

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5852308号
(P5852308)

(45) 発行日 平成28年2月3日(2016.2.3)

(24) 登録日 平成27年12月11日(2015.12.11)

(51) Int.Cl.

F 1

C09K 3/14 (2006.01)
F 16D 69/02 (2006.01)
F 16D 69/00 (2006.01)C09K 3/14 530E
C09K 3/14 520M
C09K 3/14 520G
C09K 3/14 520F
F 16D 69/02 B

請求項の数 9 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2010-286686 (P2010-286686)

(22) 出願日

平成22年12月22日 (2010.12.22)

(65) 公開番号

特開2011-149018 (P2011-149018A)

(43) 公開日

平成23年8月4日 (2011.8.4)

審査請求日

平成25年12月2日 (2013.12.2)

(31) 優先権主張番号

特願2009-290886 (P2009-290886)

(32) 優先日

平成21年12月22日 (2009.12.22)

(33) 優先権主張国

日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000516

曙ブレーキ工業株式会社

東京都中央区日本橋小網町19番5号

(74) 代理人 110002000

特許業務法人栄光特許事務所

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(72) 発明者 高橋 英樹

東京都中央区日本橋小網町19番5号 曙

ブレーキ工業株式会社内

(72) 発明者 栗原 生

東京都中央区日本橋小網町19番5号 曙

ブレーキ工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】摩擦材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

纖維基材、摩擦調整材及び結合材を含有してなる摩擦材の製造方法において、結合材として配合したケイ素含有ポリマーを酸化雰囲気で熱処理することにより不融化して、酸素と架橋させた後、焼成処理して Si - C ネットワークが形成されたことを特徴とする摩擦材の製造方法。

【請求項 2】

更に、ジルコニア、アルミナ、チタニア、マグネシア、フッ化カルシウム、ボロンナイトライド及び SiC から選択される少なくとも 1 つの無機材料を含有する請求項 1 記載の摩擦材の製造方法。

10

【請求項 3】

前記熱処理が、160 ~ 350 の温度で、1 ~ 10 時間の間行ったものである請求項 1 又は 2 に記載の摩擦材の製造方法。

【請求項 4】

前記ケイ素含有ポリマーがポリカルボシラン、ポリオルガノボロシラザン、ポリボロシリキサン、ポリカルボシラザン、パーキドロポリシラザンの群から選択された 1 つ又は 2 つ以上の化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の摩擦材の製造方法。

【請求項 5】

前記ケイ素含有ポリマーが摩擦材組成全体の 5 ~ 10 質量 % 配合されていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の摩擦材の製造方法。

20

【請求項 6】

前記不融化処理における熱処理の昇温速度を、1時間あたり14～140で行うこととを特徴とする請求項1～5のいずれか1つに記載の摩擦材の製造方法。

【請求項 7】

前記不融化処理における熱処理を、ミリ波加熱を用いて行うことを特徴とする請求項1～6のいずれか1つに記載の摩擦材の製造方法。

【請求項 8】

前記熱処理の後、さらに800～1000の温度で1～2時間焼成することを特徴とする請求項1～7のいずれか1つに記載の摩擦材の製造方法。

【請求項 9】

前記熱処理の前に、上記原材料に圧力25～300MPaの予備成形を施すことを特徴とする請求項1～8のいずれか1つに記載の摩擦材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車、鉄道、航空機、産業機械等に使われているブレーキ用摩擦材に関するものであり、特に小型・軽量化可能な、高温・高負荷に耐え得る耐熱性に優れた摩擦材及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

主に自動車などに使われている摩擦材は、フェノール樹脂を代表とする熱硬化性樹脂を結合材(バインダー)として成形されているが、結合材が有機材料であることから高速での摩擦係数の低下、制動熱による有機材料の熱変形や劣化による摩擦材の貼りつきが問題となっている。近年、摩擦材に求められる性能は省エネルギー化を目的に小型・軽量化が進み、摩擦材にかかる負荷は益々厳しくなっている。これらの問題解決のため、銅系焼結合金による摩擦材、C/Cコンポジット、CMC(セラミックスマトリックスコンポジット)、有機材料を焼成・炭化させた摩擦材などが特許文献1～3に提案されている。

しかしながら、これらの摩擦材は、その製法の困難性、製造する上での高エネルギー、コストが従来品より割高になるなど、課題が残っている。

【0003】

また、特許文献1及び特許文献2には、ピッチを含む有機材料を焼結・炭化して結合材とした摩擦材が提案されている。一般に、有機材料を焼成炭素化して結合材となるようにして摩擦材を製造する場合、有機材料、無機充填材、固体潤滑材、金属材料等の原材料を混合し、この混合物を真空、還元ガス、不活性ガスの何れかの雰囲気中で必要な荷重をかけながら550～1000程度に昇温して保持する。これにより、有機材料が焼成炭素化して結合材として機能し、摩擦材が製造される。しかし、焼成摩擦材のバインダーとしてピッチを配合すると有害成分であるベンゾピレンを微量に含有しており、昨今の環境規制から使用が制限される可能性がある。今後、使用禁止になった場合、焼成摩擦材のバインダーとして代替原材料が必要になってくる。

【0004】

一方、一般的なディスクブレーキ用摩擦材はフェノール樹脂を代表とする熱硬化性樹脂を結合材として成形されるが、熱成形過程において有機結合材の熱硬化反応によりガスが発生する。この発生したガスが熱成形された摩擦材内部に閉じ込められ、そのガス圧が大きすぎる場合には、プレス圧の除圧時に一気に解放され、ヒビやフクレを生じる原因となる。

【0005】

特許文献4には、熱硬化性樹脂とともに有機金属化合物を含有させることで、高温作動時において揮発分が少なく、耐フェード性、耐摩耗性に優れた摩擦材を提供する技術が記載されているが、このような無機バインダーを用いた摩擦材であっても同様な現象を起こす。

10

20

30

40

50

【0006】

フェノール樹脂などをバインダーとした摩擦材のヒビ、フクレの解決策としては、特許文献5に熱成形型のパンチ材質を、熱伝導性を上げたものに変更し、温度勾配を設けて発生ガスの排出を促す方法がある。また、特許文献6には成形時に加圧と除圧を繰り返し、除圧時に圧力の解放を制御することによって、急激なガス膨張を抑止する解決策も記載されている。

特許文献7では、押え型、中型及び加圧型からなる摩擦材の熱成形用金型を用いて摩擦材原料の予備成形体を熱成形する際、押え型と加圧型に温度差を設け、熱成形時に予備成形体が最後に硬化する部分を押え型か加圧型のいずれか一方に寄せるとともに、この最終硬化部に対応する押え型または加圧型に前記最終硬化部に突入し、かつ前記の型に外部に通じるガス抜き路を持つ突起を設けることによって前記最終硬化部からガス抜きできるようにした摩擦材の熱成形過程のガス抜き方法が記載されている。10

しかし、これらの方法を用いても未だ十分とはいえず、熱成形完了後に製品が徐々に膨張、フクレを起こすケースが確認され、これらの対策を施した場合でも解決にならなかつた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2006-306970号公報

【特許文献2】特開平11-132270号公報

20

【特許文献3】特開平3-51531号公報

【特許文献4】特開平7-292349号公報

【特許文献5】特開2003-232392号公報

【特許文献6】特開2003-145565号公報

【特許文献7】特開2003-127155号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記したように、高温・高負荷に耐えるディスクブレーキパッドを製造する場合、結合材等を焼成・炭化させて摩擦材とすることがあるが、その製法の困難性、製造する上での高エネルギー消費、コストが従来品より割高になるなど実用性に問題がある。その中で有機系摩擦材(NAO材、Non-Asbestos-Organic)と同様な製造プロセスに焼成工程を付け加えるだけで製造することができる高耐熱性パッドを提供できれば、上記の高エネルギー生産の問題を解決することができる。30

従って、本発明の課題の一つは、高温・高負荷に適合し、有機系摩擦材と同様な工程に焼成工程を付け加えるだけで製造できる高耐熱性パッドを提供することである。

【0009】

本発明のもう一つの課題は、結合材にピッチを含む有機系樹脂を使用すると製造工程内で有害成分のベンゾピレンが排出される恐れがあるので、代替材料としてケイ素含有ポリマーを焼成摩擦材の結合材として応用することを目的とする。40

また、無機バインダーを用いた摩擦材において、従来の成形法では熱成形完了後に製品が徐々に膨張、フクレを起こすケースが確認され、各種対策を施した場合でも解決にならなかつた。従って、本発明の別の目的は、熱成形完了後の製品のフクレを解消することができる品質の優れた摩擦材を得る成形方法を開発することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、既存の製造工程で高耐熱性摩擦材あるいは焼成摩擦材を製造するため、成形条件及び摩擦材の各種バインダー等を各種検討した結果、下記(1)～(11)により本発明の課題を解決した。

(1) 繊維基材、摩擦調整材及び結合材を含有してなる摩擦材において、結合材として配

50

合したケイ素含有ポリマーを酸化雰囲気で熱処理することにより不融化して、酸素と架橋させた後、焼成処理して Si - C ネットワークが形成されたことを特徴とする摩擦材。

(2) 更に、ジルコニア、アルミナ、チタニア、マグネシア、フッ化カルシウム、ボロンナイトライド及び SiC から選択される少なくとも 1 つの無機材料を含有する上記(1)に記載の摩擦材。

(3) 前記熱処理が、160 ~ 350 の温度で、1 ~ 10 時間の間行ったものである上記(1)又は(2)に記載の摩擦材。

【0011】

(4) 前記ケイ素含有ポリマーがポリカルボシラン、ポリオルガノボロシラザン、ポリボロシロキサン、ポリカルボシラザン、パーキドロポリシラザンの群から選択された 1 つ又は 2 つ以上の化合物である上記(1) ~ (3) のいずれか 1 つに記載の摩擦材。

(5) 前記ケイ素含有ポリマーが摩擦材組成全体の 5 ~ 10 質量 % 配合されていることを特徴とする上記(1) ~ (4) のいずれか 1 つに記載の摩擦材。

【0012】

(6) 少なくとも予備成形、熱成形及び熱処理の工程を含む、纖維基材、摩擦調整材及び結合材を含有してなる摩擦材の製造方法において、該結合材としてケイ素含有ポリマーを配合し、熱成形の後、160 ~ 350 の温度で、1 ~ 10 時間の間、酸化雰囲気で熱処理することにより不融化して、酸素と架橋させた後、焼成処理したことを特徴とする摩擦材の製造方法。

(7) 摩擦材が、更に、ジルコニア、アルミナ、チタニア、マグネシア、フッ化カルシウム、ボロンナイトライド及び SiC から選択される少なくとも 1 つの無機材料を含有する上記(6)に記載の摩擦材の製造方法。

(8) 前記不融化処理における熱処理の昇温速度を、1 時間あたり 14 ~ 140 で行うこととする上記(6)又は(7)に記載の摩擦材の製造方法。

(9) 前記不融化処理における熱処理を、ミリ波加熱を用いて行うこととする上記(6) ~ (8) のいずれか 1 つに記載の摩擦材の製造方法。

【0013】

(10) 前記熱処理の後、さらに 800 ~ 1000 の温度で 1 ~ 2 時間焼成することを特徴とする上記(6) ~ (9) のいずれか 1 つに記載の摩擦材の製造方法。

(11) 前記予備成形が圧力 25 ~ 300 MPa の予備成形を施したことを特徴とする上記(6) ~ (10) のいずれか 1 つに記載の摩擦材の製造方法。

【発明の効果】

【0014】

結合材をストレートフェノール樹脂のような有機材料からケイ素含有ポリマーに変更したことにより、酸素との架橋による母材強化機構を形成することから、従来の摩擦材よりも耐熱性を上げることが出来る。また、ケイ素含有ポリマーを酸化雰囲気で加熱すれば、加熱処理中に流れ出さないので、摩擦材用のバインダーとして使用可能である。特に、加熱処理の昇温速度を低速に制御したり、ミリ波加熱を用いることにより、ケイ素含有ポリマーの加熱中の流出を更に抑えることができる。

更に、その製造では従来の既存設備のみで対応できることから製造コストも同等となり、設備投資の必要もない。

また、ピッチを焼成摩擦材のバインダーとして使用すると、有害物質であるベンゾピレンが製造工程内で微量排出される懼れがあるが、ケイ素含有ポリマーに替えると環境汚染のない耐熱性に優れた焼成摩擦材として使用することが可能となる。

【0015】

更に、摩擦材の結合材にケイ素含有ポリマーを使用した場合には完全にヒビ・フクレの発生を抑えることはできないが、ケイ素含有ポリマーを使用して高圧力で予備成形を行うと熱成形時の厚み変化が少ない。よって、ガスの排出口を塞ぐことなく、ヒビ・フクレの発生防止になり、品質の優れた摩擦材を製造できる。また、ニアネットシェイプ(near net shape)での成形が可能であり、通常の予備成形品に比べてボロツキが

10

20

30

40

50

ないため、ハンドリングが良好となる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】ストレートフェノールとポリカルボシランの空気中におけるTG(熱重量分析)の結果を示す図である。

【図2】(a)昇温速度を制御せずに熱処理した摩擦材(実施例5)と、(b)制御して熱処理した摩擦材(実施例8)のケイ素元素のマッピングを示す電子顕微鏡写真である。

【図3】(a)昇温速度を制御して熱処理した摩擦材(実施例9)と、(b)ミリ波加熱により熱処理した摩擦材(実施例10)のケイ素元素のマッピングを示す電子顕微鏡写真である。

10

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の実施形態について詳しく説明する。

本発明に用いられるケイ素含有ポリマーは、例えば、SiCからなるセラミックス製品を製造する際、直接賦形化して焼成する方法、プリフォームに含浸した後、熱分解によりセラミックス化する方法等に用いられる、セラミック前駆体として知られているケイ素含有ポリマーを用いることができる。

【0018】

多孔質炭素纖維にケイ素含有ポリマーを浸透させ、熱分解により多孔質C-C初期体を製造し、この多孔質C-C初期体に液状ケイ素(ケイ素含有ポリマー)を浸透せしめ、その際加熱によりSiCにセラミックス化して摩擦材を製造する例(特許文献2参照)や、ケイ素含有ポリマーを結合材として熱硬化性樹脂とともに用い、熱硬化性樹脂とケイ素含有ポリマーとを架橋させて用いる例(特許文献4参照)は知られているが、前記ポリマーを結合材(バインダー)として使用して熱成形し、酸化雰囲気で熱処理することにより不融化して、酸素と架橋させた後、焼成処理してSi-Cネットワークを形成させた摩擦材は報告されていない。

20

本発明の特徴は、フェノール樹脂を結合材とする有機系摩擦材の場合と同様な製法に焼成工程を付け加えるだけで、ケイ素含有ポリマーをバインダーとした摩擦材を製造することである。

【0019】

30

具体的なケイ素含有ポリマーとしては、ポリカルボシラン、ポリオルガノボロシラザン、ポリボロシロキサン、ポリカルボシラザン、パーキドロポリシラザン等の群から成る熱分解可能なポリマーを挙げることができる。

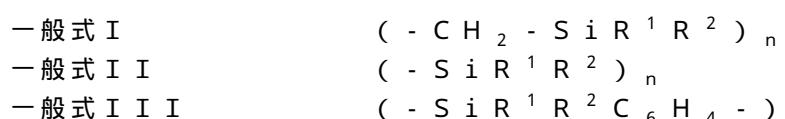
本発明においては、結合材をすべてケイ素含有ポリマーとする必要はなく、ケイ素含有ポリマーとともに他の樹脂を併用することができる。これについては後記する。

【0020】

価格及び入手のしやすさを考えると、本発明で使用するバインダー(結合材)としては、上記ケイ素含有ポリマーの中でポリカルボシランが好ましい。本発明で使用されるポリカルボシランの種類は特に限定されないが、例えば、下記一般式I、一般式II又は一般式IIIで表される繰返し単位を少なくとも30質量%以上含む有機ケイ素重合体である。

40

【0021】



【0022】

(式中、R¹は水素原子、アルキル基又は水酸基を示し、R²はアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を示し、nは整数を表す。)

ポリカルボシランは単独重合体であってもよく、共重合体、ブロック体あるいはグラフト体又はブレンド体であってもよい。本発明における前記ポリカルボシランの数平均分子

50

量は、通常、500～10,000である。

【0023】

本発明の摩擦材の製造工程は、通常、摩擦材原料の配合、攪拌、予備成形、熱成形、加熱、焼成及び研磨の各工程からなり、従来の摩擦材の製造工程と同一である。

その実施の形態においては、車両等に搭載されるディスクブレーキ装置のブレーキパッドやドラムブレーキ装置のブレーキライニングなどのブレーキ用の摩擦材を製造するのに適用され、粉粒状の各種の構成成分（原料）を所定の比率で混合させた摩擦材母材を形成する配合・攪拌工程と、その摩擦材母材を予備成形用金型に投入して圧縮成形して所定形状の予備成形体を得る予備成形工程と、予備成形体とともに熱成形用金型に投入して所定の成形圧力、温度による熱成形処理を施して所定の摩擦材形状に成形した熱成形体を得る熱成形工程と、熱成形体に対して後熱処理や研磨処理等を適宜実施することで所望形状の摩擦材として完成させる後処理工程とを順に行うようにして実施される。

【0024】

本発明では、この後熱処理として、酸化雰囲気での加熱処理及び焼成処理が施される。酸化雰囲気での加熱処理によりケイ素含有ポリマーが不融化して酸素と架橋され、その後焼成処理により、バインダー内でネットワーク状のケイ素-炭素（Si-Cネットワーク）構造が構築される。

【0025】

なお、通常の熱成形工程では、熱成形装置を使用し、予備成形体を成形する加圧成形処理と、この成形圧力を開放する除圧（ガス抜き）処理を交互に適宜回数繰り返して実施すると共に、この除圧処理では、熱成形用金型内に発生するガスを熱成形用金型を開くことによって排出する。

【0026】

また、摩擦材組成物の予備成形、加圧加熱成形、酸化雰囲気での熱処理、焼成の条件について特に制限はないが、熱成形時の温度は150～180、加圧は30～50MPa、加圧時間を300～500secの条件で成形することが望ましい。

酸化雰囲気での熱処理は160～350（好ましくは160～300）、0.1～0.3MPaの加圧下、処理時間1～10時間の条件が望ましい。これらの条件範囲内であれば、ケイ素含有ポリマーの流出が抑えられ、寸法安定性も良好である。

【0027】

更に、上記酸化雰囲気での熱処理を、下記の（i）昇温速度を低速に制御する方法及び（ii）ミリ波加熱を用いて行う方法の少なくともいずれか一方の方法を用いて行うことにより、ケイ素含有ポリマーの流出を更に抑えることができ、品質の安定した製品を製造することができ、好ましい。また、結合材中に含まれる無機成分の残留が多くなり、より緻密なセラミックスネットワークの形成が可能になる。

【0028】

（i）昇温速度を低速に制御して酸化雰囲気での熱処理を行う。

例えば、0.1～0.3MPaの加圧下、1時間あたり14～140の昇温速度で、300になるまで1～10時間加熱することにより、ケイ素含有ポリマーの流出を良好に抑えることができる。また、上記のとおり、酸化雰囲気での熱処理は160～300であることが望ましいが、160までの昇温速度は特に限定されず、任意である。

【0029】

（ii）ミリ波加熱を用いて酸化雰囲気での熱処理を行う。

ミリ波とは、周波数が20GHz～300GHz（すなわち、波長15mm～1mm）の電磁波をいい、ミリ波加熱とは、該ミリ波帯電磁波を用いた誘電加熱をいう。ジャイロトロン発振管を用いたミリ波加熱装置を用いることで、ミリ波加熱を行うことができる。

例えば、250～350、0.1～0.3MPaの加圧下にて1～5時間の処理時間が好ましい。ミリ波加熱を行うことで、上記のとおりケイ素含有ポリマーの流出が抑えられ、緻密なセラミックスネットワークが形成されるとともに、加熱処理時間を短縮させることができる。

10

20

30

40

50

【0030】

焼成は、800～1000 の温度、0.5 MPa 加圧下、処理時間1～2時間の条件で真空中、還元ガス、不活性ガスのいずれかの雰囲気中で行うのが望ましい。

焼成温度が800 以上において、十分なSi-Cの強化ネットワークが達成されるとともに、1000 以下において、他に配合されている原材料の消失、溶け出しあもなく、安定した摩擦性能が得られるため、好ましい。また、摩擦構造体として十分な機械的強度も得られる。

焼成時間(キープ時間)はSi成分のネットワークを形成するための反応を完了させるため、かつ物性安定性を考慮し、1時間以上のキープ時間が好ましい。2時間を超える焼成時間は過剰な高エネルギー製造となり、コスト面から好ましくない。焼成工程においては試料の膨張が懸念されるため、0.5 MPa程度の荷重をかけ、寸法安定性を向上させることが好ましい。10

【0031】

所望の摩擦材特性を確保するため各種配合材料が使用されるが、繊維基材としては、衝撃強度や温度などの関係で、銅繊維、スチール繊維等の金属繊維が適している。

耐熱性を考えると無機材料が挙げられる。例えばジルコニア、アルミナ、チタニア、マグネシア、フッ化カルシウム、ボロンナイトライド、SiC等の熱処理温度に耐えられるセラミックスを挙げることができる。

【0032】

また、摩擦調整材としては、黒鉛、鉄、アルミニウム、銅、真鍮、青銅等の材料が用いられる。これらの材料は実際に使用する場合は、粉体の他に、粒状、繊維状等様々な形状やサイズを考慮して複数種類の材料を組み合わせて使用することが考えられる。20

【0033】

本発明では結合材としてケイ素含有ポリマーを使用するが、摩擦材の性能を損ねない限り、他の有機樹脂を併用してもよい。その結合材としては、フェノール樹脂(ストレートフェノール樹脂)、フラン樹脂、キシレン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂などこれまで知られている熱硬化性樹脂の中から選択することができるが、入手の容易さ、取り扱いやすさの点でフェノール樹脂が好ましい。これらの樹脂の混合割合は結合材の50質量%位までである。30

【0034】

摩擦材の組成としては、種々の配合組成を選択することができる。すなわち、これらは、製品に要求される摩擦特性、例えば、摩擦係数、耐摩耗性、振動特性、鳴き特性等に応じて、単独でまたは2種以上を組み合わせて混合すればよい。

一般的な配合組成としては、摩擦材の配合材全体を100質量%としたとき、繊維基材30～50質量%、無機材料15～42質量%、結合材5～10質量%及び金属粉1～10質量%である。

【実施例】

【0035】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。40

【0036】

なお、摩擦材の各種評価は下記測定法に従った。

1) 性能試験 (JASO C406-82準拠)

作製したサンプルをテストピース(13×35mm)に加工し、小型ダイナモ式慣性型摩擦試験機を用いて性能試験を行った。第1表には、第2効力及び1stフェードの結果を示した。

(1stフェード試験方法)

初速度: 100 km/h 3 km/h

減速度: 0.45 G

制動回数: 9回

10

20

30

40

50

制動サイクル：35秒

なお、フェード率(%) = [(min μ(最低μ)) / 1回目μ] × 100である。

IBT_{max} ロータ温度とは制動1回目のイニシャル温度、

FBT_{max} ロータ温度とは制動9回目のイニシャル温度である。

【0037】

2) ロータ/パッド摩耗量の測定

更に、性能試験終了後に、ロータ/パッドの摩耗量(μm)を測定し、ロータ攻撃性(相手材攻撃性)を評価した。

3) 予備成形性

予備成形で得られた予備成形体の形状の状態を「：良」、「：可」、「×：不良」の3段階で評価した。 10

4) 熱成形性

熱成形で得られた熱成形体の形状の状態を「：良」、「：可」、「×：不良」の3段階で評価した。

5) 加熱後フクレ

熱処理後における摩擦材のフクレを「あり」、「なし」の2段階で評価した。

6) 硬度の測定

ロックウェル硬度HRRを測定した。

【0038】

<実施例1>

20

実施例1の試作条件・製造フローは下記の通りである。

1. 原料の混合

第1表に示した配合量でポリカルボシラン(比重1.1、平均粒径10μm)、ストレートフェノール樹脂(ノボラック型)、黒鉛、アルミナ、スチールウール及びアルミニウム粉をアイリッヒ混合攪拌機に投入してチョッパ回転数1500rpm、パン回転数42rpmとし、常温で2分間混合攪拌を行った。なお、比較例1はバインダーとしてポリカルボシランの代わりにピッチを使用し、ただし、配合量はストレートフェノール樹脂3質量%、ピッチ7質量%とした。

【0039】

【表1】

第1表

		実施例1	比較例1
原材料配合 配合量(質量%)	ストレートフェノール	5	3
	ピッチ	0	7
	ポリカルボシラン	5	0
	黒鉛	29	29
	アルミナ	19	19
	スチールウール	38	38
	アルミニウム粉	4	4
予備成形性	○:良 △:可 ×:不良	○	○
熱成形性	○:良 △:可 ×:不良	○	○
加熱後フクレ	あり/なし	なし	なし
硬度(HRR)	熱成形後	81	84
	焼成後	86	80
厚み(mm)	熱成形後	13.20	13.70
	焼成後	13.86	14.45
重量(g)	熱成形後	128.02	129.98
	加熱後	129.18	126.21
第2効力	50km/h	0.46	0.42
	100km/h	0.51	0.48
	130km/h	0.45	0.42
1stフェード	min μ	0.46	0.42
	フェード率[%]	94	101
	BTmaxロータ温度(°C)	534	528
	FBTmaxロータ温度(°C)	660	659
	パッド摩耗量(mm)	0.24	0.21
ロータ摩耗量(μ m)		7.50	6.60

【0040】

2. 予備成形

上記混合物を予備成形プレスの金型に投入し、20tプレスで、25MPa、常温5秒間プレスしてサンプルを作製した。(サンプルサイズ: 100 × 50 mm)

3. 熱成形

小型熱プレス機で、成形温度160°、面圧50MPa、成形時間: 430secで行った。

4. 熱処理

加熱炉にて、酸化雰囲気で加熱温度300°、処理時間10時間、0.2MPaの加圧を行った。

5. 焼成

焼成炉の加熱温度800°、処理時間1時間、0.5MPa加圧、アルゴンガス雰囲気

10

20

30

40

50

下で行った。

【0041】

完成した成形品としては、バインダーとしてポリカルボシラン及びストレートフェノール樹脂を用いたサンプル（実施例1）を得た。また、実施例1と同様な配合で、バインダーをピッチ及びストレートフェノール樹脂に変更したサンプル（比較例1）を作製した。

【0042】

【物性評価結果】

第1表に実施例1、比較例1の熱成形後、加熱後、及び焼成後の各種物性を示す。実施例1は酸化雰囲気での熱処理を行うことにより、比較例1と同等な物性を持つサンプルを得ることが出来た。

10

【0043】

また、比較例1は加熱後に重量減少するのに対し、実施例1はポリカルボシランを構成しているSi成分が酸化雰囲気で加熱したことによって酸化反応が促進し、大気中の酸素と架橋することにより、重量減少は見られない。

以上により、マトリックスの強化を促し、比較例1と同等な物性を確保できた。

【0044】

図1はストレートフェノール樹脂とポリカルボシランの空气中におけるTG（熱重量分析）を比較した結果を示す。ストレートフェノール樹脂は600付近で減量が顕著になり最終的には消失してしまうのに対し、ポリカルボシランにおいては600以上でもほとんど減量しない。これはポリカルボシランのSi成分が酸素と反応することによりSiO₂を形成することで熱的安定性を保持し、減量しなかったと考えられる。これにより通常のストレートフェノール樹脂よりもポリカルボシランをバインダーとして用いた方が熱的安定性に優れた摩擦材を製造することが出来る。

20

【0045】

<実施例2>

実施例2の試作条件・製造フローは下記の通りである。

1. 原料の混合

第2表に示した配合量でポリカルボシラン（比重1.1、平均粒径10μm）、ストレートフェノール樹脂（ノボラック型）、黒鉛、アルミナ、スチールウール及びアルミニウム粉をアイリッヒ混合攪拌機に投入してチョッパ回転数1500rpm、パン回転数42rpmとし、常温で2分間混合攪拌を行った。なお、比較例2はバインダーとして実施例2のポリカルボシラン及びストレートフェノール樹脂の代わりにストレートフェノール樹脂のみを使用した。

30

【0046】

【表2】

第2表

		実施例2	比較例2
原材料配合 配合量(質量%)	ストレートフェノール ピッチ ポリカルボシラン 黒鉛 アルミナ スチールウール アルミニウム粉	3 0 7 29 19 38 4	10 0 0 29 19 38 4
予備成形性	○:良 △:可 ×:不良	○	○
熱成形性	○:良 △:可 ×:不良	△	○
加熱後フクレ	あり/なし	なし	なし
硬度(HRR)	熱成形後	25	100
	焼成後	84	53
厚み(mm)	熱成形後	14.02	14.80
	焼成後	14.05	15.20
第2効力	50km/h	0.47	0.48
	100km/h	0.54	0.50
	130km/h	0.47	0.45
1stフェード	min μ	0.48	0.27
	フェード率[%]	94	60
	IBT _{max} ロータ温度(°C)	475	510
	FBT _{max} ロータ温度(°C)	509	565
パッド摩耗量(mm)		0.21	0.35
ロータ摩耗量(μm)		6.55	1.65

10

20

30

【0047】

2. 予備成形

上記混合物を予備成形プレスの金型に投入し、20tプレスで、25MPa、常温5秒間プレスしてサンプルを作製した。(サンプルサイズ: 100 × 50 mm)

3. 熱成形

小型熱プレス機で、成形温度160°、面圧50MPa、成形時間430secで行った。

40

4. 熱処理

加熱炉にて、酸化雰囲気で加熱温度300°、処理時間10時間、0.2MPaの加圧で行った。

5. 焼成

焼成炉の加熱温度800°、処理時間が1時間、0.5MPa加圧、アルゴンガス雰囲気下で行った。実施例2ではポリカルボシランのSi-Cネットワーク化が進行するものとみられ、比較例2ではストレートフェノール樹脂の炭化が進行する。

【0048】

完成した成形品としては、バインダーとしてポリカルボシラン及びストレートフェノール樹脂を用いたサンプル(実施例2)を得た。また、実施例2と同様な配合で、バインダ

50

一をストレートフェノール樹脂のみに変更したサンプル(比較例2)を作製した。

【0049】

[物性評価結果]

第2表に実施例2及び比較例2の焼成後のサンプルの各種物性を示す。双方を比較すると物性面、寸法安定性に関して同等のサンプルを得ることが出来た。

【0050】

[摩擦性能結果]

第2表に性能試験結果を示す。実施例2は比較例2に比べ、 $\text{min}\mu$ 、フェード率ともに優れた結果となっている。

以上の結果により、有機系摩擦材のバインダーであるストレートフェノール樹脂の代替原材料としてポリカルボシランは有効である。

【0051】

<実施例3>

実施例3の試作条件・製造フローは下記の通りである。

1. 原料の混合

第3表に示した配合量でポリカルボシラン(比重1.1、平均粒径10 μm)、ストレートフェノール樹脂(ノボラック型)、黒鉛、アルミナ、スチールウール及アルミニウム粉をアイリッヒ混合攪拌機に投入してチョッパ回転数1500rpm、パン回転数42rpmとし、常温で2分間混合攪拌を行った。

【0052】

【表3】

第3表

		実施例3
原材料配合 配合量(質量%)	ストレートフェノール ピッチ ポリカルボシラン 黒鉛 アルミナ スチールウール アルミニウム粉	2 0 8 29 19 38 4
予備成形性	○:良 △:可 ×:不良	○
熱成形性	○:良 △:可 ×:不良	△
加熱後フクレ	あり/なし	なし
硬度(HRR)	熱成形後 焼成後	-3 55
厚み(mm)	熱成形後 焼成後	14.82 14.75
第2効力	50km/h	0.45
	100km/h	0.50
	130km/h	0.47
1stフェード	min μ	0.48
	フェード率[%]	94
	IBTmaxロータ温度(°C)	502
	FBTmaxロータ温度(°C)	571
	パッド摩耗量(mm)	0.25
	ロータ摩耗量(μm)	7.00

10

20

30

40

50

【0053】

2. 予備成形

上記混合物を予備成形プレスの金型に投入し、200tプレスで、300MPa、常温で5秒間プレスしてサンプルを作製した。（サンプルサイズ：100×50mm）

3. 熱成形

成形温度160℃、面圧50MPa、成形時間430secで行った。

4. 熱処理

加熱炉にて、酸化雰囲気で加熱温度300℃、処理時間10時間、0.2MPaの加圧で行った。

5. 焼成

焼成炉の加熱温度800℃、処理時間1時間、加圧0.5MPa、アルゴンガス雰囲気下で行った。

10

【0054】

成形品は、実施例3にケイ素含有ポリマーを使用するが、実施例3は予備成形条件のみを高圧力に変更した以外は、従来の製法で製造したサンプルである。なお、通常の有機系摩擦材の予備成形圧力は25～35MPaであり、これを超える圧力を高圧力と称した。

【0055】

[物性評価結果]

第3表に実施例3の熱成形後及び焼成後の各種物性を示す。熱成形後の硬度が著しく低いのは、ストレートフェノール樹脂に比べ、バインダー力が比較的低いポリカルボシランの配合量が増えたためである。しかし、焼成することで摩擦構造体として良好な機械的強度を確保することができる。

20

【0056】

[摩擦性能評価結果]

第3表に摩擦性能評価の結果を示す。

高圧予備成形をしない実施例1、2と同等の摩擦性能が得られている。

【0057】

以上の結果から、フクレ対策として高圧予備成形はきわめて有効であり、摩擦性能、摩耗に関しても悪影響を与えない。また、付加価値としてニアネットシェイプでの製造が可能であり、予備成形体が充分に手扱いできる程度の成形体とならず崩れてしまうようなボロツキがないことからハンドリング（手扱い性）も向上させることができる。

30

【0058】

<実施例4>

実施例4の試作条件・製造フローは下記の通りである。

1. 原料の混合

第4表に示した配合量でポリカルボシラン（比重1.1、平均粒径10μm）、黒鉛、アルミナ、スチールウール及アルミニウム粉をアイリッヒ混合攪拌機に投入してチョッパ回転数1500rpm、パン回転数42rpmとし、常温で2分間混合攪拌を行った。この実施例4では、実施例1～3とは異なり、バインダーとしてポリカルボシランのみを使用したものである。

40

【0059】

【表4】

第4表

		実施例4	比較例3
原材料配合 配合量(質量%)	ストレートフェノール ピッチ ポリカルボシラン 黒鉛 アルミナ スチールウール アルミニウム粉	0 0 10 29 19 38 4	0 10 0 29 19 38 4
予備成形性	○:良 △:可 ×:不良	○	○
熱成形性	○:良 △:可 ×:不良	△	×
加熱後フクレ	あり/なし	なし	
硬度(HRR)	熱成形後 焼成後	-10 54	
第2効力	50km/h	0.45	
	100km/h	0.51	
	130km/h	0.44	
1stフェード	min μ	0.45	
	フェード率[%]	94	
	IBT _{max} ロータ温度(°C)	518	
	FBT _{max} ロータ温度(°C)	640	
	パッド摩耗量(mm)	0.36	
	ロータ摩耗量(μ m)	7.50	

【0060】

2. 予備成形

上記混合物を予備成形プレスの金型に投入し、200tプレスで、300MPa、常温で5秒間プレスしてサンプルを作製した。(サンプルサイズ: 100 × 50 mm)

3. 熱成形

成形温度160、面圧50MPa、成形時間430secで行った。

4. 熱処理

加熱炉にて、酸化雰囲気で加熱温度300、処理時間10時間、0.2MPaの加圧で行った。

5. 焼成

焼成炉の加熱温度800、処理時間1時間、加圧0.5MPa、アルゴンガス雰囲気下で行った。

【0061】

比較例3は、バインダーとしてピッチのみを使用し、実施例4と同じ条件で、原料の混合、予備成形、熱成形を行ったが、熱成形後の成形体にボロツキが生じた。そのため、評価サンプルとして使用できなかった。なお、比較例3は、実施例4との対応関係で実施例4と同じ数字を使用している。

【0062】

[物性評価結果]

第4表に、実施例4の熱成形後、及び焼成後の各種物性を示す。

【0063】

[摩擦性能評価結果]

10

20

30

40

50

第4表に摩擦性能評価の結果を示す。

【0064】

<実施例5～8>

実施例5の試作条件・製造フローは下記の通りである。

1. 原料の混合

第5表に示した配合量でポリカルボシラン（比重1.1、平均粒径10μm）、黒鉛、アルミナ、スチールウール及アルミニウム粉をアイリッヒ混合攪拌機に投入してチョッパ回転数1500rpm、パン回転数42rpmとし、常温で2分間混合攪拌を行った。この実施例5では、実施例4と同様に、バインダーとしてポリカルボシランのみを使用したものである。

10

【0065】

【表5】

第5表

材料名	配合部数(質量%)
ポリカルボシラン	10
黒鉛	27
アルミナ	42
スチールウール	17
アルミニウム粉	4

20

【0066】

2. 予備成形

上記混合物を予備成形プレスの金型に投入し、200tプレスで、25MPa、常温で5秒間プレスしてサンプルを作製した。（サンプルサイズ：100×50mm）

30

3. 熱成形

成形温度160、面圧50MPa、成形時間430secで行った。

4. 熱処理

加熱炉にて、酸化雰囲気で加熱温度300、処理時間10時間（キープ時間）、0.2MPaの加圧で行った。

5. 焼成

焼成炉の加熱温度1000、処理時間2時間、加圧0.5MPa、アルゴンガス雰囲気下で行った。

【0067】

実施例6～実施例8は、加熱炉による熱処理をそれぞれ下記の条件で行った以外は上記実施例5と同様にして、各摩擦材を作成した。実施例5～8のいずれも、予備成形性及び熱成形性は良好であり（）、加熱後フクレもなかった。

40

【0068】

（実施例6）

加熱炉で、160～300まで昇温速度140／時間で昇温して1時間加熱（キープ時間なし）。

（実施例7）

加熱炉で、160～300まで昇温速度14／時間で昇温して10時間加熱（キープ時間なし）。

（実施例8）

50

加熱炉で、160 ~ 300 まで昇温速度28 / 時間で昇温して5時間加熱(キープ時間なし)。

【0069】

[物性評価結果]

第6表に、実施例5 ~ 8の熱成形後及び焼成後の各種物性を示す。

【0070】

【表6】

第6表

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
熱成形完 (160°C)	幅①(W ₁)	50.38	50.29	50.37	50.32
	幅②(W ₂)	100.30	100.32	100.35	100.30
	厚み(t)	13.48	13.45	13.60	13.38
焼成完 (1000°C)	幅①(W ₁)	50.44	50.53	50.39	50.36
	幅②(W ₂)	100.28	100.35	100.33	100.36
	厚み(t)	13.63	13.73	13.83	13.67
硬度(HRR)	熱成形後	56	65	71	69
	焼成後	87	85	85	81

【0071】

実施例5 ~ 8のいずれも寸法変化、硬度共に相違なく、結合材のしみ出しあもなく、良好な摩擦材を得ることができたが、実施例5及び6では、加熱処理(不融化)の段階でセパレータと接着されており、製品を取り出しにくい状況であった。原因としては、配合されているケイ素含有ポリマーが流出し、それが接着剤の役目を果たしているものと考えられる。

【0072】

これに対して、実施例7では、製品側面にごくわずかの流出が確認されたものの、セパレータとは接着しておらず、容易に製品の取り出しが可能であった。実施例8は、セパレータとの接着はなく、流出も確認されなかった。

ケイ素含有ポリマーの流出抑制には、不融化設定温度に到達するプロセスの制御が有効であり、実施例7及び8に施したような低速昇温制御により、ケイ素含有ポリマーの酸素との架橋反応と溶融(流出)のバランスを取ることで、ケイ素含有ポリマーのしみ出し・流出を良好に抑制することができたものと推定される。

【0073】

ここで、図2に、実施例5と実施例8のケイ素元素のマッピング結果を示す。この結果から、実施例8の摩擦材のケイ素含有量が実施例5の摩擦材よりも多いことが分かる。ケイ素含有ポリマーの流出を抑制するために、不融化処理を低速で昇温制御した方が、緻密なセラミックスネットワーク形成にも有利であることが分かる。

【0074】

<実施例9及び10>

実施例9及び10は、実施例5と同様の原材料を用い、実施例5における加熱炉による熱処理をそれぞれ下記の条件で行ない、かつ、焼成における加熱温度を800とした以外は実施例5と同様の製造方法により、各摩擦材を作成した。実施例9及び10のいずれも、予備成形性及び熱成形性は良好であり()、加熱後フクレもなかった。

【0075】

(実施例9)

加熱炉で、160 ~ 300 まで昇温速度14 / 時間で昇温して10時間加熱(キープ時間なし)。

(実施例10)

ミリ波加熱装置で、160 ~ 300 まで昇温速度140 / 時間で昇温して1時間

10

20

30

40

50

加熱し(キープ時間なし)。

【0076】

【物性評価結果】

第7表に、実施例9及び10の熱成形後、熱処理後及び焼成後の各種物性を示す。

【0077】

【表7】

第7表

		実施例9	実施例10
熱成形完 (160°C)	幅①(W ₁)	50.26	50.23
	幅②(W ₂)	100.22	100.23
	厚み(t)	12.66	12.67
熱処理完 (300°C)	幅①(W ₁)	50.28	50.40
	幅②(W ₂)	100.27	100.58
	厚み(t)	12.69	13.07
焼成完 (800°C)	幅①(W ₁)	50.34	50.35
	幅②(W ₂)	100.29	100.30
	厚み(t)	13.03	13.08
硬度(HRR)	熱成形後	86	81
	熱処理後	104	88
	焼成後	85	84

10

20

【0078】

実施例9及び10のいずれも寸法変化、硬度共に相違なく、結合材のしみ出しありなく、良好な摩擦材を得ることができた。実施例10のようにミリ波加熱を行うことにより、短時間での良好な不融化処理が可能となった。ミリ波加熱により材料自体が発熱することから、通常の熱処理に比べて試料全体が短時間で均一に熱処理することができるためと考えられる。通常の熱処理においては、不融化による硬化、温度上昇による内部の未反応分の溶融・しみ出しを繰り返して流動的に不融化を行うため、長時間の熱処理を必要であるが、ミリ波加熱によりケイ素含有ポリマー自体が発熱することにより、全体的に不融化反応が促進されたことで、短時間での不融化処理が可能となったものと推定される。

30

【0079】

ここで、図3に実施例9と実施例10のケイ素元素のマッピング結果をそれぞれ示す。この結果から、両者のケイ素含有量がほぼ同等量であることが分かる。ケイ素含有ポリマーの流出を抑制するために、不融化処理を低速で昇温制御した方が、緻密なセラミックスネットワーク形成にも有利であるとともに、ミリ波加熱による加熱処理も同様に、ケイ素含有ポリマーの流出を抑制しつつ、短時間で緻密なセラミックスネットワークを形成していることが分かる。

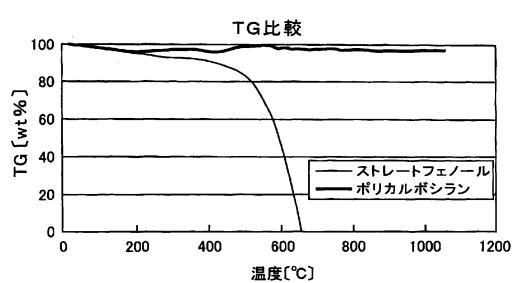
【産業上の利用可能性】

【0080】

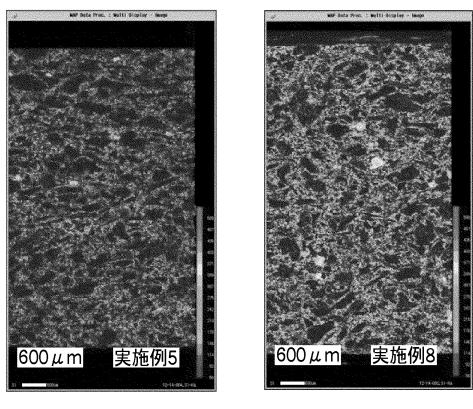
本発明のケイ素含有ポリマーを結合材として不融化及び焼成した摩擦材により、ブレーキ性能に優れた高耐熱性ブレーキパッドを既存の製造設備を利用して提供することが出来る。従って、本発明の摩擦材は、自動車、鉄道、産業用機械などのブレーキパッド、ブレーキライニング、クラッチフェーシング等として使用される高耐熱性摩擦材として有用である。

40

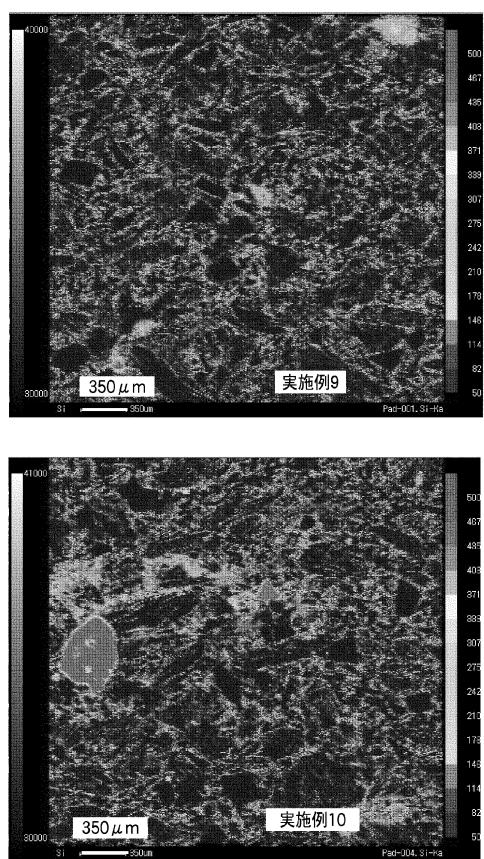
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

F 1 6 D 69/00

R

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 特開平07-187629 (JP, A)

特開平07-190115 (JP, A)

特開平11-132270 (JP, A)

特表2004-533388 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 3 / 1 4