

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

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 950°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。昇温はH字型のカーボン製容器に赤外線を照射することで行い、二方向からの照射によって 950°C でのXAFS測定が可能であることを確認した。

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、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。

現在我々は、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[1]。この系は、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、安全面に優れるという特徴がある。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、ブラックボックスとなっている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。我々は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、ガスフロー下で 800°C でのXAFS測定に成功した。 800°C は融点よりは高いが、実際のめっき動作温度の上限である 900°C には未達であった。このため、本課題ではさらに測定系の改良を行い、 900°C でのXAFS測定を目指した。

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。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。昇温は2台の赤外線イメージ加熱炉を用いた。図1(a)に示すように、2016A課題では、T字型に加工したカーボン容器に試料を入れ、片側から赤外線を照射していた。この配置では前述の通り、X線が照射される中央位置の温度で 800°C が上限となっていた。そこで今回の課題では、図2(b)に示すように、H字型に加工したカーボン容器に両側から赤外線を照射する構成とした。本番測定前に、X線照射位置に熱電対を当てて確認したところ、最大 950°C まで昇温可能であることが確認できた。

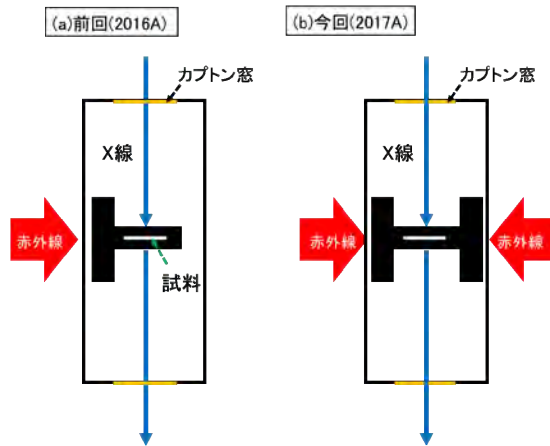


図 1. (a) 2016A 及び(b) 2017A の実験配置

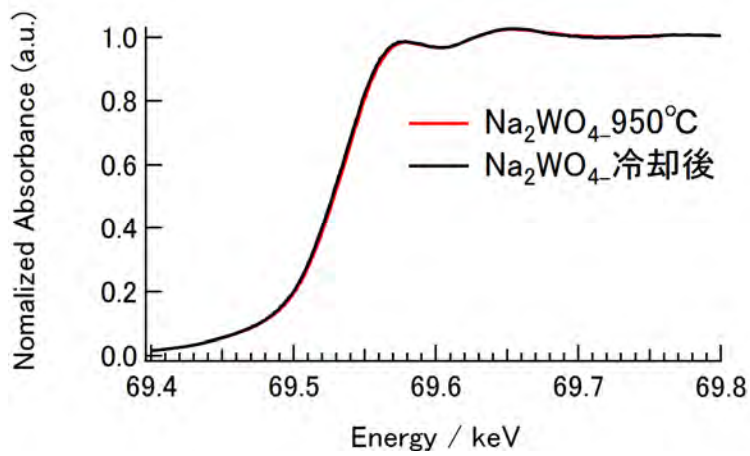


図 2. Na_2WO_4 単体の 950°C と冷却後の XANES スペクトル

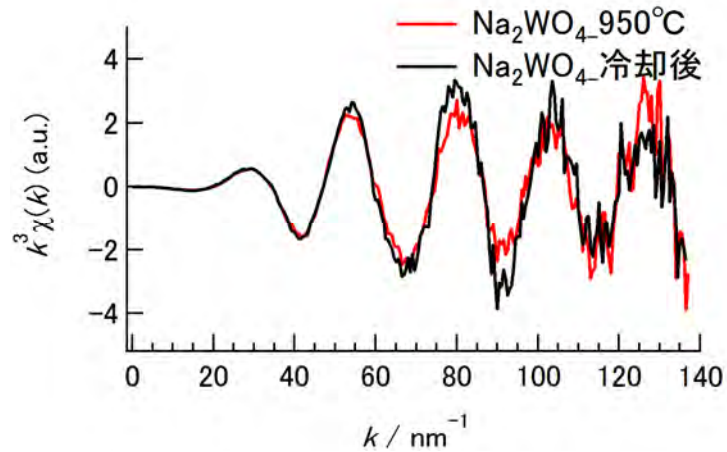


図 3. Na_2WO_4 単体の 950°C と冷却後の EXAFS 振動

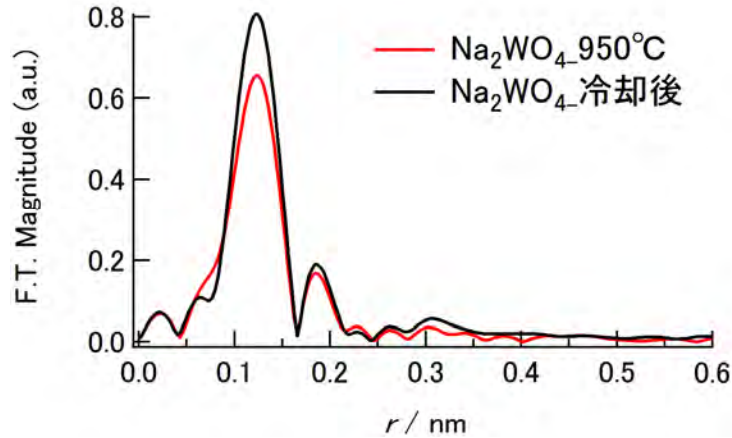


図 4. Na₂WO₄ 単体の 950°C と冷却後の動径構造関数

結果および考察：

一例として、Na₂WO₄ 単体試料における 950°C と冷却後の結果について記載する。950°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 2 に XANES スペクトルを示す。950°C と冷却後のスペクトルはほぼ完全に重なっており、電子状態に大きく変化が無いことが明らかになった。続いて図 3 に同試料の EXAFS 振動を、図 4 にそれらを 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。結晶構造から、W 周囲の環境は、Na₂WO₄ は正四面体的とされており、0.12 nm 付近のピークは W-O であると考えられる。この第一ピークの強度は 950°C の方が小さくなっており、高温のため Debye-Waller 因子が増大していると考えられる。これ以外に大幅な結合距離の変化等は認められず、XANES と合わせて、温度による 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と考えられる。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していると考えられ、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：

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] Y.H.Lui et al., *Fus. Eng. DeS.* **87**, 1861 (2012).
- [2] 徳田一弥 他、平成 28 年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書 (2016A), 2016A1554