

# Co含量对一种Ni-Co-Al粉末高温合金摩擦学性能的影响\*

辛成来<sup>1,2</sup> 王文珍<sup>1</sup> 马勤<sup>2</sup> 国洪建<sup>1</sup>

1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室 兰州 730000  
2. 兰州理工大学材料科学与工程学院 兰州 730050

**摘要** 采用粉末冶金(机械合金化+真空热压烧结)制备不同Co含量的Ni-Co-Al系高温合金,并考察合金在800℃下的高温摩擦学性能与Co含量的变化关系。结果表明:适量的Co可以提高合金的硬度和抗压强度,并改善合金的摩擦学性能,但过量的Co(Co质量分数达到30%)又使合金的摩擦学性能变差。磨痕表面的扫描电子显微镜(SEM)和X射线光电子能谱(XPS)及能谱(EDS)分析表明,磨痕表面形成了由CoO等组成的氧化物“釉质层”。这层“釉质层”的成分及其在摩擦过程中的脱落程度影响了合金的高温摩擦学性能。

**关键词** 金属材料,粉末高温合金,摩擦学性能,氧化物

分类号 TG14

文章编号 1005-3093(2014)07-0490-07

## Effect of Co Content on Tribological Behavior of Ni-Co-Al P/M Superalloy

XIN Chenglai<sup>1,2</sup> WANG Wenzhen<sup>1\*\*</sup> MA Qin<sup>2</sup> GUO Hongjian<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000

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

\*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51101166.

Manuscript received January 18, 2014; in revised form April 22, 2014.

\*\*To whom correspondence should be addressed, Tel: (0931)4968135, E-mail: wzhwang@licp.cas.cn

**ABSTRACT** Ni-Co-Al high temperature alloys with different Co content were prepared by powder metallurgy (mechanical alloying and hot-press sintering), of which the high temperature tribological properties were investigated at 800°C. The results showed that the hardness and compressive strength, as well as the tribological properties of alloys could be improved with a Co addition in a range from 5-30 mass%, among which 20 mass% is the optimal. The observation of worn surfaces by SEM, XPS and EDS revealed that a “glaze-like film” consisted of CoO and other oxides existed on the worn surface. The high temperature tribological properties of the alloys are highly related with the composition and the spallation tendency of the formed glaze film during the friction and wear process.

**KEY WORDS** metallic materials, P/M superalloy, tribological behavior, oxide

镍基高温合金具有高持久强度、抗氧化、耐腐蚀、润滑性能好等优点<sup>[1-4]</sup>,得到了广泛的应用。Co是镍基高温合金不可缺少的合金元素,影响镍基高温合金中 $\gamma'$ 相的体积分数、合金的微观组织结构等<sup>[5,6]</sup>。Nathal等<sup>[5]</sup>对MAR-M247高温合金的研究发现,随着Co含量的提高 $\gamma'$ 相的平均粒径减小,体

积分数增多; Jarrett等<sup>[6]</sup>研究Udimet 700时发现,Co含量对 $\gamma'$ 相体积分数的影响不大,但抑制 $\gamma'$ 的长大,使 $\gamma'$ 质点更加弥散分布<sup>[1]</sup>。虽然关于Co对 $\gamma'$ 相体积分数的影响还存在争议,但是Co的确能提高合金的高温持久强度、组织稳定性及抗热腐蚀性<sup>[2]</sup>,还能改善合金的塑性及热加工性能。

目前对Co在镍基高温合金中作用的研究,主要集中在Co含量对合金的高温力学行为的影响<sup>[1,5,6]</sup>以及抗热腐蚀性能的影响<sup>[2]</sup>。F.H.Stott等<sup>[7-11]</sup>系统研究了镍基高温合金的摩擦学性能,解释了摩擦过程中

\* 国家自然科学基金青年基金51101166资助项目。

2014年1月18日收到初稿;2014年4月22日收到修改稿。

本文联系人:王文珍

“釉质层”的形成过程。Peterson研究了PbO、MoO<sub>3</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等40多种氧化物的润滑性,发现钴的氧化物(如CoO、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)都具有良好的润滑效果<sup>[12,13]</sup>。本文以Ni为基体,添加Al和不同含量的Co,用粉末冶金方法制备镍基高温合金,研究Co含量对合金摩擦学性能的影响,并探讨其磨损机理。

## 1 实验方法

实验用原料: Ni粉(60 μm)、Co粉(45 μm)、Al粉(45 μm),纯度均大于99.5%。

将初始粉末按表1所示的5种成分混合,在QM-3SP4行星式球磨机中进行球磨。转速为400 r/min,球料比为10:1,球磨时间分别为20, 30, 60 h,每小时球磨机转30 min,停30 min,记为一个球磨周期。

将球磨后的粉末装入石墨模具(内径24 mm)中,以8 MPa的压力预压后在ZT-45-20Y型真空热压炉中烧结成型。烧结工艺:升温速率10°C/min,各试样的烧结温度均为1200°C,烧结压力20 MPa,保温保压时间60 min,保温保压后随炉自热冷却。

将烧结试样用碳化硅砂纸打磨并抛光,用X'PERT PRO型X射线衍射仪(XRD, CuK<sub>α</sub>)进行物相分析。经磷酸(20 mL)+H<sub>2</sub>O(200 mL)电解腐蚀,电解条件为:电流密度0.15 A/cm<sup>2</sup>,电解时间60 s。用JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM)观察试样表面的微观组织形貌。在HBS-62.5型布氏硬度计上

表1 合金的成分和球磨、热压烧结主要参数及烧结试样的密度

Table 1 Compositions of alloys, main parameters of ball-milling and hot-pressing sintering as well as the sintered density

Specimens	Composition (mass fraction)	Ball-milling periods /h	Hot-pressing temperature /°C	Density /g·cm <sup>-3</sup>
NA	Ni-5%Al	20	1200	7.79
NAC5	Ni-5%Al-5%Co	30	1200	7.78
NAC10	Ni-5%Al-10%Co	60	1200	7.73
NAC20	Ni-5%Al-20%Co	60	1200	7.77
NAC30	Ni-5%Al-30%Co	60	1200	7.81

测量试样的硬度,试验载荷为62.5 kgf,保压时间为30 s。用Archimedes原理测量烧结试样的密度;在WDW-200型万能试验机上测量材料的抗压强度,试样的直径为3 mm,长度为6 mm。

在SRV-IV型微动摩擦磨损试验机上测试试样的摩擦性能,摩擦类型为往复运动的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷球在载荷的作用下与盘状试样对磨(试样尺寸φ24×7.9 mm)。摩擦条件为:载荷30 N,频率10 Hz,振幅1 mm,时间为60 min,试验温度为800°C。摩擦实验机每秒钟记录一次摩擦系数值,通过计算得到摩擦系数的平均值。试样的磨损体积由MicroXAM 3D轮廓仪读出,并通过公式(1)计算磨损率。用SEM观察磨损表面形貌。用ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS),测量磨痕表面各元素的化学状态(AlK<sub>α</sub>为X射线靶,用C1s=284.8 eV校准峰位)。并用X射线能量色散谱仪(EDS)测试磨痕表面主要元素的含量。

$$W = V / (F \times 2f \times A \times t) \quad (1)$$

式中V为磨损体积,F为试验载荷,f为试验频率,A为振幅,t为摩擦时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的相结构和微观组织

图1给出了不同Co含量的混合粉末球磨后材料的XRD图谱。从图1可见,随Co含量的提高粉末机械合金化所需球磨周期增加,当Co含量达到10%时球磨周期达到60 h(30, 40, 50 h尚有Co的存在,未充分的完成机械合金化),完成机械合金化;当Co含量达到30%球磨60 h后,仍有部分Co未固溶于基体中。

图2给出了烧结试样的XRD图谱。可以看出,

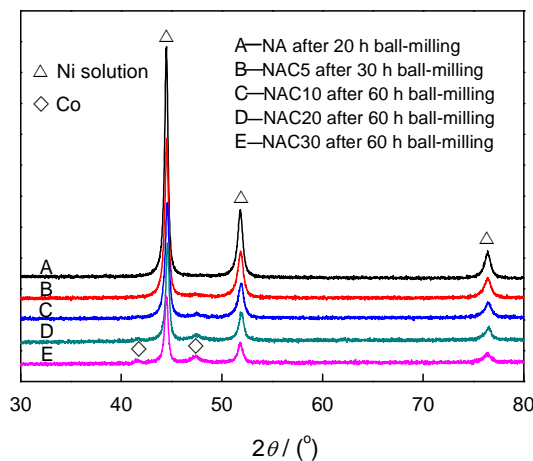


图1 不同Co含量的混合粉末球磨后的XRD图谱

Fig.1 XRD spectra of mixed powder with different Co contents after ball-milling

经真空热压烧结后合金主要由基体  $\gamma$  相和  $\gamma'$  相组成, 只有少量的  $Al_2O_3$ 。同时可以看出, 热压烧结后 Co 峰消失。这表明, Co 在高温烧结过程中扩散形成了其他相, 如图 1、2.E 曲线。另外, 当 Co 含量达到 30% 时  $Al_2O_3$  的峰消失, 说明 Co 含量的提高抑制了  $Al_2O_3$  的形成。

图 3 给出了合金电解腐蚀后的 SEM 照片。图中细小的球状颗粒为  $\gamma'$  相,  $\gamma'$  弥散分布于基体  $\gamma$  相中, 且随着 Co 含量的提高  $\gamma'$  呈更细小的球状颗粒弥散分布于基体中, 与阳志安等<sup>[1]</sup>的研究结果一致。

### 2.2 材料的力学性能

Ni-Co-Al 合金的强化方式, 主要有  $\gamma'$  相沉淀强化和  $Al_2O_3$  弥散强化( $Al_2O_3$  弥散分布于  $\gamma$  基体中, 阻碍位错运动, 其强化机理为位错绕过机制)。Co 固溶于基体后有一定的固溶强化效果, 但是当 Co 含量过高时 Co 会替换  $\gamma'$  中的 Ni 原子, 不利于固溶强化<sup>[5]</sup>。同时, 较多的 Co 还抑制 Al 的氧化(如图 2a 中  $Al_2O_3$  峰的变化), Co 含量增加时  $Al_2O_3$  减少。

图 4 给出了合金硬度、抗压强度随 Co 含量的变

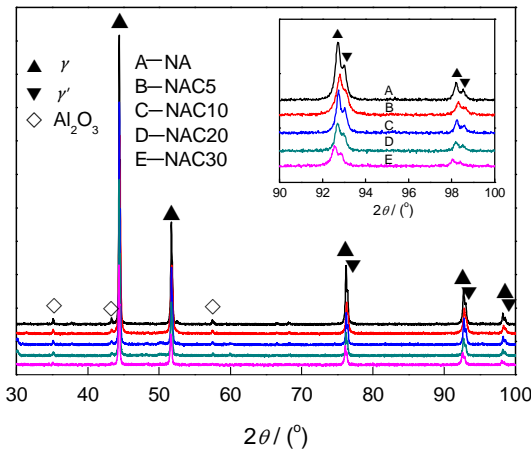


图 2 不同 Co 含量试样烧结后的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD spectra of sintered specimens with different Co contents

化曲线。由图 4 可见, Co 含量  $\leq 20\%$  时, 随着 Co 含量的提高合金的硬度和抗压强度增加, 在 Co 含量为 20% 时硬度和抗压强度最大(合金的硬度为 247.4 HB, 抗压强度为 1336 MPa)。其原因可能在于, Co 的固溶强化及 Co 可以抑制  $\gamma'$  相的长大, 改善  $\gamma'$  的分布, 提高了强化效果<sup>[1]</sup>。Co 含量继续提高至 30% 时, 合金的硬度和抗压强度稍有下降。其原因可能是  $Al_2O_3$  相减少其强化效果减弱, 同时 Co 大量替换  $\gamma'$  中的 Ni 导致其固溶强化效果下降。

### 2.3 材料的摩擦学性能

图 5 给出了合金的摩擦系数、磨损率与 Co 含量的变化关系。由图 5a 可见, 当 Co 含量  $\leq 20\%$  时合金的摩擦系数随 Co 含量的提高而降低; 当 Co 含量达到 30% 时, 摩擦系数又有升高趋势。由图 5b 可见, 当 Co 含量  $\leq 20\%$  时合金的磨损率随 Co 含量增加而降低; 当 Co 含量达到 30% 时, 合金的磨损率又升高。图 6 给出了合金的摩擦系数与时间的关系。从图 6 可以看出, 随 Co 含量的提高合金摩擦系数降低; 对于 NAC20 合金, 摩擦系数降至最低, 且稳定; 但是含 Co 量较高的 NAC30 合金其摩擦系数又有所增大, 且波动较大。由此可见, 在 800℃ 适量的 Co 可以改善 Ni-Co-Al 合金的摩擦学性能。当 Co 含量提

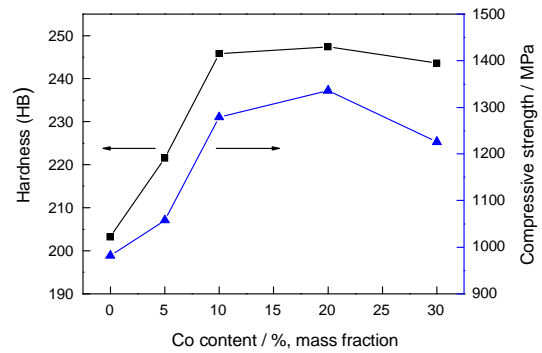


图 4 合金硬度、抗压强度随 Co 含量的变化曲线  
Fig.4 Variations of hardness and compressive strength with Co content of alloys

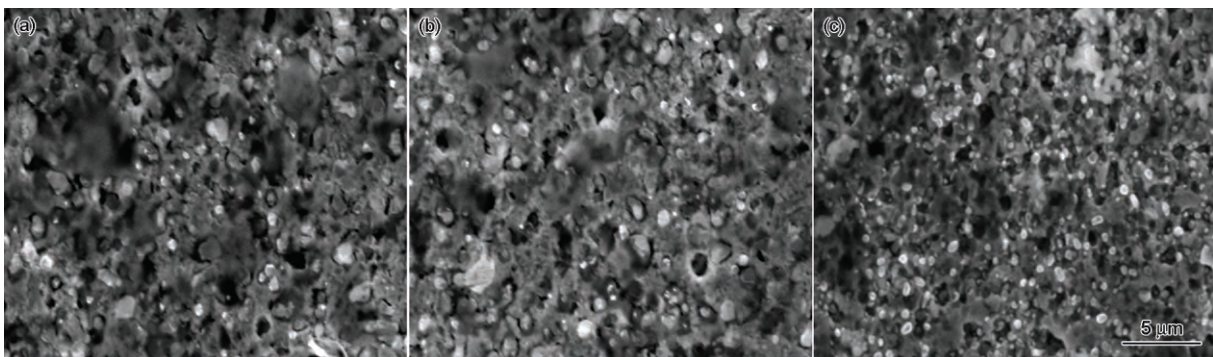


图 3 不同 Co 含量合金电解腐蚀后的 SEM 像  
Fig.3 SEM images of alloys after electrolytic corrosion (a) NA, (b) NAC10, (c) NAC20



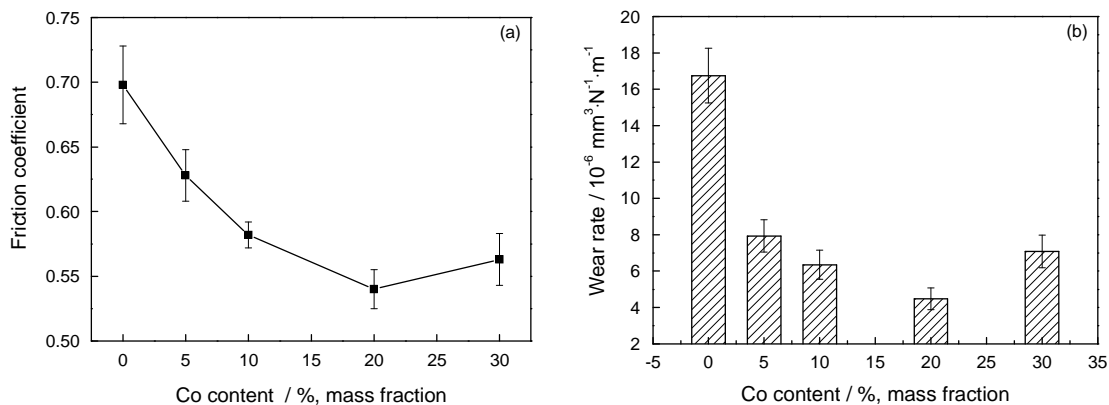


图5 合金在800°C摩擦系数、磨损率与Co含量的变化关系

Fig.5 Variations of friction coefficient and wear rate of alloys with Co contents at 800°C

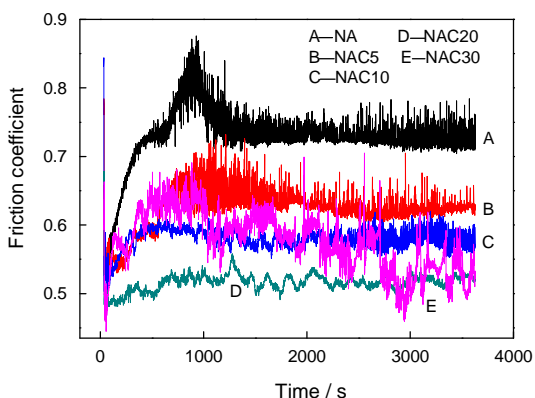


图6 合金800°C时,摩擦系数与时间的变化关系

Fig.6 Variations of friction coefficient with time at 800°C

高到30%时合金的摩擦性能变差。

图7给出了合金摩擦后磨痕表面的SEM照片。从图7可见,在高温摩擦过程中形成了一层“釉质层”。NA合金表面“釉质层”脱落严重,并且存在较深的犁沟(图7a);NAC5合金表面“釉质层”脱落减轻,但仍有较深的犁沟(图7b);NAC20合金表面不仅“釉质层”脱落减轻,而且犁沟明显变浅(图7c);NAC30合金表面“釉质层”的脱落又加剧,犁沟加深(图7d)。

### 2.4 摩擦磨损机理

Stott等<sup>[7-11]</sup>研究了高温合金摩擦行为与高温氧化物之间的相互关系,发现合金高温摩擦性能的改善

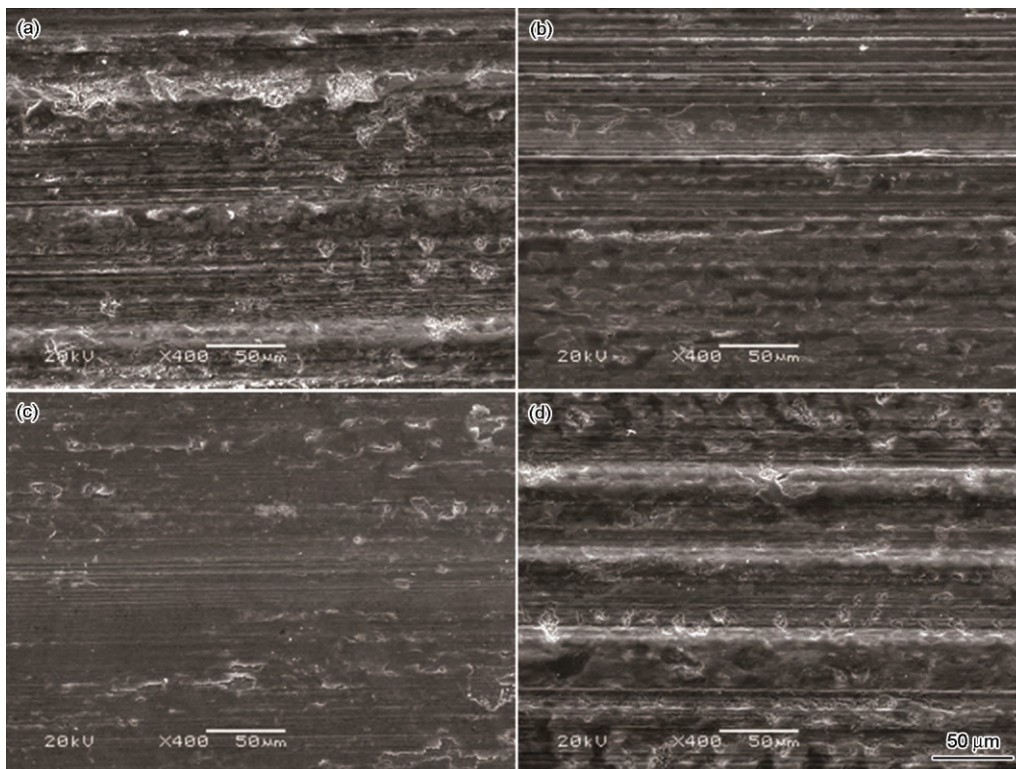


图7 合金磨痕表面的SEM像

Fig.7 SEM images of wear surfaces of alloys (a) NA, (b) NAC5, (c) NAC20, (d) NAC30

与形成的氧化物“釉质层”密切相关。Peterson等<sup>[12, 14]</sup>和姜晓霞等<sup>[13]</sup>研究了40多种金属氧化物,并评价了氧化物的润滑行为。结果表明:一些氧化物(CuO, MoO<sub>3</sub>, CoO, Cu<sub>2</sub>O)和复合氧化物(钼酸盐, 钨酸盐)在高温(300–800℃)是有效的润滑剂。熊党生等<sup>[15]</sup>总结了纯氧化物的摩擦系数(表2),表明CoO在高温下是良好的润滑剂,但是NiO的润滑效果较差,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>最糟糕。本文测试了磨痕表面Ni、Co、Al各元素的化学状态(图8,表3),发现磨痕表面没有原价的Ni、Co、Al,主要是NiO、CoO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的混合物,还有Ni、Co与Al的复合氧化物NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等。Peterson等<sup>[16]</sup>的研究结果表明,Ni、Co与Al的复合氧化物润滑效果并不突出。随着合金中Co含量的提高“釉质层”中Co的含量增加(表4),Co在CoO中的结合能增大(图8)。可以推知,CoO(图8b)的含量增加使摩擦系数降低。此外,表面氧化膜形成“釉质层”使表面的剪切应力降低,也降低了摩擦系数<sup>[8, 10]</sup>。但是当Co含量提高到30%时“釉质层”脱落严重,摩擦系数又升高。

从磨痕表面的SEM照片可以看到磨料磨损的迹象。磨损率与材料的硬度有直接的关系,随着合金中Co含量的提高表层硬度提高(即变形抗力提高),故磨损率降低。另外,磨痕表面堆积的氧化物在硬质氧化铝球的反复碾压作用下最终釉质化,这层氧化物“釉质层”的形成避免了陶瓷球与金属基体的直接接触<sup>[8, 10]</sup>,起到明显的减摩抗磨作用,使磨损率降低。但是当Co含量达到30%后氧化膜“釉质层”的脱落又加剧,导致磨损率又有一定程度的提高。

由此可见,这层“釉质层”的形成不但降低了材料的摩擦系数,还减小了合金的磨损率。但是,这层“釉质层”的形成、脱落和重新形成是一个复杂的过程。

因为实验温度为800℃,“釉质层”的形成机制属于Stott模型中的第一种<sup>[8-10]</sup>,即“釉质层”在合金表面直接形成。摩擦开始不久合金表面厚厚的氧化膜

表2 与不锈钢配副单一金属氧化物的摩擦系数表

Table 2 Frictional coefficients of single oxide(matched with stainless steel)

Materials	400F (204℃)	600F (316℃)	1100F (593℃)
CoO	0.46	0.38	0.18
NiO	0.70	-	0.69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.77	-	-

已经釉质化,产生了明显的减摩作用(图6)。氧化物“釉质层”形成后,在合金表面即使有“釉质层”的保护作用,氧也沿高承载区边沿进入合金与“釉质层”的界面处,与合金发生氧化反应,产生氧化粒子。在陶瓷球的反复碾压作用下,最终形成完整的“釉质层”。当合金不含Co或Co含量较低时,“釉质层”中Co含量也较低(表4)。可以推知CoO(图8b)含量也较少,摩擦系数较高;而基体硬度较低,表面能承受的变形抗力较低,在氧化铝陶瓷球微凸体的反复切

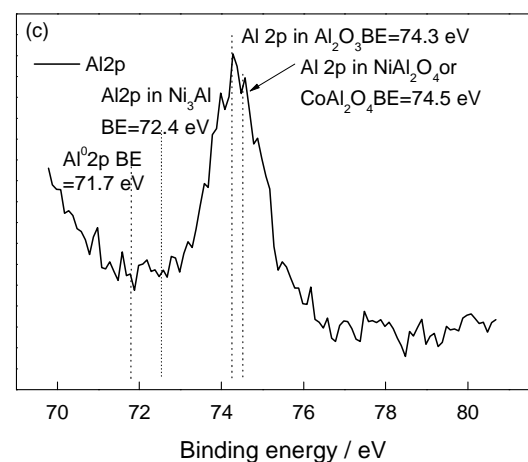
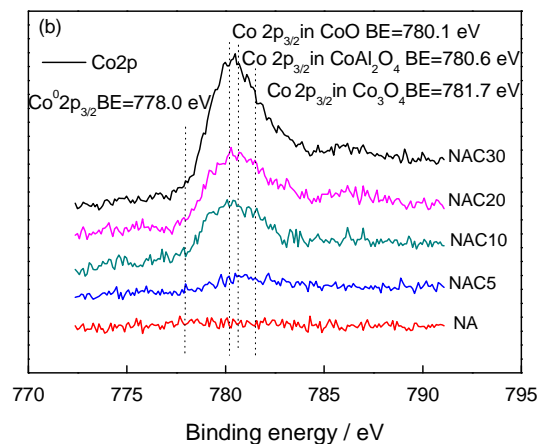
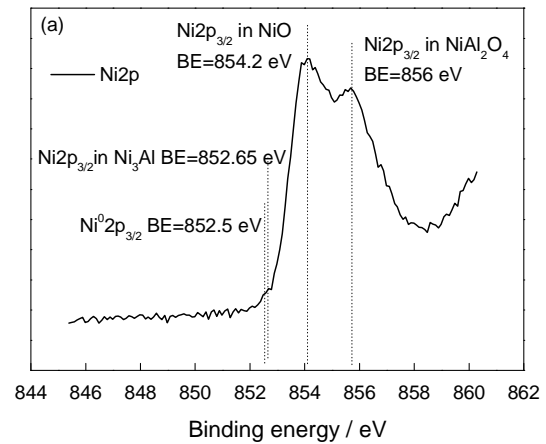


图8 合金NAC20磨痕表面元素的XPS图谱  
Fig.8 XPS patterns of elements of worn surface of NAC20

表3 XPS结合能对照表  
Table 3 Comparison table of Binding energy

Sample	Ni2p <sub>3/2</sub>				Co2p <sub>3/2</sub>				Al2p				
	Ni <sup>0</sup>	Ni <sub>3</sub> Al	NiO	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Co <sup>0</sup>	CoO	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Al <sup>0</sup>	Ni <sub>3</sub> Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
BE / eV	852.5	852.65	854.0	856.0	778.1	780.1	781.7	780.5	71.7	72.4	74.3	74.5	74.5
References	[17,22]	[18]	[17,22]	[19,22]	[20]	[20]	[20,23]	[20]	[21]	[22]	[22]	[23]	[22]

Note: The above data are  $\pm 0.2$  eV deviation

表4 合金800℃摩擦后磨痕表面元素含量  
Table 4 Elements content of wore surfaces of alloys after 800℃ (% , mass fraction)

Specimens	Ni	Co	Al
NA	95.37	0	4.63
NAC5	91.28	4.95	3.77
NAC10	85.14	11.30	3.57
NAC20	71.82	25.01	3.17
NAC30	56.28	40.20	3.53

削作用下表面氧化膜发生严重的塑性变形。这主要表现在犁沟较深(图7a, b), 在外力作用下很容易脱落, 导致磨损率较高。随着合金中Co含量的提高合金的硬度提高, 表面犁沟变浅, 同时Co的加入降低了氧化膜中Al的含量(表4), 减少了脆性氧化物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的含量, 保证了“釉质层”的完整性(图7c), 因而摩擦系数和磨损率较低。当Co含量达到30%时氧化膜中Co含量高达40.2%, 而Ni却只有56.28%(表4), 说明Co比Ni更容易氧化。虽然CoO和NiO的晶体结构和缺陷相近, 但CoO中点缺陷密度比NiO的高得多, 且Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的存在加速了Co的氧化(详见[24])。金属氧化后形成氧化膜会产生生长应力, 其大小可以根据Pilling-Bedworth理论计算得到。其中CoO/Co的PBR=1.75, NiO/Ni的PBR=1.69, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al的PBR=1.3。PBR值越大氧化膜生长应力也越大, 因此当Ni合金中Co含量较高时可以抑制Ni被氧化。但氧化膜内部CoO较多, 会产生较高的应力而导致氧化膜更易脱落(图7d)。一旦氧化膜脱落, 就会有新的内层金属Co原子被氧化, 进而重新形成“釉质层”, 摩擦系数又降低。但是, 这层致密氧化膜又在内层金属Co原子氧化应力及硬质球切削应力作用下脱落。这个过程重复进行, 导致了摩擦系数的不稳定(图6)。

以上分析表明, Ni-Co-Al合金在高温摩擦过程中不仅伴有氧化物“釉质层”脱落后的粘着磨损, 更有典型的磨料磨损。随着Co含量的提高粘着磨损和磨料磨损的程度有所减轻, 但Co含量达到30%后

NAC30合金氧化腐蚀加剧, 而由此产生的氧化膜脱落又加剧了粘着磨损的程度。由此可见, Co含量为20%的合金其高温摩擦性能最佳。

### 3 结 论

对于这种Ni-Co-Al系高温合金, 适当的Co含量可提高合金的硬度和抗压强度、改善合金的高温摩擦性能。Co含量较低或不含Co的合金, 磨痕表面CoO含量少且表面硬度低, “釉质层”容易脱落导致摩擦性能变差。Co含量的提高使磨痕表面CoO含量提高, 硬度也得到了提高。因此可以抵抗严重的塑性变形, 减少了“釉质层”的脱落, 改善了合金的粘着磨损和磨料磨损, 改善摩擦性能。但是Co含量过高时合金氧化腐蚀加剧, 加重了粘着磨损的倾向, 使摩擦性能变差。含量为20%的Ni-Co-Al合金, 其力学和高温摩擦学性能最佳。

### 参 考 文 献

- 1 YANG Zhi'an, XIAO Yaotian, SHI Changxu, Effect of Co on high-temperature strength of  $\gamma'$ -precipitated Ni-based alloys, *Acta Metallurgica Sinica*, **19**(4), 300(1983)  
(阳志安, 肖耀天, 师昌绪, Co对镍基高温合金热强性能影响的研究, *金属学报*, **19**(4), 300(1983))
- 2 GUAN Delin, LU Zhihan, XIAO Yaotian, SHI Changxu, The effect of cobalt on the hot corrosion behavior of Ni-base superalloys, *Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection*, **1**(4), 49 (1981)  
(关德林, 陆之汉, 肖耀天, 师昌绪, 钴对镍基高温合金抗热腐蚀性能影响的研究, *中国腐蚀与防护学报*, **1**(4), 49(1981))
- 3 XUE Qunji, LV Jinjun, Research status and developing trend of solid lubrication at high temperatures, *Tribology*, **19**(1), 91(1999)  
(薛群基, 吕晋军, 高温固体润滑研究的现状及发展趋势, *摩擦学学报*, **19**(1), 91(1999))
- 4 XIONG Dangsheng, The effect of rare earth compounds on the friction and wear properties of PM Ni-base alloy, *Powder Metallurgy Technology*, **20**(2), 67(2002)  
(熊党生, 稀土化合物对粉末冶金镍基合金摩擦磨损性能的影响, *粉末冶金技术*, **20**(2), 67(2002))
- 5 M. V. Nathal, R.D. Maier, L. J. Ebert, The Influence of Cobalt on the Microstructure of the Nickel-base Superalloy MAR-M247, *Metallurgical Transactions A*, **13**(10), 1775(1982)
- 6 R. N. Jarrett, J. K. Tian, Effects of cobalt on structure, microchemistry and properties of a wrought nickel-base superalloy, *Metallurgi-*



- cal Transactions A, **13**(6), 1021(1982)
- 7 F. H. Stott, D. C. Lin, G. C. Wood, The structure and mechanism of formation of the 'glaze' oxide layers produced on Ni-based alloys during wear at high temperatures, *Corrosion Science*, **13**(66), 449 (1973)
- 8 F. H. Stott, D. C. Lin, G. C. Wood, 'Glaze' produced on nickel-base alloys during high temperature wear, *Nature*, **242**, 75(1973)
- 9 F. H. Stott, D. S. Lin, G.C.Wood, C.Wstevenson, The tribological behavior of nickel and nickel-chromium alloys at temperatures from 20°C to 800°C, *Wear*, **36**, 147(1976)
- 10 F. H. Stott, G.C.Wood, The influence of oxides on the friction and wear of alloys, *Tribology International*, **11**(4), 211(1978)
- 11 F. H. Stott, The rule of oxidation in the wear of alloys, *Tribology International*, **31**, 61(1998)
- 12 M. B. Peterson, S. F. Murray, J. J. Florek, Consideration of lubricants for temperature above 1000, *ASLE Trans*, **2**(2), 225(1960)
- 13 JIANG Xiaoxia, LI Shizhuo, M. B. Peterson, S.J.Calabrese, On self-lubricating behavior of Co-Cu-Re alloys at elevated temperature, *Materials Science Progress*, **3**(6), 487(1989)  
(姜晓霞, 李诗卓, M. B. Peterson, S. J. Calabrese, Co-Cu-Re 高温自润滑合金的研究, *材料科学进展*, **3**(6), 487(1989))
- 14 M. B. Peterson, S. J. Calabrese, LI Shizhuo, Frietion of alloys at high temperature, *J. Mater. Sci .Technol.*, **10**(5), 313(1994)
- 15 XIONG Dangsheng, Lubricating role of oxides, *Materials Review*, **12**(5), 23(1998)  
(熊党生, 氧化物的润滑作用, *材料导报*, **12**(5), 23(1998))
- 16 M. B. Peteison, S. J. Calabrese, B. Srupp, Lubrieation with naturally ocurring double oxide films, Final Report, ONR Contract No. N00014-82-C-0247(1982)
- 17 N. S. McIntyre, M.G.Cook, X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper, *Analytical Chemistry*, **47**(13), 2208(1975)
- 18 U. Bardi, A. Atrei, G. Rovida, Initial stages of oxidation of the Ni<sub>3</sub>Al alloy: structure and composition, *Surface Science*, **268**, 87 (1992)
- 19 M. E. Rivas, J. L. G. Fierro, R. Guil-Lopez, M.A. Pena, V. La Parola, M.R. Goldwasser, Preparation and characterization of nickel-based mixed-oxides and their performance for catalytic methane decomposition, *Catalysis Today*, **133**, 367(2008)
- 20 A. A. Khassin, T.M. Yurieva, V. V. Kaichev, V. I. Bukhtiyarov, A. A. Budneva, E. A. Paukshtis, V. N. Parmon, Metal - support interactions in cobalt-aluminum co-precipitated , catalysts: XPS and CO adsorption studies, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **175**, 189(2001)
- 21 E. Mohamed, Insight into the adsorption of humic acid/Gd<sup>3+</sup> complex on the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> studied in situ by QCM-D and ex situ by ellipsometry and XPS, *Soft Matter*, **7**, 7424(2011)
- 22 A. Velon, I. Olefjord, Oxidation behavior of Ni<sub>3</sub>Al and Fe<sub>3</sub>Al: II. Early stage of oxide growth, *Oxidation of Metals*, **56**, 425(2001)
- 23 WU Yinsu, ZHANG Yuxia, LU Jia, MA Zichuan, The influence of the hydrogen reduction on the structure and catalytic activity of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel catalysts, *Journal of Hebei Normal University*, **34** (2), 192(2010)  
(吴银素, 张玉霞, 芦佳, 马子川, 氢气还原对钴铝尖晶石结构及催化活性的影响, *河北师范大学学报*, **34**(2), 192(2010))
- 24 A. Atkinson, Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature, *Reviews of Modern Physics*, **57**(2), 449 (1985)