

# 钒钛铁精矿碳热还原制备铁基摩擦材料的热力学分析\*

邓伟林<sup>1</sup> 冯可芹<sup>1</sup> 张光明<sup>1,2</sup> 李莹<sup>1</sup> 张雨<sup>1</sup>

1. 四川大学制造科学与工程学院 成都 610065  
2. 四川工程职业技术学院 德阳 618000

**摘要** 利用钒钛铁精矿中的铁和钛元素,以钒钛铁精矿、石墨为主要原料,按铁基摩擦材料的成分添加其他组份,采用原位合成技术,实现合成与烧结一体化,制备铁基摩擦材料。对钒钛铁精矿还原过程中的热力学进行计算和分析,利用TG-DSC检测方法对还原过程中的质量变化进行分析。结果表明:当温度高于979 K时,钒钛铁精矿中Fe氧化物和Ti氧化物相继发生还原反应,其还原过程为:首先 $Fe_3O_4$ 被还原,其次是钛磁铁矿和钛铁矿发生反应生成Fe和Ti的氧化物,最后是Ti的各价氧化物反应生成TiC。本实验根据分析结果,制定了合理的工艺路线,获得了组织致密,结合优良的铁基摩擦材料。

**关键词** 钒钛铁精矿,铁基摩擦材料,原位合成,热力学

分类号 TF125.32

文章编号 1005-3093(2014)01-0044-07

## Thermodynamics of Ferro-based Friction Material by *in-situ* Carbothermic Reduction Form Vanadium and Titanium Iron Concentrate

DENG Weilin<sup>1</sup> FENG Keqin<sup>1\*\*</sup> ZHANG Guangming<sup>1,2</sup> LI Ying<sup>1</sup> ZHANG Yu<sup>1</sup>

1. School of Manufacture Sci. and Eng., Sichuan Univ., Chengdu 610065  
2. Sichuan Eng. Technical College, Deyang 618000

\*Supported by Science and Technology Support Program of Sichuan Province No.2012GZX0089.

Manuscript received September 18, 2013; in revised form October 18, 2013.

\*\*To whom correspondence should be addressed, Tel: (028)85407310, E-mail: kqfeng@scu.edu.cn

**ABSTRACT** Ferro-based friction material was fabricated by reaction sintering technology, using Fe and Ti elements containing in vanadium and titanium iron concentrate as main raw materials, adding other ingredient on the basic of composition of ferro-based friction material, synthesis and sintering were accomplished unanimously in vacuum resistance furnace. Thermodynamic of the reduction of vanadium and titanium iron concentrate was calculated and studied, and the mass change of the reduction was studied by TG-DSC. The results show that the reduction temperature of Fe and Ti oxides is above 979 K, in the reduction process of vanadium and titanium iron concentrate,  $Fe_3O_4$  is reduced by carbon firstly, and then titanomagnetite and ilmenite are reduced into Fe and Ti oxides, and finally different valent titanium oxides are reduced into TiC. Good interface bonding and compact structure have been got in experimental research by making reasonable process route.

**KEY WORDS** vanadium and titanium iron concentrate, ferro-based friction material, *in-situ*, thermodynamics

铁基摩擦材料主要由铁及铁合金基体、固体润滑剂、摩擦剂三部分组成。基体成分以铁为主,铁的合金化可降低铁的塑性,提高强度、硬度、耐热强度

和抗氧化性;润滑组元可以改善抗咬合性,提高材料的耐磨性;摩擦剂可提高材料摩擦系数,减少对偶表面的擦伤和磨损。铁基摩擦材料因其具有耐高温、强度高、价廉等优点,已广泛用于飞机、坦克、汽车、船舶、拖拉机、工程机械和机床等的离合器或制动器中<sup>[1-4]</sup>。

传统的制备生产铁基摩擦材料方法由于使用高纯原料<sup>[5]</sup>,原料成本高导致制备铁基摩擦材料成本

\* 四川省科技支撑计划2012GZX0089和攀枝花市级应用技术与开发资金计划2012CY-C-1资助项目。

2013年9月18日收到初稿;2013年10月18日收到修改稿。

本文联系人:冯可芹,教授

高且工艺复杂;同时采用这种方法,在制备过程不可避免造成添加的组元与基体之间出现界面污染,容易因它们之间的润湿性差而出现结合不良,以致组元在摩擦过程中从基体剥离出来,严重影响使用效果。

原位合成技术具有生成的相热力学稳定、表面无污染、与基体结合良好、工艺简便、成本低等特点,受到材料界学者的高度重视<sup>[6-7]</sup>。在国内,邹正光等<sup>[8]</sup>研究了以天然钛铁矿( $\text{FeTiO}_3$ )和石墨为原料,采用原位碳热还原法,实现合成与烧结一体化,真空烧结制备了 TiC/Fe 复合材料;吴一等<sup>[9]</sup>利用天然矿物钛铁矿( $\text{FeTiO}_3$ )中的 Fe 和 Ti,采用原位合成反应烧结技术,成功制备了 TiC 基钢结硬质合金 GT35;在国外, Welham 等<sup>[10]</sup>采用碳热还原从钛铁矿( $\text{FeTiO}_3$ )获得了 TiN/TiC-Fe 超硬复合材料。但是,目前国内外鲜有以钒钛铁精矿为主要原料原位合成制备铁基摩擦材料的相关报道。铁钒精矿中含有大量的 Fe 氧化物,并且伴生着  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  等组元。Fe 氧化物经过碳热还原可以得到基体铁,  $\text{TiO}_2$  经过还原反应后生成的 TiC 是铁基摩擦材料的理想摩擦组元,同时  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  也可作为摩擦组元保留下来。因此,通过碳热还原铁钒精矿制备铁基摩擦材料,既充分利用了资源,又具有原位合成的优点。本工作通过对钒钛铁精矿原位合成铁基摩擦材料的热力学进行分析,制定合理的工艺路线,对合成铁基摩擦材料的条件进行初步探索。

## 1 实验方法

实验选用攀枝花钒钛铁精矿,粒度为  $58\ \mu\text{m}$ ,其化学成分分析见表 1, X 射线衍射分析如图 1 所示。将钒钛铁精矿粉、铁粉、石墨粉、镍粉、锰粉、二硫化钼粉根据碳热还原反应和铁基摩擦材料的成分按质量比为 25.64:10.15:5.53:1.15:1:1.20 进行配比。实验中所需的石墨分为两部分,一部分为碳热反应所需,通过化学反应式进行理论计算,另一部分作为铁基摩擦材料中润滑剂。配料经球磨(球料比 3:1)混合后置于干燥箱干燥,确保水分能够完全挥发,干燥温度为  $120^\circ\text{C}$ ,干燥时间 6 h。称取适量干燥后的混合粉进行差热分析,再称取一定的粉料压制成压

坯,将压制好的压坯放在真空炉中进行烧结,烧结温度定为  $1300^\circ\text{C}$ ,保温时间 3 h,升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。利用 X 射线衍射仪对烧结产物进行物相分析,用 OLYMPUS 光学显微镜对材料的微观组织进行观察,用 JSM-5900LV 扫描电镜(SEM)TiC 的分布情况进行观察。

## 2 反应过程热力学分析

由图 1 可知,钒钛铁精矿的主要物相是钛磁铁矿( $(\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5})_{1.04}\text{O}_{0.4}$ )和磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,其次是钛铁矿( $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ )。钛磁铁矿是磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )和  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  的完全固溶体。文献[11]中指出钒钛铁精矿的成分主要是钛磁铁矿  $m\text{FeO}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot n(\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2)$ ,其次为钛铁矿  $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$  和钛铁晶石  $2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ 。在本实验所用钒钛铁精矿的 XRD 谱中并未找到钛铁晶石的峰值,一方面可能由于钛铁晶石存在的量少,另一方面如文献[12]中表明,是因为铁精矿粉中纯钛铁晶石只有在很低的氧逸度下才能稳定存在,脱溶出来的钛铁晶石在较低的温度下能氧化形成钛铁矿。其氧化反应为<sup>[14]</sup>:



在钒钛铁精矿中,铁氧化物的碳热还原过程要比普通铁精矿复杂很多,文献[12]中指出在钒钛铁精矿的碳热还原过程中,首先是钛磁铁矿固溶体中的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  还原成浮氏体  $\text{Fe}_x\text{O}$ ,然后再还原成金属铁。

### 2.1 Fe 氧化物碳热还原的热力学

对钒钛铁精矿的 XRD 谱分析可知钒钛铁精矿

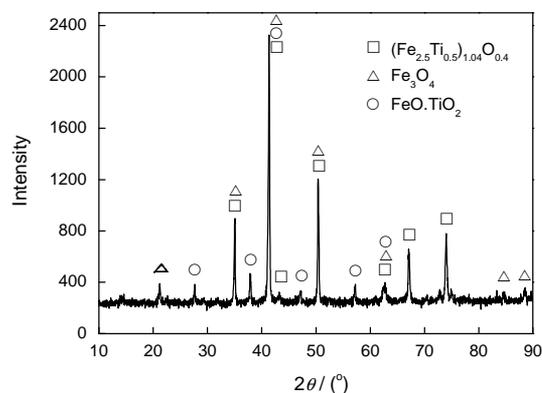


图 1 钒钛铁精矿的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of vanadium and titanium iron concentrate

表 1 钒钛铁精矿化学成分

Table 1 Components of vanadium and titanium iron concentrate

Component	TFe	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	P
Mass fraction /%	53.17	12.65	4.69	3.89	3.91	1.57	0.56	0.677	0.005

中存在的主要物相是:  $(\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5})_{1.04}\text{O}_{0.4}$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  的完全固溶体)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ 。因此, 钒钛铁精矿中 Fe 氧化物碳热还原过程中可能发生的反应及其基本热力学数据如表 2 所示<sup>[12]</sup>。

计算上述反应式在不同温度下的标准自由能变化值, 各式反应的标准自由能变化值  $\Delta G_r^0$  与温度  $T$  的关系如图 2 所示。由图可以看出, 式(2)至式(7)反应均为吸热反应, 各式的开始反应温度分别为: 979 K、986 K、991 K、1309 K、1073 K、958 K。从反应的趋势上来分析,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  首先开始反应。反应生成  $\text{FeO}$ , 然后  $\text{FeO}$  发生反应生成  $\text{Fe}$ , 这与文献[11]中提到的钛磁铁矿固溶体中的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  首先还原成浮氏体  $\text{Fe}_3\text{O}$ , 然后再还原成金属铁相的结论一致。随着温度的继续升高,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  被还原成  $\text{FeTiO}_3$ 。

$\text{FeTiO}_3$  是一种复杂的多晶固溶体, 其还原过程是一个非常复杂的过程。随着反应温度的不同, 该反应过程可能有几种不同的走向, 相应的反应方程式及其基本热力学数据如表 3 所示<sup>[13]</sup>。

计算上述反应式在不同温度下的标准自由能变化值, 各式反应的标准自由能变化值  $\Delta G_r^0$  与温度  $T$  的关系如图 3 所示。由图可知, 式(8)至式(13)均为吸热反应, 计算各式开始反应的温度分别为: 902 K、990 K、1032 K、1179 K、1489 K、1243 K, 在 273 K—1340 K 温度范围内, 式(8)的  $\Delta G_r^0$  最小, 反应的驱动力最大, 因此, 在此温度范围内  $\text{FeTiO}_3$  生成  $\text{TiO}_2$  的可能性最大。在 1340 K—1573 K 的温度范围内, 式(9)的  $\Delta G_r^0$  最小,  $\text{FeTiO}_3$  生成  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的驱动力最大, 发生的可能性也最大。1573 K—1773 K 的温度范围内, 式(13)的  $\Delta G_r^0$  最小, 即  $\text{FeTiO}_3$  生成  $\text{TiC}$  的驱动力最大。

## 2.2 Ti 的各阶氧化物碳热还原的热力学

$\text{FeTiO}_3$  经 C 还原后, 就有可能生成钛的各阶氧化物, 这些氧化物在石墨的作用下发生还原反应,

钛的各阶氧化物将会被还原成低价 Ti 氧化物, 可能存在的反应式及其基本热力学数据如表 4 所示<sup>[14]</sup>。

计算上述反应式在不同温度下的标准自由能变化值, 各式反应的标准自由能变化值  $\Delta G_r^0$  与温度  $T$  的关系如图 4 所示。由图可知, 式(14)至(22)的开始反应温度分别为: 1384 K、1458 K、1666 K、2032 K、1558 K、1647 K、1840 K、1599 K、1898 K。从反应进

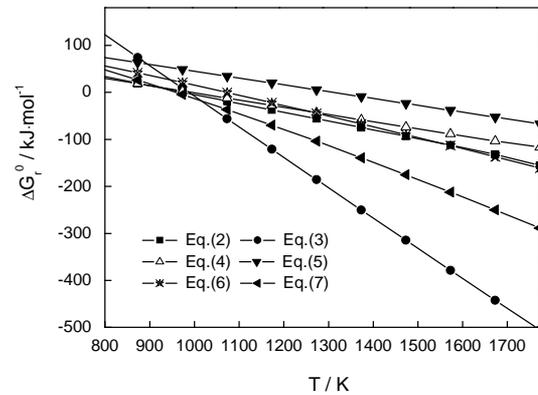


图2 C 还原铁氧化物的  $\Delta G_r^0$  -  $T$  图

Fig.2 Relationship of  $\Delta G_r^0$  and  $T$  in the carbothermic reduction of Fe oxides

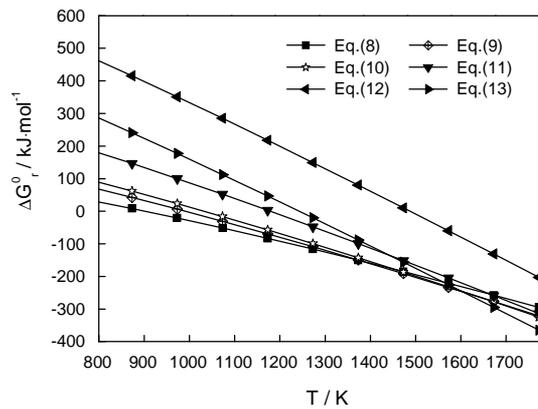


图3 C 还原  $\text{FeTiO}_3$  的  $\Delta G_r^0$  -  $T$  图

Fig.3 Relationship of  $\Delta G_r^0$  and  $T$  in the carbothermic reduction of  $\text{FeTiO}_3$

表2 Fe 氧化物碳热还原反应及其基本热力学数据

Table 2 Carbothermic reduction and thermodynamic data of Fe oxides

Equation	No.	$\Delta G_r^0 = f(T) / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3\text{FeO} + \text{CO}$	(2)	$196828 - 201.05 T$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{C} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}$	(3)	$650716 - 659.955 T$
$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$	(4)	$151592 - 152.969 T$
$\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{C} = \text{Fe} + \text{FeTiO}_3 + \text{CO}$	(5)	$189664 - 144.892 T$
$2\text{FeTiO}_3 + \text{C} = \text{Fe} + \text{FeTi}_2\text{O}_5 + \text{CO}$	(6)	$222397 - 207.267 T$
$3/5\text{FeTi}_2\text{O}_5 + \text{C} = 3/5\text{Fe} + 2/5\text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{CO}$	(7)	$294903 - 307.832 T$

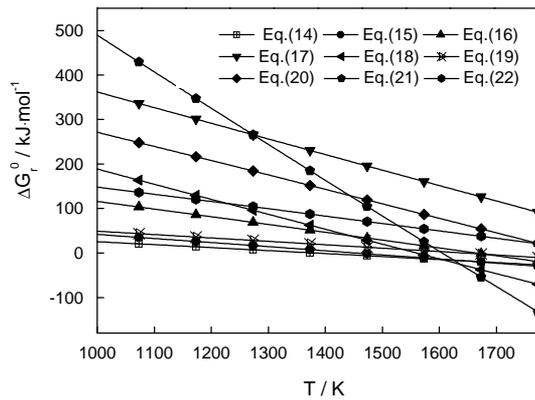
表3 FeTiO<sub>3</sub>碳热还原反应及其基本热力学数据Table 3 Carbothermic reduction and thermodynamic data of FeTiO<sub>3</sub>

Equation	No.	$\Delta G_r^0 = f(T)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{FeTiO}_3 + \text{C} = \text{Fe} + \text{TiO}_2 + \text{CO}$	(8)	$265414 - 294.251 T$
$\text{FeTiO}_3 + 4/3\text{C} = \text{Fe} + 1/3\text{Ti}_2\text{O}_3 + 4/3\text{CO}$	(9)	$356559 - 360.161 T$
$\text{FeTiO}_3 + 3/2\text{C} = 1/2\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Fe} + 3/2\text{CO}$	(10)	$396877 - 384.571 T$
$\text{FeTiO}_3 + 2\text{C} = \text{TiO} + \text{Fe} + 2\text{CO}$	(11)	$553091 - 469.119 T$
$\text{FeTiO}_3 + 3\text{C} = \text{Ti} + \text{Fe} + 3\text{CO}$	(12)	$966634 - 649.183 T$
$\text{FeTiO}_3 + 4\text{C} = \text{Fe} + \text{TiC} + 3\text{CO}$	(13)	$791198 - 636.523 T$

表4 Ti的氧化物碳热还原反应及其基本热力学数据

Table 4 Carbothermic reduction and thermodynamic data of Ti oxides

Equation	No.	$\Delta G_r^0 = f(T)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{TiO}_2 + 1/3\text{C} = 1/3\text{Ti}_2\text{O}_3 + 1/3\text{CO}$	(14)	$91219.4 - 65.91 T$
$\text{TiO}_2 + 1/2\text{C} = 1/2\text{Ti}_2\text{O}_3 + 1/2\text{CO}$	(15)	$131658 - 90.32 T$
$\text{TiO}_2 + \text{C} = \text{TiO} + \text{CO}$	(16)	$291311 - 174.868 T$
$\text{TiO}_2 + 2\text{C} = \text{Ti} + 2\text{CO}$	(17)	$721099 - 354.932 T$
$\text{TiO}_2 + 3\text{C} = \text{TiC} + 2\text{CO}$	(18)	$533176 - 342.272 T$
$\text{Ti}_2\text{O}_3 + 1/2\text{C} = 3/2\text{Ti}_2\text{O}_3 + 1/2\text{CO}$	(19)	$120598 - 73.23 T$
$\text{Ti}_2\text{O}_3 + 2\text{C} = 3\text{TiO} + 2\text{CO}$	(20)	$601345 - 326.875 T$
$\text{Ti}_2\text{O}_3 + 8\text{C} = 3\text{TiC} + 5\text{CO}$	(21)	$1326022 - 829.085 T$
$\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{TiO} + \text{CO}$	(22)	$320875 - 169.097 T$

图4 C还原Ti氧化物的 $\Delta G_r^0 - T$ 图Fig.4 Relationship of  $\Delta G_r^0$  and  $T$  in the carbothermic reduction of Ti oxides

行的趋势上来看。在 273 K—1573 K 温度范围内, 式(14)的  $\Delta G_r^0$  值最小, 即  $\text{TiO}_2$  还原成  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  的反应驱动力最大, 最有可能发生。1573 K—1773 K, 式(19)的  $\Delta G_r^0$  值最小,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  反应生成  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  的驱动力最大, 发生的可能性也最大。

### 2.3 钒钛铁精矿中其他氧化物还原过程的热力学

钒钛铁精矿中含有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  等氧

表5 其余氧化物碳热还原反应及其基本热力学数据

Table 5 Carbothermic reduction and thermodynamic data of other oxides

Equation	No.	$\Delta G_r^0 = f(T)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{CaO} + \text{C} = \text{Ca} + \text{CO}$	(23)	$524543 - 196.037 T$
$\text{MgO} + \text{C} = \text{Mg} + \text{CO}$	(24)	$491704 - 199.907 T$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Al} + 3\text{CO}$	(25)	$1345398 - 586.372 T$
$\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$	(26)	$687474 - 352.845 T$

化物, 其与还原剂 C 发生的反应式及其基本热力学数据如表 5 所示<sup>[14]</sup>。

计算上述反应式在不同温度下的标准自由能变化值, 各式反应的标准自由能变化值  $\Delta G_r^0$  与温度  $T$  的关系如图 5 所示。由图可知, 式(23)至(26)均为吸热反应, 各式开始反应的温度分别为: 2676 K、2460 K、2294 K、1948 K。因此可以看出,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  的还原反应需在较高的温度下才能进行。根据钒钛铁精矿碳热还原的热力学分析可知, 钒钛铁精矿碳在 979 K 时开始发生还原反应, 首先是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的还原反应; 其次是钛磁铁矿和钛铁矿发生反应生成 Fe 和 Ti 的氧化物。当温度高于 1558 K 时, Ti 的

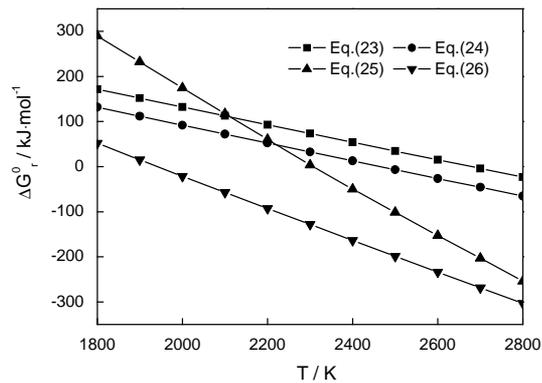


图5 碳还原各氧化物反应自由能变化  $\Delta G_r^0$ -T图  
Fig.5 Relationship of  $\Delta G_r^0$  and  $T$  in the carbothermic reduction of other oxides

氧化物开始生成TiC, 温度超过1948 K时,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  相继发生还原反应。

### 3 差热分析

对混合粉料进行TG-DSC分析, 保护气体为氩气, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 最高温度为 $1300^\circ\text{C}$ , 得到的分析结果如图6所示。由图6可以看出, 钒钛铁精矿和碳的混合粉在升温过程中主要经历了两个失重阶段: 温度低于 $900^\circ\text{C}$ 时, TG曲线有一个轻微的波动范围, 试样的失重在此过程中达到3.7%左右; 当温度超过 $900^\circ\text{C}$ 时, 试样的重量急速下降, 失重率达到24.2%左右。根据对相应的DSC曲线进行分析, 可以看出在低于 $900^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 出现一个平缓的吸热峰, 峰值对应的温度为 $762.8^\circ\text{C}$ 左右。当温度超过 $900^\circ\text{C}$ 后, DSC曲线上出现两个较大的吸热峰, 其峰值对应的温度分别为 $993.8^\circ\text{C}$ 和 $1066.7^\circ\text{C}$ , 因此, 在此阶段, 样品发生了剧烈的反应。随着温度的继续升高, DSC曲线上出现了一系列小的吸热峰。

结合热力学计算与DSC分析结果可知,  $762.8^\circ\text{C}$ 左右的吸热峰是 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 碳热还原反应。 $993.8^\circ\text{C}$ 和 $1066.7^\circ\text{C}$ 的吸热峰应为钒钛铁精矿中钛磁铁矿和钛铁矿的反应。随后出现的多个吸热峰, 为 $\text{TiO}_2$ 的逐步脱氧以及钛的氧化物直接碳热还原为TiC等反应。

### 4 反应烧结产物的物相分析和显微组织

在钒钛铁精矿碳热还原的过程中, 得到TiC硬质相作为铁基摩擦材料理想的摩擦组元, 同时使钒钛铁精矿中的 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 保留下来, 成为有益于铁基摩擦材料的组元。因此, 在碳热还原中进行选择性还原, 根据钒钛铁精矿碳热还原的热力学计算和TG-DSC的分析结果, 还原的温度范围为 $1558\text{ K}$ — $1948\text{ K}$ 。考虑到实际条件中的设备和生

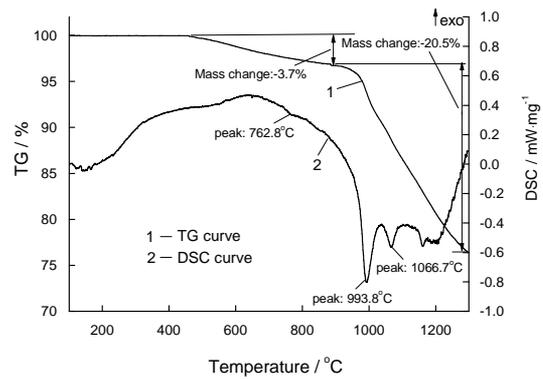


图6 钒钛铁精矿-碳体系的DSC-TG曲线  
Fig.6 DSC-TG curves of vanadium and titanium iron concentrate-C system

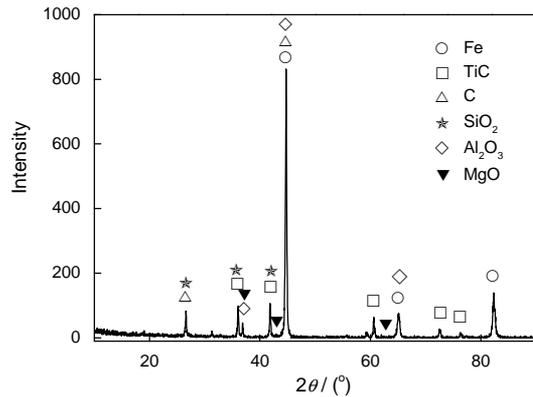


图7 烧结产物XRD谱  
Fig.7 Phase analysis of sintered composites

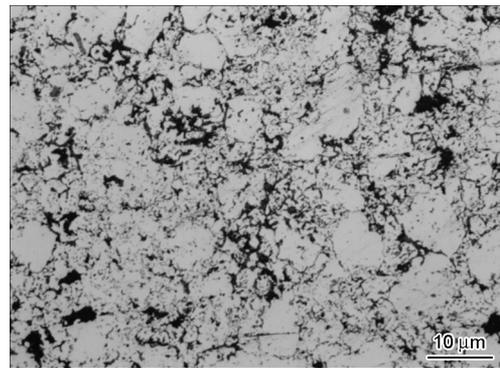


图8 烧结产物显微组织  
Fig.8 The microstructure of sintered composites

产成本因素, 实验中将还原的温度初步定为 $1300^\circ\text{C}$ , 这样保证了钒钛铁精矿中铁氧化物能够还原成铁, Ti的氧化物生成TiC, 并且使 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 不被还原, 同时又节省成本。

图7是烧结试样的XRD衍射分析结果, 由图可以看出材料的物相组成主要为Fe、C、TiC、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 相, 这与设计所要求得到的成分相一致。

烧结试样的显微组织如图8所示, 由图可以看出, 在基体组元(白亮区域)之间均匀分布着一些较

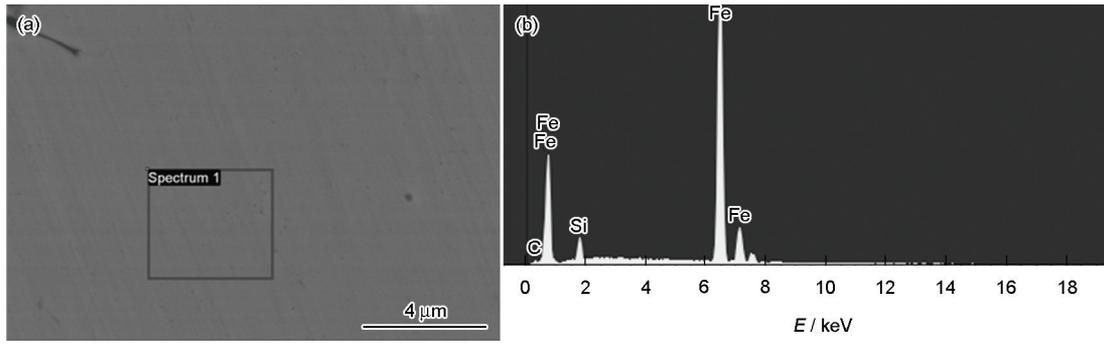


图9 烧结产物白亮区域的SEM和EDS图  
 Fig.9 SEM (a) and EDS (b) images of white area of sintered composites

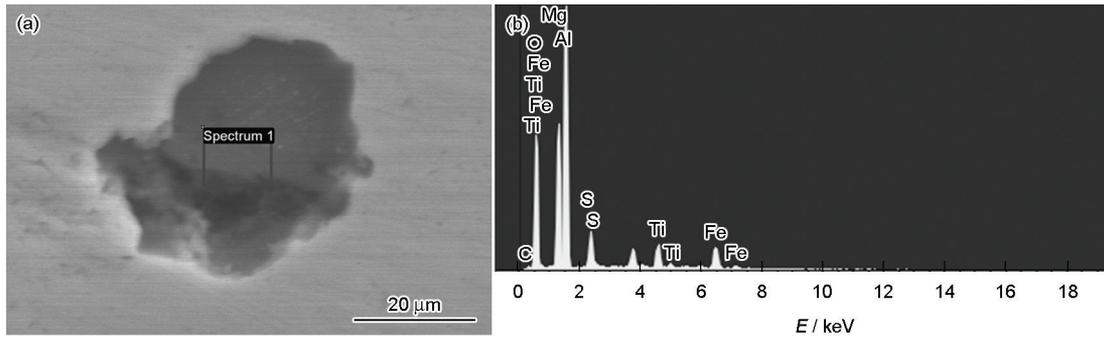


图10 烧结产物黑暗区域的SEM和EDS图  
 Fig.10 SEM (a) and EDS (b) images of dark area of sintered composites

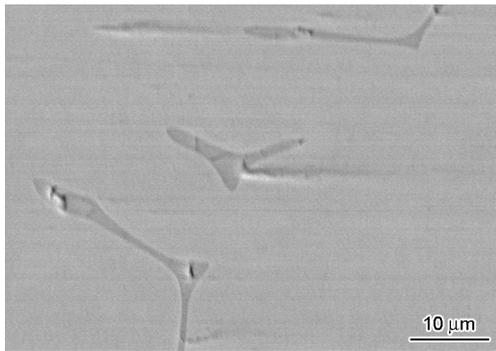


图11 烧结试样的SEM像  
 Fig.11 SEM image of sintered composites

小孔隙和其它组元(黑暗区域), 材料的组织结构较为均匀。同时这些基体组元之间的界面较少, 它们之间的结合较为紧密, 试样具有较高的致密度。

图9和图10分别是烧结试样的白亮区域和黑暗区域的形貌和能谱图。从图中可以看出白亮区域的主要成分是基体Fe, 而黑暗区域的主要成分有MoS<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiC。

图11是烧结试样形貌图, 从图中可以看出在试样的晶界上分布着一些黑色的小颗粒。

图12是对这些分布在晶界上颗粒状的结构EDS分析, 该颗粒状结构主要以TiC为主, Mo在TiC

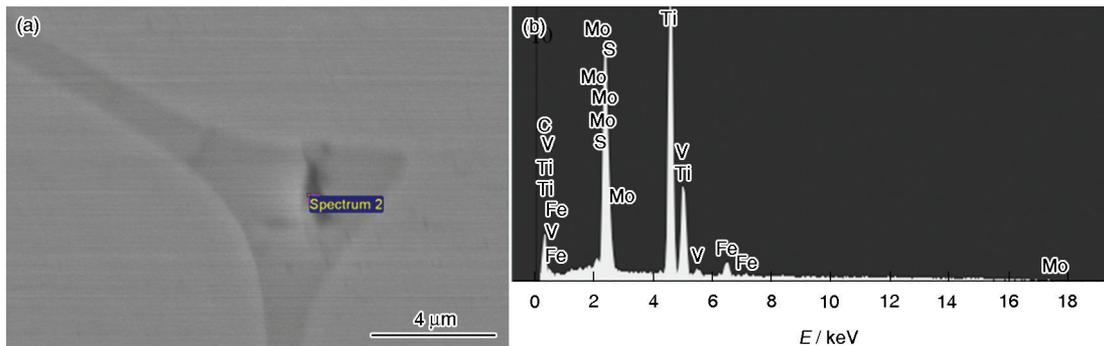


图12 颗粒状结构的SEM和EDS图  
 Fig.12 SEM (a) and EDS (b) images of granular structure

区富集,文献[15]指出,Mo以碳化物的形式富集于TiC表面,并且由于Mo的碳化物在TiC表面形成包覆相,改善了基体对TiC的润湿性,并抑制TiC晶粒的长大。

## 5 结 论

1. 以钒钛磁铁精矿和石墨为主要原料,经过原位合成反应可制备铁基摩擦材料。

2. 在钒钛铁精矿—碳体系中所经历的物相变化为:先是 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的还原过程,依次生成FeO和Fe。其次是 $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ 和钛铁矿 $\text{FeTiO}_3$ 逐步脱氧生成Fe和Ti的氧化物,最后是Ti的氧化物逐步脱氧直至生成TiC。

3. 原位合成制备的铁基摩擦材料,基体之间结合紧密,致密度较高。细小的TiC颗粒分布在晶界上,提高了材料的性能。

## 参 考 文 献

- 1 YAO Pingping, ZHANG Zhongyi, WANG Lin, XIONG Xiang, HE Jun, LI Hongmei, Effect of sintering temperature on frictional wear behavior of iron-based powder metallurgy aircraft brake materials, *Lubrication Engineering*, **32**(6), 1(2007)  
(姚萍屏, 张忠义, 汪琳, 熊翔, 何俊, 李红梅, 烧结温度对铁基粉末冶金航空刹车材料摩擦磨损性能的影响, 润滑与密封, **32**(6), 1(2007))
- 2 YAO Pingping, XIONG Xiang, HUANG Baiyun, Present situation and development powder metallurgy airplane brake materials, *Powder Metallurgical Industry*, **10**(6), 34(2000)  
(姚萍屏, 熊翔, 黄白云, 粉末冶金航空刹车材料的应用现状与发展, 粉末冶金工业, **10**(6), 34(2000))
- 3 R. A. Miller, Thermal barrier coating for aircraft engines history and directions, *Thermal Spray Tech*, **6**(1), 35(1997)
- 4 WANG Guangda, FANG Yucheng, LUO Xiyu, Application of P/M friction materials in breaking of high speed train, *Powder Metallurgy Industry*, **17**(4), 38(2007)  
(王广达, 方玉诚, 罗锡裕, 粉末冶金摩擦材料在高速列车制动中的应用, 粉末冶金工业, **17**(4), 38(2007))
- 5 ZHAO Yu, CHEN Li, JIANG Yongchun, Powder metallurgy sintered iron-base materials wear-ability, *Ferro Alloys*, **186**, 24(2006)  
(赵宇, 陈莉, 姜永春, 粉末冶金烧结铁基材料的耐磨性, 铁合金, **186**, 24(2006))
- 6 Yuming Wang, Zhangfu Yuan, Reductive kinetics of the reaction between a natural ilmenite and carbon, *International Journal of Mineral Processing*, **81**, 133(2006)
- 7 Z. Mei, Y. W. Yan, K. Cui, Effect of matrix composition on the microstructure of in situ synthesized TiC particulate reinforced iron-based composites, *Materials Letters*, **57**, 3175(2003)
- 8 ZOU Zhengguang, CHEN Hanyuan, MAI Liqiang, Thermodynamics process and synthesis conditions research on TiC/Fe composite by in-situ carbothermic reduction method, *Journal of Inorganic Materials*, **16**(5), 903(2001)  
(邹正光, 陈寒元, 麦立强, 钛铁矿原位碳热还原合成TiC/Fe的热力学过程及合成条件研究, 无机材料学报, **16**(5), 903(2001))
- 9 WU Yi, ZOU Zhengguang, YIN Chuanqiang, LI Xiaomin, ZHOU Lang, Thermodynamics on steel bonded cemented carbide GT35 by in-situ carbothermic reduction from ilmenite, *Journal of Materials Engineering*, **1**, 12(2006)  
(吴一, 邹正光, 尹传强, 李晓敏, 周浪, 钛铁矿碳热反应原位合成GT35钢结硬质合金的热力学分析, 材料工程, **1**, 12(2006))
- 10 N. J. Welham, P.E. Willis, Formation of TiN/TiC-Fe composites from ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ )concentrate, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **29B**, 1077(1998)
- 11 WANG Yunhua, PENG Jinhui, YANG Bo, HUANG Mengyang, Study of process of producing reduced iron powder by vanadium—titanium—iron concentrates and improvement ways, *Metal Mine*, **1**, 94(2006)  
(汪云华, 彭金辉, 杨卜, 黄孟阳, 钒钛铁精矿制取还原铁粉工艺及改进途径探讨, 金属矿山, **1**, 94(2006))
- 12 LIU Songli, BAI Chenguang, HU Tu, LV Xuewei, QIU Guibao, Quick and direct reduction process of vanadium and titanium iron concentrate with carbon-containing pellets at high temperature, *Journal of Chongqing University*, **34**(1), 60(2011)  
(刘松利, 白晨光, 胡途, 吕学伟, 邱贵宝, 钒钛铁精矿内配碳球团高温快速直接还原历程, 重庆大学学报, **34**(1), 60(2011))
- 13 N. S. Srinivasan, A. K. Lahiri, Study on the reduction of hematite by carbon, *Mettransactions B*, **8**(1), 175(1977)
- 14 YANG Jia, Thermodynamic calculation and experimental investigation on the reduction of ilmenite, Master Degree, College of Materials Science and Engineering of Chongqing University (2003)  
(杨佳, 钛铁矿还原过程的热力学计算及相关实验研究, 硕士论文, 重庆大学材料科学与工程学院(2003))
- 15 C. H. Li, W. H. Xiong, L. X. Yu, Evolution of Ti(C, N)-based cermet microstructures, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **12**(2), 214(2002)