238

# 二相混合焼結体における伝導度の パーコレイション転移

京大原子エネルギー研究所 正 吉田起國

1. 緒言

物理的性質が異なる複数の相から成る混合系にお いて、組成変化と共にある一つの相のクラスターが増 殖すると、ある特定の組成比の所で、系全体に分枝を 広げる単一巨大クラスターが突如形成されるようにな る。これがいわゆるパーコレイション現象として知ら れているもので、この発生に伴って材料の物理的特性 も著しく変化し、統計力学的な相転移現象と類似の挙 動が見られる。材料物性の基礎的理解には、ミクロな レベルでの原子や電子の挙動の素過程のみを調べるだ けでは十分ではない。このようなクラスターのモルホ ロジー的挙動に関わった空間的なスケールの階層的な 構造に起因する相関効果も、前者のアトミステックな 素過程に重畳された形で、材料物性の発現に本質的な 寄与を行うものと思われる1,27。 パーコレイション 現象はこのようなクラスター構造に関わる最も基本的 な現象であるが、従来この方面の研究は計算機による シュミレイションによるものが主で、実際の材料を対 象とした系統的な研究は、2次元的な薄膜以外には、 少ない様に思える。

二相が金属と絶縁体の複合系では、このパーコレイ ション転移は電気伝導度の急激な上昇として典型的に 観測される<sup>1,3)</sup>。そこで、このような転移が生じると きの物性の変化とクラスターの分布を対比させて調べ るために、ニオブとアルミナの混合体試料を高温高圧 下で焼結させて作成し、伝導度の測定とクラスターの 計測解析を行ったのでその結果を報告する。クラスタ ーの計測にはコンピュータによる画像処理法を援用し た。

## 2. 実験方法

試料は、Nbとアルミナのほぼ同じ程度の粒径 の粉末を成分比を変えて混合した後、これをホットプ レス炉にて高温高圧下で焼結させ、作成したインゴッ

Percolation Transition of the Conductivity in Two-Phase Sintered Composites [K.Yoshida, Institute of Atomic Energy, Kyoto Univ.] トから伝導度測定用に5mm角長さ25mmの直方体 状に切り出したものを用いた。伝導度は直流4端子法 を用いて測定した。クラスターの観察と計測には Fig.1に示した画像処理システムを用いて行った。 試料の組織の顕微鏡像をテレビカメラを通してイメー ジプロセッサーに取り入れ、その画像情報をホストコ ンピュータとディジタイザーにより処理操作し、適当 な画質を得てから、画像を2値化する。この2値画像 についてクラスターのサイズや形態の計測をコンピュ ータにより行い、統計解析を行う。以上のプロセスは 全てオシライン的に行った。



#### Fig.1 画像処理システム

### 3.実験結果

測定すべき物性として電気伝導度に興味が持たれ るのは、それが単にポピュラーで測定が容易であるか らではなく、材料の組織構造に最も敏感な物性量であ るからである。この構造敏感性は、電気伝導には熱伝 導と異なり輻射が伴わず、流れの境界も明確であると 言う事情に加えて、固有伝導度が大きく変化(場合に よっては何桁も)する物質の組み合わせを容易に実現 することが可能なためであって、このような事情は弾 性率や熱伝導度には期待出来ない。

Fig.2は電気伝導度のNbの体積分率 f 対する 依存性の室温での測定結果(O印)を示す。伝導度は Nbのみの時の焼結体の伝導度で規格化してある。 Nbのfが約0.16の辺りで絶縁相から伝導相への パーコレイション転移が生じていることが分かる。こ の転移には10<sup>18</sup>(Ohm.cm)<sup>-1</sup>以上の跳びが観察された。測定されたパーコレイション閾値f<sub>0</sub>は数種の型の規則格子についての計算機シュミレイションによる類推から連続体に対して期待されている閾値f<sub>0</sub>= 0.15<sup>4)</sup>をほぼ裏付けていると言える。閾値以降では伝導度は体積分率fと共に増大するが、この依存曲線については後で議論する。



Fig.2 伝導度の変化

パーコレイション転移近傍にあってその前後の体積 分率での伝導相のクラスターの様子をFig.3に示 す。これらの顕微鏡組織像は前述した画像処理システ ムを用いて2値化したもので、Nbのクラスターは白 で、Al2O3は黒で表示されている。



f = 0.157 (#2)



f = 0.214 (#9)

Fig.3 クラスターの2値画像

転移前f=0.157ではクラスタは明らかに孤立的 であり、また形態も比較的単純であるが、転移後のf = 0.214ではクラスター同士が細いチャンネル で所々連結され、形態のより複雑なクラスターが形成 されている。勿論、ここで観察しているクラスター修 は実際の3次元的なクラスターの2次元断面であり、 クラスターのパーコレイションを直接見ているわけで はない。しかし、これら二つの2値画像の特徴の相違 から明らかなように、その挙動は2次元に投影された 形でも明確に表れていると言ってよいであろう。

クラスターの特徴を、上述のような視覚的に捉える 方法ばかりに留まらず、より量的に把握するために、 コンピュータにより計測したクラスターの分布を以下 に示す。



Fig.4はクラスターのサイズ(断面)の分布を 示す。計測は2000~3000個のクラスターに亙 って行った。縦軸は単位大きさを持つ粒子がある所定 のサイズのクラスターに含まれる相対確率を表す。転 移前(a)は単純な分布を示すのに対して、転移直後 (b)は分布に離散スペクトルが表れ、分布幅も広が る。この離散性はクラスター同士の連結によるもので ある<sup>5</sup>。



Fig.5 周長比分布 (a)f=0.157,(b)f=0.214

Fig.5はクラスターの周長と同一サイズの円の 周長との比の分布である。ここにおいても分布は転移 の後では離散的特徴を示すようになり、その幅の広が りも顕著である。このことは、Fig.3で既に説明 したように、転移のあとではクラスターの形状が複雑 化する様子を物語っている。

前掲のFig. 2で見られるように、伝導度は約2 の値の臨界指数で伝導相の体積分率と共に増大する。 この振舞いは導体要素がランダムに配置されているレ ジスターネットワークのコンダクタンス(伝導度に比 例)について良く知られている挙動、即ちパーコレイ ション転移のごく近傍を除いてほぼ直線的に増大する 依存性とは大部異なっている。クラスターの挙動を適 切な形で表現し、それを伝導現象の記述に直接織り込 めるような第一原理的理論は未だ確立していない。し かし、従来、現象論的なアプローチとして、着目する クラスター又は粒子が系全体に亙って平均化された性 質を持つ一様な媒質に埋め込まれていると見なす有効 媒質モデルがよく用いられて来た。これは定性的なが らパーコレイション転移を表現出来るなどの有用性を 持つとは言え、大雑把過ぎて、現実のデータを首尾良 く説明出来ない場合が多い。

先に、筆者らは構造の要素を異なった相から構成さ れる球状の複合細胞の幾つかの型を考え、それらの集 合体に有効媒質近似を自己無同撞着に適用したモデル を提案し、これが実験データを比較的良く記述出来る ことを示した<sup>11</sup>。このモデルを適用した計算結果の一 例をFig.2の点線の曲線で示した。高い体積分率 の領域ではずれが出ており、検討の余地があるが、転 移点近傍からの体積分率の低い領域では広い範囲で良 く合っていると言える。

#### 参考文献

- 1) K.Yoshida: Phil.Mag., B 53, 55 (1986).
- 2) 吉田:京大原研彙報, 72, 5-17 (1987).
- K.Yoshida and F.Nakamura : J.Phys.Soc.Jpn., 56, 1297 (1987).
- H.Scher and R.Zallen : J.Chem.Phys., <u>53</u>, 3759 (1970).
- 5) 吉田: 京大原研彙報, 62, 27 (1982).