

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 In Situ Chemical State Analysis of Tungsten Ion in Molten Salt for Tungsten Electroplating

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、めっきの動作温度である 800°C でのタングステンの状態を、X線吸収分光法(XAFS)で分析した。測定はW-K端を用いた透過法を用いて実施した。 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{:WO}_3=3\text{:}1$ の組成での 800°C (液体)と冷却後(固体)を比較した結果、XANES領域及びEXAFS領域のいずれも変化がほとんどないことが明らかになった。このため、本系では高温でもW-O多面体の構造は強固に維持しながら、多面体間の結合が変化している可能性がある。

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、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。

過去に我々は、 $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-Cl}$ 系タングステン浴中での、 250°C の温度領域でのめっき状態のその場測定を実施している[1]。その際は、タングステンのK吸収端及びL吸収端の測定から、副生成物として生じる4価のタングステンイオンがめっき反応に悪影響を与えること等を明らかにし、めっき条件改善に活用してきた。

その後開発を進めるにあたり、現在ではY.H. Liuらが開発した $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ 系に着目している[2]。この系は、上記のような塩化物浴や、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、この系でもめっき動作中のタングステンの状態を正確に把握する事が重要である。この系は動作温度や濃度の関係で上記の塩化物浴よりも測定が困難であることが予想されたため、本課題では第一段階として、室温から動作温度に至るまでのタングステンの温度による状態変化に焦点を絞って測定を行った。

実験：

実験はBL14B2にて実施した。X線はW-K端(69.5 keV)を用い、Si 311分光器を用いて単色化した。K端を使用した主な理由は試料の濃度である。本系はタングステンの酸化物(Na_2WO_4 と WO_3)のみで構成されていることから、タングステンの含有量が非常に多い。透過XAFS測定上の最適(1/e)厚みは L_3 吸収端で $30\text{ }\mu\text{m}$ 、K吸収端で $500\text{ }\mu\text{m}$ である。透過法の場合、高温で液体となる本系で $30\text{ }\mu\text{m}$ のスペースに試料を充填するのは現実的でなく、蛍光法では自己吸収の効果が懸念されたため、K吸収端での透過法を選択した。

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。測定試料は $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{/WO}_3$ 比の異なる4種類を用いた。昇温は赤外線イメージ加熱炉を用い、 800°C から室温まで最小 50°C 間隔で降温し、一定温度を維持してXAFS測定を行った。

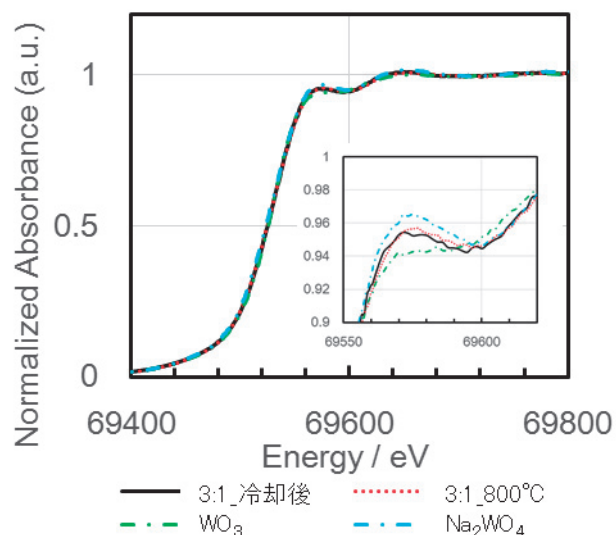


図1 溶融塩試料($\text{Na}_2\text{WO}_4:\text{WO}_3=3:1$)の800°Cと降温後、及び標準試料(室温)のXANESスペクトル

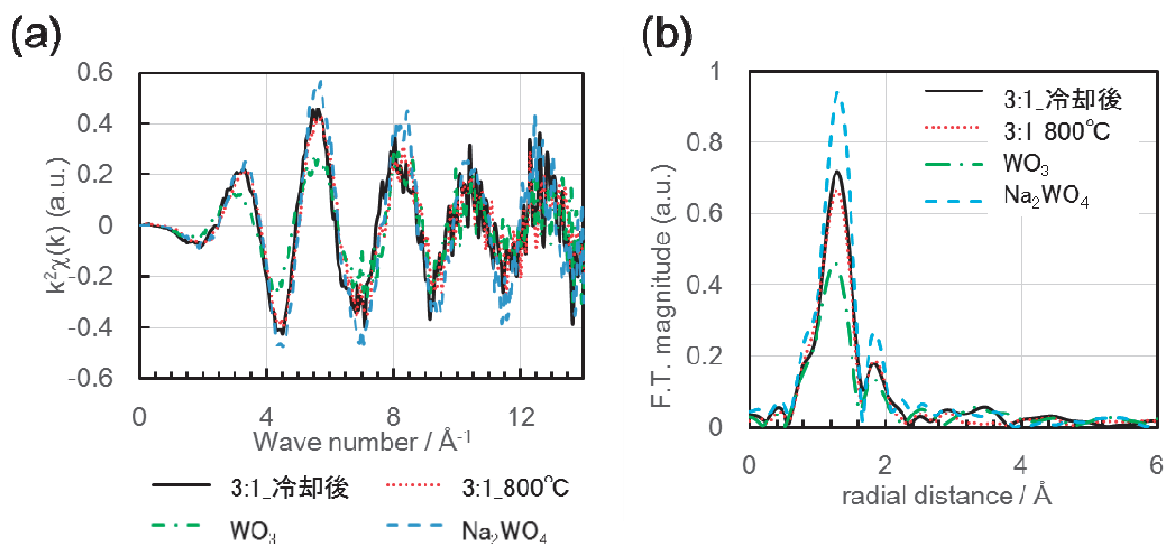


図2 溶融塩試料($\text{Na}_2\text{WO}_4:\text{WO}_3=3:1$)の800°Cと降温後、及び標準試料(室温)の(a)EXAFS振動($\times k^2$)と、(b) (a)を $3 \text{ \AA}^{-1} \sim 12 \text{ \AA}^{-1}$ でフーリエ変換して得た動径構造関数

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800°Cと冷却後の結果について記載する。ここで、800°Cは試料の融点以上であり、外観や吸収係数の変化から、試料が実際に融解したことを確認した。

図1に溶融塩試料および標準試料のXANESスペクトルを示す。各温度のスペクトルは完全に重なり、電子状態は固体と液体で変化が小さく、 Na_2WO_4 と WO_3 の単純な重ねあわせで表現できることが明らかになった。

続いて図2(a)に同試料のEXAFS振動を、図2(b)にそれらを $3 \text{ \AA}^{-1} \sim 12 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換して得た動径構造関数を示す。結晶構造から、W周囲の環境は、 WO_3 は歪んだ八面体、 Na_2WO_4 は正四面体的とされる。図2(b)の強度比から、溶融塩試料はこれらの混在した状態であると思われる。ここでも、800°Cと冷却後のスペクトルは大きな変化が見られなかった。

以上のことから、 $\text{Na}_2\text{WO}_4:\text{WO}_3=3:1$ の組成においては、W周囲の電子状態や局所構造は固体/液体でほとんど変化しないことが明らかになった。具体的には、W-O多面体内の構造は強固に維

持しながら、多面体間の結合が変化するような描像を考えており、他の組成の試料の解析と合わせて、今後検討を行っていく。

今後の課題：

他の組成も含めた詳細解析を進めると共に、めっき下での測定に向けた条件最適化を進める。

参考文献：

- [1] 飯原順次 他、平成 19 年度 重点産業利用課題報告書(2007B), 2007B1922.
- [2] Y.H.Lui et al., *Fus. Eng. DeS.* **87**, 1861 (2012).