



高性能ニッケル基電極材料の開発

丹治 亮・西川 太一郎・中井 由弘
富田 新・山下 聡・山崎 和郎

Development of Nickel-Based Alloy for High-Performance Electrodes — by Toru Tanji, Taichiro Nishikawa, Yoshihiro Nakai, Shin Tomita, Satoshi Yamashita and Kazuo Yamazaki — As demands for downsized, higher-efficiency and longer life-time cold cathode fluorescent lamps (CCFLs) and for higher-endurance spark plugs continue to increase in recent years, demands for higher-performance nickel- (Ni) based electrode materials are also growing. The authors have developed a new Ni-based alloy, which is most suitable for electrodes of CCFLs and spark plugs. Addition of yttrium to the alloy yielded good electron emission performance and excellent sputtering resistance as well as grain growth suppression and high-temperature oxidation resistance. Moreover, reducing the total amount of additive element to a minimum level added high thermal conductivity and good sparking wear resistance to the alloy. The authors have investigated the performance of the alloy and reported the results in this paper.

1. 緒言

液晶ディスプレイの照明であるバックライトやフロントライトの光源として用いられている冷陰極蛍光ランプ (CCFL) にはニッケル (Ni)、また、自動車点火プラグの電極材料にはNi合金が主に用いられている。

液晶ディスプレイの用途はPCモニターや液晶テレビなど多岐に渡っており、その需要は急拡大の傾向にある。最近の液晶ディスプレイへの薄型、軽量、高輝度、低消費電力、長寿命の要請から、CCFL電極材料としては従来からのNiよりも電子放出特性と耐スパッタリング性に優れたタングステン、モリブデン、ニオブが一部用いられている。しかし、これらの欠点として、難加工材であること、融点が高いため他材料との溶接が困難であること、溶接やガラス封着の際の加熱で表面酸化してしまうこと、高価であること、という問題があり、電子放出特性、耐スパッタリング性に優れたNi合金の開発への期待が高まっている。

また、自動車エンジン内のガソリン混合気を点火する役割を持つスパークプラグは、燃焼室内の1000℃近い高温と、繰り返し発生する火花という過酷な環境に曝されており、このような環境に対する電極材料の耐久性 (耐高温酸化性、耐火花消耗性) がプラグの寿命を決定する重要な因子である。近年の地球環境問題への意識の高まりから、自動車の排ガス規制が厳しくなっている。このため、内燃機関の燃焼温度は上昇傾向にあり、プラグ電極材料には従来以上の耐久性向上が要求されている。その一方で、燃料の清浄化や燃焼の改善に伴い、耐硫黄や鉛腐食に対する要求が従来に比べて減少している。このような要求のシフトに対応しつつ、耐高温酸化性と耐火花消耗性を高水準で両立す

るため、従来材の延長線上ではない、新たなコンセプトの下でのNi合金の開発が必要である。

そこで著者らは材料設計技術を駆使し、CCFLや点火プラグ用電極に最適な高性能Ni合金を開発することに成功した。本報では、開発材の各種特性を評価した結果を報告する。

2. 必要特性および材料設計の考え方

CCFLの構造は、図1に示したように、不活性ガスや水銀 (Hg) ガスが封入されたガラス管の両端に電極を配置した構造となっており、その発光のメカニズムは次の通りである。

- ①電極間の電位差により放電が発生。
- ②電子との衝突により励起されたHgが紫外線を放出する。
- ③紫外線がガラス管内壁面に塗布された蛍光体を励起し、可視光に変換される。

したがって高輝度化と低消費電力化のためには、低い電極間電圧で高い放出電流密度を得ることが必要である。放出電流密度は電極材料の仕事関数に依存する。仕事関数とは物質中の電子を真空中に放出するのに要するエネルギー

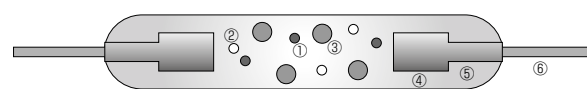


図1 CCFLの構造

①電子、②不活性ガス、③水銀、④電極、⑤インナーリード、⑥リード線

であることから分かるように、放出電流密度向上のためには、仕事関数が低いことが必要である。また、電極起因のCCFL劣化はスパッタリングによるところが非常に大きいため、長寿命化のためには電極の耐スパッタリング性が必要である。ここで、スパッタリングとは、放電の過程でイオン化された封入ガスが陰極に衝突し、電極の原子を叩き出す現象である。スパッタされた原子はHgとの化合物などの形でガラス管内壁に附着し、Hgの枯渇などを招く。さらに、放電時には陰極付近にかなりの発熱が生じるため、高い熱伝導率を有することが望ましい。製造上の要求としては、加工性が優れること、リード線との溶接やガラス封着時の加熱による酸化および結晶粒粗大化を抑制する効果が挙げられる。このうち、加工性はNiのメリットを活かして添加元素量を抑えることにより解決できる。

一方、プラグ電極材料に要求される特性は、耐高温酸化性と耐火花消耗性の両立および、疲労強度維持のために結晶粒粗大化抑制が挙げられる。耐火花消耗性は、高い熱伝導性により向上できるため、添加元素量を抑えることが必要である。よって、少ない添加量で耐酸化性を向上させる元素を見出すことが必要である。

このようにCCFL電極とプラグ電極に対する要求特性には、表1に示すようにそれぞれが共通しているものや、同じ原理で解決できるものが大半を占めている。したがって、両用途の要求を同時に満足する材料開発が可能であり、またそれによるコストメリットは大きいと筆者らは考え、新

表1 要求特性
必須の特性を○、必須ではないが望ましい特性を△とした。

	CCFL電極	プラグ電極
低仕事関数	○	△
耐スパッタリング性	○	△
結晶粒粗大化抑制 (溶接強度、疲労強度)	○	○
少添加量 (加工性、熱伝導性)	○	○
耐高温酸化性	○	○

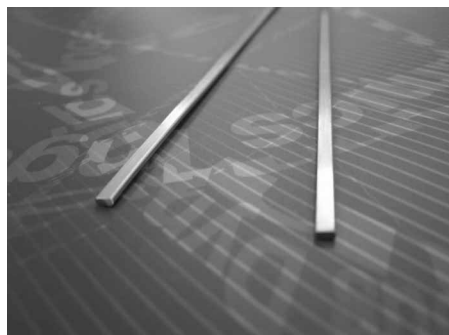


写真1 開発材の外観

規材料の開発を試みた。その材料設計指針は、少量の添加で電子放出特性向上、耐高温酸化性向上、結晶粒粗大化抑制等に効果を発揮する元素を選定することである。そのためには、固溶型元素よりも析出型元素の方が有利であると筆者らは考え、添加元素を鋭意選定し、合金の試作・評価を重ねた。その結果、イットリウム(Y)を0.3-0.6wt%含有するNi-Y系合金を開発し、全ての要求特性を満たすことを見出した。写真1に開発材の外観を示す。

3. 開発材の特性

3-1 電子放出特性 表2に紫外線光電子分光法(UPS)により測定した開発材とNiの仕事関数を示す。開発材はNiと比較して仕事関数が低いことから、良好な電子放出特性を有していると考えられる。

表2 仕事関数とエッチングレート

	仕事関数 (eV)	エッチングレート (nm/min)
開発材	4.3	12.5
Ni	4.7	20.0

3-2 耐スパッタリング性 耐スパッタリング性を評価するため、開発材とNiにアルゴンイオンエッチングを120分間実施し、エッチング痕の深さdを測定することで、エッチングレート(d/120)を算出した。結果は表2に示した通りで、開発材はNiよりもエッチングレートが小さく、耐スパッタリング性が優れていると考えられる。

3-3 熱伝導性 図2に開発材とNiの高温比抵抗を示す。開発材の比抵抗は測定温度域全域にわたり、Ni並みに低く抑えられていることが確認できる。金属の熱伝導性は比抵抗に反比例することから、開発材はNi並みの良好な熱伝導性を有していると考えられる。

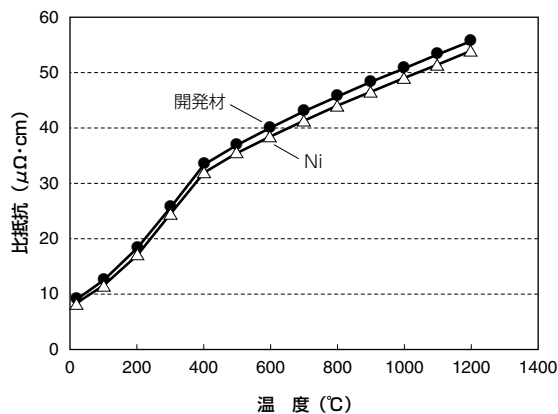


図2 高温比抵抗

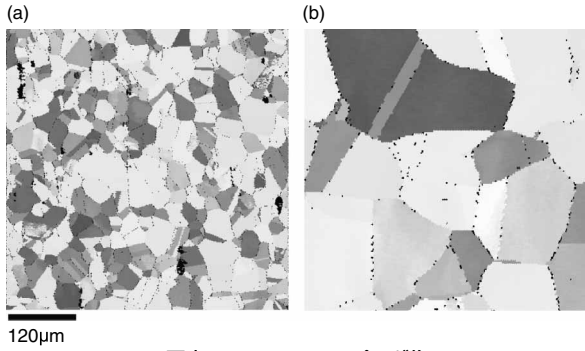


写真2 EBSD マッピング像
(a) 開発材 (b) Ni

3-4 結晶粒粗大化抑制効果 写真2に1000℃×72Hで高温保持した開発材とNiの、後方散乱電子回折法(EBSD)により得た方位マッピング像を示す。開発材では2次再結晶による結晶粒粗大化が強く抑えられていることが確認できた。さらに、Y添加量を変化させた試作材の高温保持後の結晶粒組織を観察した結果、Y増量により平均結晶粒径が小さくなる傾向が確認でき、また、粒界に析出物が観察できたことから、析出物による粒界のピン止めが結晶粒粗大化を抑制していると考えられる。析出物の成分を分析するため、写真3に示した析出物に電子線マイクロアナライザ(EPMA)分析を実施した結果、金属間化合物Ni₁₇Y₂ないしはNi₅Yであることが確認できた。

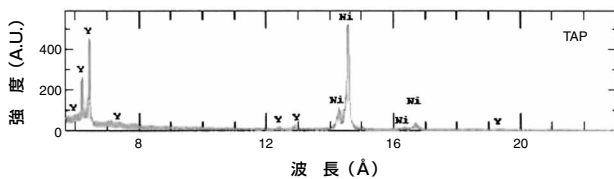
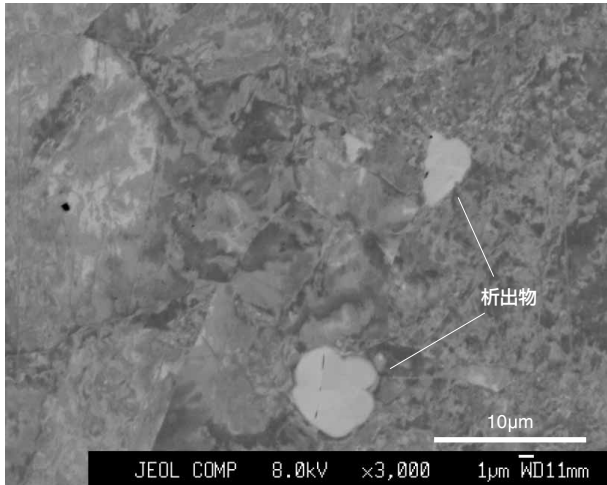


写真3 析出物のSEM写真(反射電子像)とEPMAスペクトル

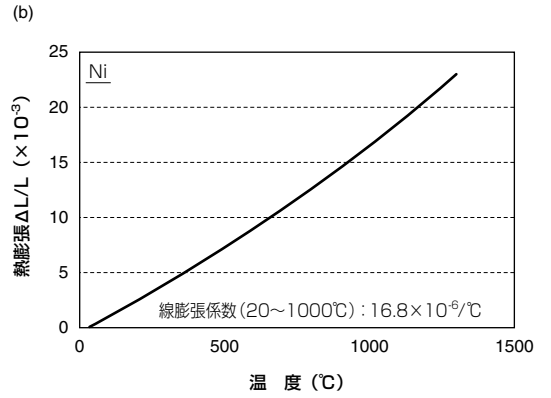
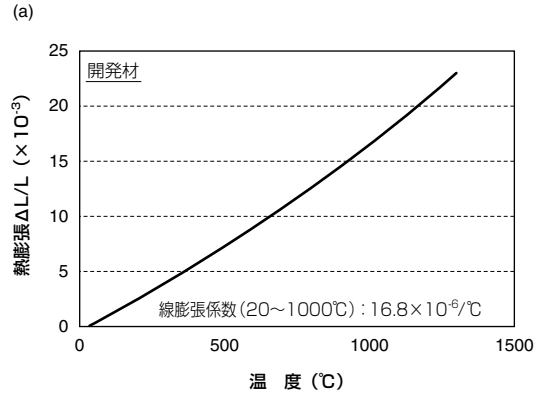


図3 熱膨張曲線

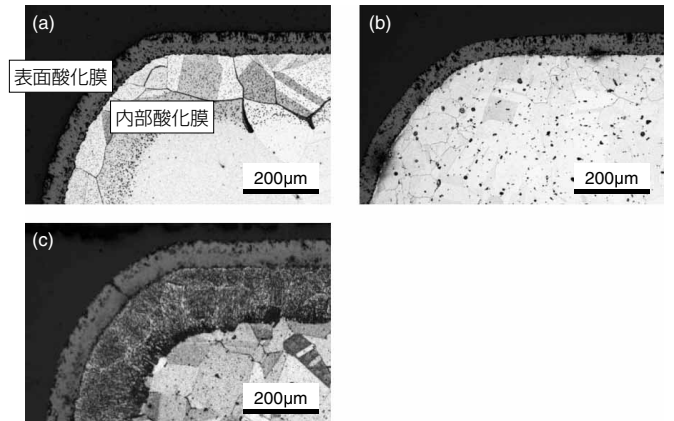


写真4 酸化膜の厚写真3 1000℃×72h酸化後の断面写真
(a) Ni (b) 開発材 (c) 当社材

3-5 熱膨張率 開発材とNiの熱膨張曲線を図3に示す。両者はほぼ同一であることが確認できる。このことから従来材から開発材への置き換えが容易であると考えられる。

3-6 耐高温酸化性 開発材の耐高温酸化性を評価するため、1000℃の大気雰囲気中で72時間保持することにより酸化処理を実施した。比較として、Niと、プラグ電極用当社材にも同条件で試験を実施した。写真4にこれら

表層の断面写真を示す。金属の外周には酸化物層（表面酸化層）が形成されており、それより内側には、金属母相中に酸化物が粒状ないしは筋状に分布した内部酸化層が存在する。表面酸化層と内部酸化層の厚さを試料間で比較すると、**図4**のように開発材の酸化膜厚は最も低い値となった。このことから、開発材では酸化進行が抑えられていると考えられる。また、当社材では酸化処理後の冷却中において表面酸化層の剥離が著しかった。このような現象は、冷熱サイクルにおいて、酸化保護膜としての緻密な表面酸化膜が剥離し、酸化消耗が進行することを意味する。一方、開発材では剥離がほとんど見られなかった。このように開発材は、酸化層の成長と酸化膜の剥離が抑えられており、CCFL電極としてだけでなく、プラグ材料としても優れた耐高温酸化性を有していると考えられる。

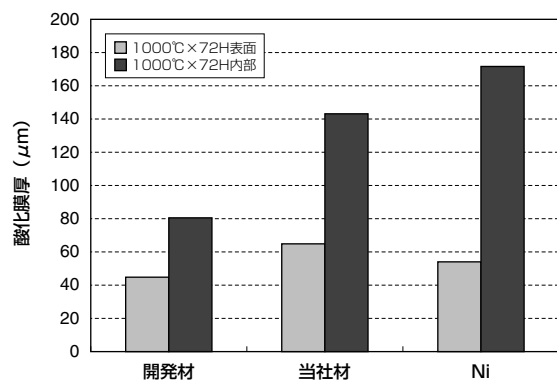


図4 酸化膜の厚さ

酸化膜の成長と剥離が抑えられる原因を調査するため、開発材、Ni、当社材の高温酸化後サンプルに対し、EPMAマッピング分析を実施した。元素マッピング像を**写真5**に示す。

当社材では、表面酸化層が2層に分かれており、内側の層から高濃度のSiとAlが検出された。また、内部酸化層では、Si、Al、Oが同じ箇所から検出された。したがって、これらの箇所ではSiとAlの酸化物、ないしはこれらの複合酸化物が形成されていると考えられる。剥離の原因の1つとして、酸化層/酸化層界面ないしは酸化層/金属界面の熱膨張差が大きいことが考えられる。実際、Niの20-1000℃の熱膨張率 $16.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ に対し、NiO、SiO₂、Al₂O₃の熱膨張率はそれぞれ $14 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (300-800℃)、 $3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (300-1100℃)、 $8.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (20-1000℃) であり⁽¹⁾、SiO₂やAl₂O₃の熱膨張率はNiやNiOとかなり離れている。もう1つの原因として、酸化物中の金属イオンの外方拡散によりボイドが形成され、界面での接触面積が減少して剥離が生じたことが考えられる。

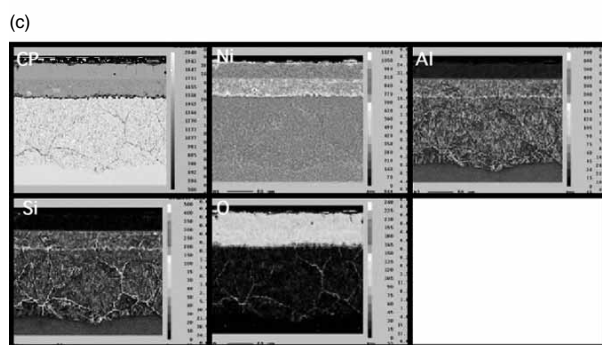
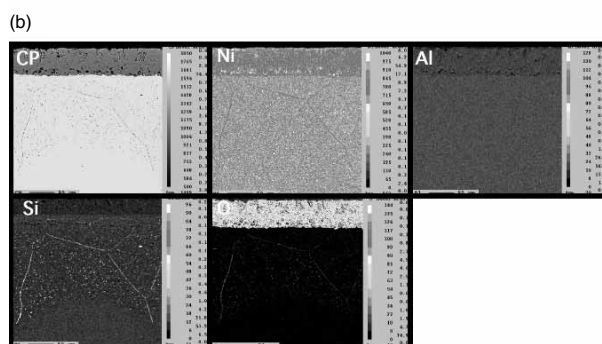
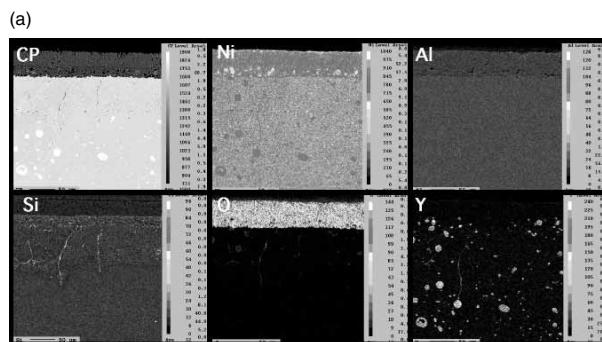


写真5 EPMA元素マッピング
(a) 開発材 (b) Ni (c) 当社材

一方、開発材では、Yが球状の金属間化合物として分散、ないしは粒界で筋状に分布し、その部分でOが検出されていることから、Y系酸化物が形成されていると考えられる。このY系酸化物は、酸化の進行と酸化膜剥離を抑制するために大きく寄与していると考えられる。例えば、結晶粒界や酸化皮膜下部のY酸化物が、粒界を通る金属原子の外方拡散を阻止することにより、酸化層成長や、酸化層/金属界面のボイド形成が抑制される⁽²⁾と考えられる。また、酸化層/金属界面付近のY系酸化物粒の存在によって界面の形状が入り組み、くさび効果により両相の密着性が高まる効果も期待できる。

3-7 機械的特性 図5には開発材、当社材とNiの高温における0.2%耐力、図6には開発材と当社材のヤング率を示す。これらの結果から、添加元素量を低く抑えたにもかかわらず現行材と同水準の機械的特性を維持できていることが確認できた。

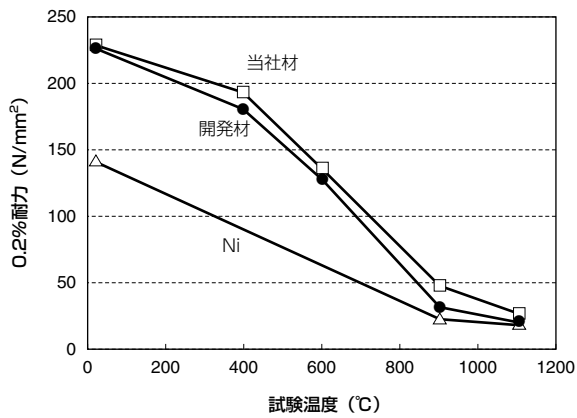


図5 高温強度

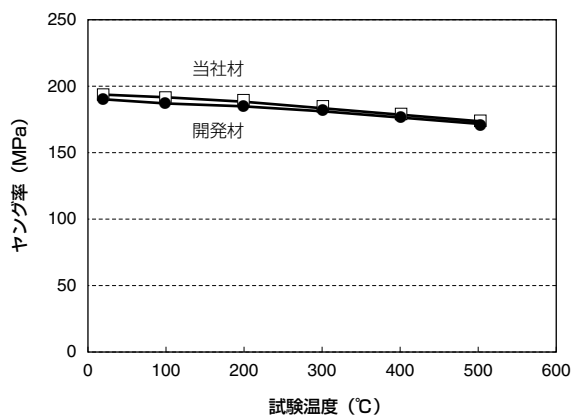


図6 ヤング率

4. 結 言

著者らが開発した電極用イットリウム分散型ニッケル合金の諸特性を調査した。その結果、一般的に合金化により低下する放熱特性、電気特性は純Niと同等を維持しながら、良好な電子放出特性と優れた耐スパッタリング性を有し、さらに、結晶粒粗大化抑制効果、耐高温酸化性、高温強度を併わせ持つことが確認できた。開発材はCCFL電極としてだけではなく、プラグ電極としても最適であり、プラグ用は現在、プラグメーカーと共同開発中である。多性能を高水準に満たす開発材の今後の実用化が期待できる。

なお、開発材についてはCCFL用⁽³⁾、プラグ用ともに特許出願済みである。

参 考 文 献

- (1) ゲ・ヴェ サムソフ監修、「酸化物便覧」、日・ソ通信社、p.127-128 (1970)
- (2) 齋藤安俊、阿竹徹、丸山俊夫編訳、「JME材料科学 金属の高温酸化」、内田老鶴園、p.115-116 (1997)
- (3) 特許公開番号 台湾：200704784、中国：1873876A、韓国：2006-0121715

執 筆 者

丹治 亮：エレクトロニクス・材料研究所 金属無機材料技術研究部 (科学博士)
 西川 太郎：エレクトロニクス・材料研究所 金属無機材料技術研究部 グループ長
 中井 由弘：エレクトロニクス・材料研究所 金属無機材料技術研究部 部長
 富田 新：住電ファインコンダクタ(株) 電子材料部 技師
 山下 聡：住電ファインコンダクタ(株) 電子材料部 主任補佐
 山崎 和郎：住電ファインコンダクタ(株) 電子材料部 部長

*主執筆者