

# Über die elektrische Leitfähigkeit von inhomogenen Mischungen

Autor(en): **Euler, K.-J. / Herger, P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen = Bulletin de l'Association Suisse des Electriciens, de l'Association des Entreprises électriques suisses**

Band (Jahr): **70 (1979)**

Heft 7

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-905367>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Über die elektrische Leitfähigkeit von inhomogenen Mischungen

Von K.-J. Euler und P. Herger

537.311.3:539.215;

Für die Leitfähigkeit inhomogener Mischungen gibt es eine Reihe von einfachen Ansätzen, die aus der Behandlung von Pulvermischungen als periodische Netzwerke entstanden sind. Als wesentliches Ergebnis kann man daraus logarithmische Geraden als wahrscheinlichste Mischungsregeln ableiten. Daneben aber treten völlig andere auf. Um sie zu erklären, werden Perkulationsrechnungen und die Effective Medium Theory herangezogen. Die logarithmischen Geraden ergeben sich als Spezialfall für nicht stark unterschiedliche Leitfähigkeit der reinen Komponenten.

Pour déterminer la conductivité de mélanges non homogènes, il existe toute une série de dispositions simples, obtenues par le traitement de mélanges pulvérulents sous forme de réseaux cycliques. Un résultat essentiel est que l'on peut en déduire des droites logarithmiques comme règles de mélanges les plus probables. Toutefois, d'autres règles totalement différentes se présentent également. Pour les expliquer, on a recours à des calculs de percolation et à la théorie du milieu effectif. Les droites logarithmiques sont un cas particulier valable pour des composants, dont la conductivité n'est pas très différente.

## 1. Einleitung, Aufgabenstellung

Ziemlich häufig müssen in der Technik Werkstoffe mit unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeit gemischt werden. Grund dafür kann die Notwendigkeit sein, schlecht leitende Stoffe, z. B. Kautschuk oder Kunststoffe, leitfähig zu machen. Ähnliche Probleme kennt man in der Batteriefertigung. Dort wird z. B. schlecht leitendem Quecksilberoxid Graphit beigemischt. Das gleiche gilt für die Herstellung von leitenden Lacken oder Emulsionen. Andererseits können aber chemische oder mechanische Gründe dazu führen, dass an sich gut leitenden Stoffen schlecht leitende zugesetzt werden müssen. Beispiele dafür sind dispersionsgehärtete Metalle, oder die Mischung von schlechtleitenden, aber reaktionsfreudigen mit gutleitenden, aber trägen Brauneisensorten. Schliesslich muss man gelegentlich gute Isolierstoffe mit Füllstoffen mechanisch versteifen, oder z. B. Polyäthylen mit Russ gegen Licht schützen.

Bisher gibt es eine einheitliche Behandlung solcher Mischungsleiter nicht. Allerdings finden sich im Schrifttum eine Reihe von Ansätzen [1...8; 11], die sich im Einzelfall gut bewährt haben. Nachstehend wird gezeigt, dass diese einzelnen Ansätze Spezialfälle der Perkulationstheorie bzw. der Effective Medium Theory (EMT) sind, mit deren Hilfe fast alle Mischungsleiter behandelt werden können.

Wesentliche Voraussetzung ist dabei aber, dass die Komponenten der Mischung nicht miteinander reagieren und so z. B. abweichend leitende Zwischenschichten bilden oder sogar zu einer homogenen Verbindung führen. Eine gewisse Schwierigkeit besteht auch darin, dass technische Rezepturen im allgemeinen aus Gewichtsanteilen aufgebaut sind, während in die Berechnung der Leitfähigkeit Volumenanteile eingehen. Andererseits zeigt sich, dass die EMT ein ziemlich breites Anwendungsgebiet abdeckt.

## 2. Experimentelle Angaben und Ergebnisse

### 2.1 Messverfahren

Entsprechend der Forschungsrichtung ist die elektrische Leitfähigkeit von Pulvermischungen unter Druck experimentell bevorzugt untersucht worden [2; 5; 8; 13; 14]. Die zunächst getrennt untersuchten Komponenten werden im trockenen Zustand sorgfältig gemischt und danach in einer Leitfähigkeitspresse untersucht. Die Technik von Leitfähigkeitsmessungen an pulverförmigen Werkstoffen ist schon mehrfach genau beschrieben worden [6; 9].

Die Arbeit ist Herrn Dr. Paul M. Scholz, Frankfurt/M., zu seinem fünfundachtzigsten Geburtstag gewidmet.

Komprimierte Pulver sind elektrisch anisotrop. Sie leiten quer zur Pressrichtung besser als parallel dazu. Meist genügt es aber, die Leitfähigkeit in Richtung des Pressdrucks zu ermitteln. Das ist bei den in den Figuren 1 bis 7 wiedergegebenen Messungen der Fall gewesen. Weil Pulverproben nie völlig trocken gehalten werden können, wird mit niederfrequentem Wechselstrom gemessen. Die Messungen für Fig. 1 bis 5 und 7 sind mit 30 Hz, mit niedriger Feldstärke, niedriger Stromdichte und annähernd bei Zimmertemperatur durchgeführt worden.

### 2.2 Brauneisinpulver

Ausgangspunkt der Arbeiten auf diesem Gebiet ist die eingehende Untersuchung der Leitfähigkeit von Mischungen aus zwei verschiedenen Brauneisinpulvern [5]. Die besser leitende Komponente ist ein elektrolytisch hergestellter Batteriebrauneisstein (EMD), Typ Mitsui CSV, die schlechter leitende Komponente ein mandschurischer Naturbrauneisstein (NMD). Beide sind gemahlen und klassiert. Sie bestehen aus rundlichen Mahltrümmern. Ihre Massivdichte ist annähernd gleich, rund 4,1 g/cm<sup>3</sup>. Beide Komponenten der Mischung sind ausgesiebt, 50 bis 63 µm, und 2 h lang bei 110 °C getrocknet. Auch andere Korngrößen und ungleiche Paarungen sind untersucht worden. Im gesamten Druckbereich von 20 bis 2000 bar hat sich das gleiche Bild ergeben. Die gemessenen Leitfähigkeiten der Mischungen liegen stets etwas oberhalb von logarithmischen Geraden (Fig. 1).

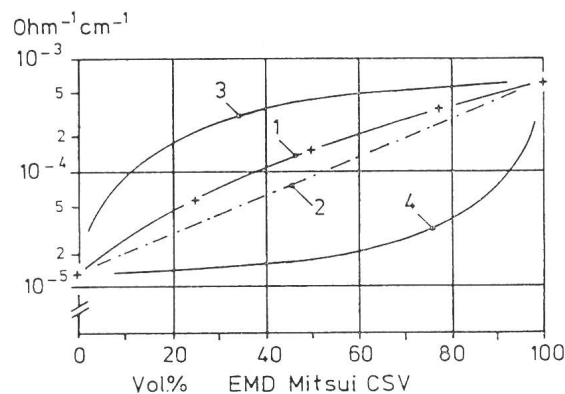


Fig. 1 Leitfähigkeit von Mischungen aus zwei verschiedenen Brauneisinpulvern [5; 8]

Korngrösse für beide Komponenten 50–63 µm, Druck 20 bar (Überdruck), Temperatur 22 °C

1 gemessen 3 Aufbau aus Strängen  
2 logarithmische Gerade 4 Aufbau aus Platten

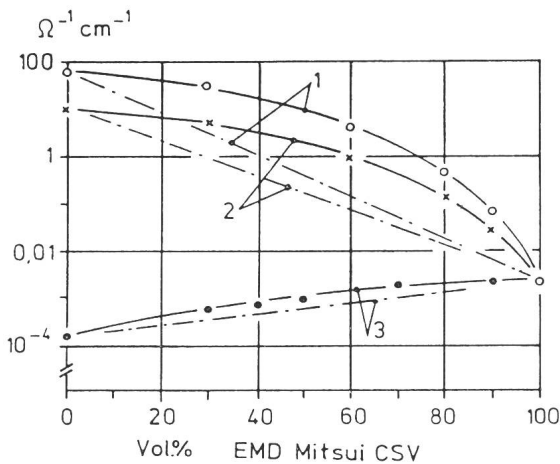


Fig. 2 Leitfähigkeit verschiedener trockener Mischungen

Elektrolytisch hergestellter Batteriebraunstein (EMD) Typ CSV der Firma Mitsui gemischt mit Flinmgraphit (1), Acetylenruss K 432 (2), mandschurischem Naturbraunstein (3). Korngrösse entsprechend dem Anlieferungszustand, Druck 100 bar, Temperatur 22–23 °C [9]

Man erhält also näherungsweise logarithmische Mischungsregeln, die auch durchaus plausibel erscheinen:

$$\log \bar{\kappa} = A \log \kappa_a + (1 - A) \log \kappa_b$$

Darin bedeuten  $\bar{\kappa}$  die Leitfähigkeit der Mischung,  $\kappa_a$  und  $\kappa_b$  die Leitfähigkeiten der reinen Komponenten und  $A$  bzw.  $B = (1 - A)$  die Volumenanteile der Komponenten.

Diese Mischungsregel lässt sich leicht auf mehr als zwei Komponenten erweitern:

$$\log \bar{\kappa} = A \log \kappa_a + B \log \kappa_b + C \log \kappa_c \dots$$

mit  $A + B + C + \dots = 1$

Nimmt man an, dass die Probe aus statistisch nebeneinander angeordneten Strängen oder hintereinander angeordneten Platten der reinen Komponenten besteht, so ergeben sich die in Fig. 1 eingezeichneten Grenzkurven, zwischen denen die logarithmische Gerade als logarithmisches Mittel liegt. Wendet man systematisch die Leitungs- oder Netzwerktheorie auf die Pulvermischung an, so kann man die leichte Abweichung von der exakten logarithmischen Mischungsregel verstehen. Sie ist eine Folge von statistischen Fluktuationen der Probenzusammensetzung, die immer zu einer leichten Erhöhung der gerichteten Leitfähigkeit führen.

Man beobachtet aber in einigen anderen Fällen, dass die nahezu periodischen eindimensionalen Netzwerke zur Erklärung nicht ausreichen. Mischt man z.B. einen EMD mit Flinmgraphit oder mit Acetylenruss, so erhält man stark gekrümmte Mischungskurven (Fig. 2). Zum Vergleich sind die logarithmischen Geraden eingezeichnet.

### 2.3 Leitfähiger Schaumgummi

Aus einem ganz anderen Bereich [12] stammt das zweite Beispiel für nichtlogarithmische Mischungsregeln. Leitfähiger Schaumgummi besteht aus Poren, die 50 bis 75% des gesamten Volumens ausmachen, und aus einer festen Phase, die ihrerseits kompliziert zusammengesetzt ist. Sie bildet das Schwammgerüst aus vulkanisiertem Kautschuk mit inkorporiertem Russ. Ausser Latex, Russ und Vulkanisationsmitteln

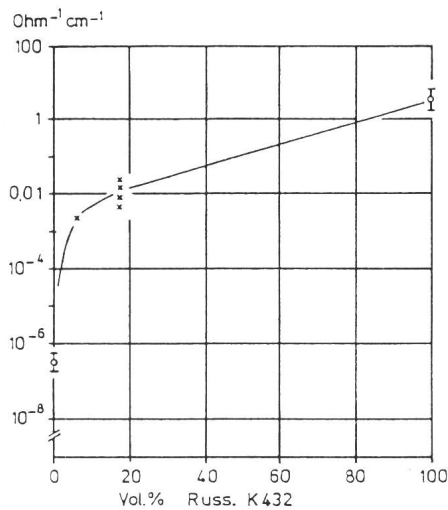


Fig. 3 Leitfähigkeit von Schaumgummi mit Zusatz von Acetylenruss K 432 [12]

Auf das 2- bis 3,5fache aufgeschlagen. Das Porenvolumen ist in die Volumenbilanz aufgenommen. Druck rund 0,5 bar (Überdruck), Temperatur 20 °C

enthalten Schaumgummi-Formeln noch Seife, Netzmittel und Stabilisatoren. Aus diesem Grund leitet Schaumgummi bereits ohne Russzusatz besser als dichter Kautschuk. Der Zusatz von rund 20 Vol.-% Acetylenruss erhöht die Leitfähigkeit um 4 bis 5 Zehnerpotenzen (Fig. 3). Daran schliesst sich dann ein experimentell allerdings kaum realisierbares Gebiet an, in dem wieder eine logarithmische Gerade zu erwarten ist.

Die Russketten bestehen aus Kugeln von 0,05 bis 0,2 µm Durchmesser und haben eine Länge von 0,5 bis 5 µm. Oft sind sie zu rundlichen oder sternförmigen Gebilden mit Abmessungen von rund 1 µm zusammengeknäult. Die Dicke der Kautschuklamellen im Schwamm liegt in der Grössenordnung von 10 bis 100 µm, so dass die Russpartikel sich praktisch ungehindert anordnen können. Eine Ausrichtung, etwa entlang der Kautschuklamelle, nehmen die Russketten wahrscheinlich also nicht ein.

### 2.4 Zinkoxid/Braunstein

Ähnliche Anordnungen findet man [13] bei Mischungen von Zinkoxid- mit Braunsteinpulver (Fig. 4). Unter dem Mikroskop erkennt man, dass sich ovale ZnO-Agglomerate bilden, die in der Grössenordnung von 200 µm liegen. Ihre Oberfläche ist mit einer leitfähigen Brauneinschicht regelrecht «paniert». Ähnlich wie bei dem vorigen Beispiel bildet hier der Braunstein ein leitfähiges Gerüst mit eingelagerten isolierenden ZnO-Agglomeraten. Die Mischungskurven bestehen deutlich aus zwei annähernd geradlinigen logarithmischen Ästen I und II. Diese schneiden sich in P bei rund 25 Gew.-% bzw. rund 28 Vol.-% Braunstein. Zur Erklärung kann man annehmen, dass bei dieser Zusammensetzung eine z.B. durch elektrostatische Kräfte zusammengehaltene besondere Agglomeratphase M auftritt, die definierte Eigenschaften hat. Dann lägen also zwei Mischungsvorgänge vor, zwischen der reinen Komponente a und M und zwischen M und der reinen Komponente b. Formal ist diese Vorstellung richtig und in vielen Fällen auch nützlich. Die Agglomeratphase M ist offenbar wesensverwandt mit dem ersten «durchgehenden Cluster» in der Perkolation (vgl. Abschnitt 3).

## 2.5 Bleioxide

Vom Typ der Mischungsregel passt hierher auch die Pulvermischung aus Bleioxid und Bleidioxid (Fig. 5). Beide analysenreinen Präparate stammen von Merck. Das Bleidioxid, Artikel Nr. 7407, ist überwiegend  $\beta\text{-PbO}_2$  mit einem Schüttgewicht von 1,9 kg/l, hergestellt durch Oxidation von Bleiacetat mit Hypochlorit. Das Bleioxid, Artikel 7401, ist überwiegend rotes, tetragonales PbO mit einem Schüttgewicht von 3,8 kg/l.

Der grosse Unterschied zwischen den Schüttgewichten trotz nahezu gleicher Massiv- bzw. Röntgendichte und trotz nahezu gleicher Siebanalyse macht deutlich, wie problematisch die Umrechnung von Gew.-% in Vol.-% ist. Die Pyknometerdichte von  $\beta\text{-PbO}_2$  ist 9,38, diejenige von rotem PbO 9,15 g/cm<sup>3</sup>. Die BET-Oberfläche des PbO<sub>2</sub> liegt hier bei 0,4, diejenige des PbO bei 0,1 m<sup>2</sup>/g. Aus diesem Grunde ist, wie übrigens schon in Fig. 2, auch in Fig. 5 auf der Abszisse der Gewichtsanteil in Gew.-% aufgetragen. Man erkennt wiederum den Schnittpunkt P zweier logarithmischer Geraden.

Völlig anders verhält sich homogenes, anreduziertes PbO<sub>2</sub>-Pulver. Setzt man durch langsame, partielle Reduktion den Oxidationsgrad  $m$  in PbO<sub>m</sub> vom Ausgangswert  $m = 1,98$  bis  $m = 1,33$  herab, so verringert sich die Leitfähigkeit um rund 16 Zehnerpotenzen. Trotz dieses riesigen Bereichs findet man annähernd einen logarithmisch geradlinigen Verlauf der Leitfähigkeit über dem Oxidationswert [10].

Diese drei Beispiele legen es nahe, Mischungen als Schwämme aufzufassen, deren Poren besser leiten als das schlechtleitende Gerüst. Auf den Schwamm als Urmodell der Perkolationsrechnung wird man versuchsweise dann auch Perkolationsrechnungen anwenden. Tatsächlich gibt es aber noch andere Typen von Mischungsregeln. Zunächst ist es fraglich, ob die

rigoros durchgezogene Gerade II in Fig. 5 nicht doch besser durch eine Kurve mit Absatz bzw. Schulter, etwa entsprechend IIa, ersetzt werden muss.

Die Auffassung der Mischungskurven nach Fig. 3 bis 5 als doppelte Mischungen mit einer intermediären Agglomeratphase, d.h. aufgebaut aus zwei logarithmischen Geraden, ist zwar eine Verbesserung, geht aber an den tatsächlichen Gegebenheiten vorbei. Ursache ist die stark einseitige Lage der steilen Äste, besonders in Fig. 3. Sorgt man durch entsprechende Auswahl der Stoffe dafür, dass der Steilabfall bei etwas höheren Anteilen der gutleitenden Komponente erfolgt, so bilden sich S-förmige Mischungskurven aus. Fig. 6 ist an Pulvermischungen aus  $\beta\text{-PbO}_2$  und dem Bleioxid  $\alpha\text{-PbO}_x$  ermittelt worden [11]. Auch hier tritt ein steiler Ast in der Mischungskurve auf. Er liegt aber so weit von der reinen PbO-Komponente weg, dass man das Umbiegen noch deutlich erkennen kann. Der in Fig. 6 gezeigte Verlauf der Mischungskurve ist typisch für die Ergebnisse der Effective Medium Theory (EMT), vgl. Abschnitt 4.

## 3. Perkolationsrechnungen

Eine Mischung aus zwei Komponenten enthält statistisch angeordnete Volumen-Elemente bzw. Partikel a und b mit unterschiedlichem Leitvermögen. Zwischen diesen Partikeln treten Kontakte auf, wofür es vier Möglichkeiten gibt: aa, bb, ab = ba. Die Statistik der Partikel und die Statistik der Kontakte sind aber nicht unabhängig voneinander. Unterscheiden sich die Komponenten a und b in ihrer Leitfähigkeit erheblich,  $\kappa_a \ll \kappa_b$ , so hat man nur die gutleitenden Fälle b und bb von den schlechtleitenden a, aa, ab und ba zu unterscheiden. Da nun auch noch die Kontaktwiderstände meist überwiegen,

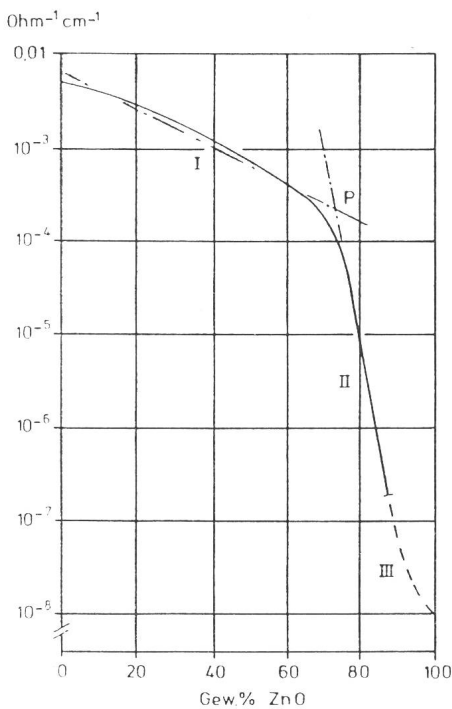


Fig. 4 Leitfähigkeit von Pulvermischungen aus Zinkoxid Herbach Harzsiegel NT/S und Braunstein EMD Mitsui CSV [13]  
Körnung: ZnO feiner als 20  $\mu\text{m}$ , MnO<sub>2</sub> 40 bis 50  $\mu\text{m}$ .  
Druck 250 bar, Temperatur 20 °C. Kurventeil III ist geschätzt

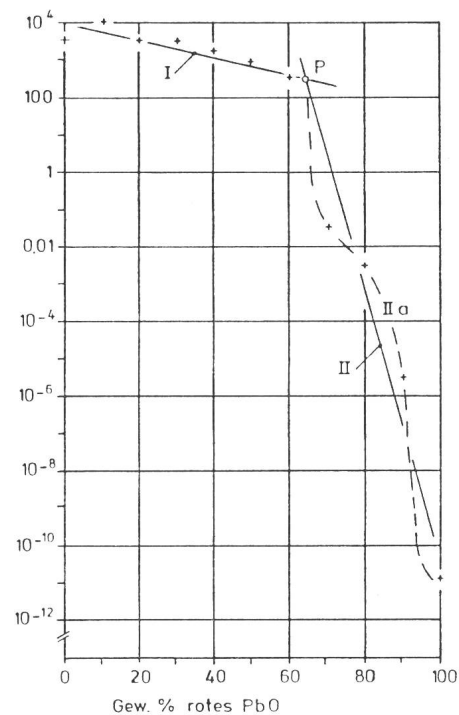


Fig. 5 Leitfähigkeit von Pulvermischungen aus rotem PbO (Merck 7401) und PbO<sub>2</sub> (Merck 7407)  
Druck 1000 bar, Temperatur 22 °C. Korngrösse: PbO 90% feiner als 40  $\mu\text{m}$ , PbO<sub>2</sub> 99% feiner als 40  $\mu\text{m}$ . Zwei annähernd logarithmisch geradlinige Äste I und II schneiden sich in P bei etwa 65 Gew.-% (rund 66 Vol.-%) PbO. Die Kurve IIa hat zwei Steilanstiege bei 65 bzw. 90 Gew.-% PbO

stehen dem allein gutleitenden Partikel b alle anderen als schlecht leitend gegenüber. Auf dieser Vereinfachung beruht die Perkolationsrechnung.

Ursprünglich [3] bedeutet «Perkolieren» das Eindringen oder den Durchgang einer Flüssigkeit in oder durch einen Schwamm mit statistisch verteilten Poren. In einem solchen dreidimensionalen Gitter gibt es zwischen zwei Plätzen, den «sites», offene und geschlossene Verbindungen, «bonds». Bei zunehmender Konzentration offener Verbindungen wird ein Grenzwert erreicht, oberhalb dessen der Schwamm für die Flüssigkeit durchlässig ist. Diese kritische Konzentration der durchlässigen Verbindungen wird als Perkolationschwelle  $c$  bezeichnet. Überträgt man die Flüssigkeits-Perkolationschwelle annähernd dem Steilanstieg der Leitfähigkeit, z. B. in Fig. 6.

Anders betrachtet entstehen in dem Schwamm kleine separate Trauben, «cluster», von durchlässigen Verbindungen. Mit steigender Konzentration wachsen sie, und es entstehen auch neue. An der Perkolationschwelle tritt zum ersten Mal eine grosse Traube auf, die eine durchgehende Verbindung schafft. Sie ist wesensverwandt mit der Mischungsphase M, die bei Fig. 4 erwähnt worden ist. Die Perkolationswahrscheinlichkeit  $X$  gibt an, wieviel durchlässige Verbindungen, die Wahrscheinlichkeit  $X'$  gibt an, wie viele Plätze zu dieser ersten grossen Traube gehören. Richtet sich die statistische Rechnung auf die Ermittlung von  $X$ , so spricht man von «Bond Percolation», wird  $X'$  berechnet, so spricht man von «Site Percolation». Im Prinzip sind beide Verfahren gleichwertig. Auf den ersten Blick scheint der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von inhomogenen Mischungen die Site Percolation besser angepasst zu sein. Sie führt jedoch zu Widersprüchen, weil der elektrische Strom im Gegensatz zum Vollaugen eines Schwammes eine bestimmte Richtung hat. Je nach der Anordnung der Partikel, gekennzeichnet z. B. durch eine Koordinationszahl  $z = 4 \dots 12$  liegt die Perkolationschwelle  $c$  zwischen 20 und 43 Vol.-%. Bei Diamantpackung z. B. ist  $z = 4$  und  $c = 43$  Vol.-%, bei hexagonal-dichtester Kugelpackung ist  $z = 12$  und  $c = 20$  Vol.-%.

Für den Anstieg der Leitfähigkeit  $\bar{\kappa}$  kann man nach [15] annähernd schreiben

$$\bar{\kappa} \approx \kappa_a + (\kappa_b - \kappa_a) (A_b - c)^t$$

wobei  $A_b > c$  und  $\kappa_a \ll \kappa_b$ <sup>1)</sup>. Darin ist  $\kappa_b$  die Leitfähigkeit der reinen besser leitenden und  $\kappa_a$  die Leitfähigkeit der reinen schlechter leitenden Komponente,  $c$  die Perkolationschwelle und  $A_b$  der Volumenanteil der besser leitenden Komponente. Der Exponent  $t$  liegt für  $A_b > c$  etwa bei  $t \approx 1,6$ . Will man den ganzen Bereich  $c \leq A_b \leq 100$  Vol.-% beschreiben, so passt  $t \approx 1,25$  besser.

In Pulvermischungen treten mit steigendem Druck zuerst seitliche Verschiebungen auf. Locker gepackte Pulver aus einheitlichen Kugeln entsprechen etwa dem Diamantgitter mit einer Koordinationszahl  $z = 4$  und einer Perkolationschwelle  $c = 43$  Vol.-%. Durch die seitliche Verschiebung wird die Packung dichter,  $z$  wächst und  $c$  sinkt. Ist die Packung hexagonal dicht, so ist  $z = 12$  und  $c$  knapp 20 Vol.-%. Gleichzeitig nimmt der Füllfaktor der Matrizie von 0,34 bis 0,74 zu. Entsprechend steigt die Pressdichte. Durch die elastische Defor-

<sup>1)</sup> Exakt gilt die Perkolations-theorie nur für den Extremfall  $\kappa_a/\kappa_b = 0$ .

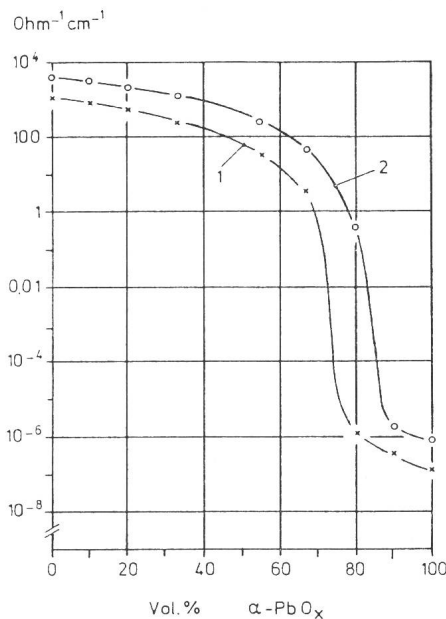


Fig. 6 Leitfähigkeit von Pulvermischungen aus  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (Merck 7407) und  $\alpha$ -PbO<sub>x</sub> [11]  
Kurve 1: Druck 100 bar, Kurve 2: 1000 bar. Korngrösse: 99 % feiner als 40  $\mu$ m, Temperatur 21 °C. Unterhalb von  $10^{-4}$  Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> mit Gleichstrom gemessen

mation erhöht sich  $z$  nur wenig, dagegen der Füllfaktor merklich. Schliesslich, wenn die plastische Deformation einsetzt, wächst der Füllfaktor stark;  $z$  ist praktisch identisch mit der Anzahl der Kontakte pro Pulverkorn. In bestimmten Fällen kann  $z \approx 12$  werden.

#### 4. Die Effective Medium Theory (EMT)

Dieses Verfahren [1; 15] geht auf den Versuch zurück [4], die Leitfähigkeit eines Netzwerks aus statistisch verteilten unterschiedlichen Widerständen oder Leitwerten mit Hilfe einer Art von Störungsrechnung zu ermitteln. Für binäre Mischungen erhält man eine analytische Funktion, die von dem relativen Zählanteil  $N_a$  bzw.  $N_b = 1 - N_a$  der beiden Komponenten und vom Verhältnis  $\alpha = R_a/R_b$  der beiden Widerstände abhängt. Sind  $\kappa_a$  und  $\kappa_b$  die spezifischen Leitfähigkeiten der beiden reinen Komponenten, und haben die beiderseitigen Volumen-Elemente bzw. Partikel gleiche Grösse und Form, so ist  $\alpha = R_a/R_b = \kappa_b/\kappa_a$  und die Zählanteile sind mit den Volumenanteilen gleich,  $N_a = A_a$  und  $N_b = A_b$ . Für die Leitfähigkeit  $\bar{\kappa}$  der Mischung liefert die EMT eine Näherungslösung

$$\bar{\kappa} = \frac{1}{z-2} (Q + \sqrt{Q^2 + 2(z-2)\kappa_a\kappa_b})$$

$$\text{mit } Q = \left(\frac{z}{2} A_a - 1\right) \kappa_a + \left(\frac{z}{2} A_b - 1\right) \kappa_b$$

Fig. 7 zeigt die mittlere relative Leitfähigkeit  $\bar{\kappa}_{rel}$  einer heterogenen Mischung, berechnet für  $\alpha = 10^{10}$  und  $z = 4, 6, 8, 10$  und  $12$  in Abhängigkeit vom Volumenanteil  $A_a$  der schlechter leitenden Komponente. Der Verlauf zeigt Ähnlichkeit mit dem Ergebnis der Perkolationsrechnung. Auch hier gibt es einen Schwellwert für das Einsetzen der Leitfähigkeit, einen Minimalanteil  $(A_b)_{min} = C = 2/z$  der gutleitenden Komponente. Tatsächlich weichen die beiderseitigen Zahlen

Anordnung	Koordinationszahl $z$	Perkolationschwelle $c$ (Vol.-%) <sup>2)</sup>	EMT-Schwelle $C = 2/z$ (Vol.-%)	Füllfaktor $f$ (%)
Diamant	4	43	50	34
kubisch trivial	6	31	33	52
kubisch raumzentriert	8	24	25	68
hexagonal-dicht	12	19,5	16,7	74

<sup>2)</sup> «Site»-Perkolation

nach [11] nicht allzuweit voneinander ab (Tab. I). Zur Ergänzung sind noch die Füllfaktoren  $f$  angegeben.

Unterscheidet sich die Leitfähigkeit der beiden reinen Komponenten nicht sehr stark, so ist die Schwelle weniger stark ausgeprägt. Fig. 8 zeigt, hier für die Koordinationszahl  $z = 8$ , die mit der EMT berechnete relative Leitfähigkeit  $\bar{\kappa}_{rel}$  in Abhängigkeit vom Volumenanteil  $A_a$  der schlechter leitenden Komponente. Hier ist für alle Kurven  $\kappa_b = 1$  gesetzt; das Verhältnis  $\alpha = \kappa_b/\kappa_a$  für die einzelnen Kurven zu 10, 100, 1000,  $10^2$  und  $10^{10}$  gewählt.  $z = 8$  entspricht einer Raumauffüllung, die der hexagonal dichten Kugelpackung bereits recht nahe kommt. Sie erreicht 92% davon. Wie man erkennt, ergeben sich für  $\alpha = 10$  die früher [5; 7; 8] beobachteten, leicht nach oben durchgebogenen annähernd logarithmischen Mischungsregeln. Sie ergeben sich also als Spezialfall der EMT, wenn sich die Leitfähigkeiten der beiden reinen Komponenten nicht stark unterscheiden. Schon bei einem Verhältnis  $\alpha = 100$  tritt eine deutliche Schulter in der Mischungskurve auf, für  $\alpha > 1000$  sind Leitfähigkeitsschwellen zu beobachten.

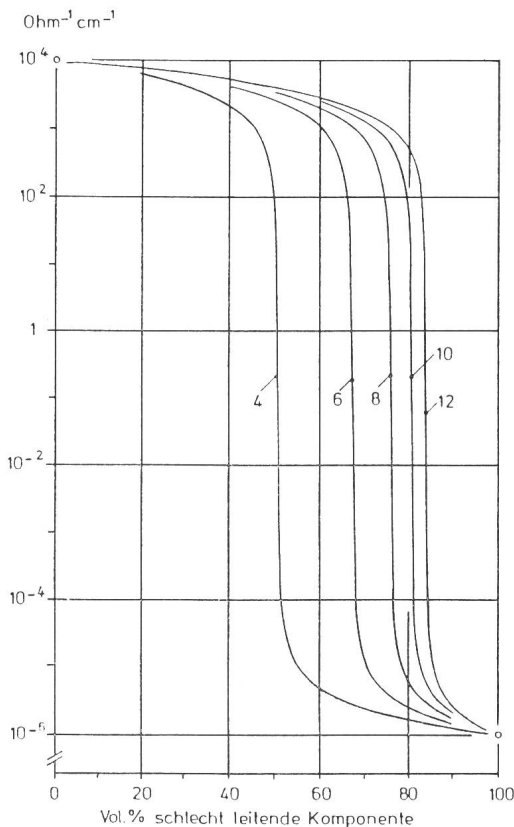


Fig. 7 Leitfähigkeit von Pulvermischungen, berechnet nach der Effective Medium Theory [4; 11] für konstantes Verhältnis  $10^{10}$  der Leitfähigkeit der beiden reinen Komponenten  
Als Parameter ist die Koordinationszahl  $z$  angegeben

## 5. Diskussion

Die in Fig. 3 bis 7 dargestellten Mischungsregeln kann man mit der EMT also ungefähr folgendermassen interpretieren. In *Schaumgummi*, Fig. 3, tritt die Schwelle schon im Bereich von 5% Russ auf. Daraus ergibt sich eine sehr hohe Koordinationszahl  $z \approx 40$  oder eventuell noch höher. Das bedeutet physikalisch eine sehr hohe Anzahl von Kontakten pro Partikel, was bei der Struktur von Acetylenruss vorstellbar ist. Die verhältnismässig hohe Leitfähigkeit der russfreien Mischungen, rund  $3 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  rührt wahrscheinlich von der Ionenleitung durch Alkali-Ionen als Folge des Seifenzusatzes her. Für die EMT hat nur die Grösse der Leitfähigkeit Bedeutung, die Art der Träger dagegen nicht. In einem Übergangsgebiet haben Ionenleitfähigkeit  $\kappa_i$  und Elektronenleitfähigkeit  $\kappa_e$  vergleichbare Grösse. Zwischen beiden Leitungsmechanismen treten elektrochemische Potentiale  $\Delta\phi$  auf. Da sie starken Hemmungen unterliegen, liegen ziemlich komplizierte Verhältnisse vor, die unter anderem auch zu einer Zeitabhängigkeit führen [6]. Diese Komplikation tritt aber nur in einem relativ engen Bereich in Erscheinung, hier zwischen  $\bar{\kappa} = 3 \cdot 10^{-7}$  und  $3 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , also unterhalb des technisch interessanten Bereiches.

Die Mischungen aus *Braunstein* und *Zinkoxid* (EMD Mitsui CSV und Harzsiegel NT/S von Herbach), vgl. Fig. 4, zeigen einen Steilanstieg im Bereich von  $A_b \approx 20$  Vol.-% Braunstein. Daraus folgt die hohe Koordinationszahl  $z = 10$ . Sie steht in Einklang mit der Beobachtung, dass die Mischung schon bei einem Druck von 250 bar eine ziemlich hohe Pressdichte erreicht hat. Die erwähnte eigenartige Dragee- oder Rollstruktur der Mischung – grobe Rundlinge aus ZnO mit MnO<sub>2</sub>-reicher Oberfläche – lässt sich im Prinzip natürlich mit der EMT behandeln. Hier dürfte aber die Aussagekraft der EMT doch wohl überschritten sein. Der hier untersuchte Braunstein ist eine mässig gut kristallisierte Spezies der Modifikation  $\gamma\text{-MnO}_2$  bzw. Ramsdellit mit beachtlicher chemischer Aktivität. Er enthält auch noch Spuren von Säure. Elektrisch ist dieser Braunstein ein Mangel-Halbleiter vom p-Typ. Wechselwirkungen mit dem basischen ZnO sind nicht absolut auszuschliessen, im Bereich der Zimmertemperatur sind sie aber nicht nachzuweisen.

Fig. 5 vermittelt einen Überblick über Pulvermischungen aus *Bleioxid* und *rotem Bleioxid*. Die ursprüngliche Interpretation mit Hilfe von zwei logarithmischen Geraden I und II erscheint nach Vergleich mit der EMT nicht mehr als sinnvoll. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messpunkte liegt bei  $\pm 10\%$  oder besser. Die Partikel sind kugelige Trümmer und annähernd gleich gross. Die eingezeichnete Kurve IIa hat zwei Steilanstiege bei etwa  $A_b = 10$  und 35 Vol.-% Bleioxid. Dem hochohmigen Anstieg entspräche eine Koordinationszahl  $z \approx 20$ , die wenig wahrscheinlich ist. Hier treten möglicher-

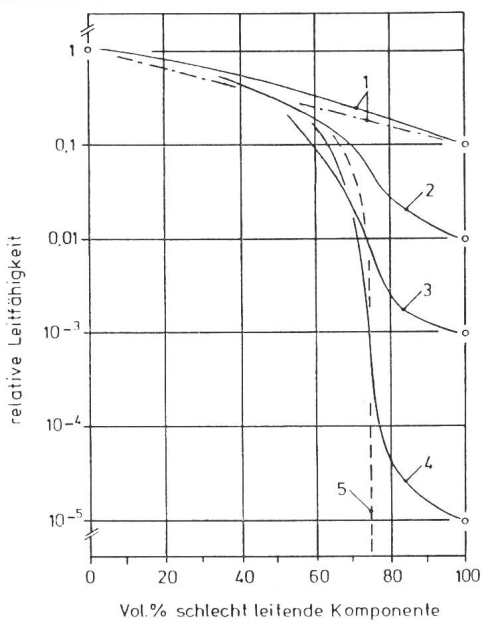


Fig. 8 Leitfähigkeit von Pulvermischungen, berechnet nach der Effective Medium Theory [4; 11] für konstante Koordinationszahl  $z = 8$

Das Verhältnis  $\alpha$  der Leitfähigkeiten der beiden reinen Komponenten ist unterschiedlich:

- 1 ausgezogen  $\alpha = 10$ , strichpunktiert logarithmische Gerade  
 2  $\alpha = 100$     3  $\alpha = 1000$   
 4  $\alpha = 10^5$     5 (gestrichelt)  $\alpha = 10^{10}$

weise nicht lineare Gleichrichtereffekte an den Kontakten zwischen den Körnern auf. Auch Feuchtigkeit könnte eine Rolle spielen.

Der andere Steilanstieg zwischen  $0,01$  und  $100 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  führt zu der Koordinationszahl  $z = 6$ , die in diesem Druckbereich, bei  $1000 \text{ bar}$ , nun wiederum unerwartet niedrig liegt. Beide Anstiege treten im übrigen unverschoben auch bei  $500$  und  $200 \text{ bar}$  auf. Bei  $100 \text{ bar}$  dagegen ergibt sich ein einheitlicher, allmählicher Anstieg bis  $50 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , der allenfalls die schwache Andeutung einer Schulter zeigt. Bei  $1000 \text{ bar}$  erreicht der Füllfaktor etwa  $70\%$ , entsprechend  $z \approx 9$  oder  $A_b \approx 22 \text{ Vol.-%}$ . Das ist zufällig das Mittel aus  $10$  und  $35 \text{ Vol.-%}$ . Gibt man sich mit einer überschlägigen Aussage zufrieden, nähert also z.B. in Fig. 5 die Kurve IIa rigoros durch die Gerade II an, so liefert die EMT mit dem Experiment vereinbare Resultate. In den Einzelheiten jedoch treten physikalisch schlecht interpretierbare Abweichungen zwischen EMT und Experiment auf.

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Gültigkeit der Effective Medium Theory (EMT) sind annähernd gleiche Korngrösse und -form beider Komponenten. Um diese Bedingung möglichst gut zu erfüllen, wurde in [11]  $\beta\text{-PbO}_2$  von Merck, Art.-Nr. 7407, durch Tempern an Luft reduziert. Nach  $2 \text{ h}$  bei  $410^\circ \text{C}$  ergibt sich die bekannte intermediäre Phase  $\alpha\text{-PbO}_x$  mit einem nicht stöchiometrischen Oxidationswert  $x$ , der hier  $x = 1,57$  betragen hat. Korngrösse und -form bleiben bei der Reduktion praktisch erhalten, die Pyknometerdichte sinkt nur von  $9,38$  auf  $9,25 \text{ g/cm}^3$ . Auch die Härte dürfte ungefähr erhalten bleiben, rund  $2,5$  der Mohs-Skala. Dagegen nimmt die elektrische Leitfähigkeit um rund  $10$  Zehnerpotenzen ab. Mischungen dieser beiden Pulver erfüllen die Voraussetzungen der EMT fast ideal. Fig. 6 zeigt die gemessene Leit-

fähigkeit der Pulvermischungen bei  $100$  und  $1000 \text{ bar}$ . Wie nicht anders zu erwarten, ergeben sich unter diesen idealen Verhältnissen mit steigendem Druck sinkende Schwellen von  $25 \text{ Vol.-% PbO}_2$  bei  $100 \text{ bar}$  und  $15 \text{ Vol.-% PbO}_2$  bei  $1000 \text{ bar}$ . Dazu gehören die Koordinationszahlen  $z = 8$  bzw.  $z = 12$ .

## 6. Zusammenfassung

Zuerst empirisch ist für die Leitfähigkeit inhomogener Pulvermischungen eine einfache logarithmische Gerade gefunden worden. Sie lässt sich verstehen, wenn man die Pulvermischung als eindimensionales Netzwerk von elektrischen Widerständen auffasst. Andererseits widerspricht die logarithmische Gerade vielen älteren Beobachtungen an Lacken, Kunststoffen usw., bei denen Schwellen der Leitfähigkeit auftreten. Schliesslich gibt es noch weitere Typen von Mischungsregeln.

Als Beispiele werden hier leitfähiger Schaumgummi, Mischungen aus einem  $\text{ZnO}$ -Farbpigment mit Braunstein sowie Mischungen von  $\text{PbO}_2$ -Pulver mit  $\text{PbO}$  und  $\text{PbO}_x$  herangezogen. Zur Erklärung der Schwellen stellt man sich die Mischung als Schwamm vor und geht der Frage nach, von welcher Porenkonzentration an Wasser hindurch perkoliert. Die Perkolationsrechnungen liefern zwar grössenordnungsmässig die richtigen Schwellen, berücksichtigen aber nicht, dass der elektrische Strom in einem Mischkörper Vorzugsrichtungen hat. In den meisten Fällen erhält man bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wenn man die Effective Medium Theory (EMT) anwendet. Dabei wird die Mischung als dreidimensionales Netzwerk von statistisch verteilten Leitwerten aufgefasst. Die Lage des jetzt weniger steilen Anstieges ist ein Mass für die Koordinationszahl, d.h. für die Lage der Partikel zueinander und für die Anzahl der Kontaktpunkte pro Partikel.

## Literatur

- [1] D. Adler, L. P. Flora and S. D. Senturia: Electrical conductivity in disordered systems. Solid State Communications 12(1973)1, S. 9...12.
- [2] O. Altmeyer: Mischungsregel für die Hall-Beweglichkeit in Mischungen aus pulverförmigen Werkstoffen. ETZ-A 99(1978)4, S. 216...217.
- [3] S. R. Broadbent and J. M. Hammersley: Percolation processes. I. Crystals and mazes. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Mathematical and Physical Sciences 53(1957)3, p. 629...641.
- [4] D. A. G. Bruggemann: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I: Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. Annalen der Physik 5/24(1935)7, S. 636...664 + Nr. 8, S. 665...679.
- [5] J. D. Ernst: Leitfähigkeit pulverförmiger Werkstoffe unter Druck. Naturwissenschaften 62(1975)1, S. 35.
- [6] K.-J. Euler: Die Stromverteilung im verschmierten Übergangsgebiet zwischen elektrisch leitenden Phasen. II: Anwendung auf Spezialfälle. Zeitschrift für angewandte Physik 20(1966)3, S. 229...237.
- [7] K.-J. Euler: Elektrische Leitfähigkeit von Pulver unter Druck. Bull. SEV 63(1972)25, S. 1498...1507.
- [8] K.-J. Euler: Leitfähigkeit von Mischkomprimaten. ETZ-B 28(1976)2, S. 45...46.
- [9] K.-J. Euler: Conductivity of compressed powders. A review. Journal of Power Sources 3(1978)2, p. 117...136.
- [10] J. D. Ernst: Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von pulverförmigen Oxiden im System Bleidioxid/Mennige. Journal of Applied Electrochemistry 7(1977)5, S. 417...425.
- [11] P. Herger: Die elektrische Leitfähigkeit von grobdispersen Werkstoffen unter Druck. Dissertation der Gesamthochschule Kassel, 1978.
- [12] P. Scholz: Elektrisch leitender Schaumkörper und Verfahren zu seiner Herstellung. Deutsche Auslegeschrift No. 1195484, 1965.
- [13] U. Speich: Elektrische Leitfähigkeit von Pulvermischungen aus Braunstein und Zinkoxid. ETZ-B 30(1978)1, S. 18.
- [14] S. Kirkpatrick: Percolation and conduction. Reviews of Modern Physics 45(1973)4, p. 574...588.

## Adresse der Autoren

Prof. Dr.-Ing. Karl-Joachim Euler und Dr. Paul Herger, Gesamthochschule Kassel, Arbeitsgruppe Technische Physik, Heinrich-Plett-Strasse 40, D-3500 Kassel