

## タングステンめっき用溶融塩浴の構造解析 The Structural Analysis of Molten Salt for Tungsten Electroplating

徳田 一弥, 後藤 健吾, 土子 哲, 飯原 順次, 斎藤 吉広  
Kazuya Tokuda, Kengo Goto, Akira Tsuchiko, Junji Iihara, Yoshihiro Saito

住友電気工業(株)  
Sumitomo Electric Industries, Ltd.

タングステンめっき用の  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$  系溶融塩浴に対し、めっきの動作温度である  $800\sim 900^\circ\text{C}$  での融体構造を調べるため、X 線広角散乱測定を試行した。試料は石英キャピラリーに入れ、雰囲気制御した電気炉で加熱しながら、 $61.4\text{ keV}$  の高エネルギーX 線を利用して測定した。試料の X 線透過率変化から、相変化及び融解点を決定するのに成功した。一方で、X 線散乱スペクトルの測定では、試料と石英容器の反応により界面で反応物が生成し、試料以外の回折が生じるという課題が明らかになった。このため改善策として、無容器炉での実験等を検討している。

**キーワード：** 溶融塩、タングステン、めっき、X 線広角散乱

### 背景と研究目的：

タングステンは高融点、高硬度、高い放射線遮蔽性など非常に優れた物性を持つ金属であり、産業上様々な応用が期待される。一方、高硬度が故に加工が難しいという欠点があり、寸法精度が求められる部材への適用は難しい。このような場合、めっきを用いれば任意の形状にタングステンを形成できるが、一般的な水溶液でのめっきは困難である。そこで当社では溶融塩でのタングステンめっき技術に着目し、技術検討を行っている。

具体的には、Y.H. Liu らが開発した  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$  系でのめっきに着目した[1]。この系は塩化物浴やフッ化物浴と異なり、主成分が酸化物で構成されるため、高温下での揮発が少なく、安全面に優れている。一方で、動作温度が高いことや副生成物の生成等の課題が存在する。これら課題の解決のためには、動作温度におけるめっき浴の構造を正確に把握する事が重要である。

そこで、SPring-8 の高エネルギーX 線を活用し、動作温度におけるめっき浴の挙動に関し多面的な解析を試みている。2016A 期では、タングステン K 吸収端 XAFS による電子状態及び局所構造解析（課題番号:2016A1554）、及び、X 線広角散乱による全元素平均的な中距離構造の解析を実施した。本報告書では、後者の X 線広角散乱の結果について報告する。

### 実験：

X 線広角散乱実験は BL04B2 で実施した。X 線は Si 220 結晶で  $61.4\text{ keV}$  に単色化した。検出器には CdTe 半導体検出器を用い、水平走査型の  $2\theta$  アーム上に  $16$  度間隔で  $3$  個配置することで検出効率の向上を図った[2]。角度走査のステップ幅は  $0.1^\circ$  とし、 $3$  つの検出器を合わせて  $49^\circ$ 、波数換算で  $258\text{ nm}^{-1}$  までの範囲を測定した。1 スキャン辺り約  $15$  分の測定を基本とし、複数回繰り返し積算を行った。

試料は、嵩密度を上げるため、一度  $1\text{ mm}$  径石英キャピラリー内で溶解→凝固した上で、石英を粉碎して取り出した棒状試料を  $1.5\text{ mm}$  径石英キャピラリーに充填した。

昇温には BL04B2 所有の電気炉を借用した。炉内は Ar 雰囲気制御し、石英キャピラリーの上端は開放状態として昇温し、 $800^\circ\text{C}$  から  $900^\circ\text{C}$  まで  $50^\circ\text{C}$  毎に測定を実施した。相変化及び融解温度モニタリングのため、広角散乱スペクトル測定に先立ち、スリット横幅を  $1\text{ mm}$  に制限し、イオンチャンバー（ガス:Ar）を用いて昇温中の X 線吸収率の変化を測定した。

### 結果および考察：

一例として、 $\text{Na}_2\text{WO}_4:\text{WO}_3=3:1$  の試料における結果について記載する。図 1 に、 $900^\circ\text{C}$  への昇温時に測定した、X 線透過率の変化を示す。X 線透過率は  $400^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  においてはほぼ一定（僅かに減少）であるが、黒矢印が示す約  $600^\circ\text{C}$  において傾きが有意に変化し、赤矢印が示す約  $640^\circ\text{C}$  において不連続的に増加していることが分かる。X 線の透過率は、組成が同一の試料であれば密度と逆の大小関係を持つ。即ち、 $640^\circ\text{C}$  における透過率の増大は、密度の減少に対応する。二つの変化温度は、同一試料を DTA（示唆熱分析）で測定した際に見られたピーク位置  $596^\circ\text{C}$  及び  $631^\circ\text{C}$  と概ね一致しており、前者が相変化、後者が融解と対応する。

以上より、キャピラリ中試料の透過率をモニタリングすることで、回折スペクトルを得る前に物質の状態を簡易的に判断できることが確認できた。

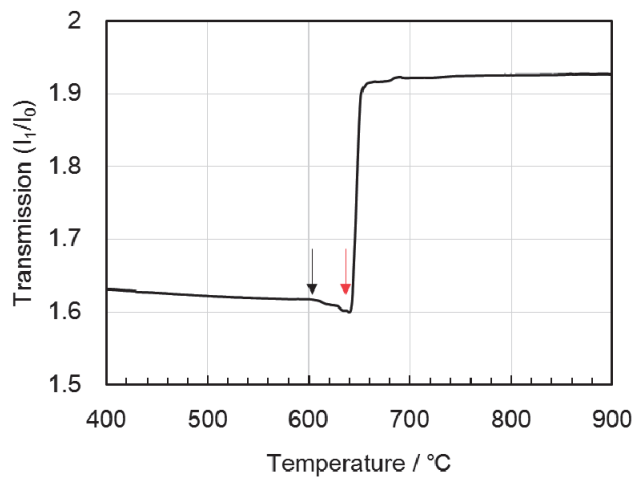


図 1. 溶融塩試料( $\text{Na}_2\text{WO}_4:\text{WO}_3=3:1$ )の昇温に伴う X 線透過率(任意単位)の変化

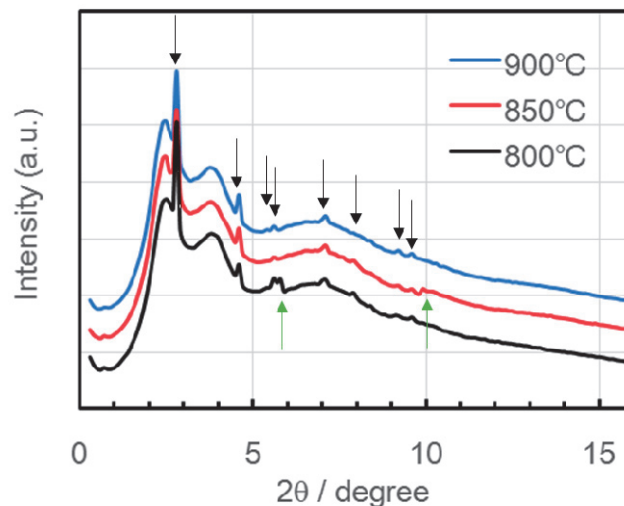


図 2. 溶融塩試料( $\text{Na}_2\text{WO}_4:\text{WO}_3=3:1$ )の  $800^\circ\text{C}$  (黒線)、 $850^\circ\text{C}$  (赤線)、 $900^\circ\text{C}$  (青線) における X 線広角散乱スペクトル。黒矢印はブラッグピーク、緑矢印は測定中の試料移動に起因する不連続点。

続いて図 2 に、800°C、850°C、900°C における X 線広角散乱プロファイル(2 $\theta$ -強度プロファイル)を示す。いずれの温度においても、熔融に由来するハローパターンに加えて、黒矢印で示す結晶由来のブラッグピークが確認された。最も低い測定温度である 800°C でも融点の 630°C を大幅に上回ることを考えると、結晶が残っているとは考えにくく、試料以外に由来するものと考えられる。実際に測定終了後の試料の断面観察では、容器である石英キャピラリー界面に、試料との反応物が存在することが確認されたため、これがブラッグピークの由来であると考えられる。

なお、図 2 の緑矢印で示すように、広角散乱測定で検出器を走査する間に、試料強度が不連続的に変化する現象が頻繁に見られた。これは、キャピラリーの X 線照射領域内で、融体試料が流動し散乱に寄与する体積が変化したためと考えられる。

以上より今回の実験では、石英キャピラリーを用いた昇温測定において、X 線透過率より簡易的に試料の熔融状態がモニタリング出来ることを確認できた。一方で、広角散乱測定には石英容器と融体試料の反応を抑制するための対策が必要があることが明らかになった。

#### 今後の課題：

容器との反応の懸念を避けるため、BL04B2 に整備されているガス浮遊炉[2]による広角散乱測定を検討する。

#### 参考文献：

[1] Y.H.Lui et al., *Fus. Eng. DeS.* **87**, 1861 (2012).

[2] 小原 真司 他、SPRING-8 利用研究成果集 **3**, 116 (2014).