

## 銅イオン交換結晶質チタン酸繊維を基剤とした摩擦材の摩擦特性\*

大滝 英 征<sup>\*1</sup>, 金 一<sup>\*2</sup>, 石川 義 雄<sup>\*1</sup>  
綿 貫 啓 一<sup>\*1</sup>, 小 林 勇<sup>\*3</sup>Friction Characteristics of  $\text{CuTi}_4\text{O}_9$  as Base AgentHideyuki OHTAKI, Iti KIN, Yoshio ISHIKAWA,  
Keiichi WATANUKI and Isamu KOBAYASHI

In the previous paper, we reported friction characteristics of  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  as a base agent of disk-type brake pad. The use of  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  seems to be effective in increasing the friction coefficient, but it causes abrasion and a great deal of wear. In this study, the authors investigated the characteristics of a new base agent using processed  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  in  $\text{HCl}$ , then in  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  so that  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  was transformed into  $\text{CuTi}_4\text{O}_9$ . In friction materials using  $\text{CuTi}_4\text{O}_9$  as a base agent of disk-type brake pad, thermal decomposition of the base agent and combination with Phenol-resin occurs at almost the same temperature. Because thermal conductivity of  $\text{CuTi}_4\text{O}_9$  is high, phenol-resin decomposition is difficult. Consequently,  $\text{CuTi}_4\text{O}_9$  will be effective decreasing the amount of wear.

**Key Words:** Friction Material,  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ,  $\text{CuTi}_4\text{O}_9$ , Thermal Conductivity, Thermal Decomposition

## 1. ま え が き

摩擦材は、脱石綿化の要請に応え、スチール繊維、アラミド繊維、セラミックス繊維、銅繊維などを混合して基剤としている。このうち、セラミックス繊維には六チタン酸カリウム繊維が用いられているが、高摩擦係数の確保、相手材への攻撃性の点で問題を残している。そこで、著者らは、六チタン酸繊維の製法に準拠して製造できる四チタン酸カリウム繊維が基剤として使用できるか否かを探るべく、その摩擦特性を検討してきた。その結果、四チタン酸カリウム繊維は摩擦係数の向上には有効であるが、アブレーションを引き起こし、摩耗量が多かった。本報告では、四チタン酸カリウム繊維の結晶構造を考察し、摩擦特性をより向上させうる新材料が得られないか検討した。四チタン酸カリウム繊維は図1に示したような層構造を有し、その層間部に  $\text{K}^+$  が入っている。層構造という特性に注目すると、 $\text{K}^+$  は外部へ抽出できるので、ほかの金属イオンと交換すれば新規材料を製造しうる可能性のあ

ることがうかがい知れる。

そこで、著者らは、四チタン酸カリウム繊維を酸処理し、 $\text{K}^+$  をほかの金属イオンで交換する手法を考案し、新規材料を開発した。新規材料は、 $\text{K}^+$  がほかの金属イオンと交換されても層構造は基本的に維持されていることと、熱伝導率や金属イオン同士の結合エネルギーが増加することも期待できる。そのため、既存の四チタン酸カリウム繊維の場合に比較して摩擦係数、摩耗が改善できるものもあると考えられる。本報告では、 $\text{Cu}^{2+}$  と交換した新規材料の摩擦特性を検討した。

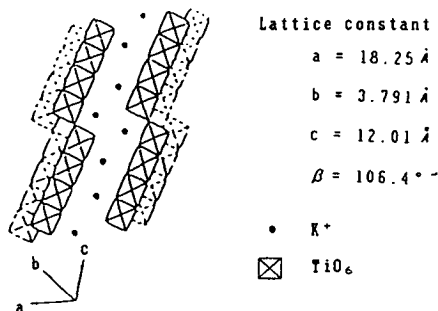


図1 四チタン酸カリウム繊維の結晶構造

\* 原稿受付 平成5年1月27日。

<sup>\*1</sup> 正員, 埼玉大学工学部 (〒338 浦和市下大久保255)。<sup>\*2</sup> 学生員, 埼玉大学大学院。<sup>\*3</sup> (株)クボタ技術開発研究所 (〒661 尼崎市浜1-1-1)。

## 2. 銅イオン交換結晶質チタン酸繊維

新規材料の製造プロセスは、図2に示したとおりである。まず図1に示した結晶構造を有する四チタン酸カリウム繊維  $K_2Ti_4O_9$  を HCl で酸処理する。この結果生成される結晶質チタン酸繊維  $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$  の結晶構造は図3に示したようになる。結晶構造は、四チタン酸カリウム繊維と同じく単斜晶の層構造を有している。すなわち、各  $TiO_6$  八面体(ルチル)が頂点およびりょうを共有することにより二次元シート状の巨大陰イオン  $[Ti_4O_9]$  が形成される。層間に存在した  $K^+$  が抽出され、 $H^+$  とイオン交換した形態となっている。この  $H^+$  の半分はオキシニウムイオン(水和  $H^+$ )として存在し、残り半分は  $TiO_6$  八面体間で、共有されていない酸素と結合して水酸基を作っていると考えられる<sup>(1)</sup>。この結晶質チタン酸繊維を  $Cu(OH)_2$  水溶液に浸し、 $H^+$  の一部を  $Cu^{2+}$  でイオン交換させた。置換率は15%である。このようにして、銅イオン交換結晶質チタン酸繊維を製造した。

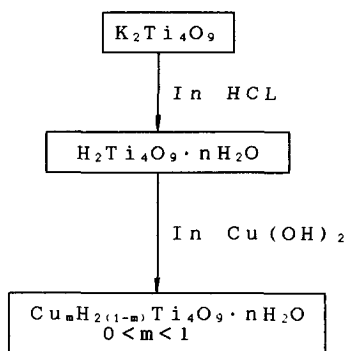


図2  $K_2Ti_4O_9$  繊維の  $Cu^{2+}$  交換のプロセス

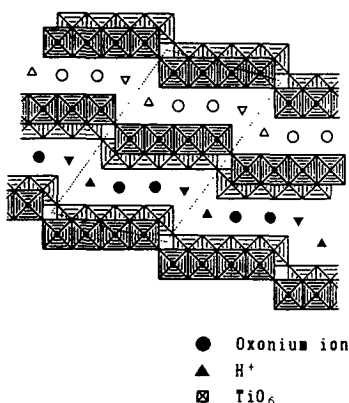


図3 結晶質チタン酸繊維の結晶構造

ここで、新繊維の蛍光 X 線分析結果では、確かに  $K^+$  が存在しておらず、 $Cu^{2+}$  に完全に置換されていることも確認された。

新繊維の熱分析では、表1に示したように  $250^\circ\text{C}$  まで熱分解がほとんど起らず、層構造を維持している。 $250^\circ\text{C}$  以上になると熱分解が進み、層間を膨潤させていた水分が蒸発、層構造の変化が始まる。そして、 $340^\circ\text{C}$  になると、層構造は破壊してしまう。さらに、温度が上昇すると徐々にアナターゼに変化し、非層状になる。 $600^\circ\text{C}$  以上では、結晶のルチルに変化してしまう。この熱分解の温度は、結合剤であるフェノール樹脂のメチレン結合<sup>(2)</sup>を切断し、結晶構造を変化させていく温度にほぼ対応している。それゆえ、銅イオン交換結晶質チタン酸繊維を基剤とした摩擦材では、基剤と結合剤の熱分解はほぼ同じ温度をたどって生じ、大きな不調和は生じない。

これに対して、四チタン酸カリウム繊維の場合は、 $800^\circ\text{C}$  程度までほとんど熱分解せず、結合剤と基剤の間には不調和がある。そのため、フェノール樹脂の熱分解する比較的低温域で繊維間の結合力が失われるため、耐熱性があっても十分に生かしきれていないと言える。

## 3. 新規材料を基剤とした摩擦材の摩擦特性

3.1 摩擦材および実験方法 摩擦材の構成成分およびその重量比を表2に示した。また、各摩擦材の

表1 銅イオン交換四チタン酸結晶質繊維の熱的性質

Temperature	Change	Crystal structure
$\sim 250^\circ\text{C}$	Water-wet layer	Layered structure
$250 \sim 350^\circ\text{C}$	Layered structure	Change in $340^\circ\text{C}$
$350 \sim 600^\circ\text{C}$	Into Anatase	Unlayer
$600^\circ\text{C} \sim$	Into rutil	

表2 摩擦材の材質

Contents	Roller No.	RL-1	RL-2	RL-3
Base agent	$K_2Ti_4O_9$	30	0	0
	$H_2Ti_4O_9$	0	30	0
	$Cu_mH2(1-m)Ti_4O_9$	0	0	30
Combining	Phenol	20		
Adjusting	$BaSO_4$	50		

Mass %

成形条件, 実験装置および実験方法は, 前報<sup>(3)</sup>と同じである。

**3・2 滑り率と摩擦係数の関係** 図4は, 滑り率と摩擦係数の関係を示したものである。摩擦係数と滑り率の関係はいずれもほぼ同じ傾向を示したが, 銅イオン交換結晶質チタン酸繊維(RL-3)の場合が摩擦係数はほかより高かった。これは, 四チタン酸カリウム繊維の層間に存在した  $K^+$  が  $H^+$  と  $Cu^{2+}$  とに置換され, 金属イオン間同士の結合エネルギー<sup>(4)</sup>(昇華熱: kcal/mol,  $Cu > K$ )は大きくなり, 層間でのせん断破壊応力も増大したと考えられるので, アブレーションの増大につながったためと考えられる。

**3・3 負荷と摩擦係数の関係** 図5は, 一例として摩擦材ローラとSUJローラの回転速度を, それぞれ490 rpm, 232 rpm一定とし(滑り率0.52), 負荷のみを変化させた場合の摩擦係数を示したものである。負荷が大きいくほど摩擦係数は低くなる。結晶質チタン酸繊維(RL-2)の場合が, 全負荷領域において最も低い摩擦係数を示した。これは, (RL-2)の場合には, 層

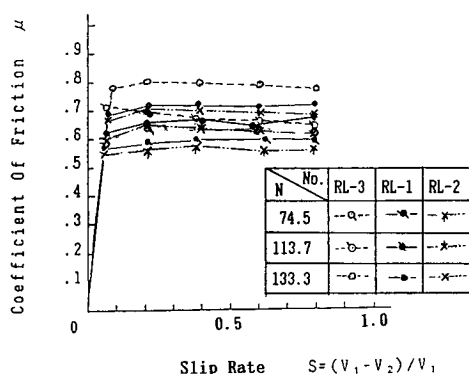


図4 摩擦係数と滑り率の関係

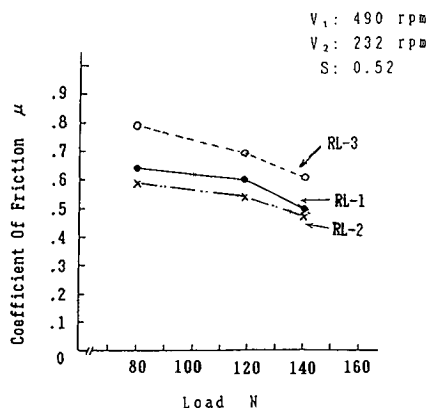


図5 摩擦係数と負荷の関係

間に結合エネルギーの高い金属イオンが含まれていないため, ほかの繊維に比べ層間で滑りやすいことにも一因があると考えられる。

**3・4 連続的稼動下における摩擦状況** 次に, 負荷74.6 N, 490 rpmと232 rpm(滑り率0.52)とした条件下で連続稼動を行い, 一定経過時間ごとに温度, 摩擦量, 摩擦係数を測定し, 摩擦状態の変化を検討した。

**3・4・1 経過時間と接触表面温度の関係** 図6は, 摩擦材ローラ側の表面温度, SUJローラ側の表面温度と経過時間との関係を示したものである。

銅イオン交換結晶質チタン酸繊維(RL-3)の場合の表面温度が最も高く, ついで四チタン酸カリウム繊維(RL-1), 結晶質チタン酸繊維(RL-2)の場合であった。SUJローラの温度は, いずれの場合も差異がほとんどなかった。ここで, 使用した繊維では比熱は, 結晶質チタン酸繊維 > 四チタン酸カリウム繊維 > 銅イオン交換結晶質チタン酸繊維の順で小さくなる(ジュロン・プチャーの法則: 固体の比熱  $\times$  原子量  $\approx 26$  J/mol $\cdot$ k)<sup>(5)</sup>ので, 同じ熱量を吸収した場合には摩擦材の表面温度上昇は比熱の順位と逆となる。それゆえ, 表面温度の傾向が図6のようになったものと考えられる。

**3・4・2 経過時間と摩擦量, 摩擦係数の関係とそのときの実験ローラの表面状態** 図7は, 摩擦量の経時変化を, 図8は, 摩擦係数の経時変化を示したものである。

摩擦量は, 銅イオン交換結晶質チタン酸繊維, 四チタン酸カリウム繊維, 結晶質チタン酸繊維の順で多くなる。

摩擦係数は, 上記と逆の順で大きくなる。この現象を表面状態から検討してみる。

図9~11は, それぞれ16分, 2時間, 4時間経過後

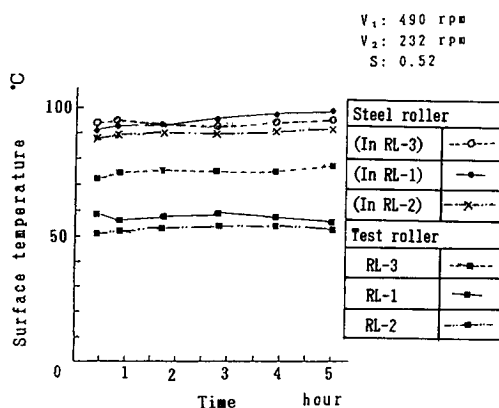


図6 表面温度と経過時間の関係

における表面状態を示したものである。

16分経過後には、すでに黒いタール状の膜が生じている。その量は、結晶質チタン酸繊維の場合が最も多く、四チタン酸カリウム繊維、銅イオン交換結晶質チタン酸繊維の順で少なくなる。タール状物質は、フェノール樹脂の熱分解の生成物であると考えられる。表面近傍の蓄熱によりフェノール樹脂は早々に熱分解、離脱し始める。その結果、繊維と硫酸バリウムの表面近傍での含有割合が増えるが、硫酸バリウムには増摩擦効果があるため、実験初期より摩擦係数は、いったん増加する。

2時間経過後時には、結晶質チタン酸繊維、四チタン酸カリウム繊維のいずれの場合も、フェノール樹脂

の熱分解によるタール状の膜がおおふ。それゆえ、これが潤滑効果をもち、摩擦係数は16分の場合よりも若干減少する。しかし、タール状物質は、炭化し摩擦粉として離脱しやすい。その際、繊維との結合力も失わ

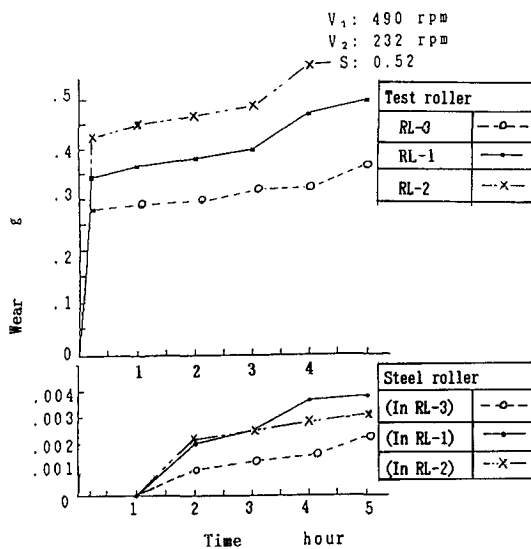


図7 摩耗量と経過時間の関係

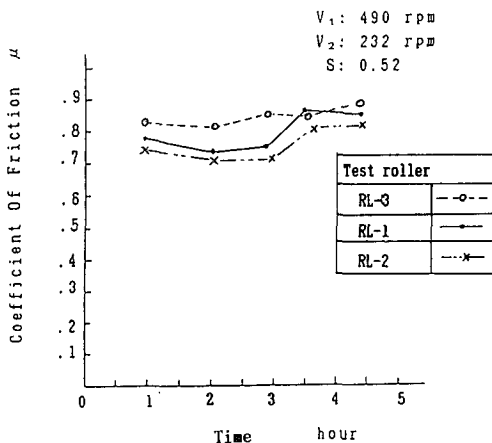
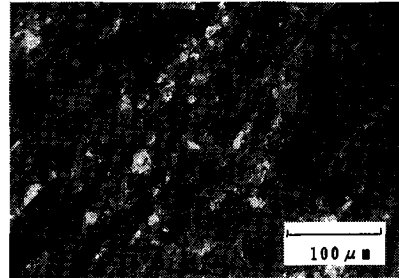
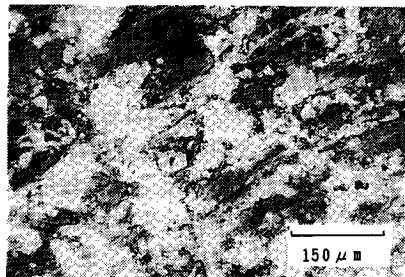


図8 摩擦係数と経過時間の関係

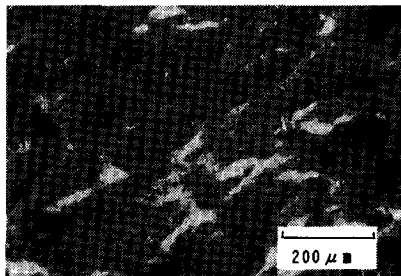


(a) 結晶質チタン酸繊維

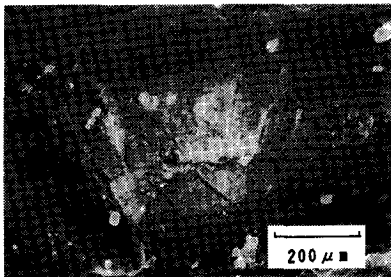


(b) 銅イオン交換結晶質チタン酸繊維

図9 16分後の摩擦材ローラの表面状態



(a) 結晶質チタン酸繊維



(b) 銅イオン交換結晶質チタン酸繊維

図10 2時間後の摩擦材ローラの表面状態

れるので繊維も同時に離脱する。そのため摩耗量は比較的多い。タール状の膜が依然として表面をおおっているのは、表面層が脱落すると、その下に存在した層が新たに接触表面となるので、その部分のフェノール樹脂が熱分解するためである。銅イオン交換結晶質チタン酸繊維の場合、表面状態は図 10 に示したように、膜状なものができているように見えるが、詳細に観察してみると、膜状の物質は、繊維自体が表面をおおって形成されたものであり、しかも、その繊維上には同方向に並ぶ条こんが観察される。これより、繊維自体と相手材との接触割合が大きいことがうかがい知れるので、摩擦係数はほかの繊維の場合より大きいことがわかる。

摩耗については、摩擦材の熱伝導率(mw/mk)および層間イオンの結合エネルギー(kcal/mol)が繊維によって変化することに一因があると考えられる。金属の熱伝導率を加味すると、熱伝導率は、銅イオン交換結晶質チタン酸繊維>四チタン酸カリウム繊維>結晶質チタン酸繊維の順と考えられる。同じ経過時間後であれば、結晶質チタン酸繊維はほかの繊維に比べ表面近傍に蓄熱される熱量が多いので、結合材であるフェノール樹脂の熱分解がしやすくなる。また、層間イオンの結合エネルギー<sup>(4)</sup>は  $\text{Cu}^{2+} > \text{K}^{+} > \text{H}^{+}$  の順位であるので、結晶質チタン酸繊維はほかの繊維に比べ破壊しやすい。それゆえ、摩耗は結晶質チタン酸繊維>四チタン酸カリウム繊維>銅イオン交換結晶質チタン酸

繊維の順位で小さくなったものと考えられる。

4 時間経過後では、結晶質チタン酸繊維の場合には、依然としてタール状の膜が表面をおおっている。そのため摩擦係数には、変化がほとんどが現れていない。摩耗の増加率もほぼ一定である。

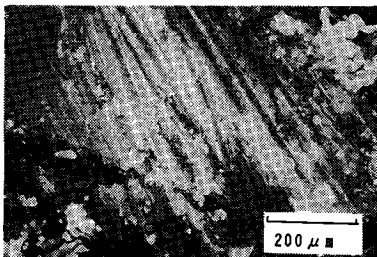
四チタン酸カリウム繊維の場合は、タール状の膜の炭化が進み、その一部が破れ、膜下に存在していた繊維と硫酸バリウム粒子が表面に現れてきた。そして、その部分が新たな接触表面となり、熱分解が繰返されるようである。その影響は、経過 4 時間後における摩耗の増加率の変化となって表れている。

銅イオン交換結晶質チタン酸繊維の場合は、表面の条こんがさらに深くなった。このことは、繊維と繊維との間の結合をになっているフェノール樹脂の熱分解がほかの繊維の場合ほどには進んでいないことを示している。しかも、繊維が微細化していないことは、層間に存在する  $\text{Cu}^{2+}$  が繊維の破壊強度に大きな影響をもっていることをうかがわせる。したがって、摩擦係数および摩耗にも大きな変動はみられない。

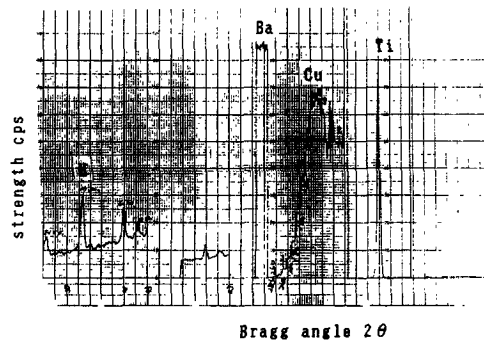
**3・5 新素材を基剤とした摩擦材の相手側への攻撃性** 4 時間経過しても、SUJ ローラの摩耗は摩擦材ローラに比べて微々たるものであった。ちなみに、試験機に取付けた摩擦材ローラの直下で収集した摩耗粉の



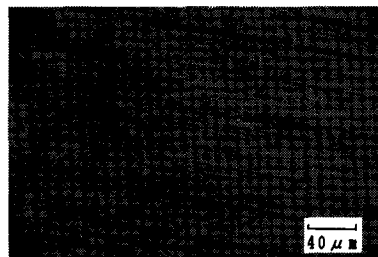
(a) 結晶質チタン酸繊維



(b) 銅イオン交換結晶質チタン酸繊維



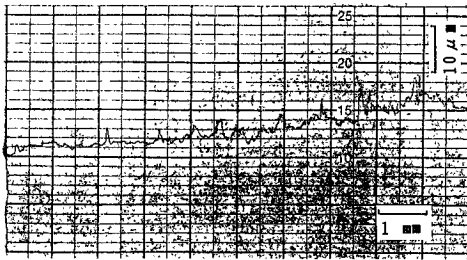
(a) 摩耗粉の蛍光 X 線分析



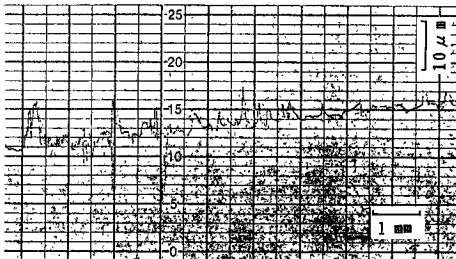
(b) 4 時間後の SUJ ローラの表面状態

図 11 4 時間後の摩擦材ローラの表面状態

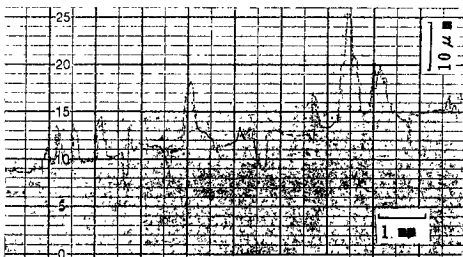
図 12 相手材の攻撃



(a) 実験経過 16 分後



(b) 実験経過 2 時間



(c) 実験経過 4 時間

図 13 SUJ ロール (相手材) の表面粗さ波形

蛍光 X 線分析結果(図 12)でも, SUJ ロールの成分は観測される程には至らなかった。しかし, 表面には図 12(b)に例示したような擦傷が観察された。そこで, 摩擦材による攻撃性を把握するため表面粗さを測定した。図 13 は, その結果を示したもので, 結晶質チタン酸の場合は, 時間経過によってもあまり変化はなく,

最大粗さで  $1\mu\text{m}$  内に納まっている。これは, 表面をタール状の膜がずっとおおっていたためと考えられる。これに対し, 銅イオン交換結晶質チタン酸繊維の場合は, 時間経過とともに, 粗くなっていく。最大粗さは, 16 分経過後で  $0.5\mu\text{m}$ , 2 時間経過後で  $1\mu\text{m}$ , 4 時間経過後で  $2\mu\text{m}$  であった。しかし, この程度の変化であれば, 摩擦材としての相手材への攻撃性はそれ程強くないとみなしうる。

#### 4. ま と め

銅イオン交換結晶質チタン酸繊維を新規に開発した。本報告では, この新規材料を基剤とした摩擦材の摩擦特性を検討した。その結果, 銅イオン交換結晶質チタン酸繊維は, 層間の銅イオンの結合エネルギーがカリウムの場合に比較的大きいので, 層間でせん断破壊応力も増大し, 結果としてアブレーションの割合が増加し, 摩擦係数がほかの繊維の場合に比較的大きかった。また, この新規材料の熱伝導率が高いため表面に蓄積する熱量がほかの繊維に比べて少なく, フェノール樹脂の熱分解が抑制されたことおよび層間の金属イオンの結合エネルギーが高まったため繊維自体が破壊する確率が減少し, 摩耗の減少をもきたした。このように銅イオン交換結晶質チタン酸繊維を基剤とした摩擦材は, 長時間に渡って安定な高摩擦係数が維持でき, しかも低摩耗であるため, 脱石綿摩擦材として有効なものであると考えられる。

最後に実験に供した摩擦材は, (株)クボタとの共同研究で開発できたものである。ここに厚く謝意を表す。

#### 文 献

- (1) 藤木, 無機材質研究所報告書第 57 号, (1988), 77, 無機材質研究所。
- (2) 大滝, 機論, 45-339(1979), 1235。
- (3) 大滝, 機論, 57-540(1991)2740。
- (4) 橋口, 金属学ハンドブック, (1958), 135, 朝倉書店。
- (5) 斉藤, 応用熱力学, (1989), 18, 東京大学出版会。