

2017A1577

BL14B2

タングステンめっき用熔融塩浴中の
タングステンイオン状態その場解析 2
**In Situ Chemical State Analysis of Tungsten Ion in Molten Salt for Tungsten
Electroplating II**

徳田 一弥, 後藤 健吾, 土子 哲, 上村 重明, 飯原 順次
Kazuya Tokuda, Kengo Goto, Akira Tsuchiko, Shigeaki Uemura, Junji Iihara

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

タングステンめっき用の熔融塩浴の1つである $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ 系に対し、高温におけるタングステンの状態を、X線吸収分光法(XAFS)で分析した。前回の課題では赤外線イメージ炉を加熱源とした 800°C でのその場測定系を確立したが、めっき温度である 900°C には不足であった。そこで今回は赤外線イメージ炉を2つ使用することで 950°C での測定を達成し、仕込み組成と温度によって浴中のイオン種が変化することを確認した。

キーワード： 熔融塩、タングステン、XAFS

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、高い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、タングステンは水溶液でめっきができない。そこで当社では熔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。

特に Liu らが開発した $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ 系[1]では、塩化物浴やフッ化物浴と異なり、主成分が酸化物であるため、高温下でのハロゲン化物揮発の問題がなく、作業性や設備の腐食性といった工業的な安全面で非常に優れている。一方で、めっき時に副生成物が生じるという問題があり、安定した品質を実現することが困難であった。具体的には、めっき表面にタングステンブロンズと呼ばれる茶色の変色物($\text{Na}_x\text{WO}_{3,x} = 0.1\sim 0.9$)が生じてしまい、純タングステンを得ることが困難であった。我々は組成変更により、上記変色物の抑制に成功したが、その効果はめっき温度が 900°C 以上でないと発現しない。このような高温領域での処理に伴うめっき基材の軟化を防ぐため、より低温でも変色物が抑制できるめっき浴開発を進めている。

そこで我々はめっき反応および副生成物の生成反応に寄与するイオンを特定し、低温動作化への指針を得ることを目指して、2016A 期に赤外線イメージ炉を加熱源とした高温その場測定を試行した[2]。これは、試料をカーボン製の容器に入れ、石英製の反応容器越しに赤外線を照射するという構成であり、 800°C での XAFS スペクトル取得に成功していたが、目標としていためっき動作温度の 900°C には未達であった。そこで今回の課題ではさらに測定系の改良を行い、 900°C 以上でのめっき浴中タングステンの状態分析を試みた。

実験：

XAFS 測定は BL14B2 にて W-K 吸収端を用いた透過法で実施した。Si 311 二結晶分光器を用いて単色化し、Rh コートミラー（入射角 0.7 mrad ）を用いて高次光をカットした。測定は Kr ガスをフローした2つのイオンチェンバーを用いて、透過配置で実施した。モードは Quick scan を用いて、取り込みスピードを考慮して1回60秒のスキャンを20回繰り返した。

昇温システムの概略図を図1に、全体写真を図2に示す。昇温は赤外線イメージ加熱炉（型番：サーモ理工製 GA298）を使用し、カーボン製試料セル、石英管を組み合わせ実施した。前回の課題ではイメージ炉を1機として、T字型の容器で熱を吸収する方式であったが、今回の課題ではさらに高温への加熱を目指して、イメージ炉を2機として、H字型のセルとした。H字型カー

ボンセルの光路長は 1 mm、肉厚 2 mm とし、赤外線の出制御用に、熱電対をカーボンセルにカーボン製のネジで挟みこむように固定した。なおカーボンセルは上部を開放した構造であり、試料は石英管と同一雰囲気にある。このためめっき浴の酸化防止のため、カーボンセルは石英製容器の中に設置し、Ar ガスをフローした。ここで、効率良い昇温のためにはカーボンセルと石英ロッドを近づけることが重要であるため、石英管の試料設置部付近は平板状に加工した。石英管の両端は、カプトンフィルムの窓と、雰囲気制御用ガスの IN/OUT 配管、熱電対の導入口を備えた SUS フランジを、O リングを用いて密封した。ここでポリイミドフィルムと SUS フランジは接着剤で固定しているが、加熱部とは十分な距離(100 mm 程度)をとり、最高温度でも剥がれないようにした。

この構成で 950°C まで昇温を達成し、950°C から 750°C まで 50°C 間隔で降温し、一定温度を維持して XAFS 測定を行った。なお試料の始状態は、粉末を乳鉢で混合したものとした。

試料には表 1 に示す 4 つの組成を用いた。なお当初は B₂O₃ の代わりにフッ化物を添加した組成も測定を予定していたが、オフラインでの検討で B₂O₃ の方が高効果であることが判明したため、B₂O₃ 添加量を 2 水準へと計画を変更した。

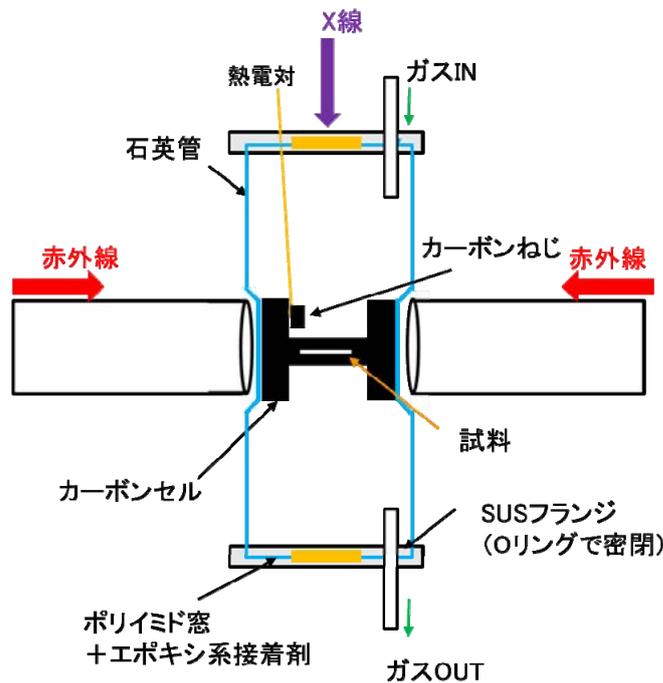


図 1. 昇温システムの概略図

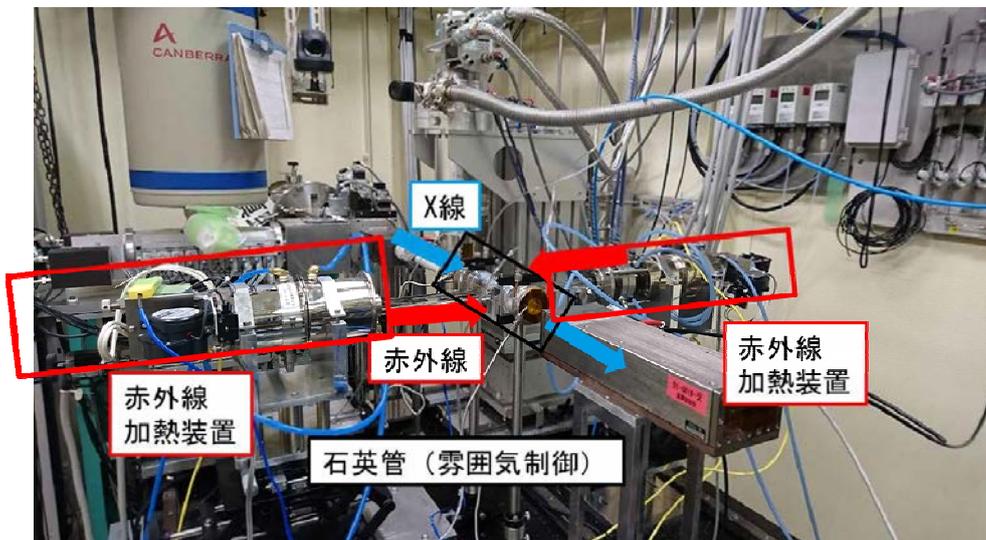


図 2. 昇温システムの全体写真

表 1. 測定試料の組成 (mol%)

	Na ₂ WO ₄	WO ₃	B ₂ O ₃
①	100	0	0
②	75	25	0
③	90	0	10
④	80	0	20

結果および考察：

まず一例として、Na₂WO₄ 単体における 950°C と室温に冷却後の結果について記載する。図 3(a) に XANES スペクトルを記す。950°C と冷却後のスペクトルは非常に近く、電子状態に大きく変化が無いことが分かる。次に図 3(b)に EXAFS 振動(×k²)、(c)にこれを 30 nm⁻¹~120 nm⁻¹ の範囲でフーリエ変換して得た動径構造関数を示す。950°C では冷却後と比較して第一近接 W-O の強度が熱振動の影響で低下している。その他、結合長の明確な変化や、他ピークの出現等の現象は生じていない点も確認できた。

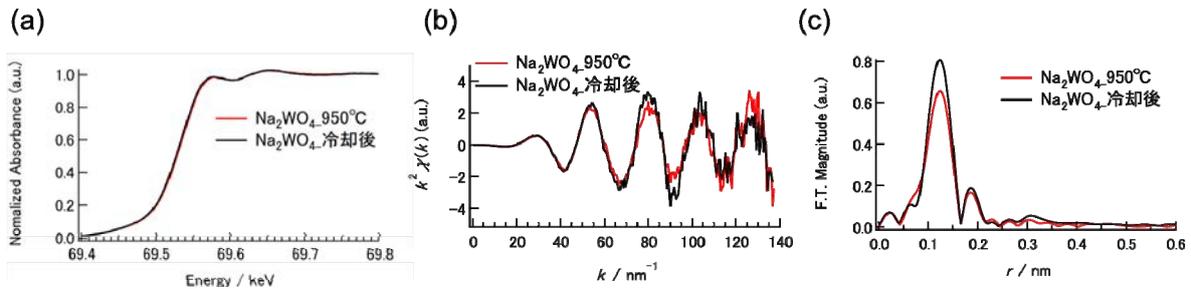


図 3. Na₂WO₄ 単体の 950°C と冷却後 (室温) の (a)XANES スペクトル及び標準試料(室温)の (a) XANES スペクトルと (b)EXAFS 振動(×k²)と、(c)動径構造関数

続いて、図 4 に標準試料 (BN 粉末で希釈、成型して作製した Na₂WO₄ と WO₃)、及び② Na₂WO₄:WO₃=75:25 の各温度におけるスペクトルを示す。それぞれのスペクトルが標準試料の等吸収点を通っていることが分かる。このため XANES スペクトルの線形結合解析が有効と考え、全ての組成、温度に対して、成分比推定を行った。

図 5 に WO₃ 比率の温度依存性を示す。①Na₂WO₄ 単体ではほぼ全領域で WO₃ が見られない。750°C のみ僅かに見られるが、S/N の不十分さ等による異常点の可能性はある。② Na₂WO₄:WO₃=75:25 では、950°C で仕込み量よりも少し多い 35%程度 of WO₃ が検出され、冷却に従ってその割合が低下している。③Na₂WO₄:B₂O₃=90:10 では、950°C で 20%程度 of WO₃ が検出されるが、冷却に従って割合はやはり低下する。④Na₂WO₄:B₂O₃=80:20 では、②と同程度の WO₃ が生成し、冷却に伴い減少するが、その程度は緩やかである。以上の結果により、仕込み組成と温度によってイオン種に変化があることが明らかになった。

考察

ここで変色物は①>③>②≒④の順で多いことから、熔融状態での WO₃ 量が多いほど変色物抑制効果が高い可能性が示唆された。ただし、今回の測定は高温から冷却過程で測定を行ったため、WO₃ 成分が昇華により経時的に減少した可能性も否定できない。

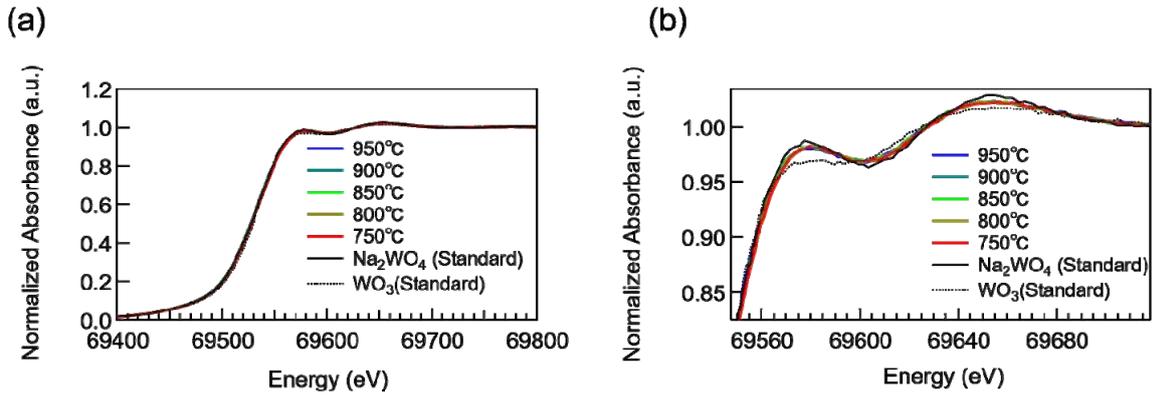


図 4. 標準試料、及び②Na₂WO₄:WO₃=75:25 の各温度における (a)XANES スペクトル全体と(b)拡大図

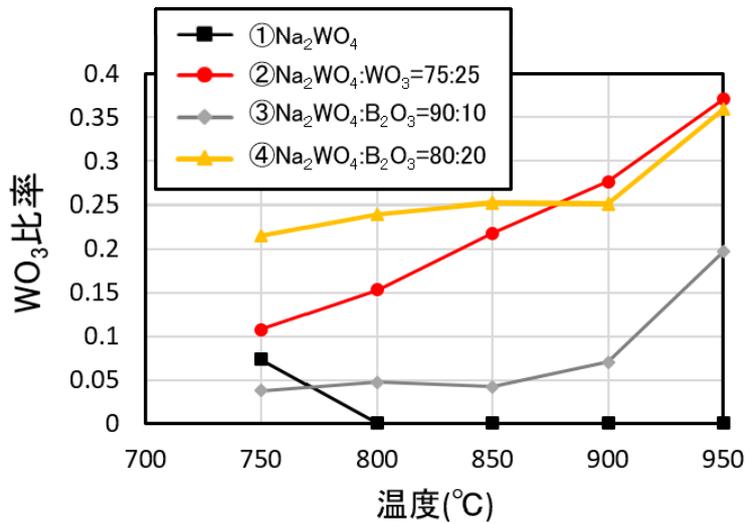


図 5. Na₂WO₄ と WO₃ 共存を仮定した場合の WO₃ 比率の温度依存性

今後の課題

WO₃成分が昇華した可能性については、測定する温度点数や時間を変化させた追加実験によって切り分けられると考えられる。今回の測定系に電極を導入、通電し、めっき環境下をその場測定することで解明できる可能性があると考えており、今後検討を進める。

参考文献：

[1] Y. H. Lui *et al.*, *Fus. Eng. DeS.*, **87**, 1861 (2012).
 [2] 徳田 一弥 他, SPring 8/SACLA 利用研究成果集, **8(2)**, 388 (2020).