



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101801851 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 03

(21) 申请号 200880107761. X

F16D 69/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 09. 12

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2007-238761 2007. 09. 14 JP

JP 8209455 A, 1996. 08. 13,

JP 5009462 A, 1993. 01. 19,

JP 63260821 A, 1988. 10. 27,

JP 63256526 A, 1988. 10. 24,

JP 61063529 A, 1986. 04. 01,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 03. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/066941 2008. 09. 12

审查员 史卫良

(87) PCT申请的公布数据

W02009/035166 JA 2009. 03. 19

(73) 专利权人 株式会社久保田

地址 日本大阪府

(72) 发明人 东健司 安田雅文

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 吴娟 孙秀武

(51) Int. Cl.

C01G 23/00 (2006. 01)

C09K 3/14 (2006. 01)

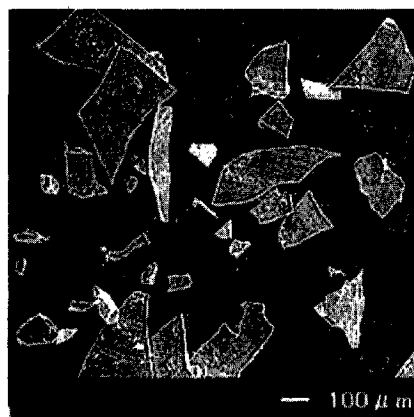
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

(54) 发明名称

非晶性复合碱金属钛酸盐组合物和摩擦材料

(57) 摘要

非晶性复合碱金属钛酸盐组合物, 其包含 60 重量%以上通式 $M_2O \cdot nTiO_2$ (式中, M 是碱金属元素中的 1 种或 2 种以上, n 是 1 ~ 4 的数) 所表示的碱金属钛酸盐、10 重量%以上的 SiO_2 , 且 $M_2O/SiO_2 \leq 2.5$, 化学上稳定, 耐吸湿性优异, 适合作为摩擦材料的基材材料。根据需要, 可以包含选自 B、Mg、Al、P、Ca 和 Zn 中的至少 1 种元素的氧化物, 和 / 或选自 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb 和 Ba 中的至少 1 种元素的氧化物。



1. 一种非晶性复合碱金属钛酸盐组合物,具有如下组成:通式 $M_2O \cdot nTiO_2$ 所表示的碱金属钛酸盐:60 ~ 90 重量%, SiO_2 :10 ~ 40 重量%,并且按重量比计 $M_2O/SiO_2 \leq 2.5$;通式中 M 是碱金属元素中的 1 种或 2 种以上, n 是 1 ~ 4 的数。

2. 权利要求 1 的非晶性复合碱金属钛酸盐组合物,含有 60 重量%以上至低于 90 重量%的碱金属钛酸盐,10 重量%以上至低于 40 重量%的 SiO_2 ,大于 0 重量%至 10 重量%以下的选自 B、Mg、Al、P、Ca 和 Zn 中的至少 1 种元素的氧化物。

3. 权利要求 1 的非晶性复合碱金属钛酸盐组合物,其含有 60 重量%以上至低于 90 重量%的碱金属钛酸盐,10 重量%以上至低于 40 重量%的 SiO_2 ,大于 0 重量%至 10 重量%以下的选自 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb 和 Ba 中的至少 1 种元素的氧化物。

4. 权利要求 2 的非晶性复合碱金属钛酸盐组合物,其含有 60 重量%以上至低于 90 重量%的碱金属钛酸盐,10 重量%以上至低于 40 重量%的 SiO_2 ,大于 0 重量%至 10 重量%以下的选自 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb 和 Ba 中的至少 1 种元素的氧化物。

5. 一种用于制动器或离合器的摩擦材料,其包含权利要求 1-4 中任一项所述的非晶性复合碱金属钛酸盐组合物中的一种以上。

非晶性复合碱金属钛酸盐组合物和摩擦材料

技术领域

[0001] 本发明涉及非晶性复合碱金属钛酸盐组合物,涉及化学稳定性和热稳定性优异的非晶性复合碱金属钛酸盐组合物以及混合了该组合物的摩擦材料。

背景技术

[0002] 通式 $M_2O \cdot nTiO_2$ (式中, M 是碱金属元素中的 1 种或 2 种以上) 所表示的碱金属钛酸盐通常作为纤维状化合物获得,例如有 M 为 K 且 $n = 2$ 的二钛酸钾、 M 为 Na 且 $n = 3$ 的三钛酸钠、 M 为 K 且 $n = 4$ 的四钛酸钾。然而,由于这些碱金属钛酸盐的碱成分多、结晶结构为层状,因此化学上不稳定,会出现摩擦材料成型时存在于层间的碱金属离子溶出,使构成摩擦材料基材的树脂劣化的问题。

[0003] 另一方面,当 TiO_2 增加时,碱金属钛酸盐的结晶结构变成隧道状且化学稳定性升高。作为该碱金属钛酸盐,例如有 M 为 K 且 $n = 6$ 的六钛酸钾、 M 为 Na 且 $n = 6$ 的六钛酸钠、 M 为 K 且 $n = 8$ 的八钛酸钾,其具有化学稳定性而且耐热性和绝热性也优异,因而广泛用作摩擦材料的基材。

[0004] 六钛酸钾通过作为代表性制造方法的熔融法制造,首先,将熔融的原料冷却固化以制作二钛酸钾的纤维块,然后通过水合反应使纤维块膨润分离。接着,对分离的纤维进行酸处理,使钾浸出直到组成变为六钛酸钾,然后进行固液分离、进行热处理,转化为隧道结构的六钛酸钾(日本专利第 2946107 号)。

发明内容

[0005] 发明所要解决的课题

[0006] 根据前述熔融法制造的六钛酸钾需要从二钛酸钾向六钛酸钾转化的工序,制造工序复杂。此外,由于有钾的浸出,因而理论收率低。

[0007] 而且,通过该熔融法得到的形状是板状纤维,难以根据所需性能制作板状以外的不同形状。

[0008] 本发明的目的是提供非晶性复合碱金属钛酸盐组合物,其不需要迄今为止的制造法所需的组成转化或结构转化工序、化学上稳定、耐吸湿性优异、且热稳定,适合作为摩擦材料的基材。

[0009] 发明者们进行了深入研究,结果发现:单独的非晶性 1 ~ 4 钛酸钾与结晶结构的钛酸钾同样,化学稳定性差、耐吸湿性不充分,但是通过合并预定量的 SiO_2 ,化学上稳定,可以具备耐吸湿性。

[0010] 解决课题的手段

[0011] 本发明中涉及的第 1 非晶性复合碱金属钛酸盐组合物具有如下组成:通式 $M_2O \cdot nTiO_2$ (式中, M 是碱金属元素中的 1 种或 2 种以上, n 是 1 ~ 4 的数) 所表示的碱金属钛酸盐:60 ~ 90 重量%, SiO_2 :10 ~ 40 重量%,且 $M_2O/SiO_2 \leq 2.5$ 。

[0012] 本发明中涉及的第 2 非晶性复合碱金属钛酸盐组合物具有如下组成:通式

$M_2O \cdot nTiO_2$ (式中, M 是碱金属元素中的 1 种或 2 种以上, n 是 1 ~ 4 的数) 所表示的碱金属钛酸盐: 60 重量% 以上至低于 90 重量%, SiO_2 : 10 重量% 以上至低于 40 重量%, 以及选自 B、Mg、Al、P、Ca 和 Zn 中的至少 1 种元素的氧化物: 大于 0 重量% 至 10 重量% 以下, 且 $M_2O/SiO_2 \leq 2.5$ 。

[0013] 本发明中涉及的第 3 非晶性复合碱金属钛酸盐组合物具有如下组成: 通式 $M_2O \cdot nTiO_2$ (式中, M 是碱金属元素中的 1 种或 2 种以上, n 是 1 ~ 4 的数) 所表示的碱金属钛酸盐: 60 重量% 以上至低于 90 重量%, SiO_2 : 10 重量% 以上至低于 40 重量%, 以及选自 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb 和 Ba 中的至少 1 种元素的氧化物: 大于 0 重量% 至 10 重量% 以下, 且 $M_2O/SiO_2 \leq 2.5$ 。

[0014] 本发明中涉及的第 4 非晶性复合碱金属钛酸盐组合物具有如下组成: 通式 $M_2O \cdot nTiO_2$ (式中, M 是碱金属元素的 1 种或 2 种以上, n 是 1 ~ 4 的数) 所表示的碱金属钛酸盐: 60 重量% 以上至低于 90 重量%, SiO_2 : 10 重量% 以上至低于 40 重量%, 选自 B、Mg、Al、P、Ca 和 Zn 中的至少 1 种元素的氧化物: 大于 0 重量% 至 10 重量% 以下, 以及选自 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb 和 Ba 中的至少 1 种元素的氧化物: 大于 0 重量% 至 10 重量% 以下, 且 $M_2O/SiO_2 \leq 2.5$ 。

[0015] 附图简述

[0016] 图 1 是制备例 1 中获得的扁平状非晶性复合碱金属钛酸盐组合物粉末的、由扫描电子显微镜获得的显微镜照片。

[0017] 图 2 是制备例 1 中获得的扁平状非晶性复合碱金属钛酸盐组合物粉末的、由扫描电子显微镜获得的显微镜照片。

[0018] 图 3 是制备例 2 中获得的纤维状非晶性复合碱金属钛酸盐组合物纤维的、由扫描电子显微镜获得的显微镜照片。

[0019] 图 4 是制备例 3 中获得的球状非晶性复合碱金属钛酸盐组合物粉末的、由扫描电子显微镜获得的显微镜照片。

具体实施方式

[0020] 如上所述, 本发明中涉及的非晶性复合碱金属钛酸盐组合物包含 60 重量% 以上通式 $M_2O \cdot nTiO_2$ (式中, M 是碱金属元素中的 1 种或 2 种以上, n 是 1 ~ 4 的数) 所表示的碱金属钛酸盐, 10 重量% 以上的 SiO_2 , 且 $M_2O/SiO_2 \leq 2.5$, 根据需要, 可以包含选自 B、Mg、Al、P、Ca 和 Zn 中的至少 1 种元素的氧化物, 和 / 或选自 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb 和 Ba 中的至少 1 种元素的氧化物。

[0021] 本发明中涉及的非晶性复合碱金属钛酸盐组合物适合用作摩擦材料的基材, 通过在摩擦材料中混合 3 ~ 50 重量%, 可以赋予优异的摩擦特性。

[0022] [碱金属钛酸盐]

[0023] 碱金属元素是元素周期表的第 1 族元素, 具体为 Li、Na、K、Cs 或 Rb。

[0024] 碱金属钛酸盐的非晶性是通过将起始原料混合物加热熔融, 然后对该熔融物进行淬火处理而获得的。淬火处理通常通过双辊法进行, 使相向的一对金属辊高速旋转, 同时使熔融物在双辊间隙流下, 使熔融物边与金属辊接触而淬火边通过辊间隙, 作为薄片状的凝固物排至下方。由于该淬火效果而成为非晶性的。

[0025] 对于由此得到的非晶性碱金属钛酸盐,即使是在式 $M_2O \cdot nTiO_2$ 中 n 的数为 4 以下的钛酸盐的情况下,通过合并 SiO_2 也可以确保优异的化学稳定性和耐吸湿性,因此在摩擦材料成型时,可以防止碱金属离子的溶出,不会对摩擦材料的基材构成树脂产生不良影响。

[0026] 需要说明的是,对于非晶性碱金属钛酸盐,在式 $M_2O \cdot nTiO_2$ 中 n 的数为大于 4 的钛酸盐的情况下,即使不包含 SiO_2 也是稳定的,但也可以含有 SiO_2 或 B、Mg、Al、P、Ca、Zn、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Ba 等的氧化物。

[0027] 此外,由于不需要如结晶六钛酸钾那样,通过热处理、脱碱金属处理、烧成等向隧道结构转化的工序以获得化学稳定性,因此可以简化制造工序,此外,也可以避免由脱碱金属处理引起的产率降低。

[0028] 此外,已知对于碱金属钛酸盐的非晶性结构,当适用于摩擦材料时,根据摩擦条件(温度、速度、压力等)发生软化、熔融反应,向摩擦界面供给适量的碱成分和钛成分,由此在各种条件下产生耐摩耗性显著提高的效果。为了获得这些效果,优选使非晶性复合碱金属钛酸盐组合物中所含的碱金属钛酸盐为 60 重量%以上。

[0029] $[SiO_2]$

[0030] SiO_2 通过使非晶性碱金属钛酸盐的非晶性结构的网络坚固、抑制常态时碱金属的溶出,使化学稳定性提高、耐吸湿性提高。

[0031] 因此,使非晶性复合碱金属钛酸盐组合物中含有 10 重量%以上的 SiO_2 ,同时将碱金属钛酸盐的 M_2O 与 SiO_2 之比,即 M_2O/SiO_2 规定为 2.5 以下。

[0032] 这样,非晶性复合碱金属钛酸盐组合物中所含的 SiO_2 的含量为 10 重量%以上,因此碱金属钛酸盐为 90 重量%以下。需要说明的是,由于碱金属钛酸盐为 60 重量%以上,因此 SiO_2 为 40 重量%以下。

[0033] $[B、Mg、Al、P、Ca \text{ 和 } Zn \text{ 的氧化物}]$

[0034] B、Mg、Al、P、Ca 和 Zn 的氧化物具有提高化学耐久性·稳定性的作用,还具有提高热稳定性的功能。因此,希望包含选自 B、Mg、Al、P、Ca 和 Zn 中的至少 1 种元素的氧化物。然而,含量过多时,碱金属钛酸盐与 SiO_2 的混合平衡破坏,因此上限设为 10 重量%。

[0035] 需要说明的是,在包含选自 B、Mg、Al、P、Ca 和 Zn 中的至少 1 种元素的氧化物的情况下,碱金属钛酸盐低于 90 重量%、 SiO_2 低于 40 重量%。

[0036] $[V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb \text{ 和 } Ba \text{ 的氧化物}]$

[0037] 当将 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb 和 Ba 的氧化物用作摩擦材料时,摩擦系数显著提高。因此,希望包含选自 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb 和 Ba 中的至少 1 种的氧化物。然而,含量过多时,碱金属钛酸盐与 SiO_2 的混合平衡破坏,因此上限设为 10 重量%。

[0038] 在包含选自 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb 和 Ba 中的至少 1 种元素的氧化物的情况下,碱金属钛酸盐低于 90 重量%, SiO_2 低于 40 重量%。需要说明的是,在除了前述的选自 B、Mg、Al、P、Ca 和 Zn 中的至少 1 种元素的氧化物之外,还包含这些元素的氧化物的情况下也同样。

[0039] $[\text{摩擦材料}]$

[0040] 本发明的非晶性复合碱金属钛酸盐组合物适合用作摩擦材料的基材,所述摩擦材料具体为构成汽车、铁道车辆、航空器、工业机械类等的制动装置中的制动衬片、制动盘衬

垫 (disk pad)、离合器衬片等的滑动面的摩擦材料。

[0041] 适合用作摩擦材料的基材的非晶性复合碱金属钛酸盐组合物的混合量优选为摩擦材料的 3 ~ 50 重量%。

[0042] 需要说明的是,摩擦材料中可以复合混合非晶性复合碱金属钛酸盐组合物,以及根据需要的其它公知材料(例如聚酰胺纤维、芳族聚酰胺纤维、钢纤维、铜纤维、玻璃纤维、陶瓷纤维、结晶钛酸盐化合物纤维等)。此外,这些材料可以根据需要、按照常规方式用硅烷类偶联剂、钛酸酯类偶联剂进行表面处理(偶联处理)后使用,以提高分散性、与粘合剂树脂的粘结性等。

[0043] 摩擦材料中可以根据需要适量混合公知的摩擦摩耗调节剂(例如天然·合成橡胶粉末、桫如树脂粉粒体、有机物粉末、石墨、二硫化钼、无机粉末、金属粉末、氧化物粉末等),关于各种添加剂(例如防锈剂、润滑剂、研磨剂等),也可以根据其用途·使用方式等适量混合。

[0044] 本发明的摩擦材料可如下制备:将基材分散在粘合剂树脂中,添加根据需要混合的摩擦摩耗调节剂和添加剂,均匀混合后配制原料组合物,预成型后进行模具成型,在加热·加压下(施加压力为约 10 ~ 40MPa,温度为约 150 ~ 200℃)进行粘结成型,从模具中取出后,根据需要在加热炉内实施热处理(150 ~ 200℃,保持约 1 ~ 12 小时),然后对该成型体进行机械加工、研磨加工,制成具有预定形状的摩擦材料。

实施例

[0045] [制备例 1:扁平状非晶性复合碱金属钛酸盐组合物]

[0046] 称量碳酸钾 (K_2CO_3) 和二氧化钛 (TiO_2),使 TiO_2/K_2O 的摩尔比为 2,将二者的均匀混合物在 800℃ 下进行 2 小时加热处理,获得钛酸钾 ($K_2O \cdot 2TiO_2$) 的粉末。向所得钛酸钾 ($K_2O \cdot 2TiO_2$) 中加入二氧化硅 (SiO_2) 和氢氧化镁 ($Mg(OH)_2$),使 $K_2O \cdot 2TiO_2/SiO_2/MgO$ 的重量比为 75/20/5,并将这些物质的混合物加入铂坩锅中,在 1200℃ 下熔融 1 小时。

[0047] 使所得熔融物流入以圆周速度 3.6m/s 旋转的金属双辊之间、淬火,然后用锤磨机将所得的淬火固化物粉碎,由此获得粉末。

[0048] 用扫描电子显微镜观察所得粉末,其显微镜照片如图 1 和图 2 所示。此外,用 X 射线衍射来检查有无结晶相,通过荧光 X 射线分析进行成分的定量,结果确认该粉末为原料组成几乎一致、平均直径约 300 μm ,平均厚度约 80 μm 的扁平状非晶性复合碱金属钛酸盐组合物。

[0049] 制备例 1 得到的待测组合物在表 1 中表示为 No. 2。

[0050] 作为与制备例 1 的 TiO_2/K_2O 的摩尔比和混合物组成不同的实例,由 TiO_2/K_2O 为 1.9、 $K_2O \cdot 1.9TiO_2/SiO_2 = 82/18$ 的混合物制作待测组合物,在表 1 中表示为 No. 1。

[0051] 作为与制备例 1 的 TiO_2/K_2O 的摩尔比和混合物组成不同的实例,由 TiO_2/K_2O 为 2、 $K_2O \cdot 2TiO_2/SiO_2/Fe_2O_3 = 75/20/5$ 的混合物制作待测组合物,在表 1 中表示为 No. 5。

[0052] 作为与制备例 1 的 TiO_2/K_2O 的摩尔比和混合物组成不同的实例,由 TiO_2/K_2O 为 2、 $K_2O \cdot 2TiO_2/SiO_2/MgO/ZrO_2 = 73/18/4/5$ 的混合物制作待测组合物,在表 1 中表示为 No. 6。

[0053] 作为与制备例 1 的 TiO_2/K_2O 的摩尔比和混合物组成不同的实例,由 TiO_2/K_2O 为 2、 $K_2O \cdot 2TiO_2 = 100$ 的混合物(不包含 SiO_2)制作待测组合物,在表 1 中表示为 No. 11。

[0054] 作为与制备例 1 的 $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 的摩尔比和混合物组成不同的实例,由 $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 为 1.7、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 1.7\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 85/11/4$ 的混合物制作待测组合物,在表 1 中表示为 No. 12。

[0055] 作为与制备例 1 的 $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 的摩尔比和混合物组成不同的实例,由 $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 为 3、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{MgO} = 83/8/9$ 的混合物制作待测组合物,在表 1 中表示为 No. 13。

[0056] [制备例 2:纤维状非晶性复合碱金属钛酸盐组合物]

[0057] 改变碳酸钾 (K_2CO_3) 和二氧化钛 (TiO_2) 的摩尔比,向以与制备例 1 同样的方法得到的钛酸钾 ($\text{K}_2\text{O} \cdot 1.7\text{TiO}_2$) 中加入二氧化硅 (SiO_2) 和氧化铝 (Al_2O_3),使 $\text{K}_2\text{O} \cdot 1.7\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的重量比为 78/18/4,将这些物质的混合物加入铂坩锅中,在 1150℃ 下熔融 2 小时。

[0058] 将所得熔融物转移至底部具有喷嘴孔的加热坩锅中,作为从喷嘴端部喷出的细流,向其吹压缩空气,由此获得纤维。

[0059] 用扫描电子显微镜观察所得纤维,其显微镜照片如图 3 所示。此外,由 X 射线衍射检查有无结晶相,通过荧光 X 射线分析进行成分的定量,结果确认该纤维是原料组成几乎一致、平均纤维长度约 1500 μm 、平均纤维直径约 30 μm 、平均纵横比(长度/直径)为 50 的纤维状非晶性复合碱金属钛酸盐组合物。

[0060] 制备例 2 制备的待测组合物在表 1 中表示为 No. 3。

[0061] [制备例 3:球状非晶性复合碱金属钛酸盐组合物]

[0062] 改变碳酸钾 (K_2CO_3) 和二氧化钛 (TiO_2) 的摩尔比,向以与制备例 1 同样的方法得到的钛酸钾 ($\text{K}_2\text{O} \cdot 2.8\text{TiO}_2$) 中加入二氧化硅 (SiO_2) 和碳酸钙 (CaCO_3),使 $\text{K}_2\text{O} \cdot 2.8\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CaO}$ 的重量比为 82/12/6,用热喷射装置(日本 Eutectic 株式会社制造,CASTON DYN DS8000)热喷射这些物质的混合物,在水中淬火,由此获得粉末。

[0063] 用扫描电子显微镜观察所得粉末,其显微镜照片如图 4 所示。此外,由 X 射线衍射检查有无结晶相,通过荧光 X 射线分析进行成分的定量,结果确认该粉末是原料组成几乎一致、平均粒径约 30 μm 的球状非晶性复合碱金属钛酸盐组合物。

[0064] 制备例 3 制备的待测组合物在表 1 中表示为 No. 4。

[0065] 需要说明的是, No. 14 是公知的结晶六钛酸钾的实例,其通过如下步骤制备:将按照 $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 的摩尔比为 2 混合的混合物在 1200℃ 下加热熔融 1 小时,使所得熔融物冷却固化,制作二钛酸钾的纤维块,通过水合反应使纤维块膨润分离,在酸处理和钾浸出处理后进行固液分离和热处理。平均纤维长度约 150 μm ,平均纤维宽度约 30 μm 。

[0066]

[表 1]

No.	成分	M ₂ O/SiO ₂	形状	尺寸	结晶相	重量增加率
1	K ₂ O•1.9TiO ₂ /SiO ₂ = 82/18	K ₂ O/SiO ₂ = 1.7	扁平状	平均直径: 300μm 平均厚度: 90μm	非晶性	3.6%
2	K ₂ O•2TiO ₂ /SiO ₂ /MgO = 75/20/5	K ₂ O/SiO ₂ = 1.4	扁平状	平均直径: 300μm 平均厚度: 90μm	非晶性	0.6%
3	K ₂ O•1.7TiO ₂ /SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 78/18/4	K ₂ O/SiO ₂ = 1.8	纤维状	平均纤维长度: 1.5mm 平均纤维直径: 30μm	非晶性	1.8%
4	K ₂ O•2.8TiO ₂ /SiO ₂ /CaO = 82/12/6	K ₂ O/SiO ₂ = 2.0	球状	平均粒径: 30μm	非晶性	0.3%
5	K ₂ O•2TiO ₂ /SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 75/20/5	K ₂ O/SiO ₂ = 1.4	扁平状	平均直径: 300μm 平均厚度: 90μm	非晶性	0.8%
6	K ₂ O•2TiO ₂ /SiO ₂ /MgO/ZrO ₂ = 73/18/4/5	K ₂ O/SiO ₂ = 1.5	扁平状	平均直径: 300μm 平均厚度: 90μm	非晶性	0.6%
11	K ₂ O•2TiO ₂ = 100	—	扁平状	平均直径: 300μm 平均厚度: 90μm	非晶性	54%
12	K ₂ O•1.7TiO ₂ /SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 85/11/4	K ₂ O/SiO ₂ = 3.2	扁平状	平均直径: 300μm 平均厚度: 90μm	非晶性	14%
13	K ₂ O•3TiO ₂ /SiO ₂ /MgO = 83/8/9	K ₂ O/SiO ₂ = 2.9	扁平状	平均直径: 300μm 平均厚度: 90μm	非晶性	8.2%
14	K ₂ O•6TiO ₂ = 100	—	板状 (纤维状)	平均纤维长度: 150μm 平均纤维宽度: 30μm	六钛酸钾	0.1%

[0067] 表 1 中, No. 1 ~ No. 6 是本发明的实施例, No. 11 ~ No. 13 是比较例, No. 14 是结晶结构的现有例。No. 11 是不包含 SiO₂ 的实例, No. 12 是 M₂O/SiO₂ 的值大于本发明的值 2.5

的实例, No. 13 是 SiO_2 的含量低、且 $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 的值大于本发明的值 2.5 的实例。

[0068] 参照表 1 可以看出, 与比较例 No. 11 ~ No. 13 相比, 本发明的实施例 No. 1 ~ No. 6 中由水分吸收引起的重量增加率小、耐吸湿性优异。

[0069] 需要说明的是, No. 14 中由水分吸收引起的重量增加率比本发明的实施例更小, 但其为结晶性的, 如前所述, 需要从二钛酸钾向六钛酸钾转化的工序, 制造工序复杂, 并且由于有钾的浸出, 会出现理论收率低的问题。

[0070] [吸湿性试验]

[0071] 为了检查 No. 1 ~ No. 6 和 No. 11 ~ No. 14 的待测组合物的耐吸湿性能, 在 30°C 、80% RH 的恒温恒湿气氛中放置 72 小时后检测水分吸收引起的重量增加率。重量增加率如表 1 所示。

[0072] [摩擦试验]

[0073] 准备包含 No. 1 ~ No. 6 和 No. 11 ~ No. 14 的组合物的摩擦材料用原料, 用 Eirich 混合机混合 3 分钟, 然后进行预成型 (16MPa、常温、2 分钟) 和热成型 (40MPa、 170°C 、10 分钟, 由成型 2 次的缓慢减压排气)。成型后实施热处理 (200°C 、5 小时), 切割成预定尺寸, 实施研磨加工, 获得待测摩擦材料。

[0074] 前述摩擦材料用原料按重量%计包含 20% 上面准备的组合物、4% Kevlar 浆粕、17% 铜纤维、4% 陶瓷纤维、10% 研磨材料、5% 云母、4% 有机粉末、6% 润滑材料、20% 硫酸钡、10% 酚醛树脂, 在表 2 中, 使用 No. 1 ~ No. 6 和 No. 11 ~ No. 14 的各组合物的待测摩擦材料分别表示为 No. 1a ~ No. 6a 和 No. 11a ~ No. 14a。

[0075] 关于各待测摩擦材料, 依照 JASO C427 “制动衬片、衬垫摩耗测力计试验方法”进行摩耗试验, 关于摩擦系数 (μ)、衬垫摩耗量 (mm) 和制动盘摩耗量 (μm), 得到表 2 所示的结果。需要说明的是, 摩擦系数是各温度下稳定时的平均摩擦系数, 衬垫摩耗量和制动盘摩耗量是每制动 1000 次的平均摩耗量。

[0076] [表 2]

[0077]

摩擦材料 No.	摩擦系数(μ)		衬垫摩耗量(mm)		制动盘摩耗量(μm)	
	100°C	400°C	100°C	400°C	100°C	400°C
1a	0.33	0.30	0.19	2.88	0.6	0.2
2a	0.34	0.31	0.15	2.51	0.6	0.1
3a	0.35	0.32	0.13	2.45	0.5	0.1
4a	0.37	0.35	0.17	2.84	0.8	1.2
5a	0.35	0.34	0.16	2.58	0.6	0.2
6a	0.36	0.35	0.15	2.55	0.7	0.3
11a	0.31	0.27	0.33	5.67	0.7	2.1
12a	0.32	0.28	0.30	4.67	0.7	1.6
13a	0.33	0.30	0.27	4.23	0.8	1.5
14a	0.36	0.34	0.25	3.21	1.1	3.6

[0078] 参照表 2 可以看出,与比较例 No. 11a 和 No. 12a 相比,本发明的实施例 No. 1a ~ No. 6a 在对应较低制动初速度的低温区域(100°C)至与摩擦面的升温相伴的对应高制动初速度的高温区域(400°C)具有高摩擦系数,衬垫和制动盘的摩耗量小、耐摩耗性优异。认为其原因是:在本发明的实施例中,从低温区域至高温区域,在摩擦界面上形成稳定的流动层,同时在配对制动盘表面上形成均匀的转移层。

[0079] 需要说明的是, No. 13a 与本发明的实施例几乎具有同等水平的高摩擦系数,但与本发明的实施例相比,衬垫摩耗量大、制动盘摩耗量大。认为其原因是:在制动盘表面形成的转移层比本发明的实施例中形成的转移层脆。

[0080] No. 14a 在摩擦系数这一点上与本发明的实施例同等或大于本发明的实施例,但衬垫摩耗量和制动盘摩耗量比本发明的实施例大。认为其原因是:No. 14a 是结晶性的,熔点高,不发生软化现象,因此与本发明的实施例相比,摩擦界面的流动层的稳定形成稍差。

[0081] 发明效果

[0082] 如上所述,本发明的非晶性复合碱金属钛酸盐组合物在化学上稳定且耐吸湿性优异,通过适用于汽车的制动盘衬垫等的摩擦材料,具有与以往的结晶碱金属六钛酸盐相比,在高温、高负荷下的摩擦系数几乎同等的稳定性,且可以获得耐摩耗性、对应面损伤得到改善的摩擦摩耗特性。

[0083] 另一方面,不需要如以往的结晶碱金属六钛酸盐那样进行组成转化或向隧道型结晶结构转化的结晶结构转化工序,也没有伴随前述工序中的碱金属浸出的收率降低,因此可以显著降低制造成本。

[0084] 此外,对于本发明的非晶性复合碱金属钛酸盐组合物具有如下优点:通过选择适当的制造方法,可以任意制作扁平状、纤维状或球状的组合物。

[0085] 从气孔的形成和强度提高的观点出发,适合选择扁平形状,典型的尺寸是平均直径为 10 ~ 600 μm ,平均厚度为 3 ~ 200 μm 。从气孔的形成和强度进一步提高的观点出发,适合选择纤维形状,典型的尺寸是平均直径为 5 ~ 100 μm ,纵横比(长度/直径)为 10

以上。从流动性和分散性的观点出发,适合选择球状形状,典型的尺寸是平均粒径为 5 ~ 100 μm 。

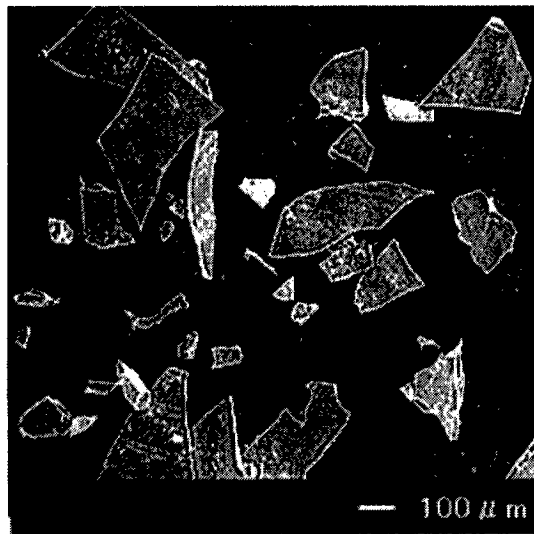


图 1

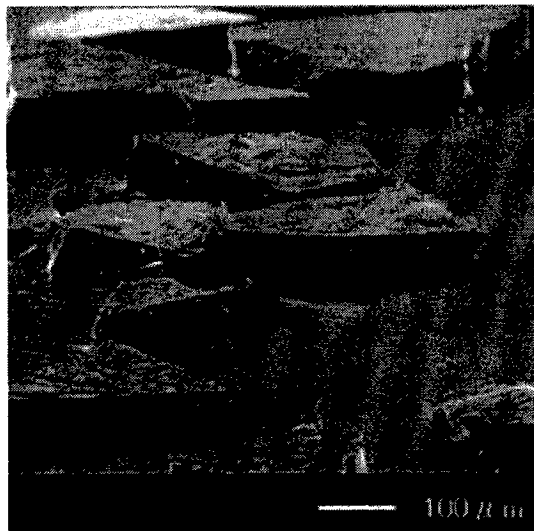


图 2

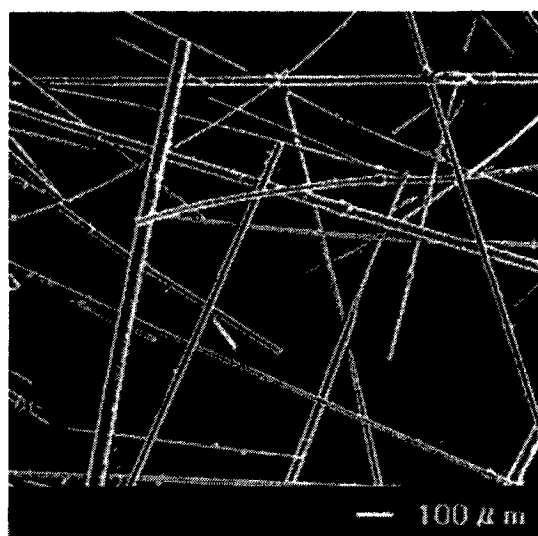


图 3

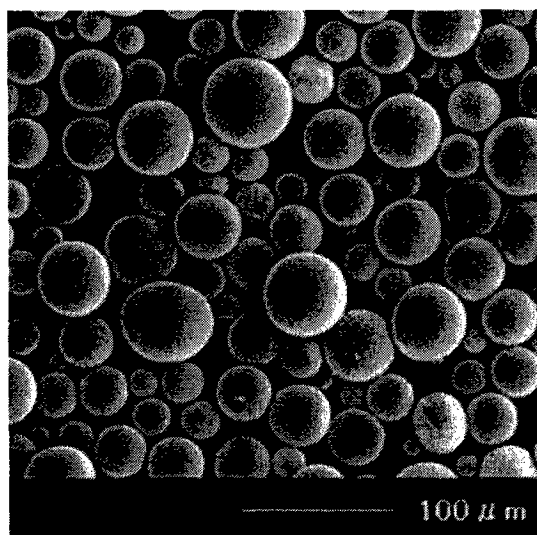


图 4