

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6783183号
(P6783183)

(45) 発行日 令和2年11月11日 (2020. 11. 11)

(24) 登録日 令和2年10月23日 (2020. 10. 23)

(51) Int. Cl.	F 1
C O 4 B 35/565 (2006. 01)	C O 4 B 35/565
F 1 6 D 65/12 (2006. 01)	F 1 6 D 65/12 E
C O 4 B 35/80 (2006. 01)	C O 4 B 35/80 6 0 0
C O 4 B 41/88 (2006. 01)	C O 4 B 41/88 V

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2017-90225 (P2017-90225)	(73) 特許権者	507182807
(22) 出願日	平成29年4月28日 (2017. 4. 28)		クアーズテック株式会社
(65) 公開番号	特開2018-188323 (P2018-188323A)		東京都品川区大崎二丁目11番1号
(43) 公開日	平成30年11月29日 (2018. 11. 29)	(74) 代理人	100101878
審査請求日	令和1年6月17日 (2019. 6. 17)		弁理士 木下 茂
		(74) 代理人	100187506
			弁理士 澤田 優子
		(72) 発明者	榎本 浩二
			神奈川県秦野市曾屋30番地 コバレント
			マテリアル株式会社 技術開発センター内
		審査官	谷本 怜美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素短繊維強化複合材料およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材部と、前記基材部に接する少なくとも1つの摺動部とを有し、
 前記基材部および摺動部がそれぞれ構成成分として、複数の少なくとも一部が S i C 化した炭素短繊維束と、前記複数の炭素短繊維束間に存在する S i C マトリックスとを有し、
前記摺動部の炭素短繊維束中の S i C 化率が 4 5 % 以上 8 0 % 以下であり、かつ、前記基材部の炭素短繊維束中の S i C 化率が 5 % 以上 2 5 % 以下であることを特徴とする炭素短繊維強化複合材料。

【請求項2】

ピッチでカーボンコーティングした基材部用炭素短繊維束にフェノール樹脂を混合して、基材部用混合体を得る工程と、
 フェノール樹脂で樹脂コーティングした摺動部用炭素短繊維束に S i C およびフェノール樹脂を混合して、摺動部用混合体を得る工程と、
 成型型に前記摺動部用混合体と前記基材部用混合体とを投入し、加温下にて加圧成形して硬化体を得る工程と、
 前記硬化体を 2 0 0 0 ℃ 以上で焼成することで焼成体を得る工程と、
 前記焼成体を真空中、シリコン溶融含浸法によりケイ素含浸する工程と、
 を有することを特徴とする炭素短繊維強化複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、軽量でかつ、高温下でも耐摩耗性に優れ、例えば、ブレーキ部材などの構造部材に好適な複合材料に関する。

【背景技術】

【0002】

ディスクブレーキは、制動装置の一種であり、主に、鉄道車両、自動車、又は自転車等に使用されている。車輪とともに回転するブレーキディスクを両面からブレーキパッドで挟み込むことによって摩擦力を発生させ、運動エネルギーを熱エネルギーに変換して制動する仕組みになっている。鉄道車両や自動車等のブレーキディスクには、通常、ステンレス鋼やクロム鋼等の鋼材が用いられている。

10

【0003】

しかしながら、近年、走行性能の向上や燃費改善のため、車体重量やバネ下重量の軽減が要求されており、ブレーキディスクについても、鋼材よりも軽量な材質への変更が検討されている。このような材質の一つとして、軽量かつ高強度であることから、炭素繊維強化炭化ケイ素セラミックスが注目されている。炭素繊維強化炭化ケイ素セラミックスは、C/C（炭素繊維強化炭素）複合材料に金属シリコンを溶融合浸させ、C/C複合材料中のマトリックスの炭素をケイ素と反応させて炭化ケイ素化したものである。炭化ケイ素は、耐摩耗性や耐熱性に強く、化学的安定性にも非常に優れることから、材料に強度を付与するのに好適である。

20

【0004】

最近、炭素繊維強化炭化ケイ素セラミックスをブレーキディスクに用いることが検討されている。炭素繊維強化炭化ケイ素セラミックスの損傷許容性を向上させるために、コア体と摩擦層とを有するブレーキディスクが知られている。

【0005】

例えば、特許文献1には、摩擦面を有する炭素繊維強化多孔性炭素物体と、コア体とを備え、該炭素物体とコア体とが相互に接続しているブレーキまたはクラッチであって、該炭素物体における気孔の少なくとも一部がケイ素及び炭化ケイ素で満たされ、摩擦面とは離れた側に炭化ケイ素を含有する炭化ケイ素耐高温性接合層を介してコア体と接続されている摩擦要素が開示されている。特許文献1の摩擦要素は、コア体の上に前記炭素物体を載せ、ここに液体ケイ素を浸透させてセラミック化して得られる。

30

【0006】

特許文献2には、ケイ素が溶浸されかつ炭素繊維強化された多孔性カーボンからなり、摩擦層とコア体とを有する摩擦体が開示されている。特許文献2の摩擦体は、摩擦層を成型し、それをコア体の成型型に入れ、コア体と共に成形し、熱分解及びケイ素溶浸して得られる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特表平10-507733号公報

40

【特許文献2】特開2002-255665号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1及び2の方法では、炭素物体又は摩擦層と、コア体との境界にケイ素溶浸によって形成された境界層ができ、この境界層に起因して強度低下や剥離などの問題が生ずるおそれがある。

そこで、本発明では、境界層ができることなく、物理特性の異なる基材部と摺動部とを有する炭素短繊維強化複合材料を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

50

【0009】

本発明の炭素短繊維強化複合材料は、基材部と、前記基材部に接する少なくとも1つの摺動部とを有し、前記基材部および摺動部がそれぞれ構成成分として、複数の少なくとも一部がS i C化した炭素短繊維束と、前記複数の炭素短繊維束間に存在するS i Cマトリックスとを有し、前記摺動部の炭素短繊維束中のS i C化率が45%以上80%以下であり、かつ、前記基材部の炭素短繊維束中のS i C化率が5%以上25%以下であることを特徴とする。

【0010】

また、本発明の炭素短繊維強化複合材料の製造方法は、ピッチでカーボンコーティングした基材部用炭素短繊維束にフェノール樹脂を混合して、基材部用混合体を得る工程と、フェノール樹脂で樹脂コーティングした摺動部用炭素短繊維束にS i Cおよびフェノール樹脂を混合して、摺動部用混合体を得る工程と、成型型に前記摺動部用混合体と前記基材部用混合体とを投入し、加温下にて加圧成形して硬化体を得る工程と、前記硬化体を2000℃以上で焼成することで焼成体を得る工程と、前記焼成体を真空中、シリコン溶融合浸法によりケイ素含浸する工程と、を有することを特徴とする。

本発明では、上記の構成を有することにより、基材部と摺動部との間に境界層ができることなく、高強度でかつ、高靱性を備えた炭素短繊維強化複合材料を得ることができる。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、基材部と摺動部との間に境界層ができることなく、耐摩耗性が高い摺動層を有し、基材部と摺動部とで、高強度でかつ、高靱性の炭素短繊維強化複合材料を提供することができる。そして、このような炭素短繊維強化複合材料を、例えば、ディスクブレーキとして用いた場合、従来よりも格段に耐摩耗性を向上させることができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の炭素短繊維強化複合材料は、シリコン溶融合浸(Melt Infiltration: M I)法により作製され、前記炭素短繊維強化複合材料は、基材部と、前記基材部に接する少なくとも1つの摺動部とを有し、前記基材部及び前記摺動部がそれぞれ構成成分として、複数の少なくとも一部がS i C化した炭素短繊維束と、該複数の前記炭素短繊維束間に存在するS i Cマトリックスとを有し、前記摺動部の炭素短繊維束が、前記基材部の炭素短繊維束よりも高いS i C化率を有することを特徴とする。以下、各要件について説明する。

【0013】

上記炭素短繊維強化複合材料は、基材部と、前記基材部と一体化した少なくとも1つの摺動部とを有する。具体的には、基材部と摺動部とを1つずつ有する構造でもよいし、基材部を2つの摺動部で挟んだ構造であってもよい。

上記炭素短繊維強化複合材料中の基材部と摺動部との比率(重量比)は、概ね3:1~5:1である。

【0014】

上記炭素短繊維強化複合材料を構成する基材部及び摺動部は、それぞれ複数の少なくとも一部がS i C化した炭素繊維束を含む。少なくとも一部がS i C化した炭素繊維束とは、繊維束に含まれる炭素繊維の一部又は全部が炭化ケイ素化された炭素繊維束(以下単に「炭素繊維束」ともいう。)をいう。これらの炭素短繊維束は、基材部及び摺動部中で、平行状に配向していてもよいし、二次元又は三次元にランダム配向した構造を有していてもよい。なお、「平行状」とは、炭素短繊維束がその長さ方向に平行に配列していることを意味するが、必ずしも全ての炭素短繊維束が一方向に正確に配列していなくてもよく、一部が平行から外れて配向していてもよい。

【0015】

炭素短繊維束の原料は、市販の炭素繊維を用いることができる。なお、炭素繊維には、高強度・高弾性率の性質を有する種々のものが知られるが、本発明の好適な実施形態であるブレーキディスクには、高強度なピッチ系の炭素繊維を用いることが好ましい。

【0016】

炭素短繊維束中の繊維径は、通常10 μ m以上15 μ m以下である。炭素短繊維束の最大径は、1.5mm以上2.5mm以下である。また、炭素短繊維束の繊維長は、通常4mm以上8mm以下である。

【0017】

基材部及び摺動部は、それぞれ、前記炭素短繊維束と、該炭素短繊維束間に存在するSiCマトリックスとを有している。

SiCマトリックスは、それぞれの炭素短繊維束を固め、炭素短繊維強化複合材料のを緻密化して、材料としての強度を付与する成分である。

【0018】

基材部におけるSiCマトリックスとしては、例えば、フェノール樹脂が好適に用いられる。このフェノール樹脂を炭素短繊維束と混合した後、通常2000℃以上で焼成することで、炭化させ、ケイ素(Si)を溶融合浸させることで反応し、SiC化したものである

摺動部におけるSiCマトリックスとしては、例えば、ピッチが好適に用いられる。このピッチを炭素短繊維束と混合した後、通常2000℃以上で焼成することで、炭化させ、ケイ素(Si)を溶融合浸させることで反応し、SiC化したものである。

SiCマトリックスは、炭素短繊維束に対して、概ね50重量%以上70重量%以下程度の量で存在することが好ましい。

【0019】

基材部及び摺動部ともに、本発明の効果を損ねない範囲内で、炭素短繊維束及びSiCマトリックス以外に、カーボンブラック、Siなどの添加剤を1~5wt%程度含んでいてもよい。

【0020】

上記摺動部の炭素短繊維束は、前記基材部の炭素短繊維束よりも高いSiC化率を有する。したがって、摺動部は基材部に比べて、耐摩耗性や耐熱性が高く、化学的安定性も非常に優れるが、SiCを多く含むために靱性に乏しく、脆性が高い。一方、基材部はSiCの含有量が少ないために、摺動部に比べて柔軟性が高い。このように、柔軟性の高い基材部と、高強度の摺動部とを併せ持つことで、本発明では、耐摩耗性及び強度を確保しつつ、脆性破壊の発生を抑えた炭素短繊維強化複合材料を提供することができる。

【0021】

なお、SiC化率は、エネルギー分散型X線分光法(EDX)により、炭素短繊維強化複合材料の断面に露出した炭素短繊維束の元素濃度を測定することにより求めることができる。

【0022】

好適には、上記摺動部の炭素短繊維束のSiC化率は45%以上80%以下であり、上記基材部の炭素短繊維束のSiC化率は5%以上25%以下である。

摺動部の炭素短繊維束のSiC化率が80%を超える場合、摺動部と基材との熱膨張差が大きく、亀裂が発生することがある。一方、摺動部の炭素短繊維束のSiC化が45%未満の場合、炭素のままの繊維の残存が多く、磨耗が大きくなる傾向がある。また、基材部の炭素短繊維束のSiC化率が25%超の場合、靱性が低下する傾向がある。一方、基材部の炭素短繊維束のSiC化率が5%未満の場合、摺動部と基材との熱膨張差が大きく、亀裂が発生することがある。

【0023】

本発明の炭素短繊維強化複合材料の製造方法は、ピッチでカーボンコーティングした基材部用炭素短繊維束にフェノール樹脂を混合して、基材部用混合体を得る工程と、フェノール樹脂で樹脂コーティングした摺動部用炭素短繊維束にSiCおよびフェノール樹脂を混合して、摺動部用混合体を得る工程と、成型型に前記摺動部用混合体と前記基材部用混合体とを投入し、加温下にて加圧成形して硬化体を得る工程と、前記硬化体を2000℃以上で焼成することで焼成体を得る工程と、前記焼成体を真空中、約1500℃でシリコ

10

20

30

40

50

ン溶融合浸法によりケイ素含浸する工程とを有することを特徴とする。

【0024】

上記の炭素短繊維強化複合材料の製造方法について、一例を挙げて説明する。

ピッチなどでカーボンコーティングした基材部用炭素短繊維束にフェノール樹脂を混合して、基材部用混合体を準備する。一方、フェノール樹脂などで樹脂コーティングした摺動部用炭素短繊維束にSiC及びフェノール樹脂を混合して、摺動部用混合体を準備する。次いで、成型型に摺動部用混合体、基材部用混合体、及び摺動部用混合体の順に投入し、加温下に加圧成形して硬化体を得た後、2000℃以上で焼成することで焼成体を得る。さらに、この焼成体を真空中、約1500℃でシリコン溶融合浸(Melt Infiltration: MI)法によるケイ素含浸を行うことで、炭素短繊維強化複合材料を得ることができる。

10

なお、炭素短繊維強化複合材料の製造は前記方法に限られず、種々の公知の方法により製造することができる。

【0025】

本発明では、基材部用混合体と摺動部用混合体とを、それぞれ粒子の状態で成型型に投入し、基材部と摺動部とを備える炭素短繊維強化複合材料を一体成形するため、基材部と摺動部との間に境界層ができることがなく、この境界層に起因する強度低下や剥離の発生がない。したがって、本発明の炭素短繊維強化複合材料は高強度及び高靱性を備え、例えば、ディスクブレーキとして使用した場合、従来よりも格段に耐磨耗性を向上させることができる。

20

【0026】

上記炭素短繊維強化複合材料のJIS R 1601による曲げ強さは、通常100～150MPa、好ましくは120～150MPaである。曲げ強さが前記範囲内にあるとき、例えば、ディスクブレーキとして用いた場合に十分な強度を有することができる。

【0027】

また、上記炭素短繊維強化複合材料の破壊エネルギーは通常800～2000J/m²、好ましくは1200～2000J/m²である。破壊エネルギーが前記範囲内にあるとき、ディスクブレーキとして用いるのに十分な靱性を有することができる。なお、本明細書において、破壊エネルギーとは、破壊するまでに物体に加えることができるエネルギーのことで、日本セラミックス協会規格JCRS-201「シェブロンノッチ試験片の準静的3点曲げ破壊によるセラミック系複合材料の破壊エネルギー試験方法」により測定する。

30

【実施例】

【0028】

以下、本発明を実施例に基づき、さらに具体的に説明するが、本発明は下記実施例により制限されるものではない。

【0029】

[実施例1]

基材部用の炭素短繊維束（直径7μm以上15μm以下；長さ4mm以上14mm以下；4,000本束）を、ピッチをエタノールで50wt%に希釈した溶液に、該炭素繊維束が十分に浸るよう浸漬した後、該溶液から取り出し、100℃以下で100分以上乾燥させ、カーボンコーティングした基材部用炭素短繊維束を得た。

40

摺動部用の炭素短繊維束（直径7μm以上15μm以下；長さ4mm以上14mm以下；4,000本束）を、フェノール樹脂をエタノールで50wt%に希釈した溶液に、該炭素繊維束が十分に浸るよう浸漬した後、該溶液から取り出し、100℃以下で100分以上乾燥させ、樹脂コーティングした摺動部用炭素短繊維束を得た。

次に、前記基材部用炭素短繊維束70～80wt%とフェノール樹脂20～30wt%と（基材部用炭素短繊維束及びフェノール樹脂の合計は100wt%）エタノールとを混合して基材部用混合体を得た。

同様に、前記摺動部用炭素短繊維束65～75wt%と、SiC（平均粒径0.5μm

50

）１０～３０ｗｔ％と、フェノール樹脂５～１５ｗｔ％と（摺動部用炭素短繊維束、ＳｉＣ及びフェノール樹脂の合計は１００ｗｔ％）エタノールとを混合して摺動部用混合体を得た。

成型型に、摺動部用混合体、基材部用混合体、及び摺動部用混合体の順に投入し、１００℃以上でかつ１００ｋｇｆ／ｃｍ^２以上の圧力で成型し、８００℃以上で１００分以上加熱してφ１５０ｍｍ×ｔ１５ｍｍの硬化体を得た。

この硬化体を還元雰囲気下、２０００℃以上で４０分以上焼成することで焼成体を得た。さらに得られた焼成体を真空中、約１５００℃で熔融ケイ素を含浸して、炭素短繊維強化複合材料を得た。

【００３０】

得られた炭素短繊維強化複合材料のＳｉＣ化率、曲げ強さ、破壊エネルギーは以下の方法で測定した。

[ＳｉＣ化率]

炭素短繊維強化複合材料を切断、研磨し、炭素短繊維束の断面を露出させた。炭素短繊維束の中心にＸ線が当たるように調整し、ＥＤＸ分析した。得られたＳｉ及びＣのピーク強度比から炭素短繊維束のＳｉＣ割合を算出した。任意の異なる１０箇所の炭素短繊維束の断面をＥＤＸ分析し、算出したＳｉＣ割合の平均値をＳｉＣ化率とした。

[曲げ強さ]

３ｍｍ×４ｍｍ×４０ｍｍの試験片を作製し、ＪＩＳ Ｒ １６０１による方法で、クロスヘッドスピードを０．５ｍｍ／ｍｉｎとして３点曲げ強さ（ＭＰａ）を測定した。

[破壊エネルギー]

３ｍｍ×４ｍｍ×４０ｍｍの試験片を作製し、中央部に、厚さ０．１ｍｍのダイヤモンドブレードを用いて深さ約２ｍｍのストレートノッチを形成し、ＪＣＲＳ－２０１に準拠して、破壊エネルギーの測定を行った。支点間距離は３０ｍｍ、クロスヘッドスピードは０．０１ｍｍ／ｍｉｎとし、最大荷重値の５％までの単位面積当たりの破壊エネルギー（Ｊ／ｍ^２）を求めた。

【００３１】

[実施例２]

基材部用の炭素短繊維束を、ピッチをエタノールで６０ｗｔ％に希釈した溶液に浸漬したこと、摺動部用の炭素短繊維束を、フェノール樹脂をエタノールで６０ｗｔ％に希釈した溶液に浸漬したこと以外は、実施例１と同様にして、炭素短繊維強化複合材料を得た。

実施例１と同様に、炭素短繊維強化複合材料のＳｉＣ化率、曲げ強さ、破壊エネルギーを測定した。

【００３２】

[実施例３]

基材部用の炭素短繊維束を、ピッチをエタノールで３５ｗｔ％に希釈した溶液に浸漬したこと、摺動部用の炭素短繊維束を、フェノール樹脂をエタノールで３５ｗｔ％に希釈した溶液に浸漬したこと以外は、実施例１と同様にして、炭素短繊維強化複合材料を得た。

実施例１と同様に、炭素短繊維強化複合材料のＳｉＣ化率、曲げ強さ、破壊エネルギーを測定した。

【００３３】

[比較例１]

基材部も摺動部も同じ炭素短繊維束（直径７μｍ以上１５μｍ以下；長さ４ｍｍ以上１４ｍｍ以下；４，０００本束）を用い、フェノール樹脂をエタノールで５０ｗｔ％に希釈した溶液に、該炭素繊維束が十分に浸るよう浸漬した後、該溶液から取り出し、１００℃以下で１００分以上乾燥させ、樹脂コーティングした炭素短繊維束を得て、炭素短繊維束７０～８０ｗｔ％及びフェノール樹脂２０～３０ｗｔ％を混合して（炭素短繊維束及びフェノール樹脂の合計は１００ｗｔ％）基材部用混合体を得た。次いで、実施例１と同様にして、炭素短繊維強化複合材料を得た。

実施例１と同様に、炭素短繊維強化複合材料のＳｉＣ化率、曲げ強さ、破壊エネルギー

10

20

30

40

50

を測定した。

【0034】

実施例1～3及び比較例1の結果を示す。

【表1】

	摺動部の炭素繊維 S i C 化率 (%)	基材部の炭素繊維 S i C 化率 (%)	曲げ強さ (MP a)	破壊エネルギー (J / m ²)
実施例1	55	12	175	2020
実施例2	46	7	134	1960
実施例3	78	25	191	1460
比較例1	55	56	45	825

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2008-526662 (JP, A)
欧州特許出願公開第02647863 (EP, A1)
特表2004-509792 (JP, A)
国際公開第2014/168112 (WO, A1)
特開2006-290670 (JP, A)
特開2013-014445 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 35/00-35/84
C04B 41/88
F16D 65/12