

グラファイト/クリストバライト/シリコーンゴム系 PTC コンポジットの作製

原田朋幸・池田法民・太田敏孝・引地康夫・鶴沼英郎・高橋 実・鈴木久男*

名古屋工業大学工学部附属セラミックス研究施設, 507 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

*静岡大学工学部物質工学科, 432 静岡県浜松市城北 3-5-1

Preparation of Graphite/Cristobalite/Silicone Rubber PTC Composites

Tomoyuki HARADA, Norihito IKEDA, Toshitaka OTA, Yasuo HIKICHI,
Hidero UNUMA, Minoru TAKAHASHI and Hisao SUZUKI*

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi-shi 507

*Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Shizuoka University, 3-5-1, Johoku, Hamamatsu-shi 432

PTC materials composed of particles of conducting graphite and insulating cristobalite-form SiO_2 or AlPO_4 were prepared by the use of silicone rubber as a binder. The PTC effect was observed exactly at the reversible phase transition point with a large thermal expansion of cristobalite (ca. 270°C in SiO_2 and ca. 230°C in AlPO_4), and was reproducible on repeated runs. The magnitude of the PTC effect was high in composites having a middle composition between insulator and conductor in the percolation curve.

[Received June 20, 1996; Accepted September 19, 1996]

Key-words: PTC, Composite, Graphite, Cristobalite, Silicone rubber, Resistivity, Expansion

1. 緒 言

電気抵抗が温度に対して正の係数 (PTC 効果) を有する材料としては, BaTiO_3 セラミックスがよく知られている. 同様な現象は, 導電性フィラーを充填したポリマーコンポジットにおいても観測される^{1)~5)}. 代表的なものにカーボン/ポリエチレンコンポジットがある. この材料では, ポリマーの大きな熱膨張により, 温度の上昇とともに導電性フィラーによって形成されていた導電性パスが切断され, その結果, 電気抵抗が増加する. ポリエチレンは結晶から非晶質に転移するとき, 急激に膨張するので, その転移温度 (約 120°C) で顕著な PTC 効果を示す.

著者らは, 高熱膨張の絶縁性マトリックスとして, 熱的に不安定なポリマーの代わりに SiO_2 のような相転移時に大きな膨張変化を伴うセラミックスを用いることを試み, グラファイトとクリストバライト型の SiO_2 をガラスで焼結固化させたコンポジットにおいて PTC 効果が現れることを見だし報告した⁶⁾. この種の PTC コンポジットとしては, SiC /クリストバライト系焼結体⁷⁾, カーボン/カオリン/シリカ系焼結体⁸⁾, グラファイト/ NaCl 固化体⁹⁾等も報告されている. 本研究では, コンポジットを固化する方法として, 加熱による焼結に代えて高耐熱性のシリコーンゴムを用いることにより, ポリマー系コンポジットと同様に室温における混合だけで固化でき, しかも, セラミック系コンポジットと同様な高い熱的安定性を有する PTC コンポジットを作製することを検討した.

2. 実験方法

高熱膨張の絶縁性マトリックスとしては, 270°C 及び 220°C 付近に相転移を示すクリストバライト型 SiO_2 及び AlPO_4 を用いた. クリストバライト型 SiO_2 は, 和光純薬工業製石英型 SiO_2 粉末を 1650°C で焼成してクリストバライト型に変え, ボールミルで粉碎することにより調製した. クリストバライト型 AlPO_4 は, 和光純薬工業製活性 Al_2O_3 及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を 1:2 のモル比で混合し, 1300°C で焼成して反応を行い, 粉碎することにより調製した. これら SiO_2 及び AlPO_4 の平均粒径は, どちらも約 $20\text{ }\mu\text{m}$ であった. 導電性フィラーとしては, 高純

度化学研究所製のグラファイト (平均粒径: $5\text{ }\mu\text{m}$) を使用した. 更に, 絶縁性マトリックスと導電性フィラーの固化材として, 市販の各種シリコーンゴムを用いた. 本報告では, 後に述べるように特に耐熱性の高かった東レ・ダウコーニング・シリコーン製室温硬化型シリコーン RTV SE9152HT (耐熱温度 300°C) を主として用いた. シリコーンゴムの添加量は, SiO_2 及び AlPO_4 粉末の 10~30 vol% (主に 20 vol%) とした. グラファイトの体積分率は, SiO_2 及び AlPO_4 とシリコーンゴムを合わせた全体の絶縁性マトリックスに対する値として表示した.

コンポジットは, グラファイト, クリストバライト及びシリコーンゴムを適当な配合比でガラス乳鉢中ハンドミキシングにより混合した後, 100 MPa で直径 16 mm, 厚さ約 5 mm のベレット状に成形し, 24h 硬化させることにより作製した. 得られた試料は, 両面を研磨してアセトンで超音波洗浄した後, 銀ペースト (高純度化学研究所製, P-280) を塗布し, YHP 4284A LCR メーターにより交流 2 端子法で電気抵抗を測定した. 電気抵抗の温度依存性の測定は, $30\sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で繰り返し行った. また, コンポジットの熱膨張を島津製作所製, TMA-30 により測定し, 微構造を日本電子製, 走査型電子顕微鏡 (SEM) JSM6100-JED2001 により観察した.

3. 結果及び考察

3.1 シリコーンゴムの添加によるコンポジットの作製

絶縁性マトリックスとして SiO_2 を用い, シリコーンゴムの添加量を変化させてコンポジットを作製した. シリコーンゴムの添加量が 10 vol% では, グラファイト及び SiO_2 の粒子同士を接着するのに, その量が不十分であったため固化できなかった. ある程度の強度を有する固化体を得るためには, 15 vol% 以上添加する必要がある. 得られた試料の気孔率は, シリコーンゴムが 15 vol% 添加では約 15%, 20 vol% 添加では約 10%, 30 vol% 添加では約 5% であった. これら 15~30 vol% 添加した場合, いずれの添加量においてもほぼ同様のパーコレーションカーブを示し, PTC 効果についても, 15~30 vol% の添加量において同様の結果が得られた. PTC 効果に及ぼす気孔率の影響については, 現在検討中であるが, 本実験に

用いたシリコンゴムは、末端に数個のメチル基を持つポリシロキサンであり、空気中の水分に触れることにより加水分解され、脱アルコールして架橋し、次第に網目構造を形成するものである。したがって、ある程度の気孔率は硬化のために必要と考えられる。本報告では、以下、シリコンゴムを20 vol%添加した結果について記述する。

なお、固化材として、市販されている種々のシリコンゴムを用いて実験を行った結果、東レ・ダウコーニング・シリコン製シリコン RTV SE9152HT 以外はいずれの場合も250～300℃において変形、焼失、発泡等が起き、本実験の温度範囲で使用するためには適当ではなかった。

3.2 C/SiO₂ コンポジットの PTC 効果

図1は、C/SiO₂ コンポジットの室温における電気抵抗率をグラファイトの体積分率の関数としてプロットした結果を示す。グラファイトの体積分率が小さいときは、電気抵抗率は絶縁性マトリックスに近い高い値を示した。そして、約4.5 vol%において、電気抵抗率は激減し、その後、ほぼ一定の値となった。これは一般の導電性コンポジットと全く同様な現象で、パーコレーション理論によって説明される¹⁰⁾。すなわち、電気抵抗はコンポジットを貫通する導電パスの形成により低下するが、いったんパスが形成されればそれ以上導電性フィラーを添加してもほとんど変化しない。本実験のように粒径の異なる2種類の粒子を混合した系においては、粒径の小さな粒子は大きな粒子の表面を覆う状態で存在する。したがって、粒径の小さいグラファイトが大きな SiO₂ 粒子の周りに凝集して導電パスが形成される。図2は、グラファイトを4.6 vol%添加した試料の微構造を示す。図2(b)に示すBE像で白い部分が SiO₂、黒い部分がグラファイトに相当すると考えられ、SiO₂ 粒子の周りにグラファイトが偏析しているのが示される。図2(c)は、

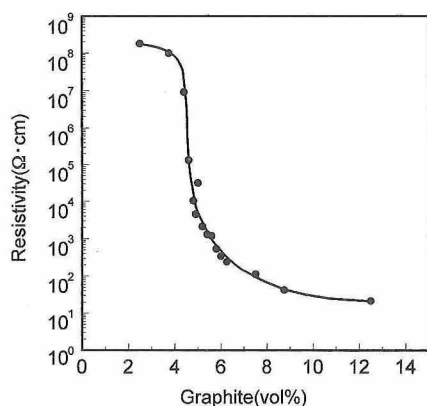


Fig. 1. Electrical resistivity of graphite/SiO₂ composites plotted as a function of graphite content.

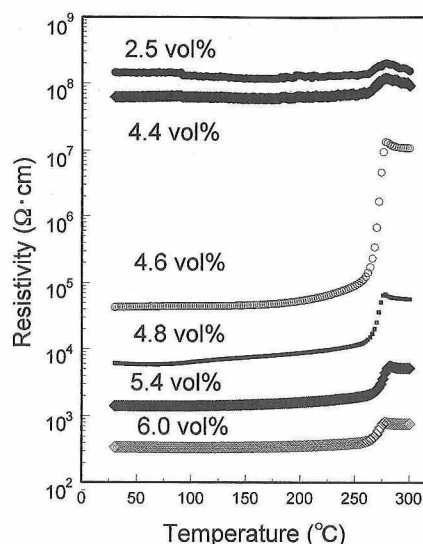


Fig. 3. Temperature dependence of the electrical resistivity of C/SiO₂ composites with various graphite loading levels.

Si 元素のマッピングで、黒い部分のつながりが導電パスを示すものと考えられる。

図3は、温度に対する C/SiO₂ コンポジットの電気抵抗率の変化を示す。電気抵抗率の急激な増加、すなわち、PTC 効果が、約270℃で観察された。特に、図1のパーコレーションカーブにおいて絶縁性から導電性に変化する中間辺りの組成のコンポジット (4.6 vol%) において、2けた以上の大きな PTC 効果が現れた。一般に、パーコレーションカーブにおいて導電性フィラーの臨界体積分率付近においては、わずかな体積変化により導電パスの接続及び切断が生じ、ほぼ同じ組成でも数けた異なる室温抵抗を示す。本 PTC 効果の原因については、単純には、このわずかな変化を絶縁性マトリックスの大きな熱膨張により行い、導電パスを切断することにあると考えられる。したがって、この臨界体積分率付近の領域において最も PTC 効果が顕著に現れたと考えられる。

図4は、4.6 vol%の試料について、昇温時と降温時の電気抵抗率の変化及びそのときの熱膨張の変化を比較して示す。クリストバライト型 SiO₂ の $\alpha \rightarrow \beta$ 転移点において急激な体積変化を示すのと一致して、電気抵抗率も同様に変化することが確認できた。すなわち、昇温時には約270℃で膨張するのに対応して電気抵抗率は増加し、降温時には約230℃にて収縮するのに対応して電気抵抗率は減少した。また、この温度の昇降を繰り返した場合、全体に幾らか電気抵抗率が増加する傾向は示したが、PTC 効果自体はそのまま示された。図5は、20回昇降温を繰り返した後測定した結果を示す。試料は、外



Fig. 2. SEM photographs of fracture surfaces of C/SiO₂ composites with 4.6 vol% graphite: (a) SE image, (b) BE image and (c) Si mapping.

観及び微構造 (図 6) と同、1 回測定した後の試料 (図 2) と比べて全く変化なく、同様であった。前報のようにガラス固化した場合、クラックが存在することなどから、繰り返し測定において再現性に問題があったが⁶⁾、本実験においては、柔軟性のあるシリコンゴムを使用したことで、再現性が良好になったと考えられる。

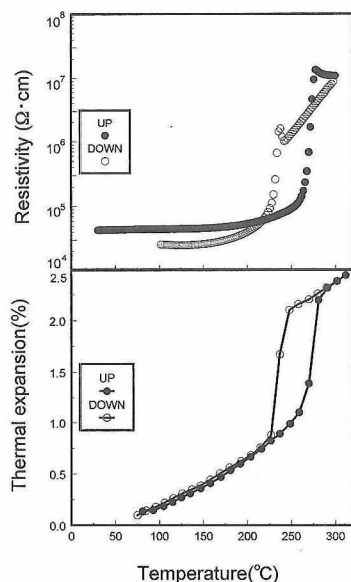


Fig. 4. Temperature dependence of the electrical resistivity and the thermal expansion of C/SiO₂ composites with 4.6 vol% graphite.

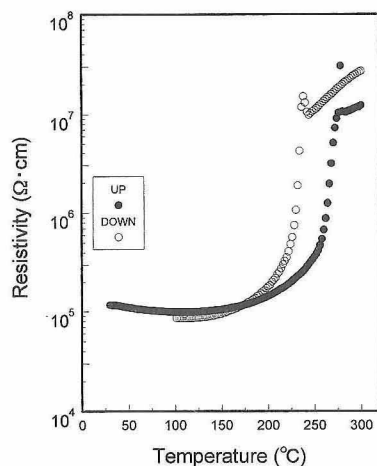


Fig. 5. Temperature dependence of the electrical resistivity of C/SiO₂ composites with 4.6 vol% graphite after the heating and cooling cycle was repeated 20 times.

3.3 C/AlPO₄ コンポジットの PTC 効果

絶縁性マトリックスとして AlPO₄ を用いた場合のコンポジットの電気抵抗率の温度依存性を図 7 に示す。SiO₂ と

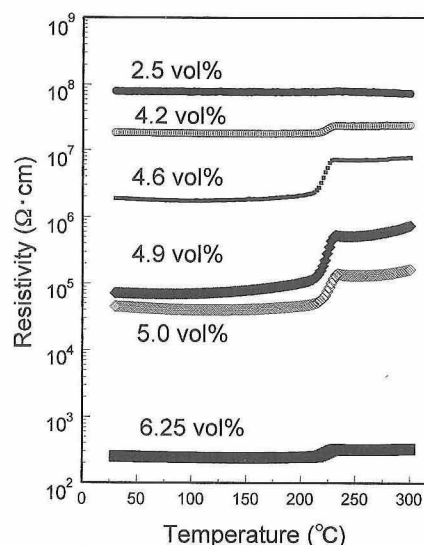


Fig. 7. Temperature dependence of the electrical resistivity of C/AlPO₄ composites with various graphite loading levels.

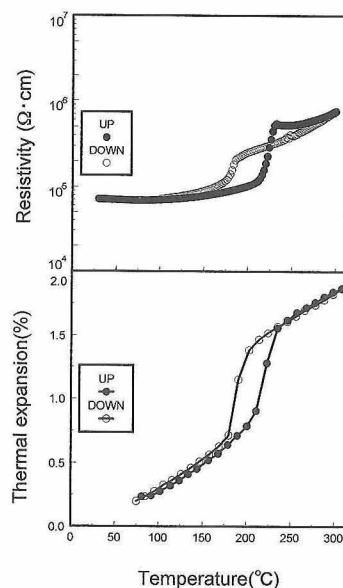


Fig. 8. Temperature dependence of the electrical resistivity and the thermal expansion of C/AlPO₄ composites with 4.9 vol% graphite.

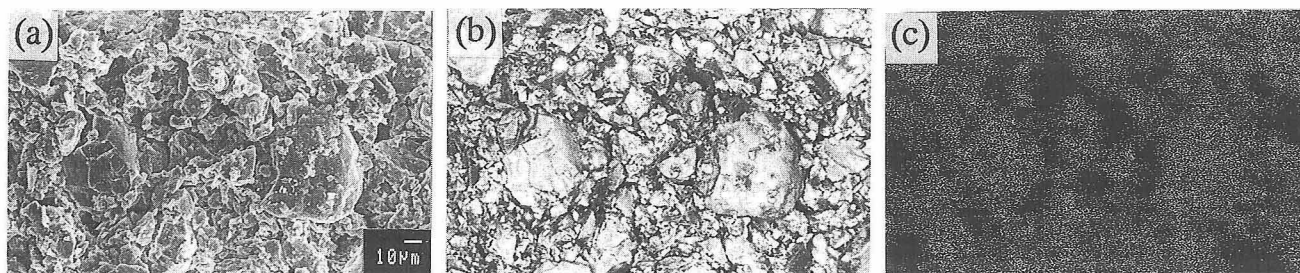


Fig. 6. SEM photographs of fracture surfaces of C/SiO₂ composites with 4.6 vol% graphite after the heating and cooling cycle was repeated 20 times: (a) SE image, (b) BE image and (c) Si mapping.

AlPO₄ の粒径はほぼ同じであったため、パーコレーションカーブは全く同様であった。また、SiO₂ のグラファイト分率が4.6 vol%とほぼ同じ4.9 vol%の体積分率で最大の PTC 効果が得られた。ただし、AlPO₄ の熱膨張の変化 (図 8) が SiO₂ (図 4) と比べて小さいため、PTC 効果も 1 けた程度の小さな値であった。PTC 効果の発現温度は、AlPO₄ の $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移に対応して、昇温過程では約220°C、降温過程では約190°Cであった。

4. 結 論

導電性粒子と高熱膨張の絶縁性粒子の複合により、PTC 材料を作製した。導電性粒子としてはグラファイトを、絶縁性粒子としてはクリストバライト型 SiO₂ 及び AlPO₄ を用いた。固化材としてシリコンゴムを添加することにより、室温での作製が可能となった。最適添加量は20 vol%であった。

PTC 効果は、C/SiO₂ コンポジットの場合、約270°C、C/AlPO₄ コンポジットの場合、約220°Cにおいて観測された。この温度は SiO₂ 及び AlPO₄ の $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移点と一致し、その可逆的膨張収縮に対応して電気抵抗率は再現性よく変化した。これにより、相転移温度が異なる絶縁性マトリックスを選ぶことで、PTC 効果の発現する温度を変化できることが示された。

PTC 効果の大きさは、SiO₂ 系で約 2 けた、AlPO₄ 系で約 1 けたであり、現在、導電性粒子及び絶縁性粒子の粒径を変化させるなど、その改善策を検討中である。

謝 辞 本研究は、第 5 回徳山科学技術振興財団研究助成の援助の基に行われました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) K. Ohe and Y. Naito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 99-108 (1971).
- 2) F. Bueche, *J. Appl. Phys.*, **44**, 532-33 (1973).
- 3) J. Meyer, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 706-16 (1974).
- 4) L. Nicodemo, L. Nicolais, G. Romeo and E. Scafara, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 293-98 (1978).
- 5) R. D. Sherman, L. M. Middleman and S. M. Jacobs, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 36-46 (1983).
- 6) T. Ota, I. Yamai and J. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1772-76 (1992).
- 7) D.-W. Fang, T. Xu and D.-H. Quing, *J. Mater. Sci.*, **29**, 1097-100 (1994).
- 8) 加藤悦朗, 長谷川 勝, 工化, **70**, 252-60 (1967).
- 9) M. Miyayama, J. Teranishi and H. Yanagida, *J. Mater. Sci.*, **28**, 6442-45 (1993).
- 10) D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz and R. E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2187-203 (1990).