

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4535362号
(P4535362)

(45) 発行日 平成22年9月1日(2010.9.1)

(24) 登録日 平成22年6月25日(2010.6.25)

(51) Int.Cl.

F 1

C04B 35/80 (2006.01)

C04B 35/80

K

F16D 13/62 (2006.01)

F16D 13/62

A

F16D 69/02 (2006.01)

F16D 69/02

B

請求項の数 14 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-324 (P2003-324)
 (22) 出願日 平成15年1月6日 (2003.1.6)
 (65) 公開番号 特開2003-201185 (P2003-201185A)
 (43) 公開日 平成15年7月15日 (2003.7.15)
 審査請求日 平成17年11月21日 (2005.11.21)
 (31) 優先権主張番号 10164229.6
 (32) 優先日 平成13年12月31日 (2001.12.31)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 502011144
 エスジーエル・カーボン・アクチエンゲゼルシヤフト
 ドイツ連邦共和国、65203ヴィースバーデン、ラインガウストラーセ、182
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100092244
 弁理士 三原 恒男
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛治澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維強化セラミック複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

補強材としての多方向繊維織物の少なくとも 2 つの層を有し、その際にこれら繊維織物のそれぞれの層の面積の少なくとも 10 % がマトリックス材料によって浸透されている、繊維強化セラミック複合材料において、マトリックス材料が織物層の面に対し垂直方向に連続層を形成していることを特徴とする上記繊維強化セラミック複合材料であって、繊維織物の個々の層が互いにマトリックスによって完全に分離されていることを特徴とする、上記繊維強化セラミック複合材料。

【請求項 2】

補強用繊維がカーボン含有繊維である、請求項 1 に記載の繊維強化セラミック複合材料 10
。

【請求項 3】

補強用繊維が少なくとも 50 mm の平均長さを有する、請求項 1 に記載の繊維強化セラミック複合材料。

【請求項 4】

マトリックスが炭化珪素、金属珪素および場合によっては炭素の各相を含む、請求項 1 に記載の繊維強化セラミック複合材料。

【請求項 5】

摩擦ディスクの支持領域またはコア領域として請求項 1 に記載の繊維強化セラミック複合材料を使用する方法。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の纖維強化セラミック複合材料を有するコア領域および少なくとも 1 種類の SiC - リッチ摩擦層を含む、自動車用摩擦クラッチのためのクラッチディスクにおいて、コア領域が炭化珪素、炭素および珪素を含むマトリックス中にディスクの面に対し平行に整列する二方向性纖維織物の少なくとも 2 つの層を有しそして摩擦層が 30 ~ 99 % の重量割合で炭化珪素を含有することを特徴とする、上記クラッチディスク。

【請求項 7】

纖維織物の個々の層の中の纖維または纖維束の平均長さがクラッチディスクの直径の少なくとも 10 % に相当する、請求項 6 に記載のクラッチディスク。

【請求項 8】

マトリックスが炭化珪素を少なくとも 70 % の重量割合で含有する請求項 6 または 7 に記載のクラッチディスク。

10

【請求項 9】

摩擦層が 30 mm より長くない平均長さの炭素短纖維を 20 ~ 60 % の重量割合で含有する請求項 6 ~ 8 のいずれか一つに記載のクラッチディスク。

【請求項 10】

摩擦層が主として珪素よりなる層によってコア領域から分離されている、請求項 6 ~ 9 のいずれか一つに記載のクラッチディスク。

【請求項 11】

炭素纖維織物の少なくとも 2 つの層で強化されたセラミックのコア領域および少なくとも 1 つの SiC - リッチ摩擦層を含む、請求項 1 に記載された纖維強化セラミック複合材料の摩擦ディスクであって、纖維織物の個々の層が互いにマトリックスによって完全に分離されていることを特徴とする上記纖維強化セラミック複合材料の上記摩擦ディスクの製造方法において、以下の各段階を含むことを特徴とする、上記方法：

- a) 二方向性纖維織物の少なくとも 2 つの層を含むプレプレッジを製造し、
- b) このプレプレッジを硬化させ、
- c) 炭化して C / C - ボディーを形成し、
- d) この C / C - ボディーを炭化可能なピッチ、樹脂またはポリマーで含浸処理し、場合によっては段階 c) を行い、
- e) 炭素含有摩擦層組成物をディスクの少なくとも 1 つの面に塗布するかまたはディスクの少なくとも 1 つの面に摩擦層前駆体ボディーを接合し、
- f) 炭化しそして SiC 溶融物を浸透させる。

20

【請求項 12】

マトリックス領域によって浸透される纖維織物層の面積が少なくとも 20 % である、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 13】

マトリックスが珪素および場合によっては炭素を少なくとも 70 % の重量割合の炭化珪素と一緒に含有する、請求項 1 または 12 に記載の方法。

【請求項 14】

炭化を少なくとも 1600 の温度で実施する、請求項 1 に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、纖維強化セラミック複合材料に関する。特に、本発明は自動車のクラッチディスク、およびこの複合材料から、摩擦ディスクが纖維強化されたセラミック複合材料、特に炭素纖維、中でも織物で強化された C / SiC - コア材料（マトリックスが炭化珪素を含む炭素纖維強化材料）および主として SiC 相を含有しているセラミック摩擦層を有する摩擦ディスクを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

50

クラッチの摩擦ライニングのために鉱物性布を用いることは久しい以前から公知である。アスベスト材料がこの目的に特に適している。しかしながらこれらのアスベスト含有材料を用いることは今日、衛生の観点からもはや許されていないので、実質的に他の鉱物性繊維をベースとする材料が専ら使用されている。エンジンのパワー、自動車の速度および自動車の重量が増しているために、自動車の分野でクラッチディスクの摩擦特性を高めることが求められている。この理由のために新たな材料組合せもますます試されている。

【0003】

ここでは、炭素繊維で補強された複合材料またはセラミックス、特にSiC含有マトリックスを有するものに特に興味を持つている。これらの材料は高い熱安定性、低い磨耗性および良好な摩擦特性を有する。

10

【0004】

ドイツ特許出願公開(A)第19939545号明細書では、炭素繊維強化された炭化珪素(SiC)で造られた摩擦ライニングを持つクラッチディスクが、従来技術に比較して応力安定性および性能を向上させることができることが開示している。この材料の欠点は、炭素繊維で強化された目的詰んだSiCマトリックスの製造が工業的規模では達成することが困難であることがある。材料合成における技術的な業績は、炭素繊維強化された炭素含有中間ボディーに液状珪素を浸透させて、一般にSiCおよびSiC-マトリックスを含有する炭素繊維強化複合材料を得ることによって達成されている。

【0005】

国際特許出願公開(A)第00/41982号明細書では、コア層と摩擦層とで構成されるセラミックボディーがブレーキディスクのために提案されている。この場合にはセラミックボディーが少なくとも1つの長繊維強化層、特に互いに角度を付けて配置された複数のUD層(单指向性テープの層、すなわち連続する平行繊維を含むテープの層)で構成されている。UD層相互の間には短繊維で強化された材料または織物で強化された材料の別の層があってもよい。特にクラッチディスクのために要求される様な高回転速度の場合に、UD繊維層が繊維方向に対して垂直方向の引張強度が低いので、比較的に適していないことが判った。

20

【0006】

短繊維強化されたC/SiCの変体自体は非常に高い温度および長期間運転の間の耐酸化性に関して、特にブレーキディスクの場合のそれに関して実証されている。しかしながらクラッチディスクに要求される高い回転速度は短繊維強化されたC/SiCの変体では達成できない。

30

【0007】

ヨーロッパ特許出願公開(A)第1124074号明細書およびヨーロッパ特許出願公開(A)第1124071号明細書には、C/SiCで構成されるブレーキディスク、および短繊維の束で補強したベース材料に長繊維も補強のために追加的に使用する、該ブレーキディスクを製造する方法が開示されている。長繊維がブレーキディスクの形を取り囲む様に広げられている。これによってひび割れの成長が抑制されそしてディスクの強度が増す。しかしながら開示されたディスクは、特に高速で回転するブレーキディスクおよびクラッチディスクにとって有利であることがわかっている特別なSiC-リッチ摩擦層を有していない。

40

【0008】

ヨーロッパ特許出願公開(A)第1124074号明細書およびヨーロッパ特許出願公開(A)第1124071号明細書の製造方法は長繊維高含有量および全成分にわたる均一の長繊維分布を達成するのに比較的に適していない。しかしながら両文献は回転応力のもとでの強度を更に向上させるための必要条件である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

それ故に本発明の課題は、繊維強化された摩擦ボディー、特にクラッチディスクにおいて、高い回転数または高い回転速度での強度を従来技術に比較して向上させることである。

50

同時に摩擦面での良好な摩擦特性および有利な酸化挙動を達成するべきである。クラッチディスクは工業的かつ経済的に有効な液体珪化法によって製造することができるべきである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

この課題は、多方向纖維織物の複数の層によって強化されている纖維強化セラミック複合材料であって、個々の層が炭化珪素、金属珪素および場合によっては炭素の各相を含むマトリックスの域が浸透している、上記複合材料を提供することによって達成される。この複合材料で造られたクラッチディスクまたは摩擦ディスクは30～99%の範囲内の重量割合でSiCを有する複合材料 - セラミック摩擦層を追加的に有している。

10

【0011】

それ故に本発明は、補強材料として多方向性纖維織物の少なくとも2つの層を含み、纖維織物の各層の面積の少なくとも5%、好ましくは少なくとも10%、特に好ましくは少なくとも15%がマトリックス材料によって浸透されている、纖維強化セラミック複合材料を提供する。従ってマトリックス材料は織物層の面に対し垂直方向に連続層を形成してもよい。

【0012】

ここおよび以下において、“纖維織物の層”または“纖維マット”は纖維で造られたあらゆる平らな構造、すなわちブレード(braids)、編物および不織布を含めた意味を有する。

20

【0013】

有利な実施態様の詳細な説明：

層内の纖維マットは方向に無関係に面に高い抗張力を保証しそしてそれゆえに高い回転速度を可能とする。本発明者は、驚くべきことに、纖維マットの領域に浸透するマトリックスの域が2つの隣接する纖維マットの間の層間剪断強度を改善しそしてそれ故に例えば摩擦負荷のもとで発生する様な剪断応力または捩れ応力のもとでの複合材料の結合を保証することを見出した。更に酸化に過敏な炭素纖維に沿った酸化路が酸化に鈍感なマトリックスによって中断されそして纖維の酸化損傷の進行が停止される。

【0014】

本発明によれば、少なくとも2つの方向で織製され、編製されまたは組まれて纖維マットを形成する少なくとも50mmの平均長さを有する長纖維が補強用纖維として使用される。単指向性纖維テープに比較してこのものは著しく高い強度を保証する。同様に、単一層中に放射状および正接方向の両方の補強成分の存在は簡単なやり方で保証される。

30

【0015】

炭素含有纖維、特に炭素纖維および/またはグラファイト纖維を補強用纖維として使用するのが有利である。マトリックスは炭化珪素の相を金属珪素、場合によっては他の金属と合金化した金属珪素を含有する相および場合によっては炭素原子および/または珪素以外の他の元素の炭化物を含有する相と一緒に有しているのが好ましい。少なくとも70%の重量割合で炭化珪素を含有するマトリックスが特に有利である。

【0016】

更に、摩擦要素または摩擦ディスク、特に自動車のクラッチディスクおよびブレーキディスクのための支持領域として本発明の複合材料を使用することも本発明である。

40

【0017】

本発明は更に、SiC相の割合の多い複合材料セラミックよりなる、コアまたは支持領域としての本発明の複合材料に適用される摩擦面 - または摩擦相用組成物に関する。この摩擦面または摩擦層中のSiC相の重量割合は摩擦層の重量を規準として30～99%であるのが好ましい。このものは、同じ熱膨張率であるために摩擦ボディーの支持領域への結合を低下させず、耐磨耗性および摩擦面の摩擦値を改善する。本発明の複合材料へのこの強い結合は纖維織物の層に対し垂直方向の複合材料の連続するマトリックスによって可能とされる。

50

【0018】

かかる摩擦ボディーのコア領域および摩擦層を有する複合材料は纖維補強されたまたは纖維束補強された炭素含有中間ボディーに珪素溶融物が液体浸透することによって有利に製造される。かかる方法は例えばドイツ特許出願公開（A）第19856721号明細書、ドイツ特許（C）第19711829号明細書またはドイツ特許出願公開（A）第19710105号明細書から公知である。

【0019】

本発明によれば、纖維強化セラミック複合材料は纖維マットの纖維補強材を有する。その際に纖維は特に炭化し得る物質および/またはそれらの熱分解生成物で被覆されている。纖維としては炭素含有纖維、特に好ましくは炭素またはグラファイト纖維が有利でありそして纖維は元素のSi、C、B、TiおよびNの少なくとも2種の化合物を含有する。10

【0020】

纖維マット中の纖維または纖維束の長さは摩擦ディスクとして使用する場合には摩擦ディスクの直径の少なくとも10%であるのが有利である。

【0021】

纖維マットまたはそれを構成する纖維は好ましくはポリマー、樹脂またはピッチの炭化によって生成される炭素で被覆されている。このものは“犠牲炭素”および後続の珪化の間に纖維保護物として保護炭素鞘を生成する。珪化の間にこの炭素は部分的にSiCに転化される。本発明によれば、纖維保護および珪化の条件は、この犠牲炭素、纖維保護物および纖維の少なくとも一部がSiCに転化されそしてSiおよびCが残留する様に選択する。このことが、纖維マットを本発明に従って点在させるマトリックス領域を生じさせる。個々の纖維マットはこのマトリックス材料の層によって互いに完全に分離されているのが有利である。20

【0022】

これらのマトリックス領域の大きさおよび配置はSiC、SiおよびCを含有する相が複合材料に三次元浸透することを可能とする。連続する織物マット、プレプレッジ層、不織布等よりなるコア領域の従来公知の構造と反対に、本発明に従う構造は纖維マットの面に垂直にSiC、SiおよびCを含む連続（マトリックス）相を有している。このことが隣接する纖維層同士の間での高い剪断強度および捩れ強度を達成する。クラッチディスクとして使用する場合には、マトリックス部分によって浸透される纖維マットの面積は少なくとも20%であるのが有利である。30

【0023】

特に炭素纖維の場合に過度の熱応力によって引き起こされる酸化は従来技術の複合材料の場合に該複合材料の内部に纖維束に沿って進行するが、本発明の複合材料の場合にはSiC、SiおよびCを含むマトリックス部分によって酸化の進行が効果的に止められる。

【0024】

コアまたは支持領域に適用できる摩擦層または摩擦ライニングは本発明の纖維強化セラミック複合材料で造られ、本発明の複合材料のマトリックスの組成と異なり纖維含有量が少ないかまたはSiおよびSiC相の割合が多い摩擦ボディーをもたらす。特にこの摩擦層は織物補強材も長纖維補強材も含有していない。摩擦層中の短纖維の最大長さは30mmより長くない。摩擦層は該摩擦層の重量を規準として好ましくは30~99%、特に好ましくは70~98%、中でも80~95%の重量割合でSiC相を有する組成物である。摩擦層中の（短）纖維の重量割合は摩擦層の重量を規準として好ましくは20~60%、特に好ましくは35%までである。摩擦層の厚さは少なくとも0.1mm、好ましくは少なくとも0.5mmであり、特に好ましくは少なくとも1mmである。40

【0025】

本発明の複合材料で構成される支持領域を含む摩擦ディスクを製造する方法は、以下の一般的な各段階に分けることができる：

a) 二方向性纖維織物、特に炭素纖維織物の少なくとも2つの層を含むプレプレッジを製造し、50

- b) このプレプレッグを硬化させ、
- c) 炭化させて C / C - ボディーを形成し、場合によっては e) 段階を行い、
- d) この C / C - ボディーを炭化可能なバインダー（ピッチ、樹脂またはポリマー）で含浸処理し、場合によっては段階 c) を行い、
- e) 炭化可能なバインダーおよび炭素短纖維を含む組成物を少なくとも 1 つの面に塗布し、
- f) 炭化しそして Si 溶融物を浸透させる。

【 0 0 2 6 】

この摩擦ボディーを製造するために、炭素含有の多孔質グリーンボディーを最初に製造する（段階 a ~ d ）。

10

【 0 0 2 7 】

ここで樹脂またはポリマーを被覆した纖維織物または布の少なくとも 2 つの層（特に炭素纖維で造られているもの）を互いの上に横たえ、一緒に圧縮しそして硬化させる。ここで CFP または CFC 製法からの通例のプレプレッグの工業的製法を使用する。製造工程のこの段階で炭化性バインダーを纖維織物の含浸された層を結合させて CFP - ボディーを得るために使用することが重要である。織物の二方向性層のライニングの場合には、纖維の方向が互いに角度を持ち、平均して全ての層にわたって均一な（等方な）纖維配列が得られる様に層を配列するのが有利である。例えば纖維の 2 つの方向が約 90 ° の角度をなす纖維織物の 2 つの層を、纖維の方向が各層の間に 45 ° の角度をとる様に配置する。しかしながら纖維複合材料技術から知られる他の方法、例えば RTM（反応トランスファー成形）によって成形を実施してもよい。本発明の別の有利な一つの実施態様では補強のために準備される支持構造は纖維で織製または編製されている。

20

【 0 0 2 8 】

次の段階（c）では、グリーンボディーを炭化する。すなわち非酸化条件のもとで約 750 以上の温度で非揮発性炭素残留物を分解する。少なくとも 1600 の温度が有利である。この目的のためには、グラファイト化、すなわち炭素の結晶化が追加的に生じる約 1800 以上の温度も含まれる。

30

【 0 0 2 9 】

続く段階（d）では、CFC - ボディーに炭化可能なピッチ、樹脂またはポリマーで再度、含浸処理する。この段階は犠牲炭素の量および纖維保護の品質を実質的に決定しそして場合によっては 1 度以上繰り返してもよく、その際に再度の各含浸処理の間に炭化を行う。

【 0 0 3 0 】

CFC - ボディーを更に含浸処理する時、摩擦層の前躯体ボディーまたは相応する摩擦層組成物をそれに接合するかまたは塗布する（段階 e ）。この層を硬質半田の様な作用をする主として（50 重量 % 以上）珪素を含有する層によって支持領域またはコア領域に接合する。

40

【 0 0 3 1 】

摩擦層の前躯体ボディーは多孔質の CFP または CFC 層よりなり、その際に短纖維束を含む圧縮可能な組成物から出発するのが好ましい。短纖維束は一般に好ましくは 30 mm までの平均長さを有する短纖維を含有しそして炭素含有材料で被覆されている。摩擦層組成物は好ましくは成形可能で、接合可能で炭化可能な短纖維束含有の塗装可能な組成物よりなる。

【 0 0 3 2 】

本発明の目的にとって、“成形可能”とは圧力および熱の作用のもとで成形または賦形できる組成物に関する。

【 0 0 3 3 】

別の摩擦層に相応する前躯体ボディーまたは摩擦層組成物は所望の別の SiC 含有量に合った炭素含有量を有するべきである。後続の液体珪化において液体珪素との反応成分として作用する炭素は炭素含有フィラー、一般にグラファイト、樹脂およびピッチの熱分解残

50

留物および反応性の短纖維束から得られる。纖維状材料は摩擦層組成物から完全に省いてもよい。その場合には、珪化の後に全く纖維を含まない摩擦層が生成され得る。

【0034】

次いで、摩擦層材料を用いて成形されたボディーを珪化する。珪化のためにプロセス温度に加熱した時に、炭化が再び生じる。この炭化は別のプロセス段階でまたは珪化と一緒に実施することができる。

【0035】

本来の珪化は、50重量%までの別の金属または半金属を含有する珪素溶融物を浸透させることによって1420以上¹⁰の温度で実施する。この段階では炭素の少なくとも一部が公知の方法で化学反応によってSiCに転化される。更に金属を使用する場合には、珪素と使用される金属との混合相および金属炭化物および/または金属珪化物の相をSiおよびSiC相に加えて生成する。このことは、マトリックスの金属または半金属がSiまたはSiC中に溶液として、Si合金として、SiまたはSiC中の沈殿物として、別個のSi化合物としてまたは殆ど分離した相として存在していてもよいことを意味する。

【0036】

これらの金属または半金属は一般に液体珪化の間に複合材料中に珪素の合金成分として導入されそしてこの材料の珪素相中に蓄積される。有利な金属には特にMo、Ni、Cr、Ti、Fe、Cu、AlおよびBが含まれる。

【0037】

本発明の複合材料を用いて製造されたクラッチディスクは、回転数または回転速度を増しても損傷することなく耐える。近年の高性能スポーツカーのクラッチディスクの場合に発生する回転数でもひび割れがないことが明らかになった。

フロントページの続き

(73)特許権者 508269570

ドクトル インジエニエール ハー ツエー エフ ポルシェ アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、70435 シュツットガルト、ポルシェプラッツ、1

(74)代理人 100069556

弁理士 江崎 光史

(74)代理人 100111486

弁理士 鍛治澤 實

(72)発明者 モリツ・パウアー

ドイツ連邦共和国、アウグスブルク、フリードリッヒ- クール- ストラーセ、1

(72)発明者 アンドレアス・キーンツレ

ドイツ連邦共和国、ティールハウプテン、タイルヴェーク、2

(72)発明者 イングリット・クレッチュマー

ドイツ連邦共和国、ビベルッハ、モントストラーセ、1

(72)発明者 マリオ・クルプカ

ドイツ連邦共和国、アデルスリート、アム・ザントクロイツ、1ペー

審査官 押見 幸雄

(56)参考文献 特表平10-507733(JP, A)

特開平05-345667(JP, A)

特開平08-209513(JP, A)

特開平11-292662(JP, A)

特開平11-292646(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/653-35/84

C04B 35/52

F16D 11/00-23/14

F16D 49/00-71/04