K, LI S Q, WANG S Y, DING F, TIAN T, ZHANG P Z, YAO Z J. Effect of Cr ion implantation on surface morphology, lattice deformation, nanomechanical and fatigue behavior of TC18 alloy[J]. Applied Surface Science, 2020, 506: 145023.

[21] LEVINTANT-ZAYONTS N, STARZYŃSKI G, KUCHARSKI S. Effect of N ion implantation on tribological properties of spring steels[J]. Applied Surface Science, 2022, 591: 153117.

[22] XIE X Y, CHEN C, LUO J, XU J. The microstructure and tribological properties of M50 steel surface after titanium ion implantation [J]. Applied Surface Science, 2021, 564: 150349.

[23] WANG F F, ZHOU C G, ZHENG L J, ZHANG H. Improvement of the corrosion and tribological properties of CSS-42L aerospace bearing steel using carbon ion implantation[J]. Applied Surface Science, 2017, 392: 305-311.

[24] PIERRET C, MAUNOURY L, MONNET I, BOUFFARD S, BENYAGOUB A, GRYGIEL C, BUSARDO D, MULLER D, HÖCHE D. Friction and wear properties modification of Ti-6Al-4V alloy surfaces by implantation of multi-charged carbon ions [J]. Wear, 2014, 319(1-2): 19-26.

[25] GUO J X, DING Z F, ZHOU L N, NIU J B, MIAO B, MA X X, MA F. Effect of N plasma immersion ion implantation (N-PIII) on the microstructure and mechanical properties of 8Cr4Mo4V steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 488: 131052.

[26] XIE X Y, CHEN C, LUO J, XU J. Effect of nitrogen ion implantation energy on the mechanical and chemical properties of AISI M50 steel[J]. International Journal of Chemical Engineering, 2021, 2021(1): 4630661.

[27] FU P, CHU R Q, XU Z J, DING G J, JIANG C H. Relation of hardness with FWHM and residual stress of GCr15 steel after shot peening[J]. Applied Surface Science, 2018, 431: 165-169.

[28] JACOBS H, RECHENBACH D, ZACHWIEJA U. Structure determination of γ'-Fe_4N and ε-Fe_3N[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 227(1): 10-17.

[29] FENG K, WANG Y B, LI Z G, CHU P K. Characterization of carbon ion implantation induced graded microstructure and phase transformation in stainless steel[J]. Materials Characterization, 2015, 106: 11-19.

[30] ZHAI H M, LI X Q, LI W S, CHENG B, HE D Q, ZHANG X J, CUI S. Strategy for improving the wear-resistance properties of detonation sprayed Fe-based amorphous coatings by cryogenic cycling treatment[J]. Surface and Coatings Technology. 2021, 410: 126962.

[31] ZHANG Y, ZUO T T, CHENG Y Q, LIAW P K. High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity and malleability[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1455.

[32] JUAN C C, HSU C Y, TSAI C W, TSAI C W, WANG W R, SHEU T S, YEH J W, CHEN S K. On microstructure and mechanical performance of $AlCoCrFeMo_{0.5}Ni_x$ high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2013, 32: 401-407.

(责任编辑：宫文婧)

中国知网　https://www.cnki.net