論文・Paper

14 MeV 中性子放射化法による窒化ケイ素中の酸素の分析

長島 隆・加茂睦和・田中英彦・猪股吉三

(無機材質研究所)

高速中性子放射化法による窒化ケイ素中の不純物酸素の分析法について、主にケイ素による妨害を除く方法に関して検討を行った。

高速中性子で放射化した二酸化ケイ素のガンマ線スペクトルから、 ^{28}Si から生成する ^{28}Al の低エネルギーガンマ線のランダムコインシデンスによるパイルアップ現象によって、酸素定量の妨害が起こることが明らかとなった。また放射化した二酸化ケイ素の崩壊曲線を、ディスクリミネーターレベルを変えて測定した結果、低エネルギーガンマ線のパイルアップ現象は、放射化時間 35 秒の場合ディスクリミネーターレベルの下限を 5.0 MeV とすることによって避けられることが分った。

検量線の作成に当たっては、検量線作成用試料中の他の元素の自己吸収効果による影響を少なくするため、試料組成に近い窒化ケイ素に二酸化ケイ素を加える標準添加法で直線を求め、それを検量線とした。

本法を用いて市販の 6 種の窒化ケイ素中の酸素分析を行った結果、合成法によって酸素量に傾向がみられた。また窒素ふん囲気中での熱処理によって酸素量は大きく減少することが分った。

(1979 年 10 月 4 日受付)

**Determination of Oxygen in Silicon Nitride by 14 MeV
Neutron Activation Analysis**

Takashi NAGASHIMA, Mutsukazu KAMO, Hidehiko TANAKA and Yoshizo INOMATA

(National Institute for Researches in Inorganic Materials, Niihari-gun 305)

Analytical method of oxygen in silicon nitride, especially how to avoid the interference of ^{28}Al produced from ^{28}Si , was studied. A sample was sealed in a cylindrical polyethylene sample container 8 mm in diameter and 40 mm long. The irradiation, decay and count durations were controlled automatically. Each sample was recycled at least five times for the analysis. The possibility of interference from ^{28}Al to determination of oxygen was shown in a gamma-ray spectrum of SiO_2 irradiated by 14 MeV neutrons. The interferences occur from the pile-up of relatively low-energy pulses in the detection system, that is, the triple coincidence of the 1.78 MeV gamma-rays of ^{28}Al and the coincidence of low-energy gamma-rays. Decay curves of SiO_2 irradiated for 35 s at the discriminator levels of 4.0, 4.5 and 5.0 MeV show that the activities other than ^{16}N are measured at the discriminator levels below 4.5 MeV. Gamma-rays between 5.0 MeV and 8.0 MeV were measured for determination of oxygen. Calibration curves were prepared by two following method; one was by using the mixtures of graphite powder and SiO_2 powder, the other by the standard addition method by using the mixture of both powder of Si_3N_4 and SiO_2 . Because of the difference in the matrix effect between carbon and silicon, the slope of the calibration curve of the latter was smaller than that of the former. Therefore, the latter was used for the determination of oxygen. This method was applied to determine the oxygen contents in silicon nitride samples. These results have indicated that oxygen contents in silicon nitride vary with the preparation methods of samples, and decrease with increasing heat-treatment temperatures in a range between 1500°C and 1700°C in nitrogen atmosphere. The precision expressed in terms of the coefficient of variation was 0.5~5.3% at the range of 3~60 mg oxygen, and the determination limit was 60 μg .

[Received October 4, 1979]

Key-words : 14 MeV neutron, Oxygen analysis, Silicon nitride, Activation analysis

1. 緒 言

高強度耐熱材料として期待されている窒化ケイ素中に酸素が不純物として存在すると、二酸化ケイ素が生成し窒化ケイ素の高温特性を劣化させるといわれている。窒化ケイ素の特性を知る上で高純度の試料が望まれているが、酸素が不純物として混入しやすく、酸素の分析は特性づけのうえで欠かせないものとなっている。

酸素分析法としては、真空融解法と不活性ガス融解法が広く用いられているが、窒化ケイ素の場合融点が高く溶解が不十分で、酸素の定量が不正確になる恐れがある。一方、放射化分析法は、非破壊で分析するため、溶解、分解を行う必要がなく、窒化ケイ素のような高融点試料に適しているといえることができる。

高速中性子による $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$ 反応を利用した酸素分析法は、多く金属に対して行われており、ケイ素化合物についても幾つか報告され^{1)~3)}、ケイ素による酸素分析に対しての妨害が指摘されている¹⁾。

ここでは窒化ケイ素中の酸素の高速中性子による放射化分析法について、ケイ素による妨害を除くことを主に実験条件についての検討を行い、合成方法の異なる試料及び酸素量の変化を調べるため、窒素ふん囲気中、1500°, 1600°, 1650°, 1700°C で熱処理した試料、合わせて10試料の酸素分析を行った。

2. 実 験

2.1 装 置

中性子発生装置として、 $^3\text{H}(d, n)^4\text{He}$ 反応によって14 MeV 中性子を得る封管型のカーマンサイエンス社製 A-710 型 (中性子発生量 $10^{10} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$) を用いた。

ガンマ線測定は、直径、長さそれぞれ3インチの NaI(Tl) シンチレーションカウンター2個を、試料をはさみ、互いに向かいあうように置き、4000 チャンネル波高分析器を用いて計測して行った。

2.2 試 薬

中性子束変動モニター用対照試料及び標準添加法の標準には二酸化ケイ素 (和光純薬製、試薬特級) を、検量線用標準試料には上記二酸化ケイ素と分光分析用黒鉛粉末 (ユニオンカーバイド社製) を適当な割合に十分混合して粉末のまま用いた。

2.3 試 料

二酸化ケイ素の還元窒化によって

合成した2試料、ケイ素を窒化して得た3試料、四塩化ケイ素とアンモニアの反応によって得た1試料、加熱による酸素量の変化を調べるため、窒素ふん囲気中、1500°, 1600°, 1650° 及び 1700°C で1時間熱処理を行った4試料、計10試料を用いた。1.5 g から3 g の粉末試料を内径8 mm 長さ40 mm のポリエチレンラビットに金属棒で押しながら充てんして分析に用いた。窒素ふん囲気中で熱処理した試料は、空気に触れさせることなく、窒素ふん囲気中のグローブボックス内でポリエチレンラビットに充てんした。

2.4 放射化と測定

放射化及び測定時間は、プログラムタイマーを用いて、放射化時間35秒、試料冷却時間3秒、試料測定時間20秒、対照試料測定時間は試料測定終了2秒後から30秒間とした。

繰り返し実験の場合、 ^{28}Si から生じる ^{28}Al の残留放射能による影響を避けるため、放射化間隔は250秒以上とした。

3. 結果と考察

ケイ素と窒素を主成分とした系で、酸素を含む試料の14 MeV 中性子による放射化を行った場合、表1に示す核反応が考えられる。酸素定量に用いる ^{16}N は、 $^{15}\text{N}(n, p)^{16}\text{N}$ 反応によっても生成するが、同位体存在比及び核反応断面積から計算すると、酸素1 mg から生成する ^{16}N は、窒化ケイ素約237 g 中の ^{15}N から生成する ^{16}N に等しく、この実験での試料量を考えると、無視することができる。

Table 1. Nuclear reactions of nuclides in silicon nitride irradiated by 14 MeV neutrons.

Nuclear reaction	Isotopic abundance (%)	Cross section (mb)	Half-life	Decay mode and energy (MeV)
$^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$	99.76	42	7.14 sec	β^- 10.40, 4.27 γ 2.75, 6.13, 7.11
$^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$	92.21	235	2.31 min	β^- 2.85 γ 1.78
$^{29}\text{Si}(n, p)^{29}\text{Al}$	4.70	100	6.60 min	β^- 2.40 γ 1.28, 2.43
$^{30}\text{Si}(n, \alpha)^{27}\text{Mg}$	3.09	45.9	9.50 min	β^- 1.75 γ 0.18, 0.84, 1.01
$^{30}\text{Si}(n, p)^{30}\text{Al}$	3.09	60	3.3 sec	β^- 5.0 γ 1.27, 2.23, 3.51
$^{14}\text{N}(n, 2n)^{13}\text{N}$	99.63	5.70	9.96 min	β^+ 1.20 γ 0.51
$^{15}\text{N}(n, \gamma)^{16}\text{N}$	0.36	0.12	7.14 sec	β^- 10.40, 4.27 γ 2.75, 6.13, 7.11

ケイ素からは高エネルギーのガンマ線を放出する核種は生じないが、ケイ素の量が多い場合、ケイ素から生成する ^{28}Al のガンマ線の三重同時計数によって酸素の分析が妨害される¹⁾。また、 ^{16}N のコンプトン連続スペク

トルと ^{28}Al からの低エネルギーガンマ線との重なりで、ディスクリミネーターレベルを越える可能性も考えられる。

中性子照射を 35 秒及び 100 秒間行った二酸化ケイ素の 3 MeV 以上のガンマ線スペクトルを比較すると (図 1) どちらも ^{28}Al の 1.78 MeV ガンマ線の二重同時計数と考えられる 3.56 MeV に相当するピークが見られ、100 秒照射した試料では、その強度は 35 秒照射した試料の数倍となっている。しかし、1.78 MeV の三重同時計数による 5.34 MeV の明りようなピークは見られず、100 秒照射試料で 5.3 MeV 近くにわずかなりあがりと、バックグラウンドの上昇がみられた。このバックグラウンドの上昇は、 ^{16}N のコンプトン散乱ガンマ線を含め、低エネルギーガンマ線のパイルアップ現象によるものと考えられる。35 秒照射の場合でもそのような現象は考えられ、ディスクリミネーターレベルの選択が重要となってくる。

酸素の定量に関しての同時計数の影響と最適ディスクリミネーターレベルの選択について、中性子照射時間の異なる二酸化ケイ素の崩壊曲線から検討した。200 秒照

Fig. 1. Gamma-ray spectra of SiO_2 irradiated for 100 s (a) and 35 s (b) by 14 MeV neutrons.

Fig. 2. Decay curves of SiO_2 irradiated for 200 s (a, b, c) and 35 s (d, e, f). Discriminator level; 4.0 MeV (a, d), 4.5 MeV (b, e), 5.0 MeV (c, f).

射の崩壊曲線 (図 2(a),(b),(c)) では, 7.3 秒と 60 秒の二つの半減期の成分に分けることができ, ディスクリミネーターレベルが低いほど 60 秒の成分の寄与が大きいことが分った. 一方, 35 秒照射の場合 (図 2(d),(e),(f)), 半減期 7.3 秒の成分が主であるが, ディスクリミネーターレベル 4.0, 4.5 MeV では他の成分の寄与がみられ, 5.0 MeV の場合には影響をほとんど受けないことが分る. 7.3 秒の成分は ^{16}N の半減期 7.14 秒とほぼ一致することから, ^{16}N によるものと考えられ, 一方 60 秒の成分は ^{28}Al の半減期 2.3 分とは一致しないが, 100 秒照射した図 1(a) にみられる 5.3 MeV 近くのカウントの増加も考慮すると, 主に ^{28}Al に起因する低エネルギーガンマ線のランダムコインシデンスによるものと思われる. 以上の結果から, ^{28}Si から生成する ^{28}Al による妨害は, 放射化時間 35 秒の場合, ディスクリミネーターレベルの下限を 5.0 MeV とすることによって避けることができる. 上限は宇宙線によるバックグラウンドの上昇を避けるため, 8.0 MeV に設定した.

分析精度を上げるための繰り返し放射化, 測定を行う場合, 長寿命核種が生成する試料では, その間隔によっては放射化時間を長くしたと同様な効果が考えられる. 窒化ケイ素では, 半減期が酸素の定量に用いる ^{16}N と比べ非常に長い ^{28}Al が生成するので, 間隔に十分注意しなければならない.

長寿命核種の蓄積による影響を, ある間隔をもって繰り返し放射化した場合の残留放射能強度が, どの程度の時間連続的に放射化した場合と等しくなるか, ということを考えてみることにする.

放射化時間を t_1 とすれば, 1 回目の放射化によって生成する放射能強度 A_1 は次式で表される.

$$A_1 = f\sigma N(1 - e^{-\lambda t_1})$$

ここで, f は中性子束密度, σ は放射化断面積.

冷却時間 t_c 後の残留放射能強度 A_1' は

$$A_1' = f\sigma N(1 - e^{-\lambda t_1})e^{-\lambda t_c}$$

n 回目の放射化で生成する放射能強度 A_n は

$$A_n = f\sigma N(1 - e^{-\lambda t_1}) + A_{n-1}'e^{-\lambda t_1}$$

で表すことができる. A_{n-1}' は $(n-1)$ 回の放射化によって生じた残留放射能強度を示す.

この放射能強度 A_n に等しくなるよう連続放射化を行う時間 t_e を求め, t_e 時間の放射化によって生じる長寿命核種からの妨害を受けないよう t_1, t_c をとればよいこととなる.

例えば, 放射化時間 35 秒, 冷却時間 (放射化間隔) を 250 秒として 10 回放射化を行うと, 47.5 秒連続放射化を行った場合と同じ残留放射能強度となる. 同じ放射化時間で間隔を 300 秒とすると 10 回放射化を行った場合, 44 秒連続放射化した時と同じ強度となる. 当然放射化時間が短ければ間隔も短くなっていくが, 条件の選択に当たっては分析精度と時間の効率を考慮する必要がある. 放射化時間は酸素による計数を多くするため, ^{16}N の半減期の 5 倍の 35 秒とし, 放射化間隔について検討した. 放射化間隔 300 秒による残留放射能強度を 1 とすると, 250 秒では 1.07, 200 秒では 1.18, 150 秒で 1.36 倍となる. 効率をあげるには間隔は短いほどよいが, 操作時間との関係で, 250 秒として, ケイ素金属を 47.5 秒より長い 50 秒間放射化を行い, 5.0~8.0 MeV の範囲の放射能測定を行った. その結果をバックグラウンドと比較したところ誤差の範囲内で一致し, 残留放射能の影響を受けないことが確認された. また, 窒化ケイ素を用いて 250 秒間隔で繰り返し測定を行った場合でも計数の漸増傾向は見られなかったので, 放射化間隔は 250 秒以上とした.

検量線は, 黒鉛粉末と二酸化ケイ素を混合して作る方法と, 窒化ケイ素中に既知量の二酸化ケイ素を加える標準添加法の二法で作成し, 試料母体による自己吸収の影響について検討した. その影響はケイ素と炭素の中性子ガンマ線両方の吸収の総合効果として考えられるが, その差は検量線の傾きとして現れるので, 横軸に酸素量, 縦軸に規格化した計数値をとり, 検量線を引いて比較した. その結果, 標準添加法による検量線の傾きの方が小さく, ケイ素と炭素の自己吸収効果の差によるものと考えられたので, ここでは試料の化学組成に近い標準添加

Table 2. Analytical results of silicon nitrides by 14 MeV neutron activation analysis.

	Sample number	Procedure of preparation and treatment	Total weight of sample(g)	Oxygen content (mg)	Oxygen content (wt%)	Coefficient of variation (%)
	1	Reduction and nitriding of SiO_2	2.43	22.8	0.94	2.6
	2	Reduction and nitriding of SiO_2	2.25	25.2	1.12	2.4
	3	Reaction of SiCl_4 with NH_3	1.66	2.82	0.17	5.3
	4	Nitriding of Si	3.00	59.1	1.97	1.0
	5	Nitriding of Si	2.75	44.6	1.62	0.5
	6	Nitriding of Si	2.61	25.2	1.22	1.4
	7	No.6 heated at 1500°C for 1 hr in N_2	1.80	19.9	1.06	0.6
	8	No.6 heated at 1600°C for 1 hr in N_2	1.97	13.9	0.71	1.6
	9	No.6 heated at 1650°C for 1 hr in N_2	1.85	7.04	0.38	1.6
	10	No.6 heated at 1700°C for 1 hr in N_2	1.97	6.05	0.31	1.5

法で作成した直線を検量線として用い、酸素の定量を行った。

表2は本法による市販の窒化ケイ素中の酸素の分析結果であるが、No. 1, 2 は二酸化ケイ素を窒素ふん囲気中で炭素とともに加熱して還元窒化、No. 3 は四塩化ケイ素とアンモニアとの反応、No. 4~6 はケイ素金属を窒素ふん囲気中で窒化によってそれぞれ得た試料で、No. 7~10 は熱処理による酸素量の変化を調べるため、No. 6 の試料を窒素ふん囲気中で、1500°, 1600°, 1650°, 1700°C, 1時間加熱したものである。

酸素の存在状態は、ケイ素の酸化物である一酸化ケイ素と二酸化ケイ素、表面に吸着した水及び酸素ガス、と不純物元素の酸化物が予想される。

No. 3 は合成法が気相反応法によるため、不純物元素が反応過程で存在しても混入しにくいこと、及び表面の安定性で吸着酸素が少なく、また酸化も受けにくい状態にあるものと考えられる。

一方、気-固反応によって合成された他の5試料は、合成の際の未反応出発物質の除去が困難なことで、残存する未反応物質が、空気中で受ける酸化、及び、出発物質中の不純物の酸化物等によって酸素量が多いものと考えられる。

熱処理による酸素量の減少は、表面に吸着した水及び酸素の除去、表面の酸化によって生じた一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素の窒化と、一酸化ケイ素としての蒸発によるものが考えられる。しかし1500°Cでの加熱による酸素の減少の割合が小さいことは、表面に吸着した水及び酸素が、全体の酸素の中で多い割合を占めるものでないことを示している。1700°Cで残る0.31%の酸素としては、窒化が十分でないために残存する一酸化ケイ素、

二酸化ケイ素と、不純物元素の未窒化の酸化物が考えられる。しかし、現在ではそのどちらかと決めることは困難である。また加熱による酸素量の変化は1650°Cにかけて大きく減少する一方、1650°C以上では減少の割合が小さくなる傾向があることが分った。しかしこの傾向と酸素の状態との関係についてこれだけの実験では明らかではない。この方法の精度を変動係数で表すと、酸素量3~60mgの間で0.5~5.3%であり、検出限界は、バックグラウンドの標準偏差の3倍として、60 μ gであった。

4. 総 括

14 MeV の高速中性子による窒化ケイ素中の酸素の分析法に関し、 ^{28}Si から生じる ^{28}Al による妨害を除く方法について主に検討を行った。その結果、 ^{28}Si から生成する ^{28}Al による妨害は、放射化時間を35秒、ディスクリミネーターレベルを5.0~8.0 MeV とすることによって避けられることが分った。検量線の作成方法によってはマトリックス効果が生じることが分り、試料の化学組成に近い標準添加法で求めた直線を検量線として用いた。

本法を用いて市販の窒化ケイ素中の酸素の分析を行った結果、合成法によって含まれる酸素量に差があり、更に、窒素ふん囲気中での加熱によって酸素量は減少する傾向があることが分った。

文 献

- 1) H.W. Nass, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 617 (1971).
- 2) D.M. Bibby and J.P.F. Sellschop, *J. Radioanal. Chem.*, **20**, 677 (1974).
- 3) F.C. Burns, H.F. Priest and G.L. Priest, Army Materials and Mechanics Research Center Report, AM-MRC MS 75-6, September 1975.

論文・Paper

塩化物及びアルカリ存在下における 11 Å トバモライトの合成

原 尚 道・井 上 憲 弘

(九州工業技術試験所)

石英とCaOより180°C、12時間の水熱反応で生成する11 Å トバモライトについて、その結晶化度、Ca/Si モル比、結晶の形や大きさ、熱的挙動等に及ぼすBaCl₂、NaCl、CaCl₂、NaOH、KOHの添加効果が検討された。

(1) BaCl₂ と NaCl は結晶化度と Ca/Si モル比を高くし、異常型の生成を助長した。CaCl₂ は結晶化度を低下させ、Ca/Si モル比を高める作用をし、正常型の生成を助長した。NaOH と