

基于 MCM 全反射模型的镀锌层质量测量方法

徐巍¹ 孔建益¹ 刘宗赣² 刘怀广¹ 开岗生³ 王兴东¹

(1 武汉科技大学 冶金装备及其控制省部共建教育部重点实验室 武汉 430081;

2 湖北邮电规划设计有限公司 武汉 430024; 3 武汉钢铁股份有限公司 设备管理部 武汉 430083)

摘要 提出一种基于 TXRF(Total-Reflection X-ray Fluorescence) 的镀锌层质量标准曲线的理论计算方法.该方法首先利用材料参数和射线源参数建立 MCM(Monte Carlo Method) 物理模型.然后将某冷轧厂的标准镀锌板锌层厚度值输入仿真物理模型,得到各标准板对应的荧光光子注量.最后将厚度值对光子注量作图建立标准测量曲线,相关系数为 0.9992.在相同实验条件下,测得未知镀锌板的荧光光子注量,通过插入法在标准曲线上得到相应的镀锌层厚度,并与多种方法进行测量比对.结果表明:所提出的计算方法可应用于锌层单位面积质量为 50~140 g·m⁻² 的常规镀锌板测量.

关键词 X 射线光学; 标准测量曲线; 蒙特卡罗方法; 镀锌质量

中图分类号 TF701.2 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2019)01-0095-05

DOI 10.12130/znmzdk.20190117

引用格式 徐巍,孔建益,刘宗赣,等.基于 MCM 全反射模型的镀锌层质量测量方法[J].中南民族大学学报(自然科学版) 2019,38(1):95-99.

XU Wei ,KONG Jianyi ,LIU Zonggan ,et al. Zinc coating weight measurements based on MCM TXRF model [J].Journal of South-Central University for Nationalities(Natural Science Edition) ,2019 ,38(1) : 95-99.

Zinc coating weight measurements based on MCM TXRF model

XU Wei¹ ,KONG Jianyi¹ ,LIU Zonggan² ,LIU Huaiguang¹ ,KAI Gangsheng³ ,WANG Xingdong¹

(1 Key Laboratory of Metallurgical Equipment & Control Technology ,Wuhan University of Science and Technology ,

Wuhan 430081 ,China; 2 Hubei Post & Telecommunications Planning & Design Co. Ltd. ,Wuhan 430024 ,China;

3 Equipment Management Department ,Wuhan Iron & Steel Co. Ltd. ,Wuhan 430083 ,China)

Abstract A total-reflection X-ray fluorescence based theoretical calculation method for the standard measurement curve of zinc coating weight is proposed. In this method ,the physical model of MCM (Monte Carlo Method) is established by using the materials parameters and the X-ray source parameters. Then the standard zinc coating thickness of a cold-steel rolling mill is input to the simulation physical model ,and the fluorescence photon flux corresponding to the standard plate is obtained. Finally ,a standard measurement curve is set up by mapping the thickness value to the fluorescence photon flux. The correlation coefficient is 0.9992. Under the same experimental conditions ,the fluorescence photon flux of the unknown galvanized plate was measured ,and the corresponding zinc layer thickness was obtained on the standard curve by inserting method ,and compared with various methods. The results show that the proposed method can be applied to measure the zinc coating weight between 50 and 140 g per unit area of conventional galvanized plate.

Keywords X-ray optics; standard measuring curve; Monte Carlo method; zinc coating weight

锌层的厚度与均匀性是镀锌钢板和钢带的重要 质量标准,也在一定程度上影响着生产成本.近年,

收稿日期 2018-11-29

作者简介 徐巍(1983-) ,男,工程师,博士生,研究方向:机器视觉、工业自动化检测方面的研究,E-mail: 18793815@qq.com

基金项目 国家自然科学基金资助项目(51174151);湖北省重大科技创新计划项目(2013AAA011);湖北省科技支撑计划项目(2014BEC056);湖北省教育厅科研计划重点项目(D20151102)

锌层厚度控制研究主要围绕工艺控制和建模预测两方面.工艺控制研究包含气刀设备改进^[1]、气刀控制参数优化^[2]、锌液成分^[3]、浸锌时间^[4]、带钢拉取速度^[5]等方面;建模预测则是研究利用生产线参数构建数学模型对锌层厚度进行预测与控制^[6,7].但从自动锌层厚度控制技术的角度,锌层厚度测量是工艺控制的前提与关键.只有通过锌层测厚仪获得实时数据,并与气刀配合参与反馈控制,才能实现自动厚度控制.国内大型钢铁联合企业的在线锌层测厚仪的测量方法为 X 射线荧光测量法^[8].其将 X 射线源、电离室、高压装置和冷却装置均封装在一个测量头内^[9].但由于 X 射线的穿透能力非常强,当采用常规 X 射线荧光测量法时,X 射线穿透基体的量比锌层量大的多^[10].从而导致镀锌板发出的荧光和比荧光能量大得多的散射光同时进入测量头^[11,12],提高了测量系统的本底并降低了测量精度和准确性^[13].因此必须发展新型 X 射线荧光分析技术以适应对镀锌板检测的要求.

全反射 X 射线荧光技术是传统 X 射线荧光技术的延伸,通过全反射完全反射掉了原级 X 射线,使测量时辨别特征 X 射线荧光变得容易,提高了信噪比和降低了检测限,能够到达更高的测量精度.自 Yoneda Y 和 Horiuchi T 首先撰文介绍了 TXRF (Total-Reflection X-ray Fluorescence) 至今^[14],作为无损、原位分析技术,其优越性得到了充分的肯定^[15].然而, TXRF 技术在工业自动化与智能制造方面的研究较少.本文将 TXRF 技术与工业自动化研究相结合,讨论了将全反射 X 射线荧光技术应用到镀锌板锌层测量的可行性,提出一种基于 TXRF 技术的镀锌板锌层厚度测量方法.

1 实验

蒙特卡罗 (Monte Carlo) 方法,又称随机抽样技术,属于计算数学的一个分支,起源于 20 世纪 40 年代.它的基本思想是,为了求解数学、物理、工程技术以及生产管理等方面的问题,首先建立一个概率模型或随机过程,使它的参数等于问题的解;然后通过模型或过程的观察或抽样试验来计算所求参数的统计特征,最后给出所求解的近似值.粒子输运问题具有随机性质,粒子的输运过程是一个随机过程.粒子的运动规律就是根据大量粒子的运动状况总结出来的,是一种统计规律.传统的经验方法不能逼近真实的物理过程,而蒙特卡罗方法能够真实地模拟实

际物理过程.蒙特卡罗模拟,实际上就是模拟相当数量的粒子在介质中运动的状况,使粒子运动的统计规律得以显现.

MCNP (Monte Carlo Neutron and Photon Transport Code)^[16] 是美国 Los Alamos 国家实验室研制开发的一个利用蒙特卡罗方法解决粒子输运问题的大型多功能蒙特卡罗程序.通过 MCNP 程序能够建立 TXRF 技术应用于镀锌板测量的物理模型,为标准测量曲线的建立提供支持.

1.1 标准板制备

将某冷轧厂提供的镀锌钢板经试验钢板分条、试样筛选、锌层均匀性筛选、标准板赋值四步骤制备成镀锌标准板.具体方法为:

(1) 沿钢板轧制方向,将钢板分切成条形试样.钢板边部的两条试样废弃,分切时不应损伤表面;

(2) 观察表面,将表面有缺陷、色泽不均匀、不平直的样条废弃;选取一条作锌层均匀性筛选;

(3) 将样条置于离线锌层测厚仪测量位置,沿样条中轴线扫描一次,再以中轴线为对称轴在两侧各扫描一次.若 3 条扫描线均匀一致,没有异常凸起(或下陷)的峰/谷,则在每条扫描线的两端和中部各作 5 次定点测量,得到 15 个测量值.求出平均值与标准偏差,若标准偏差/平均值 $\leq 2\%$,且任意测量值与平均值的差均小于三倍标准偏差,则样条上的该区域为入选区域.

(4) 根据国家标准 GB/T 1839《钢产品镀锌层质量试验方法》的测定结果对标准板给定标准值.

1.2 模型设定

设置模拟空间中充满空气,由 C、N、O、Ar 元素组成;标准镀锌板为圆形,其圆心位于 MCNP 仿真程序的原点坐标(0,0,0)处,直径为 62.5 cm,厚度为 0.15 cm,基材由 Si、Cr、Mn、Fe、Ni、Mo 元素组成;锌层由 Zn 元素组成,厚度为 0.004cm;在镀锌板的正上方设置 X 射线荧光探测器以接收特征 X 射线荧光,与镀锌板的距离 $d = 1\text{cm}$.荧光探测器的壳体为圆柱体,底部设铍窗,其内充满惰性气体氩气.程序计数类型取为 F2^[17](穿过一个界面的平均通量,粒子数 $\cdot\text{cm}^{-2}$),可对通过荧光探测器界面的光子进行有效统计.为了使模拟趋近于实际情况,在模型建立的过程中引入核素(由元素的原子序数和质量数结合得到)和质量分数(元素所占的比例,程序中需带负号)的概念来表示材料的实际组成元素及其所占的比例^[18].图 1(a)所示分别为镀锌板基材核素与质量分数,图 1(b)为模型各栅元分布示意图.

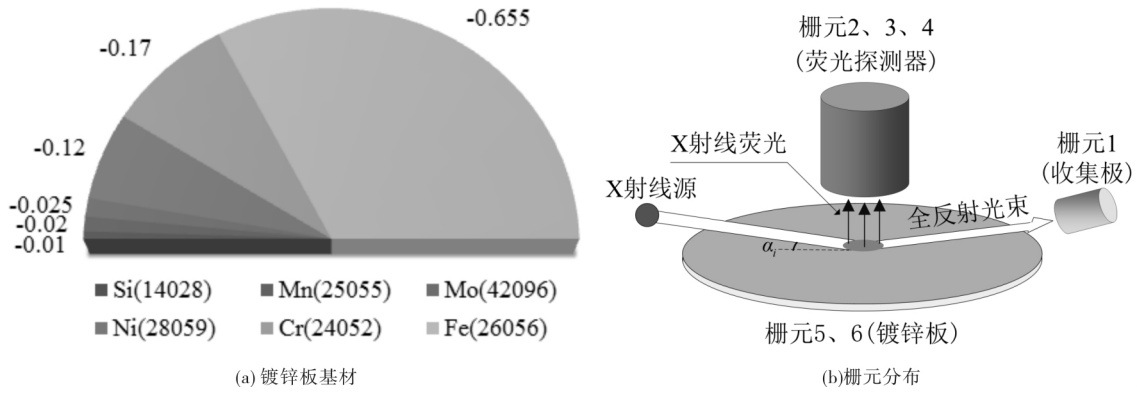


图 1 MCM 模型

Fig.1 MCM model

1.3 射线源设定

当待测元素确定以后就需要根据其元素特性来确定临界激发能,图 2 所示为镀锌板主要的组成元素及其临界激发能.镀锌板锌层测量主要激发的目标元素是 Zn 元素.

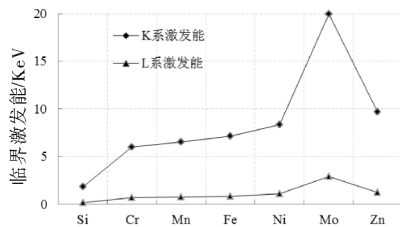


图 2 元素临界激发能

Fig.2 Critical excitation energy of different materials

由图 2 可知:当入射 X 射线光子能量大于或等于 9.657 KeV 的时候可以有效激发镀锌板的主要组成元素 K 系特征 X 射线荧光(一般 K 系的激发能远大于 L 系,且 K 系特征 X 射线荧光强度较高容易被检测).而 X 射线管发出的原级 X 射线谱是由连续谱与特征谱射线的迭加而成,这两种谱线在样本元素的激发过程中都扮演着至关重要的角色.根据特征谱与连续谱的计算关系可知,只有在管电压为激发电势的 3~5 倍时,特征 X 射线谱的强度最佳,可以提高对镀锌板锌层的特征 X 射线荧光的激发效率^[19].所以在入射原级 X 射线光子的能量不变的情况下,为了提升原级 X 射线的强度,且不产生负面影响,取管电压为 50 kV.

已知管电压大小,联立杜安-亨特公式和普朗克公式,可得最大光子能量的计算公式为

$$E_{\max} = hv_{\max} = hc/\lambda_0 = U_p hc/12.42 \times 10^{-10} = 80.072463 \times 10^{-16}(\text{J}), \quad (1)$$

式(1)中 h 为普朗克常数($6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$); c 为光速($3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$); v_{\max} 为短波限对应的 X 射线频

率; λ_0 为短波限; U_p 为 X 射线管的管电压; λ_0 和 U_p 的单位分别采用 m 和 kV.根据 MCNP 程序的输入格式,须将 E_{\max} 的单位转换为电子伏特,则有 $E_{\max} = 5.0045 \times 10^4 \text{ eV}$.

最后由经典反射理论,在不考虑吸收限处的共振现象和量子效应的条件下,可推导出锌层表面理论全反射角的计算公式为

$$\alpha_c = \sqrt{5.4 \times 10^{10} \lambda_0^2 z \rho / A} = 0.00104785(\text{rad}), \quad (2)$$

式(2)中 λ_0 为反射 X 射线的波长($2.484 \times 10^{-9} \text{ cm}$); z 为原子序数(30); ρ 为反射物质的密度($7.14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$); A 为反射物质的原子量(65).根据 MCNP 程序的输入格式,须将 α_c 的单位转换为度,则有 $\alpha_c = 0.06004^\circ$.

通过理论全反射角度 α_c 和 E_{\max} 来建立物理模型中的 X 射线全反射光路,使 X 射线源发出的光子以入射角 α_i ($\alpha_i < \alpha_c$) 照射到镀锌板上,在 Y 轴对称位置设置接收反射 X 射线的探测器,用于对反射 X 射线光子的计数.

2 结果与讨论

2.1 锌层厚度与光子注量的函数关系

将标准镀锌板测得的平均值根据 MCNP 程序的输入格式转换成厚度值后输入物理模型进行模拟,以获得标准镀锌板锌层的特征 X 射线荧光注量.分别在浪潮 NX5760M3 服务器、戴尔 OPTIPLEX3010 台式机、ThinkPad E450 笔记本上运行 MCNP 程序,所得结果一致,证明仿真程序的平台无关性.Zn 元素特征 X 射线荧光的能量范围是在 1.009~9.657 KeV,故对光子计数器 F2 设置能量截断范围为 1~10 KeV.表 1 所示为 8 组样坯的实验结果.

表 1 8 组样坯的实验数据

Tab.1 Experimental data of eight different samples

样坯号	质量平均值/(g·m ⁻²)	厚度/μm	标准偏差	光子注量/cm ⁻²	相对误差
1	46.6	6.53	0.07	8.74149×10 ⁻⁶	0.0250
2	53.7	7.52	0.07	8.76267×10 ⁻⁶	0.0249
3	69.3	9.71	0.05	8.81616×10 ⁻⁶	0.0248
4	77.3	10.83	0.80	8.83569×10 ⁻⁶	0.0248
5	85.0	11.90	0.63	8.85104×10 ⁻⁶	0.0248
6	110.7	15.50	1.20	8.90027×10 ⁻⁶	0.0247
7	137.1	19.20	2.00	8.91743×10 ⁻⁶	0.0246
8	142.1	19.90	1.80	8.92006×10 ⁻⁶	0.0246

表 1 中光子注量的物理意义为在 1 个光子参与的粒子输运过程中,能量范围为 1~10 KeV 时荧光光子通过 1 cm² 荧光探测器接收面的个数.由表 1 可知: 锌层厚度与荧光光子注量呈正相关关系; 相对误差呈下降趋势.相对误差的下降趋势也表明模拟较多数量的光子使光子真正的统计规律得以显现.由 MCNP 程序粒子运输过程计数和光子注量计数的误差均在置信区间内,故可以基于此数据进行曲线拟合绘制标准曲线.用标准板锌层厚度 d 值对荧光光子注量 Φ 作图,绘制了锌层厚度在 7~20μm(单位面积质量在 50~140 g·m⁻²) 标准样品的标准曲线,如图 3 所示.所得标准曲线的相关系数为 0.9992.所得标准曲线公式为:

$$\Phi = -0.001d^2 + 0.0389d + 8.5269. \quad (3)$$

2.2 对比试验结果

取标准镀锌板同批次样坯 7 块,分别使用化学重量法、X 射线荧光在线测量法、标准曲线法对样坯

进行测量.重量法是一种通过化学方法溶解镀锌板锌层获得其单位面积的质量.重量法具有准确度高的优点,其测量值可作为近似真值.X 射线荧光在线测量使用 Thermo RM310EC 在线涂层测厚仪.标准曲线法首先将重量法的实测值输入 MCNP 模型中计算其对应的光子注量,再从上述标准曲线直接得到它们的锌层厚度值.对比试验结果见表 2.

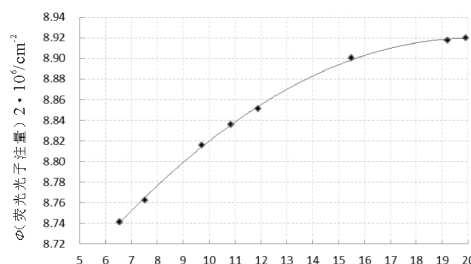


图 3 标准测量曲线

Fig.3 Standard measurement curve

表 2 标准曲线法与在线测量对比试验(g·m⁻²)

Tab.2 Comparison of standard curve method and online measurement (g·m⁻²)

样坯号	重量法	RM310EC 在线测量法		TRXF 标准曲线法	
		测量值	相对误差/%	测量值	相对误差/%
1	58.7	55.8	-4.94	57.8	-1.53
2	70.9	77.4	9.17	73.9	4.23
3	66.9	68.6	2.54	69.1	3.29
4	66.4	71.6	7.83	69.1	4.07
5	89.1	84.3	-5.39	92.3	3.59
6	71.6	76.4	6.70	73.9	3.21
7	54.2	54.6	0.74	54.6	0.74

表 3 标准曲线法与离线测量对比试验(g·m⁻²)

Tab.3 Comparison of standard curve method and off-line measurement (g·m⁻²)

样坯号	Rigaku 台式	TRXF	相对误差
	荧光光谱仪	标准曲线法	
1	58.1	57.8	-0.52
2	73.9	73.9	0.00
3	67.6	69.1	2.22
4	70.0	69.1	-1.29
5	92.4	92.3	-0.11
6	74.5	73.9	-0.81
7	53.6	54.6	1.87

由表 2 可知: 根据标准曲线得到的厚度值与重量法实测厚度更为接近,且相对误差不超过±5%,验证了标准曲线法的实用性.然而,在线测量数据可能出现偏差,在实际生产中必须采用离线测量方法核准锌层在线测量结果.因此,标准曲线法仍需要与离线测量方法对比验证其准确性.离线测量使用 Rigaku 台式荧光光谱仪.对比结果见表 3.

由表 3 可知: 标准曲线法的测量结果与离线测量法的相对误差基本小于 $\pm 2\%$, 满足在线测量值与离线测量值相差不超过 $\pm 5\%$ 的要求, 说明标准曲线法具有较高的准确性. 由此得出图 3 中建立的标准测量曲线在 $7\sim 20\ \mu\text{m}$ 的常规锌层厚度区间内是可以应用于镀锌板锌层测量的.

3 结论

1) 本文构建的 MCM 模型通过了十项计数收敛统计检查, 计算误差均在置信区间内, 计数的过程和结果真实有效, 说明物理模型能够有效的模拟 TXRF 技术的物理测量过程, 验证了使用 TXRF 测量镀锌板锌层厚度的可行性.

2) 通过比较上述物理模型的计算结果与多种测量方法实测值, 标准曲线法测量结果更接近重量法测量真值, 且与离线测量相对误差基本小于 $\pm 2\%$, 测量准确性较高, 得到了在 $50\sim 140\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 的常规镀锌板锌层质量区间内的标准测量曲线.

3) 镀锌标准板和标准测量曲线是在线锌层测厚的测量精度和准确性的重要保证, 必须按周期使用镀锌标准板和标准测量曲线对在线锌层测厚仪进行检定或校准. 本文建立的标准测量曲线作为在线测量的比对数据, 为后续 TXRF 技术能够应用于在线测量创造了有利条件.

参 考 文 献

- [1] 董占东. 控制锌层厚度的一种有效方法 [J]. 轧钢, 2010, 27(3): 56-58.
- [2] 赵欣, 赵卫红. 连续热镀锌生产线中锌层重量的精确控制研究 [J]. 山西冶金, 2016(1): 83-85.
- [3] 李钢, 郭家涛, 刘佑爽, 等. 浅谈热镀锌超薄锌层控制与实践 [J]. 新疆钢铁, 2016(2): 38-39.
- [4] 张顺, 王玉星, 张凯. 热浸锌钢板锌层厚度研究 [J]. 电镀与精饰, 2016, 38(4): 40-43.
- [5] JALEL Ben Nasr, ALI Snoussi, CHEDLY Bradai, et al. Effect of the withdrawal speed on the thickness of the zinc layer in hot dip pure zinc coatings [J]. Materials Letter, 2008(62): 2150-2152.
- [6] CHIEN Ming Chen, JENG Hwa Lin, TSE Wei Hsu, et al. Improvement of zinc coating weight control for transition of target change [J]. Corrosion Science and Technology, 2010, 9(3): 105-108.
- [7] 张岩, 邵富群, 王军生, 等. 基于模糊自适应模型的热镀锌锌层厚度控制 [J]. 沈阳工业大学学报, 2012, 34(5): 576-580.
- [8] 卫巍, 程国营. X 射线荧光测量技术在冷轧镀锌处理线的应用 [J]. 宝钢技术, 2007(1): 54-57.
- [9] 冀星晖, 王铎, 冯钢. 锌层测厚仪在镀锌线上的应用 [J]. 包钢科技, 2012, 38(4): 51-52.
- [10] 魏向军. 全反射相关的 X 射线荧光分析技术及其应用 [D]. 兰州: 兰州大学, 2006.
- [11] 安福林. 用 X 射线荧光分析法测量铁板镀锌厚度 [J]. 核电子学与探测技术, 1995, 15(4): 224-227.
- [12] 安福林. 镀锌测厚仪 [J]. 核电子学与探测技术, 1997, 17(4): 288-291.
- [13] 郑永春, 岑耀东, 田荣彬. 带钢连续热镀锌层厚度控制技术研究 [J]. 电镀与环保, 2012, 32(6): 18-20.
- [14] YONEDA Y, HORIUCHI T. Optical flats for use in X-ray spectrochemical microanalysis [J]. Review of Scientific Instruments, 1971, 42(7): 1069-1070.
- [15] BOHLEN A V. Total reflection X-ray fluorescence and grazing incidence X-ray spectrometry—Tools for micro- and surface analysis. A review [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2009, 64(9): 821-832.
- [16] SHULTIS J K, FAW E E. An mcnp primer [EB/DL]. [2011]. <http://www.mne.ksu.edu/~jks/MCNPprmr.pdf>.
- [17] BRIESMEISTER J F. MCNP6—A general monte carlo N-particle transport code [M]. Version 4C. New Mexico: Los Alamos National Laboratory, 2000.
- [18] WILLIAMS R G, GESH C J, PAGH R T. Compendium of material composition data for radiation transport modeling [J]. Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, 2011: T10095-T10095-7.
- [19] 谈育煦, 胡志忠. 材料研究方法 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.

(责任编辑 雷建云)