

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3768018号
(P3768018)

(45) 発行日 平成18年4月19日(2006. 4. 19)

(24) 登録日 平成18年2月10日(2006. 2. 10)

(51) Int. Cl.		F I		
CO 1 G	23/00	(2006. 01)	CO 1 G	23/00 C
F 1 6 D	69/02	(2006. 01)	F 1 6 D	69/02 F
CO 4 B	35/46	(2006. 01)	CO 4 B	35/46 Z
CO 9 K	3/14	(2006. 01)	CO 9 K	3/14 5 2 O C

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-354207	(73) 特許権者	000001052
(22) 出願日	平成10年12月14日(1998. 12. 14)		株式会社クボタ
(65) 公開番号	特開2000-178026(P2000-178026A)		大阪府大阪市浪速区敷津東一丁目2番47号
(43) 公開日	平成12年6月27日(2000. 6. 27)	(74) 代理人	100084238
審査請求日	平成14年4月30日(2002. 4. 30)		弁理士 宮崎 新八郎
		(72) 発明者	小林 勇
			兵庫県尼崎市浜1丁目1番1号 株式会社クボタ 技術開発研究所内
		(72) 発明者	東 健司
			兵庫県尼崎市浜1丁目1番1号 株式会社クボタ 技術開発研究所内
		(72) 発明者	安田 雅文
			兵庫県尼崎市浜1丁目1番1号 株式会社クボタ 技術開発研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合チタン化合物粉末およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式： $RTiO_3$

〔式中、Rは、Mg, Ca, Sr, Baから選ばれる1種ないし2種以上の元素〕で表されるチタン酸アルカリ土類金属の結晶粒と、

一般式： $A_X M_Y Ti_{8-Y} O_{16}$

〔式中、

Aは、アルカリ金属元素およびBaから選ばれる1種ないし2種以上の元素、Mは、Al, Fe, Cr, Ga, Mg, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種ないし2種以上の元素、

 $X = 0.5 \sim 3$ 、 $Y = X/2$ (Mが2価元素の場合)、 $Y = X$ (Mが3価元素の場合) 〕

で表されるホランダイト型オクトチタン酸塩の結晶粒とが結合した複合結晶粒子からなる複合チタン化合物粉末。

【請求項2】

TiO_2 または加熱により TiO_2 を生成するチタン化合物、 A_2O または加熱により A_2O を生成するアルカリ金属化合物、 BaO または加熱により BaO を生成するバリウム化合物、 RO または加熱により RO を生成するアルカリ土類金属化合物、および MO^* (MO^* は MO もしくは M_2O_3) または加熱により MO^* を生成するM元素化合物を、製造しようとする複合化合物粉末の結晶相の量比に応じた配合比率で混合し、その混合粉末

を造粒して、温度1300～1500℃で焼成処理することを特徴とする請求項1に記載の複合チタン化合物粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複合チタン化合物粉末、詳しくはチタン酸アルカリ土類金属の結晶粒とオクトチタン酸塩の結晶粒とが結合した複合粒子構造を有し、摩擦材の構成材料などとして有用な複合チタン化合物粉末およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

10

チタン酸系合成無機化合物として、チタン酸アルカリ土類金属： $RTiO_3$ 〔R：アルカリ土類金属〕、ホランダイト型構造のオクトチタン酸塩： $A_x M_x Ti_{8-x} O_{16}$ 〔A：アルカリ金属，M：Mg，Zn，Fe，Al等， $x=0.5\sim3$ 〕等が知られている。

チタン酸アルカリ土類金属は、高誘電率の化合物であることから、誘電体・圧電体等のエレクトロニクス分野の素材として実用されている。この化合物は、二酸化チタンとアルカリ土類金属酸化物との混合物を焼成処理する方法等により製造される（特開昭56-162403号公報，特公平5-27571号公報等）。

ホランダイト型オクトチタン酸塩は、高融点，低熱伝導率を有し、強度，化学的安定性などにもすぐれ、耐熱材，断熱材，補強材などとして有用な化合物であり、二酸化チタン，アルカリ金属酸化物，アルカリ土類金属酸化物の混合物を焼成処理する方法等により製造される（特公昭62-41176号公報，無機材質研究所研究報告第57号第4-7頁）。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

上記のチタン酸系合成無機化合物は、化学組成と結晶構造に基づく物性を有する有用な工業材料であるが、その用途は限られている。本発明は、チタン酸系合成無機化合物の工学的応用の拡大・多様化を可能とし、例えば、摩擦材の構成材料として、自動車用ブレーキ装置の小型・軽量化、制動機能の向上・安定化等に要求される良好な摩擦・摩耗特性を得ることができる、改良された材料特性・機能を有するチタン化合物粉末およびその製造方法を提供するものである。

【0004】

30

【課題を解決するための手段】

本発明の複合チタン化合物粉末は、

一般式： $RTiO_3$ …〔1〕

〔式中，Rは、Mg，Ca，Sr，Baから選ばれる1種ないし2種以上の元素〕で表されるチタン酸アルカリ土類金属の結晶粒と、

一般式： $A_x M_y Ti_{8-y} O_{16}$ …〔2〕

〔式中，

Aは、アルカリ金属元素およびBaから選ばれる1種ないし2種以上の元素、Mは、Al，Fe，Cr，Ga，Mg，Co，Ni，Cu，Znから選ばれる1種ないし2種以上の元素、

40

$x=0.5\sim3$ 、

$y=x/2$ （Mが2価元素の場合）， $y=x$ （Mが3価元素の場合）〕

で表されるホランダイト型オクトチタン酸塩の結晶粒とが結合した複合結晶粒子からなることを特徴としている。

【0005】

本発明の複合化合物粉末は、チタン酸アルカリ土類金属（ $RTiO_3$ ）〔1〕の粉末とオクトチタン酸塩（ $A_x M_y Ti_{8-y} O_{16}$ ）〔2〕の粉末との単なる混合物とは異なり、これら2種の結晶が結合した複合結晶粒子からなる粉末である。その粒子構造の効果として、両者の単なる混合粉末と異なる材料特性・機能を有し、例えば自動車用ブレーキ装置の摩擦材の基材成分として適用される場合、単なる混合粉末では得られない摩擦係数，耐摩

50

耗性、相手攻撃性等の改良された特性を得ることを可能にする（後記参考例）。

【0006】

本発明の複合化合物粉末は焼成プロセスにより製造される。

出発原料は、二酸化チタン (TiO_2) 又は加熱により TiO_2 を生成するチタン化合物、酸化アルカリ金属 (A_2O) 又は加熱により A_2O を生成するアルカリ金属化合物、 BaO または加熱により BaO を生成するバリウム化合物、酸化アルカリ土類金属 (RO) 又は加熱により RO を生成するアルカリ土類金属化合物、および M 元素酸化物 (MO^*) 又は加熱により MO^* (MO^* は MO もしくは M_2O_3) を生成する化合物を所要の比率で配合することにより調製される。

原料粉末混合物は造粒処理され、適当な粒径の造粒粉として焼成処理に付される。処理温度は $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ である。 10

【0007】

焼成処理において、出発原料中の TiO_2 および RO は、下式〔I〕の反応によりチタン酸アルカリ土類金属化合物〔1〕を生成し、 TiO_2 、 A_2O および MO^* は下記〔II〕の反応によりオクトチタン酸塩〔2〕を生成する。



〔式中、 R は前記と同義〕



〔式中、 A 、 M 、 x 、 Y は前記と同義〕

【0008】

上記焼成処理における複合粒子を構成する RTiO_3 〔1〕と $\text{A}_x\text{M}_y\text{Ti}_{8-y}\text{O}_{16}$ 〔2〕の結晶相の生成量比は、原料配合量比により制御される。また生成するこれらの結晶は微細である（チタン酸アルカリ土類金属の結晶はサブミクロン、オクトチタン酸塩のそれは数ミクロンのオーダーである）。微細な結晶として生成するのは、焼成反応による複合析出の過程で、相互に結晶成長を抑制しあうことによるものである。なお、焼成処理を経て得られる複合粒子は、焼成処理に付された造粒粉のそれとほぼ同じ粒子形態（形状・サイズ）を有する。 20

【0009】

【発明の実施の形態】

出発原料の調製に使用され前記チタン化合物は、精製アナターゼ、精製ルチル、ハロゲン化物、水和物などであり、アルカリ金属化合物は、 Na 、 K 、 Li 、 Rb 、 Cs 等の酸化物、炭酸塩、ハロゲン化物、水酸化物などである。 R 元素化合物には、 Ca 、 Sr 、 Mg 等の酸化物、炭酸塩、ハロゲン化物、水酸化物などが使用され、 M 元素化合物は、 Al 、 Fe 、 Cr 、 Ga 等の酸化物、炭酸塩、ハロゲン化合物、水酸化物等が使用される。原料粉末は、焼成反応を効率的に行わせるために、平均粒径約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細粒径であるのが好ましい。所定の組成に調整された出発原料粉末は、乾式または湿式造粒により、適当な粒径の造粒粉（例えば、平均粒径約 $10 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ ）として焼成処理に付される。 30

【0010】

焼成処理は、温度約 $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ に適当時間（例えば、 $1 \sim 4\text{ Hr}$ ）保持することにより行われる。焼成温度を 1300°C 以上とするのは、それより低温度では、 RTiO_3 の結晶を生成し得ても、 $\text{A}_x\text{M}_y\text{Ti}_{8-y}\text{O}_{16}$ の生成反応の遅延ないし反応生成量の不足をきたし、結果として、出発原料の成分配合比に対応した相構成を有する複合化合物粉末を得ることが困難となるからである。また、処理温度の上限を 1500°C とするのは、これを越えると、粒子同士の焼結による凝集が進み、処理後の焼成物の解砕処理に、機械的な処理手段を必要とし処理操作が煩瑣となるからである。 40

【0011】

焼成処理の後、焼成物に、振動ふるい等の軽度の解砕処理を施すことにより、チタン酸アルカリ土類金属 (RTiO_3) の結晶粒とオクトチタン酸塩 ($\text{A}_x\text{M}_y\text{Ti}_{8-y}\text{O}_{16}$) の結晶粒が結合した複合粒子からなる粉末を得る。 50

得られる複合粒子の形状・粒径は、焼成処理に供した造粒粉のそれとほぼ同じである。すなわち、造粒粉の粒子形態は、焼成後の複合粒子にほぼそのまま受け継がれる。従って、造粒粉の粒形態により製品粉末の粒子形態を制御することができる。

【0012】

本発明の複合チタン化合物粉末の複合粒子を構成するチタン酸アルカリ土類金属 (RTiO_3) とオクトチタン酸塩 ($\text{A}_x \text{M}_y \text{Ti}_{8-y} \text{O}_{16}$) の結晶相の量比は、粉末の用途・要求特性等に応じて任意に調節される。典型的には、 $\text{RTiO}_3 / \text{A}_x \text{M}_y \text{Ti}_{8-y} \text{O}_{16}$ (モル比) : $1 / 0.1 \sim 1 / 0.2$ の構成比が与えられる。この構成量比を有する複合チタン化合物粉末は、例えば自動車用ブレーキ装置の摩擦材の基材成分として好適であり、その複合結晶構造の効果として、チタン酸アルカリ土類金属やオクトチタン酸塩の単体の粉末、またはこれらの単なる混合粉末の使用では得られない、高摩擦係数 (μ)、耐摩耗性、相手攻撃性等の改良された摩擦摩耗特性をもたらす。

10

【0013】

【実施例】

精製アナターゼ粉末、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、およびM元素酸化物からなる粉末混合物に、適量の水(粉末分の約2倍重量)を加えてスラリーを調製し、湿式噴霧乾燥機(スプレードライヤ)で処理することにより乾燥物として、造粒粉(平均粒径: 約40 μm)を得る。

造粒粉をアルミナるつぼに入れ、電気炉で焼成処理(処理温度: 1350 $^{\circ}\text{C}$, 処理時間: 約1hr)する。焼成処理後、焼成物を振動ふるいにかけて、解砕して粉末を得る。

20

【0014】

表1に原料混合物の組成配合、および焼成反応生成物(複合粉末)の相構成(結晶相とその量比)を示す。

複合化合物粉末は、出発原料混合物の組成配合に対応して、チタン酸アルカリ土類金属 (RTiO_3) とオクトチタン酸塩 ($\text{A}_x \text{M}_y \text{Ti}_{8-y} \text{O}_{16}$) の結晶相が複合的に析出形成した相構成を有する複合粒子からなる。粒子形態は、造粒粉と同じ球形状を呈し、平均粒径は約40 μm である。

【0015】

【表1】

No	出発原料の配合組成 (モル比) $TiO_2 / R_2O / A_2O / M_2O_3$	焼成反応生成物の結晶相構成 $R_2TiO_3 / A_xM_yTi_{8-y}O_{16}$ モル比 (重量比)
1	$TiO_2 / CaO / K_2O / Al_2O_3$ (1.9 / 1.0 / 0.1 / 0.1)	$CaTiO_3 / K_{1.6}Al_{1.6}Ti_{6.4}O_{16}$ (1 / 0.14 / 60 / 40)
2	$TiO_2 / CaO / K_2O / Fe_2O_3$ (1.7 / 1.0 / 0.1 / 0.1)	$CaTiO_3 / K_{2.2}Fe_{2.2}Ti_{5.8}O_{16}$ (1 / 0.12 / 60 / 40)
3	$TiO_2 / SrO / K_2O / Al_2O_3$ (2.2 / 1.0 / 0.1 / 0.1)	$SrTiO_3 / K_{1.6}Al_{1.6}Ti_{6.4}O_{16}$ (1 / 0.18 / 60 / 40)
4	$TiO_2 / SrO / K_2O / Fe_2O_3$ (1.9 / 1.0 / 0.2 / 0.2)	$SrTiO_3 / K_{2.2}Fe_{2.2}Ti_{5.8}O_{16}$ (1 / 0.16 / 60 / 40)
5	$TiO_2 / CaO / K_2O / ZnO$ (1.9 / 1.0 / 0.1 / 0.1)	$CaTiO_3 / K_{1.6}Zn_{0.8}Ti_{7.2}O_{16}$ (1 / 0.13 / 60 / 40)

【0016】

【参考例】

〔自動車ブレーキ・ディスク・パッドの製作および摩擦特性の評価〕

(1) ディスク・パッドの製作

表2に示す組成物を調製し、常法に従って予備成形（加圧力：15 MPa，時間：1分）、および金型による結着成形（加圧力：15 MPa，温度：170℃，時間：5分）を行い、離型後、熱処理（180℃に3 Hr保持）した後、研磨加工を施して供試ディスク・パッドA～Dを得る。

ディスクパッドAおよびBは、基材粉末として前記実施例のNo.1およびNo.4の粉末（平均粒径：40μm）を使用した例、ディスクパッドCは、チタン酸カルシウム単相粉末（平均粒径40μm）、ディスクパッドDは、チタン酸カルシウム単相粉末とオクトチタン酸塩単相粉末（平均粒径40μm）の混合粉末を使用した例である。

【0017】

(2) 摩擦試験

JASO C 406「乗用車ブレーキ装置ダイナモメータ試験方法」による第2効力試験を実施。制動初速度…50 km/h，100 km/h，減速度…0.3 G

試験結果を表2の下段に示す。「対面損傷性」は、試験後の相手材（材種：FC250）の肉眼観察による表面の摩耗損傷の度合いを対比したものである（○：極めて軽微，△：やや多い，×：顕著）。

本発明の複合化合物粉末を使用したディスク・パッドA，Bは、他の供試ディスクパッドC，Eに比し、高い摩擦係数μを安定に維持している。また、相手攻撃性も良好である。

【0018】

【表2】

項 目		供 試 デ ィ ス ク パ ッ ド			
		A	B	C	D
摩 擦 材 の 組 成 体 積 %	基材	実施例1の粉末	—	—	—
	成分粉末	実施例4の粉末	20	—	—
		化合物1 粉末*1	—	20	10
		化合物2 粉末*2	—	—	10
		ケブラーバルブ	8	8	8
		カシューダスト	15	15	15
		フェノール樹脂	20	20	20
		銅粉末	5	5	5
		グラファイト	7	7	7
		硫酸バリウム	25	25	25
摩 擦 特 性	平均 摩擦係数 (μ)	T1 *4	0.43	0.41	0.36
		T2 *5	0.39	0.38	0.39
	対面損傷性	○	○	△	×

*1:チタン酸カルシウム[CaTiO₃]
 *2:オクトチタン酸塩粉末[K_{1.6}Al_{1.6}Ti_{6.4}O₁₆]
 *4:制動初速度 50 km/h
 *5:制動初速度 100 km/h

【0019】

【発明の効果】

本発明の複合チタン化合物粉末は、チタン酸アルカリ土類金属結晶粒とオクトチタン酸塩結晶粒の異種の結晶相が結合した粒子構造を有する効果として、これらの化合物粉末の単なる混合粉末では得られない材料特性を有し、各種分野での工業材料として有用である。例えば、自動車等のブレーキ装置を構成する摩擦材に適用して、高摩擦係数(μ)、高耐摩耗性、良好な対面損傷性等の改良された摩擦摩耗特性を得ることができ、ブレーキ装置の小型・軽量化、耐久性・制動機能の安定性の向上等の効果をもたらすものである。

10

20

30

フロントページの続き

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 特開平10-045413 (JP, A)
特開平09-315817 (JP, A)
特開平07-26032 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01G 1/00-23/08
C04B 35/46
C09K 3/14
F16D 69/02