

六チタン酸カリウム繊維を基剤とした摩擦材の摩擦特性*

顧 京異^{*1}, 大滝英征^{*2}, 石川義雄^{*2}Frictional Properties of a Frictional Material
Composited with Fibres of $K_2O(TiO_2)_6$

Kyoji KO, Hideyuki OHTAKI and Yoshio ISHIKAWA

A material such as phenol resin composited with steel fibres etc, is coming into use as a frictional material instead of asbestos. In this report, we describe the frictional properties of a phenol resin composited with new ceramic fibres $K_2O(TiO_2)_6$. The fibre of $K_2O(TiO_2)_6$ has a tendency to break along with its tunneling structure of its crystal lattice. So this material is expected to keep the stability of friction at high temperature. And moreover having cation K^+ , this fibre is expected to suppress the thermal decomposition of phenol resin. Then it is worth examining whether this crystal lattice can stabilize the friction or not. The results of our investigation show some facts to prove the above mentioned properties.

Key Words: Friction, Ceramics, $K_2O(TiO_2)_6$, Wear, Phenol Resin

1. ま え が き

ブレーキに使用される摩擦材には、アスベストに代わる基剤として、スティール繊維、カーボン繊維、アラミド繊維などが登場してきている。基剤、摩擦調整剤等の適切な組合せを実験計画的に探究する努力がなされているが、その組合せ方は膨大なものとなる。

そこで、著者はまず新素材の結晶構造に由来する摩擦特性と結合剤であるフェノール樹脂の熱分解過程を検討することによって、基剤あるいは摩擦調整剤にどんな材料を選べば良いか概略把握した後、実験計画的に組合せを考えれば良いと考えている。

フェノール樹脂の熱分解過程⁽¹⁾は、空気中の酸素により中間的にポリマーハイドロパーオキシド ROOH を生じる酸化反応が主反応である、反応で生じる ROOH は不安定で容易に分解して活性ラジカル ROO・を生じる。この活性ラジカルは、摩擦材に含まれる種々の成分と反応し、好ましくない生成物を生じたり、摺動の相手材を攻撃する恐れがある。そこで、この不安定なポリマーハイドロパーオキシドを積極的

に分解し逆に安定化させるのが有効と考えられる。そのようなものとして金属が挙げられる。金属は、既に過酸化化物、ハイドロパーオキシドに対しても接触作用を有することが知られており⁽²⁾ポリマーハイドロパーオキシドに対しても分解を促進する。このようなことより、基剤そのものにも金属元素を有しフェノール樹脂の熱分解を抑制し、しかも耐熱性のあるものを選択するのが有効であろう。

ここでは、セラミック素材として開発された六チタン酸カリウム $K_2O(TiO_2)_6$ の繊維を基剤として使用した場合について検討した。六チタン酸カリウム繊維はイオン化系列の高い K^+ イオンを有しているのでイオン交換機能⁽³⁾を有する。そのため、フェノールの熱分解により生じるハイドロパーオキシドを安定化させる金属元素を摩擦材側へ取り込みやすいと期待される。

また、六チタン酸カリウム繊維は前報⁽⁴⁾でも述べたように、単結晶系で、ルチル (TiO_2) 八面体の連鎖方向に K^+ イオンを含むトンネルを構成している。繊維の伸長方向はこのトンネル方向と一致しており、配位多面体の連結を考えると、このトンネルに沿ってはせん断されやすい。このようにある方向にせん断されやすい面を持つということは、安定した摩擦力を得るのに

* 原稿受付 平成2年12月6日。

*¹ 学生員, 埼玉大学大学院 (☎338 浦和市下大久保255)。*² 正員, 埼玉大学工学部。

有効であると期待される。

2. 実験方法および摩擦材

2・1 摩擦材 図1は摺動材である鋼ローラ(S45C)と摩擦材の形状および成形条件を示したものである。また、表1は摩擦材の構成成分の割合を示したものである。摩擦調整剤として硫酸バリウムを入れたが、一方の試験片にはさらに二硫化モリブデンをも入れた。

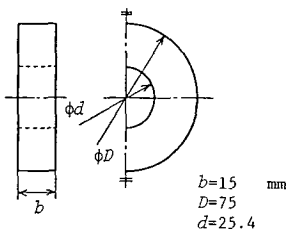
2・2 実験方法 実験装置は既報⁽⁴⁾のものを準用した。すなわち、別駆動される軸に図1の試験片をそれぞれ取付け、互いに円周上で線接触させた。この装置では接触荷重を調整でき、駆動軸中間部に取付けたトルク計により軸トルクが測定できる。実験では回転方向を接触点で同一方向となるようにし、強制的に滑りを与えた。摩擦係数は、 $\mu = T / (W \times R)$ (T : トルク, W : 荷重, R : ローラ半径) として求めた。

3. 実験結果および考察

3・1 摩擦材の熱分析 図2は摩擦材および六チ

表1 摩擦材の構成成分

Contents	Frictional Material	
	(a)	(b)
Phenol resin	20 %	20 %
K ₂ O(TiO ₂) ₆	30	30
BaSO ₄	50	40
MoS ₂		10



Preforming temperature	25 °C
pressure	29.4 MPa
time	1 min
Sintering temperature	180 °C
pressure	9.8 MPa
time	5 min
Aftercure temperature	180 °C
time	3 hr

図1 試験片の形状および成形条件

タン酸カリウム繊維の熱分析結果(残さ重量比)を示したものである。いずれの摩擦材でも、500°Cまで上昇させると若干の重量減少を示し熱分解が起こる。しかし、差はほとんどないようである。一方、六チタン酸カリウム繊維自体は実験した温度範囲では重量減少が見られず熱分解の起こっていないことがわかる。

したがって、両者の残さ重量比の差はフェノール樹脂の熱分解に起因するものであることが知れる。そこでいま、摩擦材に含まれるフェノール樹脂のどの程度が分解しているかを検討してみる。本摩擦材では、フェノール樹脂の重量%が20%であることを考慮すると、図2とより500°Cでフェノール樹脂の20%近くが熱分解していることとなる。一方、フェノール樹脂に関する従来の熱分析結果⁽⁵⁾では、200°C程度で熱分解が始まり、400°C程度では残さ重量比が極めて小さくなる。本摩擦材では400°Cで20%程度であることを考慮すると、六チタン酸カリウム繊維にはフェノール樹脂の熱分解を抑制するなんらかの機能を有しているものと推察される。

3・2 滑り率と摩擦係数の関係 図3は、鋼ローラを取付けた軸1の回転速度を一定に維持し、摩擦材を取付けた軸2の速度を順次変化させ、相対的な滑りを生じさせた場合の滑り率と摩擦係数の関係を示したものである。ただし、試験片は製造後なんら履歴を経していないものを使用した。摩擦係数は軸1の回転速度および負荷の大小によらず、ほぼ1本の曲線上にのった。いずれの摩擦材でも滑り率が0.25以上となると摩擦係数はほぼ一定値に落ち着く。摩擦調整材として硫酸バリウムだけの場合の摩擦係数は0.7程度で、アスベストに対していわれる概略の摩擦係数0.4より少し大きめとなった。この場合は、摩擦材になんら履歴が加えられていないので六チタン酸カリウムの繊維は50 μm程度と比較的大きく、引っかかりいわゆるアブレ

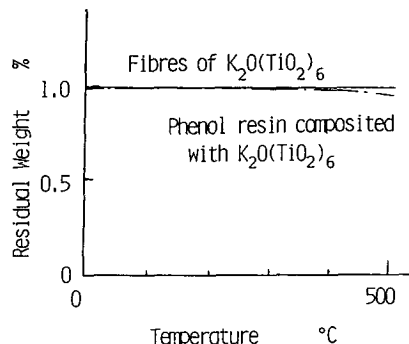


図2 六チタン酸カリウム繊維および摩擦材の熱分析

ーシブ的な摩擦の確率も高い。したがって摩擦係数も大きかったものと考えられる。二硫化モリブデンを含めると、二硫化モリブデンの結晶構造が層状をしており、その面に沿ってせん断しやすいことから、その分下がった。

3.3 連続実験時における摩擦状態の変化 次に、図3にて摩擦係数がほぼ一定値に落ち着く滑り率0.3にて軸1側の回転数454 rpm、負荷14.7 Nとした条件下で連続実験を行い、一定経過時間ごとの摩耗量、温度の変化状況を測定した。その結果は図4、5のようである。温度はほぼ一定であった。摩耗量については初期摩耗量が多いものの、以後は一定の増加率でもって推移している。しかし、その増加率は小さい。摩擦材表面には乾燥状態に近い炭化物質が付着する。これはフェノール樹脂のメチレン結合CHが切断し、カルボキシル基COOHを生じる際の熱分解生成物に酸化反応で放出された縮合水が混合したものであろう。このようにフェノール樹脂の熱分解が起こっていることをうかがわせる現象が見られるにもかかわらず、表面温度の低かったことは、接触が線接触であり、加熱部は

接触点通過後急速に冷却されるためであろう。

次に図6は時間経過に伴う摩擦係数の変化状況を示したものである。摩擦調整剤として硫酸バリウムだけを含めた摩擦材(a)で実験初期に、 $\mu=0.65$ 程度であった摩擦係数が、滑り距離の増加とともに減少し 0.8×10^4 m 経過後では $\mu=0.25$ 程度となっている。それ以後では安定的に推移している。また、表面粗さは図7のように摩擦初期には大きいものの、 0.8×10^4 m 経過後では小さくなり、以後安定的に推移している。このような安定化傾向を示すのは、表面状態の変化についての項でも述べるが、滑り距離の増大に伴って六チタン酸カリウム繊維が微細化し摩擦表面に集積し、しかも、繊維方向がローラ表面に平行に並んだためであろう。これに対し、二硫化モリブデンを含有させた摩擦材(b)では摩擦係数が徐々に増大し 1.0×10^4 m 経過後 $\mu=0.53$ 程度になり以後下がる傾向にある。増加するのは、表面層にあった二硫化モリブデンが六チタン酸カリウムの繊維と繊維との間に埋まり、効力を失うようになったためと考えられる。したがって、六

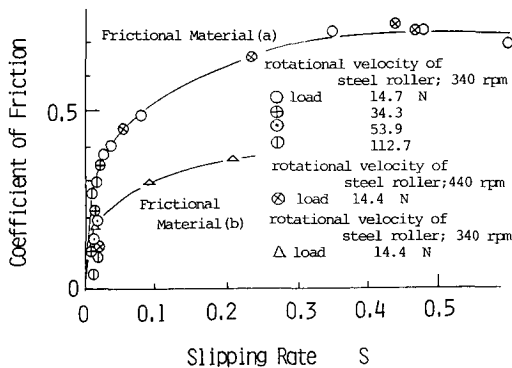


図3 滑り率と摩擦係数の関係

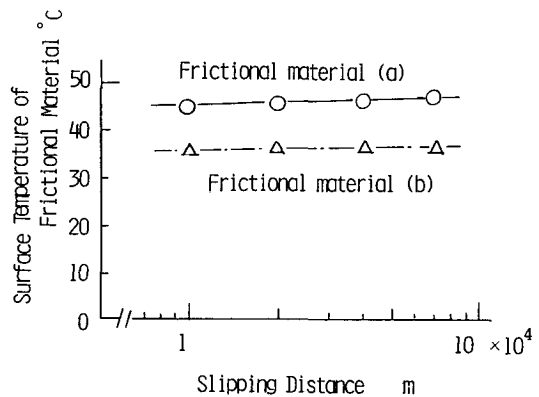


図5 滑り距離と摩擦材の表面温度の関係

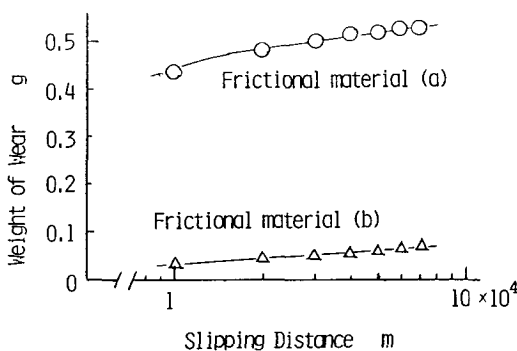


図4 滑り距離と摩耗量の関係
(摩耗量は試験片重量の変化より求めた)

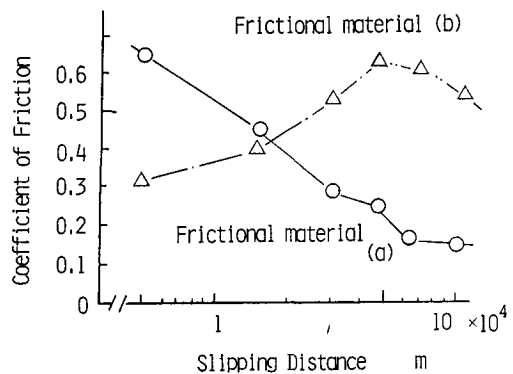


図6 滑り距離と摩擦係数の関係

チタン酸カリウム繊維が微細化してくると、摩擦係数は(a)の摩擦材の場合と同じように減少するものと考えられる。

3.4 摩擦材の成分変化 次に、経過時間に伴う摩擦材の含有成分の変化状況を検討した。表2は、摩擦実験に入る直前の試験片について、表面の一部を削り取り蛍光X線分析した結果を示したものである。表3は、 6.3×10^4 m を経過した時点での摩擦材表面、摩擦粉および鋼ローラ表面の含有元素を同様蛍光X線分析により測定した結果である。(a)の摩擦材では表面に多量のFeが移着し、Ti, Kが相対的に減少している。摩擦粉の中には表2と同程度割合のTi, Kが含まれる。そのほかにFeも若干含まれているのがわかる。鋼ローラ表面の蛍光X線分析結果では、Ti, Kが増加しているものの微々たるものである。このことから、摩擦材の鋼ローラ側への攻撃性は低く、したがって摩擦粉中に含まれるFe成分の少なかったことが裏づけられる。また、Kの変化状況を検討してみると、摩擦粉中のTiに対する割合が表2中におけるTiに対する割合に比べ少なかった。

これに対し、(b)の摩擦材では摩擦材表面へのFe

移着が少なく、含有元素の割合も実験前とほとんど変わらなかった。また鋼ローラ側への移着成分も少なかった。このことから、摩擦面に二硫化モリブデンが介在すると、摩擦材と鋼ローラの直接接触の確率が少なくなることがうかがい知れる。この確率も、六チタン酸カリウム繊維の微細化とともに大きくなり、摩擦係数の増大につながってくるものと考えられる。

以上の結果およびハイドロパーオキシドと接触する遷移金属の順位⁽²⁾が $Co > Mn > Cu > Fe > Zn > Al > Mg > Ba$ であることを勘案すると、 K^+ は鋼ローラの Fe^{++} とイオン交換し、摩擦材側へFeをより取り込み、フェノールの分解で生じたハイドロパーオキシドを安定化するために使われたものと推察される。

3.5 表面状態 図8は試験前における摩擦材の表面状態を示したものである。六チタン酸カリウム繊維は長さが50 μm 程度で、その大部分は繊維方向が表面に沿うようにして入っている。

図9は、試験後の表面状態を示したものである。表面には、試験前に見られたような比較的大きな形状寸法の六チタン酸カリウム繊維は見当たらない。ただし、図8と相似形で、しかも5~10 μm 程度に微細化したものが表面に存在している。(a)の摩擦材ではFeが六チタン酸カリウムの繊維と繊維との間に入り込み、全体として表面粗さの変動を減少する役割を果たしているようである。(b)の摩擦材では二硫化モリブデンが繊維間に散在しているのが見受けられる。

図10は、鋼ローラ(S45C)の試験後の表面状態を示したものである。製作時に生じた細い線状の研削溝

表2 実験前の試験片の蛍光X線分析結果

Elements	Content %	
	(a)	(b)
K	31.7	30.7
Ti	30.6	26.2
Ba	19.6	18.5
S	12.1	12.1
Ca	6.0	4.8
Mo		7.8

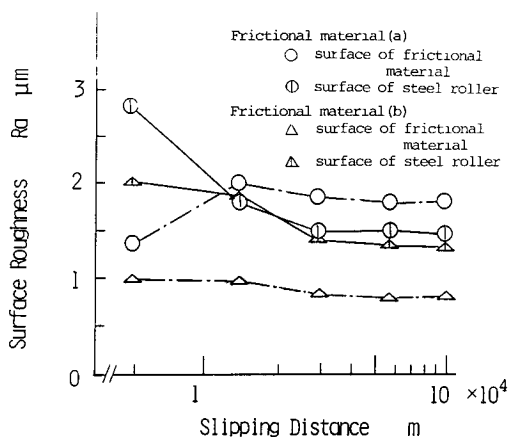


図7 滑り距離 2×10^3 m 経過後の試験片の蛍光X線分析結果

表3 滑り距離 6.3×10^4 m 経過後の試験片の蛍光X線分析結果

(a) 摩擦材(a) %

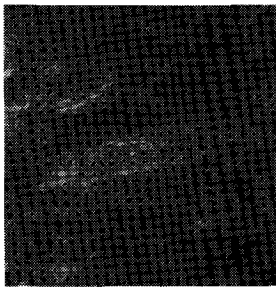
Element	Powder of Wear	Steel Roller	Frictional Material
K	27.5	1.2	1.6
Ti	37.2	0.6	12.4
Fe	2.5	89.8	82.6
Ba	22.5		1.6
S	9.9	2.1	
Ca	0.7	6.3	1.8

(b) 摩擦材(b) %

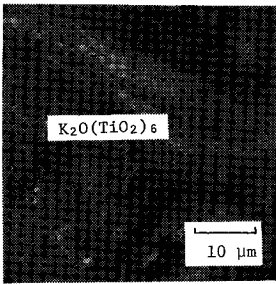
Element	Powder of Wear	Steel Roller	Frictional Material
K		3.4	24.8
Ti		6.2	40.8
Fe		81.6	2.9
Ba		3.3	18.4
S		2.1	10.1
Ca		3.4	2.0
Mo			0.9

が残っており、ほとんど摩耗の進んでいないことがわかる。いずれの摩擦材の表面にも、摩擦材側からの移着成分らしきものはほとんど見受けられなかった。こ

のことは表3の結果をも裏づけている。著者らの行った基剤としてアスベストを使用した⁽⁶⁾場合には、摺動相対材側に移着成分が見られたことは対照的であ

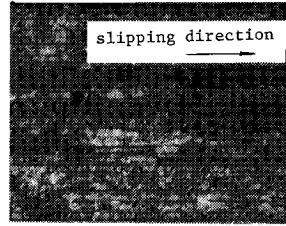


(a) 摩擦材(a)

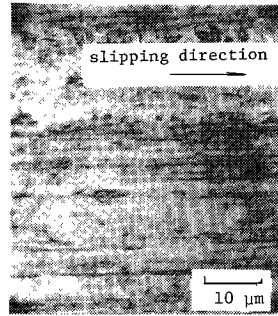


(b) 摩擦材(b)

図8 実験前の摩擦材表面状況

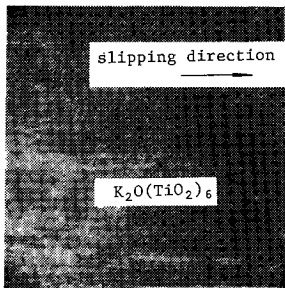


(a) 摩擦材(a)

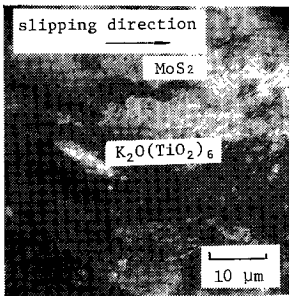


(b) 摩擦材(b)

図10 滑り距離 2×10^2 m 経過後の鋼ローラ表面の状態

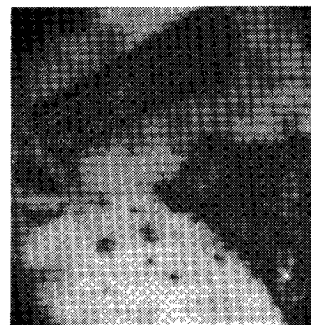


(a) 摩擦材(a)

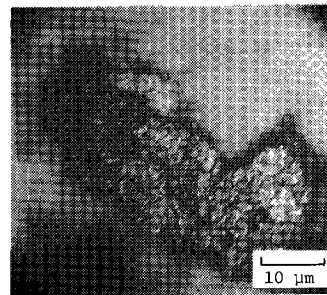


(b) 摩擦材(b)

図9 滑り距離 2×10^2 m 経過後の摩擦材表面の状態



(a) 摩擦材(a)



(b) 摩擦材(b)

図11 摩耗粉の状態

る。

図 11 は摩耗粉の形状を示したものである。摩耗粉は炭化状となっており、比較的大きなものも混じっている。そのような摩耗粉では鋼ローラの切削溝を転写した表面性状をしている。それゆえ、図 10 の結果と併せ考えると一度鋼ローラに付着するものの、吸着するほどにまでは至らず脱落していくことがわかる。摩耗粉中に Ti, K, Ba が多く Fe の少なかったこともこれを裏づけている。

この脱落した摩耗粉の厚さは工具顕微鏡で観察する限り、1 μm 程度と極めて薄い。したがって、摩擦材内部全体で熱分解が進むのではなく、表面近傍だけで行われているといえよう。試験中高温になるのは接点(総接触)通過中のみであり、通過してしまえば冷却が繰返され付着したタール状物質は熱疲労を起し脱落するものと考えられる。

4. ま と め

六チタン酸カリウム繊維を基剤とした摩擦材では、アスベストの場合に見られたような摺動相手材への吸着が多く摩耗も激しいといった現象は見られなかった。逆に(a)の摩擦材では相手材側からの成分(Fe)移着が多かった。摩耗量はそれほど多いというわけでは

なかった。(b)の摩擦材では二硫化モリブデンが摩擦面に介在するため摩擦初期では摩擦係数が低かった。しかし、摩擦の進行とともに六チタン酸カリウムの繊維と繊維の間に埋もれ、繊維が微細化する過程では摩擦係数の上昇が見られた。そして、繊維の微細化がある程度進むと摩擦係数の減少が見られるようになった。

このことと、摩擦材の熱分析結果等を勘案すると六チタン酸カリウム繊維には、フェノール樹脂の熱劣化を抑制するなんらかの機能があるものと推察される。また、結晶構造にすべりやすい面を持つということで10 μm 程度まで微細化が進むと、安定した摩擦状態を維持するようである。しかし、摩擦係数としては0.2程度と摩擦材としては低めとなるのが欠点であろう。

文 献

- (1) Comley, R. T., *ACS Organic Coating and Plastic Chemistry*, 26 (1966), 138.
- (2) 大沢, 工業化学, 71 (1968), 552.
- (3) 藤木, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96-11 (1988), 1109.
- (4) 願, 57-535, C (1991-3), 940.
- (5) Weintraub, M. H., *SAE Trans.*, 720054 (1972), 265.
- (6) 大滝, 機論, 45-399, C (1979), 1235.