

非破壊のイン・オンライン元素分析事例紹介

Introduction of Non-destructive Elemental Analysis for In/Online Through Real Case Studies

青山 朋樹

AOYAMA Tomoki

上田 英雄

UEDA Hideo

工業製品の製造プロセスにおける低コスト化・高品質化を目的とした自動化・省力化が進んでいる。具体的にはインラインやオンラインで分析することにより、人件費の低減や、今までは抜き取り検査であったために検査数が限られていたものを全数化することが要求されるようになってきている。蛍光X線分析は非破壊・非接触で元素分析ができる分析手法であり、今まで主に実験室で使われてきたが、Roll to Rollプロセスにおけるインライン膜厚測定や、石油・めっき液・排水中などに含まれる元素のオンライン測定などへの活用が拡大している。本報告ではインライン・オンラインの実際の測定例について報告する。

Automation and labor saving in the manufacturing process of industrial products have been adopted for the purpose of lower cost and higher quality. Inline analysis and online analysis are required actually to reduce labor costs and to perform full inspections, which used to be limited to sampling inspections. X-ray fluorescence analysis is a non-destructive and a non-contact method of elemental analysis, which was used mainly in laboratories. Now, it becomes to be applied to inline film thickness measurement in roll-to-roll processes, and on-line measurement of elements contained in oil, plating solution, wastewater, etc. In this report, examples of actual in-line and on-line measurements are presented.

はじめに

蛍光X線分析は、主に実験室で使用される一般的な分析手法であり、X線を試料に照射した時に発生する蛍光X線のエネルギーや強度から、物質に含まれる元素やその構成比率があきらかになる。方式はX線の波長を分光器で分離して測定する波長分散式と、X線の持つエネルギーを分析して測定するエネルギー分散式がある。株式会社堀場製作所ではエネルギー分散式の装置を1971年から製作販売しており、X線を集光して微小部に照射し、微小部の元素分析および元素分布を測定できるXGTシリーズ、試料を試料台において下面から広い範囲にX線を照射して元素分析するMESAシリーズ、主に石油製品中に含まれる硫黄を測定するSLFAシリーズをラインナップしている。一方で市場の分析ニーズも技術の進歩によって変化しつつある。工業製品の分析においてはコスト意識・品質意識の向上から省力化のための自動化や、高品質の確保のための全数検査が望まれるようになってきており、顧客からのそのような要望が増加している。蛍光X線分析は非破壊・非接触で分析することができるため、小型の分析モジュールさえ準備する

ことができれば多種多様な現場で元素分析を行うことができる。本報告では蛍光X線分析装置MESA-50^[1]を応用した事例を紹介する。MESA-50はフットプリントがA4サイズの小型な蛍光X線分析装置で、X線光学系も非常にコンパクトに作られている。インラインやオンラインでの自動分析はこの光学系を応用している。本報告でのインライン・オンライン分析の定義は以下とする。概念図をFigure 1に示す。

インライン分析：流れてくる測定対象を直接測定する

オンライン分析：測定対象を流れから分岐させて装置に導入し測定する

インライン分析

インライン分析ではフィルムのようなシート状の試料、フィルムの上に塗布した物質、または、ベルトコンベア上を流れてくる試料の連続測定を行う。製造ラインに合わせて取付方法を個別設計する必要がある。このインライン分析を行う上で特に重要になるのは測定の時間分解能分析精度である。

シート状の工業製品は通常Roll to Rollプロセス (Figure 2) で製作され、非常に高速に動作している。一方で通常の蛍光X線分析の測定時間は数十秒から数百秒であるため、1測定が数十秒であるとしてもその間にシートは早いもので数十メートル以上流れてしまい、管理したいものが分析計から「見えなくなる」可能性がある。X線分析における測定ばらつきは装置の電子回路が安定しているとするX線発生機の統計変動(得られるX線の全カウント数)に依存する。時間の平方根に反比例してばらつきは小さくなるため、測定時間を短縮するには測定ばらつきとのトレードオフを考慮する必要がある。短い時間でも高強度のX線を照射することでカウント数を稼ぐことはできるが、大量のX線が入ることで検出器が飽和し、計測できないことが問題となる。この検出器の飽和を改善するために検出器信号の処理を高速化した。通常、エネルギー分散型の蛍光X線分析では検出器のエネルギー分解能を確保するために1信号あたりに十分な信号処理時間を確保して信号の台形処理 (Figure 3) を行っているが、この信号処理時間内に検出器は他の信号を受けることができないため、測定におけるデッドタイムが発生する。台形処理の整形時間を短くすることでデッドタイムが少なくなり、より多くの信号を受けられるようにした。これは対象元素が決まっているためにエネルギー分解能が悪くても他元素との干渉影響が少ないインライン測定で有効な処置である。これに加えて、必要な元素の強度のみを取り出すことで測定の高速化を実現した。

Figure 4は停止している厚み2 μmのNi箔を200 msで分析したときの測定値をプロットしたものである。この測定の平均値、標準偏差、RSDをTable 1に示す。蛍光X線分析としては非常に短い時間分解能の測定であるにもかかわらず良好な結果が得られている。

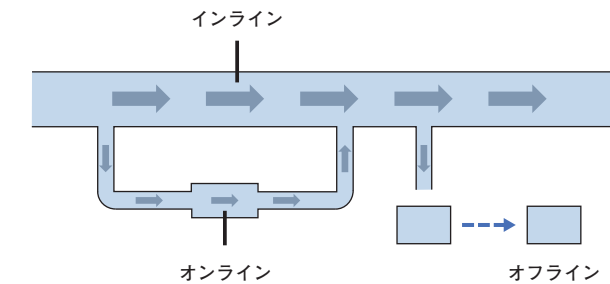


Figure 1 概念図

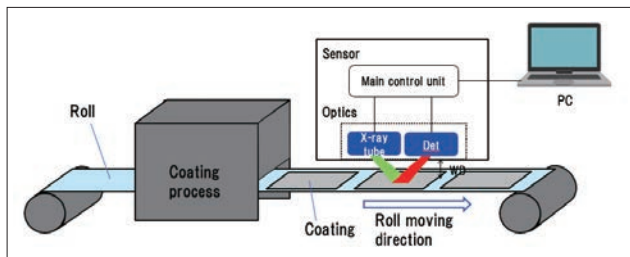


Figure 2 Roll to Rollプロセス

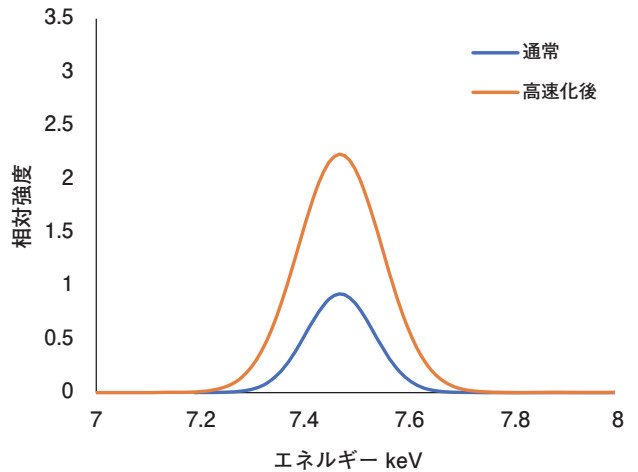
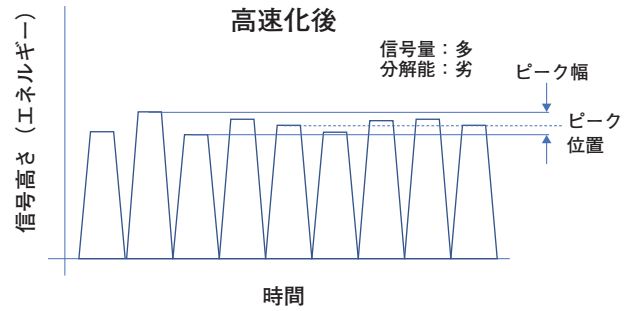
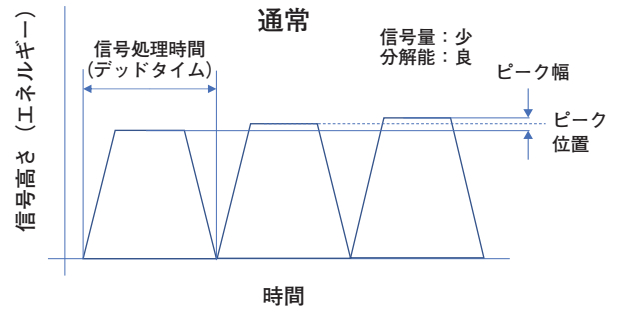


Figure 3 信号処理

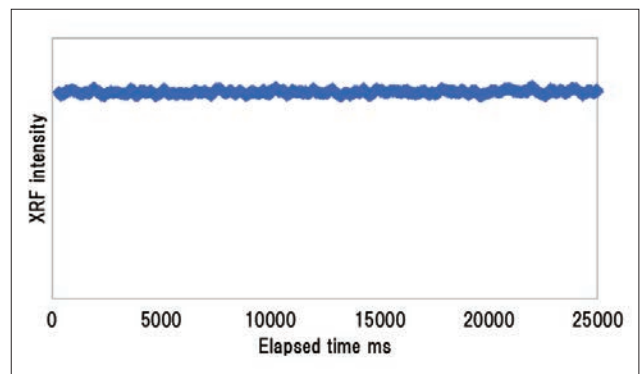


Figure 4 200 ms連続測定結果

Table 1 ロール停止時の測定結果

測定値 μm	2.01
標準偏差 μm	0.02
RSD %	0.995

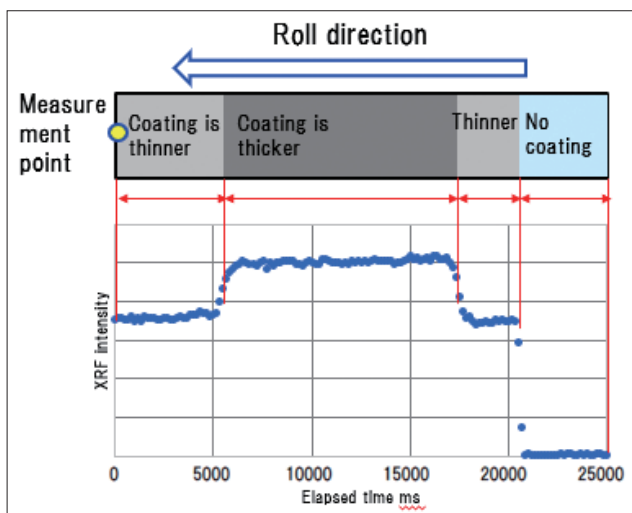


Figure 5 Roll動作時の測定結果

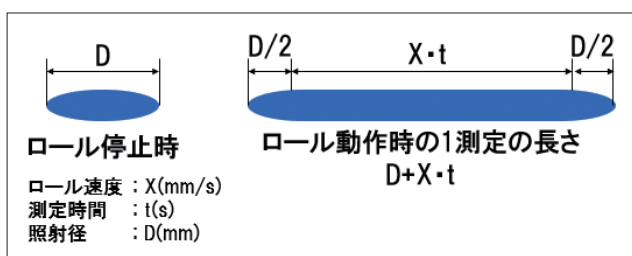


Figure 6 測定点の形状

実際に厚みの違いがある試料を動作させたときの測定結果をFigure 5に示す。厚みの違いに応じて厚みトレンドが得られていることが分かる。また、1測定あたりの測定点の形状はFigure 6の式で計算できる。

オンライン分析

オンライン分析では分析計にセットしたフローセルに配管を通して供給される液体試料の連続測定(Figure 7)を行う。このフローセル(Figure 8)の構造が、性能を左右する。X線照射部にはX線を透過しやすい薄い樹脂フィルムを用いることが多いが、液体試料の漏れや測定時のフィルムの変形を考慮すると、ある程度の厚みのある丈夫なフィルム

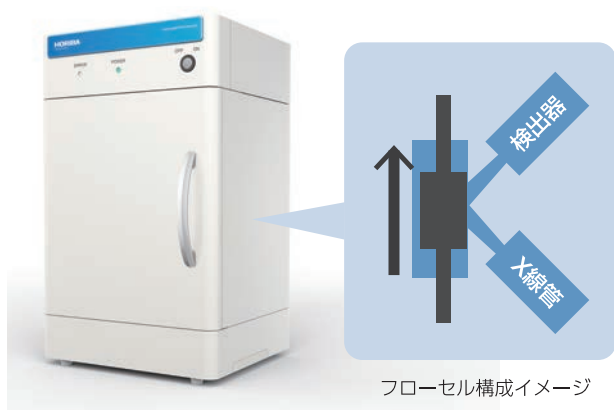


Figure 7 MESA-50Uのフロー例

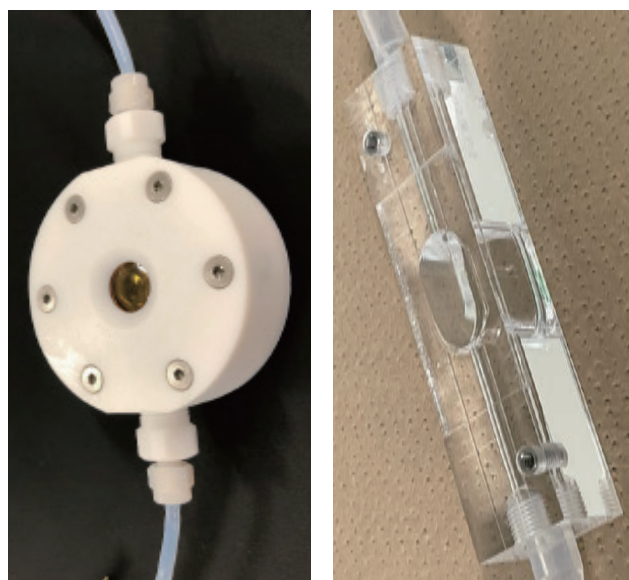


Figure 8 フローセル例

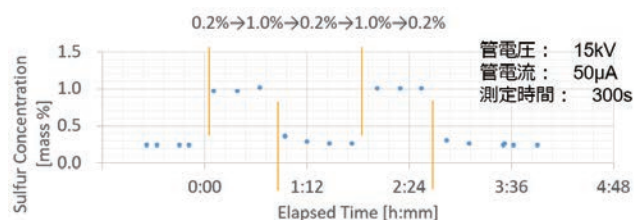


Figure 9 置換性能 データ例・C重油

を採用することとなる。分岐前の送液圧力が高い場合には、フィルムの損傷を防ぐために、減圧してからセルに導入する必要がある。減圧弁を用いる場合には固形物の詰まりに注意が必要である。

粘性の高い液体試料を導く場合には、加熱することで試料の粘性を低くする場合もあり、より丈夫なフィルムを選定する必要がある。分厚いフィルムはX線を通しにくくなるため、分析精度とトレードオフの関係となる。

フローセルを通過する液体試料の測定を行うが、配管やフローセル内表面に試料が付着すると、残留液体と今通過している液体との混合液体にX線を照射して測定を行うこととなり、正しい分析値が得られない。そのため、液体試料が瞬時に置換されることが望まれる。高い置換性能を実現するためには、配管およびフローセル内の突起物を無くし、内壁には滑りのよい材質を採用する必要がある。重油試料を分析した際の置換性能グラフをFigure 9に示す。硫黄0.2%と1.0%試料の分析値が数分間で切替わっていることがわかる。

置換性能が十分に得られない場合は、別ラインからの洗浄液を導入して配管およびフローセル内壁の付着物を洗い流す。それでも付着物が除去できない場合、もしくはより高精度の分析が必要な場合は、配管やフローセルを新しいものと交換することになる。

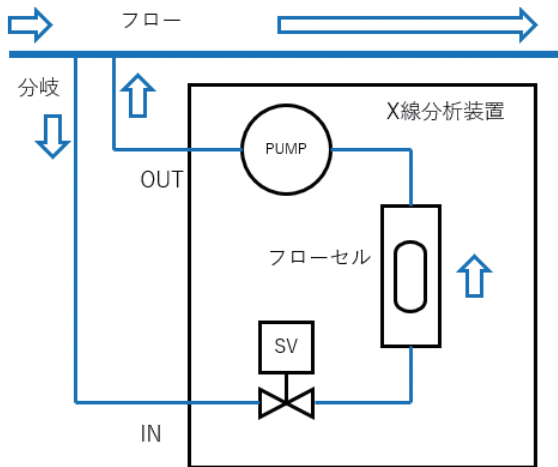


Figure 10 フロー例

液体試料が流れることでフィルムが変形する等により、安定した測定が行われない場合は、分岐後にバルブを設けて、フローセルへの送液を停止した状態(Figure 10)で測定をおこなうことも可能である。しかし、バルブによる液体試料の滞留により置換性能が損なわれないかどうか注意が必要である。

まとめ

以上のようにインライン・オンラインで分析を行うことで、人が介在してはできないような多数の連続データが取得できる。得られた多量のデータから工程上で発生する異常の早期検知や、傾向管理も可能となるため、自動化や省力化以外にも実験室の分析ではわからなかった事象が発見できる可能性がある。本稿で紹介したインライン・オンライン分析装置が普及し、工業製品づくりの様々な現場で使用されることを期待する。

*編集局注：本内容は特段の記載がない限り、本誌発行年時点での自社調査に基づいて記載しています。

参考文献

- [1] 青山 朋樹, 可搬型蛍光X線分析装置MESA-50, Readout, 2013, 40, p.30-33.



青山 朋樹

AOYAMA Tomoki

株式会社堀場製作所
分析・計測開発本部 科学開発部 部長
Department Manager
Scientific Instruments R&D Dept.
Analytical Instruments (R&D) Research & Development Division
HORIBA, Ltd.



上田 英雄

UEDA Hideo

株式会社堀場製作所
分析・計測開発本部 科学開発部
Scientific Instruments R&D Dept.
Analytical Instruments (R&D) Research & Development Division
HORIBA, Ltd.