



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**PROCEDIMIENTO TÉCNICO PARA LA GENERACIÓN DE MATERIALES DE
REFERENCIA CERTIFICADOS (MRC) EN LA CALIBRACIÓN DE UN ESPECTRÓMETRO
POR ESPARCIMIENTO DE RAYOS X EN LA MEDICIÓN DE DEPOSICIÓN DE CAPA DE
ZINC EN UNA LÍNEA DE GALVANIZADO EN CONTINUO**

Erick Estuardo von Quednow Mancilla

Asesorado por el Ing. Ribelino Martin Santos Monterroso y
coasesorado por el Ing. Edwin Bracamonte Osorio

Guatemala, septiembre de 2016

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**PROCEDIMIENTO TÉCNICO PARA LA GENERACIÓN DE MATERIALES DE
REFERENCIA CERTIFICADOS (MRC) EN LA CALIBRACIÓN DE UN ESPECTRÓMETRO
POR ESPARCIMIENTO DE RAYOS X EN LA MEDICIÓN DE DEPOSICIÓN DE CAPA DE
ZINC EN UNA LÍNEA DE GALVANIZADO EN CONTINUO**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

ERICK ESTUARDO VON QUEDNOW MANCILLA

ASESORADO POR EL ING. RIBELINO MARTIN SANTOS MONTERROSO Y
COASESORADO POR EL ING. EDWIN BRACAMONTE OSORIO

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, SEPTIEMBRE DE 2016

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
VOCAL I	Ing. Angel Roberto Sic García
VOCAL II	Ing. Pablo Christian de León Rodríguez
VOCAL III	Inga. Elvia Miriam Ruballos Samayoa
VOCAL IV	Br. Raúl Eduardo Ticún Córdova
VOCAL V	Br. Henry Fernando Duarte García
SECRETARIA	Inga. Lesbia Magalí Herrera López

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Murphy Olimpo Paiz Recinos
EXAMINADORA	Inga. Hilda Piedad Palma Ramos
EXAMINADOR	Ing. Williams Guillermo Álvarez Mejía
EXAMINADOR	Ing. Renato Giovanni Ponciano Sandoval
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

PROCEDIMIENTO TÉCNICO PARA LA GENERACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS (MRC) EN LA CALIBRACIÓN DE UN ESPECTRÓMETRO POR ESPARCIMIENTO DE RAYOS X EN LA MEDICIÓN DE DEPOSICIÓN DE CAPA DE ZINC EN UNA LÍNEA DE GALVANIZADO EN CONTINUO

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha de 26 de julio de 2013.

Erik Estuardo von Quednow Mancilla

Guatemala, 25 de abril de 2016.

Ingeniero

Carlos Wong

Director de Escuela

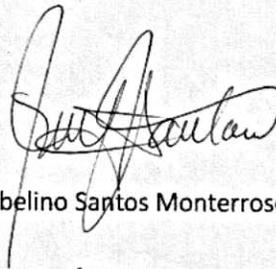
Presente

Estimado Ingeniero:

Por este medio hago constar mi conformidad con el informe del Trabajo titulado **Procedimiento técnico para la generación de materiales de referencia certificados (MRC) en la calibración de un espectrómetro por esparcimiento de rayos X en la medición de deposición de capa de zinc en una línea de galvanizado en continuo**, presentado por el estudiante Erick Estuardo von Quednow Mancilla, carné 200112683.

Sin ningún otro particular, se suscribe de usted.

Atentamente,



Ing. Ribelino Santos Monterroso

Asesor

Ribelino Santos Monterroso
INGENIERO QUÍMICO
COLEGIADO No. 818



Guatemala, 08 de agosto de 2016.
Ref. EIQ.TG-IF.038.2016.

Ingeniero
Carlos Salvador Wong Davi
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Wong:

Como consta en el registro de evaluación del informe final EIQ-PRO-REG-007 correlativo **108-2013** le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADUACIÓN

Solicitado por el estudiante universitario: **Erick Estuardo von Quedwon Mancilla**.
Identificado con número de carné: **2001-12683**.
Previo a optar al título de **INGENIERO QUÍMICO**.

Siguiendo los procedimientos de revisión interna de la Escuela de Ingeniería Química, los Miembros de la Terna han procedido a **APROBARLO** con el siguiente título:

PROCEDIMIENTO TÉCNICO PARA LA GENERACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS (MRC) EN LA CALIBRACIÓN DE UN ESPECTRÓMETRO POR ESPARCIMIENTO DE RAYOS X EN LA MEDICIÓN DE DEPOSICIÓN DE CAPA DE ZINC EN UNA LÍNEA DE GALVANIZADO EN CONTINUO

El Trabajo de Graduación ha sido asesorado por el Ingeniero Químico: **Ribelino Martín Santos Monterroso**.

Habiendo encontrado el referido informe final del trabajo de graduación **SATISFACTORIO**, se autoriza al estudiante, proceder con los trámites requeridos de acuerdo a las normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

"ID Y ENSEÑAR A TODOS"

Licda. Ingrid Lorenza Benítez Pacheco
COORDINADORA DE TERNA
Tribunal de Revisión
Trabajo de Graduación



C.c.: archivo



Ref.EIQ.TG.049.2016

El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el Informe del Trabajo de Graduación del estudiante, **ERICK ESTUARDO VON QUEDNOW MANCILLA** titulado: **"PROCEDIMIENTO TÉCNICO PARA LA GENERACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS (MRC) EN LA CALIBRACIÓN DE UN ESPECTRÓMETRO POR ESPARCIMIENTO DE RAYOS X EN LA MEDICIÓN DE DEPOSICIÓN DE CAPA DE ZINC EN UNA LÍNEA DE GALVANIZADO EN CONTINUO"**. Procede a la autorización del mismo, ya que reúne el rigor, la secuencia, la pertinencia y la coherencia metodológica requerida.

"Id y Enseñad a Todos"


Ing. Carlos Salvador Wong Davi
Director
Escuela de Ingeniería Química



Guatemala, septiembre 2016

Cc: Archivo
CSWD/ale

Universidad de San Carlos
De Guatemala

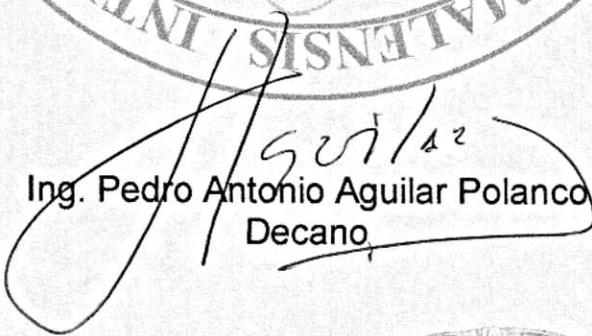


Facultad de Ingeniería
Decanato

Ref. DTG.443-2016

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de graduación titulado: **PROCEDIMIENTO TÉCNICO PARA LA GENERACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS (MRC) EN LA CALIBRACIÓN DE UN ESPECTRÓMETRO POR ESPARCIMIENTO DE RAYOS X EN LA MEDICIÓN DE DEPOSICIÓN DE CAPA DE ZINC EN UNA LÍNEA DE GALVANIZADO EN CONTINUO**, presentado por el estudiante universitario: **Erick Estuardo von Quednow Mancilla**, y después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, se autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE.


Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
Decano

Guatemala, septiembre de 2016



/cc

ACTO QUE DEDICO A:

Dios	Por brindarme la bendición de estar en su obra y proceder según sus designios.
Mi familia	Por brindarme lo necesario para ser una persona de bien y darme el apoyo para continuar con los éxitos pasados y futuros.
Mis compañeros de carrera	Por ser la compañía necesaria para triunfar en el camino de formación de quien soy al día de hoy.
Mis compañeros de trabajo	Por impulsar (y presionarme) a ser mejor persona día a día, a finalizar los retos que se me enfrentan y a enseñarme otro nivel de humildad.
Mi asesor	Por enseñarme a dirigir de la forma adecuada a los demás y a ser más perfeccionista en lo que realizo.
Mis amigos	Porque sin su compañía la vida no sería la misma.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	V
LISTA DE SÍMBOLOS	IX
GLOSARIO	XI
RESUMEN.....	XIII
OBJETIVOS.....	XV
Hipótesis.....	XVII
INTRODUCCIÓN	XIX
1. MARCO TEÓRICO.....	1
1.1. Marco de referencia.....	1
1.2. Estudios anteriores.....	2
1.2.1. Estudios superiores	2
1.2.2. Estudios similares.....	3
2. MARCO TEÓRICO.....	5
2.1. Galvanizado.....	5
2.1.1. Producción continua de galvanizado de láminas por inmersión en caliente.....	9
2.1.2. Defectos en el galvanizado.....	12
2.1.3. Medición de la capa de recubrimiento de galvanizado.....	15
2.1.4. Factores incidentes en las mediciones mediante espectrómetro de rayos X.....	17
2.2. Metrología y equipos de lectura de capa de galvanizado	18
2.2.1. Producción de MRC.....	19

2.2.2.	Procedimiento de obtención de materiales de referencia de láminas de acero galvanizado por inmersión en caliente usando gravimetría y espectrometría por fluorescencia de rayos X	21
2.2.3.	Regresión lineal mediante mínimos cuadrados y la incidencia de las observaciones atípicas en el conjunto de datos	25
2.2.3.1.	Bases para los criterios estadísticos de identificación de una observación atípica.....	27
3.	DISEÑO METODOLÓGICO.....	29
3.1.	Variables	29
3.2.	Delimitación del campo de estudio.....	29
3.3.	Recursos humanos disponible	30
3.4.	Recursos materiales disponibles.....	30
3.5.	Técnica cuantitativa.....	31
3.6.	Recolección y ordenamiento de datos	31
3.6.1.	Generación del software de cálculo	32
3.6.2.	Manufactura de las muestras	34
3.6.3.	Lectura en el espectrómetro de rayos X.....	35
3.6.4.	Análisis de muestras para retirar las cercanas a la media.....	36
3.6.5.	Análisis gravimétrico Weight-Strip-Weight a las muestras no seleccionadas	36
3.6.6.	Cálculo de la regresión lineal por mínimos cuadrados de los datos de lectura del espectrómetro de rayos X y del análisis WSW.....	38

3.6.7.	Integración del procedimiento a los documentos de proceso de la empresa y capacitación del personal.....	39
3.6.8.	Diagramas experimentales de proceso	40
3.7.	Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información	47
3.8.	Hojas de tabulación de datos	47
3.9.	Muestra de cálculo	49
3.10.	Análisis estadístico	50
3.10.1.	Diseño experimental	50
4.	RESULTADOS.....	55
4.1.	Integración del procedimiento descrito por Crawford, Simpson y Friedersdorf para la obtención de los MRC a las condiciones de una línea de galvanizado.....	55
4.2.	Imágenes del proceso de preparación de muestras.....	56
4.3.	Programación de software para análisis de datos	59
4.4.	Generación de los MRC	63
4.5.	Ilustración de las distintas etapas del procedimiento.....	76
4.6.	Capacitación a los diversos usuarios del procedimiento para cumplir con los requerimientos de la Norma ISO 9001:2008.....	83
5.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....	85
	CONCLUSIONES	87
	BIBLIOGRAFÍA.....	89
	APÉNDICES	93

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Diagrama que representa el típico muestreo periférico requerido por ASTM A754, la localización del punto de lectura por espectrometría de FRX y el área de muestreo periférico para WSW... 23
2.	Generación del software de análisis..... 40
3.	Manufactura de las muestras 41
4.	Lectura de muestras en el espectrómetro 42
5.	Determinación de las posibles MRC 43
6.	Análisis gravimétrico WSW 44
7.	Cálculo de la regresión lineal por mínimos cuadrados de los datos de lectura del espectrómetro de rayos X y del análisis WSW, y predicción de los valores de capa por WSW para los MRC 45
8.	Integración del procedimiento a los documentos de proceso de la empresa y capacitación del personal 46
9.	Gráfico de lecturas de deposición en capas de recubrimiento de zinc según espectrofotómetro RM318M, para muestras provenientes de una lámina con designación G33..... 50
10.	Diagrama experimental para tratamiento de los datos 55
11.	Muestra recortada, limpiada y etiquetada previo a ser analizada en el espectrómetro 56
12.	Verificación del espectrómetro con la estandarización de los cabezales inferiores y superiores del equipo 57
13.	Modo de lectura de muestras..... 57

14.	Introducción de una muestra aleatoria en el espacio específico en el espectrómetro	58
15.	Proceso de lectura de los datos en el espectrómetro y en el panel de control	58
16.	Lectura en el panel de control del espectrómetro	59
17.	Inicio del programa para generación de los materiales certificados de referencia con los datos iniciales de la lámina de la que provendrá el MRC.....	60
18.	Ingreso de los datos de lectura de cada una de las muestras en el espectrómetro y selección de las muestras destinadas a MRC.....	60
19.	Ingreso de los resultados del análisis WSW de las muestras no seleccionadas para MRC.....	61
20.	Análisis de regresión lineal de los datos de WSW vs. Lecturas de las muestras en el espectrómetro, y predicción de los valores de WSW de las muestras seleccionadas para MRC.....	61
21.	Información de etiquetado de las MRC generada por el programa	62
22.	Certificado de análisis de MRC generado por el programa	62
23.	Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado	63
24.	Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G33 (I)	64
25.	Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G33 (II)	65
26.	Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G33 (III)	66
27.	Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G40 (I)	67
28.	Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G40 (II)	68

29.	Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G40 (III).....	69
30.	Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G60 (I).....	70
31.	Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G60 (II).....	71
32.	Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G60 (III).....	72
33.	Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G70 (I).....	73
34.	Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G70 (II).....	74
35.	Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G70 (III).....	75
36.	Documento (procedimiento operativo) descriptivo del proceso de generación de las MRC (I)	76
37.	Documento (procedimiento operativo) descriptivo del proceso de generación de las MRC (II)	79
38.	Documento (procedimiento operativo) descriptivo del proceso de generación de las MRC (III)	80
39.	Documento (procedimiento operativo) descriptivo del proceso de generación de las MRC (IV)	82

TABLAS

I.	Categorías de corrosividad y ambientes típicos	6
II.	Tasas comparativas de corrosión de acero y zinc en dependencia del ambiente en el que se encuentra	8

III.	Catálogo de defectos en lámina galvanizada por inmersión en caliente, que afectan la lectura de la capa de galvanizado.....	13
IV.	Variables experimentales.....	29
V.	Tabla para datos de lectura de capa en el espectrómetro	47
VI.	Tabla para datos del análisis gravimétrico WSW	48
VII.	Tabla para datos de verificación metrológica del espectrómetro de rayos X.....	48
VIII.	Tabla para confirmación metrológica de los bocados circulares.....	49

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
β	Constante paramétrica desconocida
d	Diámetro del bocado
δ	Deposición de capa de galvanizado
D_i	Distancia de Cook del i -ésimo término
e	Distribución aleatoria de errores
\hat{Y}	El estimado de las observaciones según el modelo $X\beta$.
m_f	Masa del bocado luego de decaparla
m_0	Masa inicial del bocado
\bar{y}	Media aritmética de las observaciones
X	$N \times 1$ vector de constantes
Y	$N \times 1$ vector de observaciones
p	Número de variables en el sistema
R_i	Residual del i -ésimo término
SSE	Suma de cuadrados del error
SSR	Suma de cuadrados de regresión
SST	Suma total corregida de cuadrados de y
x'_0	Transpuesta del vector de constantes para la observación Y_0 .
X'	Transpuesta del vector de observaciones
$t_{\alpha/2}$	Valor de la distribución t para $n-k-1$ grados de libertad.
s_i^2	Varianza al retirar el i -ésimo dato

σ^2	Varianza del conjunto de datos
s^2	Varianza de todos los datos
$V(\hat{Y})$	Vector de covarianzas de las estimaciones \hat{Y}
$V(R)$	Vector de covarianzas de los residuales R

GLOSARIO

Espectrómetro	Equipo de medición que analiza el espectro de frecuencias característico de un movimiento ondulatorio (ondas electromagnéticas) para la identificación de una o más propiedades de un material.
Esparcimiento de rayos X	Técnica de espectrometría que utiliza las propiedades de los rayos X para atravesar un determinado espesor de un material y correlacionar la energía de los rayos esparcidos con el espesor del material.
Galvanizado	Recubrimiento con zinc de una superficie metálica para protección de dicha superficie.
Gravimetría	Análisis químico para determinar la cantidad de una sustancia en una muestra, mediante la remoción de los interferentes para que dicha sustancia tenga composición definida y sea susceptible de pesarse.

Material de referencia (MR)	Es un material suficientemente homogéneo y estable con respecto a una o más propiedades específicas, que se ha creado para que se adecúe a su uso en un proceso de medición con propósitos de intercomparación o transferencia de sus propiedades.
Material de referencia certificado (MRC)	Es un material de referencia que cuenta con un certificado que da fe de las propiedades y del análisis estadístico realizado para la identificación del mismo.
Oxidación	Reacción química en donde una sustancia pierde electrones, por lo común intercambiando átomos de oxígeno, afectando sus propiedades fisicoquímicas.
Paila	Pila que se utiliza para la fundición y contención de un metal en líquido mediante paredes con capacidad de transferencia de calor.
Regresión lineal	Modelo matemático usado para aproximar la relación de dependencia entre dos o más variables.
Sustrato	Material sobre el que se aplica una sustancia para recubrimiento o acumulación de dicha sustancia.

RESUMEN

Este trabajo de investigación propone una metodología de generación de materiales de referencia certificados (MRC) para un espectrofotómetro por esparcimiento de rayos X para la deposición de capa de zinc en una línea de galvanizado. Se propone una metodología alterna a la requerida en la Práctica Estándar ASTM A754, pero que cumple con todos los requerimientos de incertidumbre y trazabilidad para un MRC de capa de zinc, y cuya implementación cumple con los requerimientos de la Norma ISO 9001:2008.

Para llevar a cabo la implementación, primero se prepara un software para análisis estadístico, que paso a paso sirve como guía en la preparación de los MRC, a la vez que valida las características del material de referencia, genera el código de etiquetado, el certificado de análisis del MRC y almacenamiento de los datos en una base de datos para consulta futura de los certificados ya generados. Luego de preparar el software, se procede a realizar pruebas de generación de MRC con materiales obtenidos de la línea de galvanizado, acorde con el procedimiento alterno a la Norma ASTM A754 y que cubre el espectro de mediciones del espectrómetro por esparcimiento de rayos X. Una vez realizadas las pruebas en la metodología, se procede a solicitar aprobación de los encargados de calidad y de producción.

Finalmente se guarda el procedimiento en un documento de proceso y se procede a capacitar al equipo de trabajo encargado.

OBJETIVOS

General

Establecer una rutina para la generación de materiales de referencia certificados (MRC) para la calibración de un espectrómetro por esparcimiento de rayos X para la medición de deposición de capa de zinc en una línea de galvanizado.

Específicos

1. Integrar el procedimiento descrito por Crawford, Simpson y Friedersdorf para la obtención de los MRC a las condiciones de una línea de galvanizado y del Laboratorio del Departamento de Calidad de la empresa galvanizadora.
2. Programar un software computacional para el manejo estadístico de los datos y generación de los certificados de análisis metrológico de los materiales de referencia.
3. Generar los MRC mediante el procedimiento anterior y con trazabilidad a un ente certificador para varias capas de deposición de galvanizado en caliente, según los diversos grosores de capas que la línea es capaz de producir.
4. Ilustrar las distintas etapas del procedimiento en un documento de proceso para cumplir con los requerimientos de la Norma ISO

9001:2008 referentes a la documentación de todos los procedimientos y rutinas operativas de la planta.

5. Capacitar a los diversos usuarios del procedimiento para cumplir con los requerimientos de la Norma ISO 9001:2008.

Hipótesis

Científica

Establecer una rutina para la generación de materiales de referencia certificados (MRC) proveerá estándares válidos para la calibración de un espectrómetro por esparcimiento de rayos X para la medición de deposición de capa de zinc en una línea de galvanizado.

Estadística

Hipótesis nula (H_0)

Es posible establecer una rutina para la generación de materiales de referencia certificados (MRC) que provea estándares válidos para la calibración de un espectrómetro por esparcimiento de rayos X para la medición de deposición de capa de zinc en una línea de galvanizado.

Hipótesis alternativa (H_a)

No es posible establecer una rutina para la generación de materiales de referencia certificados (MRC) que provea estándares válidos para la calibración de un espectrómetro por esparcimiento de rayos X para la medición de deposición de capa de zinc en una línea de galvanizado.

INTRODUCCIÓN

La industria del galvanizado por inmersión en caliente es una industria de miles de millones de dólares, ya que las piezas recubiertas tienen uso en muchas aplicaciones, desde la industria automotriz, construcción residencial y comercial, hasta producción de electrodomésticos, tuberías, y muchas otras; sin embargo, los precios del zinc se encuentran en su máximo histórico, por lo que se busca el menor desperdicio del material sin afectar la calidad.

Uno de los factores primordiales que las industrias deben de controlar es el espesor de la capa de galvanizado aplicada a las láminas de acero negro, porque las características de protección del galvanizado son directamente proporcionales al espesor de la capa de zinc; esto incide en que la venta al consumidor se basa en espesores de capa de galvanizado. Por eso, el que se busque obtener espesores estables a lo largo del tiempo de la línea de producción es fundamental, porque si se le dan al cliente espesores mayores, se vuelven pérdidas para la compañía, y si se dan espesores menores a lo especificado, se tendrán constantes reclamos con eventuales pérdidas de clientes para la empresa.

Como parte del cumplimiento de las normas de calidad aplicables y para maximización de los recursos, la calibración de los instrumentos de seguimiento y medición es uno de los tópicos más importantes en el campo. Para esto, se debe contar con materiales de referencia certificados que cumplan con la misión de verificación y calibración de los instrumentos de seguimiento y medición, pero muchas veces las condiciones inherentes del proceso hacen de la obtención de los materiales de referencia un problema, al no poder conseguirse

con laboratorios o proveedores. En estos casos, las mismas empresas deben de generar sus propios materiales de referencia, y aplicar herramientas estadísticas para verificar el cumplimiento de dichos materiales con los estándares industriales y especificaciones de los procesos.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Marco de referencia

El equipo de lectura de capa de galvanizado es un espectrómetro de esparcimiento de rayos X para la lectura de la deposición de capa de zinc en lámina de acero recubierta metálicamente mediante inmersión en caliente. “Los cabezales de lectura están montados sobre un eje móvil, con lo que tiene capacidades de lectura de láminas de zinc en continuo, es decir, en tiempo real, luego de aplicado el zinc en el lado superior e inferior de la lámina de acero, y pudiendo hacer la lectura en el centro y en las orillas de la lámina, con lo que se cumple con el estándar ASTM A924/A924M, referente a las especificaciones de lámina de acero recubierta metálicamente mediante inmersión en caliente (1).”¹

“Este equipo y su operación están regulados por la norma ASTM A754/A754M (Re-aprobada en el 2000), referente al método de prueba estándar de peso (masa) de recubrimiento en recubrimientos metálicos en acero mediante fluorescencia de rayos X”², “el cual indica la metodología de operación y el procedimiento de calibración del equipo usando materiales de referencia certificados (MRC); y por ser un equipo de medición de proceso, es afecto a regulación por parte de la Norma ISO 9001:2008, Sección 7.6, en el que se establece que los instrumentos de medición de proceso deben ser todos identificados, calibrados y resguardados.”³

¹ ASTM INTERNATIONAL. *ASTM A924/A924M – 99 Especificación estándar para Requisitos generales para lámina de acero con recubrimiento metálico por el proceso de inmersión en caliente.* p. 3.

² *Ibíd.*

³ ISO. *Sistemas de Gestión de la Calidad. Requisitos. ISO 9001:2008, Traducción Oficial.* p. 13.

La empresa galvanizadora se dedica a la manufactura y venta de productos de acero, y cuenta con dos líneas de galvanizado por inmersión en caliente. Una de ellas fue recientemente actualizada (*revamping*), y en dicho proceso fue instalado equipo nuevo casi en su totalidad y se modificó algunos puntos del proceso de galvanizado. El único equipo que no sufrió cambio fue el medidor de capa de zinc. Actualmente es necesario actualizar los materiales de referencia certificados para la calibración del equipo debido al cambio en el proceso.

1.2. Estudios anteriores

A continuación se explicarán los estudios anteriores.

1.2.1. Estudios superiores

En Guatemala no existen estudios de la calibración de equipos de medición de capa de zinc, ni de la generación de los materiales de referencia certificados para los mismos. Asimismo, no existen referencias de un procedimiento automatizado para la generación de materiales de referencia para dichos equipos. El método estándar ASTM A754/A754M (reaprobado en el 2000) recomienda que cada uno de los materiales de referencia certificados (MRC) para la calibración de los equipos de medición de capa de zinc en línea (ya sea de espectroscopía por fluorescencia de rayos X o por esparcimiento de rayos X) sean producidos en la misma fábrica en donde van a ser usados. “La razón de esto es que la composición química del galvanizado en cada fábrica es diferente, por motivos como el tipo de proceso de inmersión en caliente (mediante transferencia de calor indirecta por plomo, o directo, con remoción de óxido en horno en una atmósfera de nitrógeno e hidrógeno), las diversas proporciones de zinc y otros metales en la paila de galvanizado, condiciones

medioambientales, entre otros⁴. Y dado que los métodos de medición de capa miden las propiedades de emisión (o absorción) de rayos X del sustrato, se asume que bajo las mismas condiciones de preparación del estándar, la capa a ser medida tendrá las mismas propiedades de emisión o absorción de los rayos X que el estándar.”

1.2.2. Estudios similares

“Crawford, Simpson y Friedersdorf describieron un protocolo de certificación de MRCs trazables al NIST, que cumple con los requisitos descritos en las guías ISO 34:2000 e ISO 35:1989, con ventajas significativas al método estándar ASTM A754/A754M.”⁵ El protocolo consiste en la recolección de datos de masa de recubrimiento mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) en múltiples muestras de prueba y usar los datos para ordenarlas de acuerdo al valor de masa de recubrimiento observado. Varias muestras cuyo valor esté cercano a la media de los datos obtenidos son retenidas, y al resto se les analiza la masa de recubrimiento mediante la técnica analítica masa-tira-masa (weight-strip-weight), el cual es trazable al NIST.

Los datos de la técnica masa-tira-masa son correlacionados con los datos iniciales de FRX mediante la técnica de regresión lineal de mínimos cuadrados, y las masas de recubrimiento de las muestras retenidas son calculadas usando esa relación. Estas predicciones son usadas como masas de recubrimiento certificadas, y las incertezas combinadas estimadas para los MRCs son obtenidas de los intervalos de predicción para los valores calculados que el análisis de regresión lineal entrega.

⁴ ASTM INTERNATIONAL. *ASTM A754/A754 M Standard Test Method for Coating Weight (Mass) of Metallic Coatings on Steel By X-Ray Fluorescence*. p. 3.

⁵ CRAWFORD, Larry F; SIMPSON, Theresa; FRIEDERSDORF, Fritz J. *Generation of Hot Dip Galvanized Coated Sheet Certified Reference Materials Using X-Ray Fluorescence and Gravimetry*. p. 1.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Galvanizado

El galvanizado se conoce como un proceso de recubrimiento con zinc (o de una aleación de zinc con otro metal) que se le aplica a una superficie de un metal cuyas propiedades físicas se desea conservar, como el acero negro, que sin dicho recubrimiento se oxidaría rápidamente; asimismo, se conoce con dicho nombre al recubrimiento en sí.

La corrosión es un fenómeno electroquímico, en el que el hierro se oxida de su estado metálico (con valencia +0) hacia sus estados más estables, Fe^{+2} y Fe^{+3} , y para que esto ocurra, se necesita de un electrolito, dicho electrolito es la humedad del ambiente. Los estados más estables del hierro, es decir, los óxidos de hierro, producen un material más poroso (y por ende, menos denso que el acero mismo), lo que reduce las propiedades de elasticidad y plasticidad de la pieza; además, al ser generalmente un fenómeno superficial, cualquier otro material en contacto con la misma pueda fracturarse al expandirse la superficie de la pieza, algo muy común en construcciones de hormigón armado con defectos de protección a la humedad.⁶

El mecanismo principal por el que el galvanizado protege al acero es al evitar que la humedad haga contacto con el acero, actuando como una barrera física al electrolito (protección de barrera). También provee una protección de sacrificio o catódica, en el caso de que la humedad haga contacto con el metal: el hierro actúa como cátodo y el zinc como ánodo, oxidándose este último en vez de oxidarse el hierro. La capa de oxidación del zinc se forma más lentamente que la del hierro y es más estable, es decir, de porosidad similar a la del zinc metálico y sin tendencia a expandirse, con lo que protege a la siguiente capa inferior y por consiguiente al resto de la pieza. Esta última protección es la

⁶ *Corrosion of structural steel*. www.steelconstruction.info. Consulta: julio de 2014.

que permite que el acero galvanizado se mantenga sin oxidación durante décadas.

Como se menciona anteriormente, la oxidación del zinc es mucho más lenta que la del acero, aunque es propensa a ser removida por factores medioambientales como agua de lluvia o viento húmedo, y dicho efecto, a su vez acelerado por concentraciones elevadas de cloruros, rayos UV, SO₂, agua marina y contaminantes industriales varios. A continuación, se muestra la tabla I, que describe los ambientes típicos sobre los que el galvanizado se ha evaluado, según las normas ISO 9223:

Tabla I. **Categorías de corrosividad y ambientes típicos**

Categoría de corrosividad	Corrosividad	Ambientes típicos – Ejemplos provenientes de ISO 9223	
		Interiores	Exteriores
C1	Muy baja	Espacios calentados con baja humedad relativa y contaminación insignificante, por ejemplo: Oficinas, escuelas, museos.	Zonas secas o frías, ambiente atmosférico con muy baja contaminación y tiempo de humedad, por ejemplo: Ciertos desiertos, áreas centrales del Ártico y Antártico.
C2	Baja	Ambientes sin calefacción con temperaturas y humedad relativa variables. Baja frecuencia de condensación y poca contaminación, por ejemplo. Salones deportivos o almacenes.	Zonas templadas, ambientes atmosféricos con poca contaminación (SO ₂ < 5µm/m ³), por ejemplo: Áreas rurales, pueblos pequeños, zonas secas o frías, ambientes atmosféricos con poco tiempo de humedad: desiertos, áreas subárticas.
Categoría de corrosividad	Corrosividad	Ambientes típicos – Ejemplos provenientes de ISO 9223	
C3	Media	Interiores	Exteriores
		Espacios con frecuencia moderada de condensación y contaminación moderada proveniente de procesos de producción, por ejemplo: plantas de procesamiento de alimentos, lavanderías, cervecerías, lecherías.	Zonas templadas, ambientes atmosféricos con contaminación media (SO ₂ : 5 µm/m ³ hasta 30 µm/m ³) o con algunos efectos de cloruros, por ejemplo: Áreas urbanas, áreas costeras con baja deposición de cloruros; Zonas subtropicales y tropicales, atmósferas con baja contaminación

Continuación de la tabla I.

C4	Alta	Espacios con alta frecuencia de condensación y alta contaminación proveniente de procesos de producción, por ejemplo: Plantas de procesos industriales, piscinas.	Zonas templadas, ambientes atmosféricos con alta contaminación (SO_2 : $30 \mu\text{m}^3$ hasta $90 \mu\text{m}^3$) o con efectos sustanciales de cloruros, por ejemplo: Áreas urbanas contaminadas, áreas industriales, áreas costeras sin proyección de agua salada en forma de <i>spray</i> o de exposición a altos efectos de sales para descongelación de caminos; Zonas subtropicales y tropicales, atmósferas con contaminación media.
C5	Muy alta	Espacios con muy alta frecuencia de condensación y/o con alta contaminación proveniente de procesos industriales, por ejemplo: minas, cavernas para propósitos industriales, cobertizos sin ventilación en zonas subtropicales y tropicales.	Zonas templadas y subtropicales, ambientes atmosféricos con muy alta contaminación (SO_2 : $90 \mu\text{m}^3$ hasta $250 \mu\text{m}^3$) y con efecto significativo de cloruros, por ejemplo: áreas industriales, áreas costeras, posiciones resguardadas en la línea costera.
CX	Extrema	Espacios con casi permanente condensación y períodos extensos de exposición a efectos de humedad extrema y con alta contaminación proveniente de procesos de producción, por ejemplo: cobertizos sin ventilación en zonas tropicales húmedas con penetración de contaminación exterior, incluyendo cloruros aéreos y material particulado estimulante de la corrosión.	Zonas subtropicales y tropicales (muy alto tiempo de humedad), ambientes atmosféricos con muy alta contaminación de SO_2 (mayor a $250 \mu\text{m}^3$), incluyendo factores acompañantes y de producción y/o de fuertes efectos de cloruros, por ejemplo: áreas industriales extremas, áreas costeras o cercanas a la costa, con contacto ocasional de <i>spray</i> salado.
<p>La deposición de cloruros en zonas costeras es fuertemente dependiente de las variables que influyen el transporte interno de sal marina, como la dirección del viento, velocidad del viento, topografía local, islas fuera de la costa con frente al viento, distancia del sitio al mar, etc. El efecto extremo por cloruros, el cual es típico del choque de olas o de alto esprayado de sal, se encuentra fuera del alcance de esta tabla. La clasificación de la corrosividad de atmósferas de servicio específicas, por ejemplo en industrias químicas, se encuentra fuera del alcance de esta tabla. Superficies que no están protegidas o lavadas por la lluvia en ambientes atmosféricos marítimos, donde los cloruros se depositan, pueden experimentar una categoría de corrosividad mucho mayor debido a la presencia de sales higroscópicas.</p>			
<p>En ambientes con categoría esperada "CX", se recomienda que la clasificación de la corrosividad atmosférica para pérdidas en un año sea determinada. Una prueba de exposición de un año debería empezar en la temporada de primavera u otoño. En climas con marcadas diferencias de temporada, se recomienda comenzar en la temporada más agresiva.</p>			

Fuente: Norma ISO 9223.

La tabla II muestra las tasas de corrosión del acero al carbono y del galvanizado en los ambientes típicos descritos por la Norma ISO 9223:

Tabla II. Tasas comparativas de corrosión de acero y zinc en dependencia del ambiente en el que se encuentra

Categoría de corrosividad	Tasas comparativas de corrosión para acero y zinc, según ISO 9223 (r_{corr})		
	Unidad	Acero al carbono	Zinc
C1	g/(m ² ·a)	$r_{corr} \leq 10$	$r_{corr} \leq 0,7$
	µm/a	$r_{corr} \leq 1,3$	$r_{corr} \leq 0,1$
C2	g/(m ² ·a)	$10 < r_{corr} \leq 200$	$0,7 < r_{corr} \leq 5$
	µm/a	$1,3 < r_{corr} \leq 25$	$0,1 < r_{corr} \leq 0.7$
C3	g/(m ² ·a)	$200 < r_{corr} \leq 400$	$5 < r_{corr} \leq 15$
	µm/a	$25 < r_{corr} \leq 50$	$0,7 < r_{corr} \leq 2.1$
C4	g/(m ² ·a)	$400 < r_{corr} \leq 650$	$15 < r_{corr} \leq 30$
	µm/a	$50 < r_{corr} \leq 80$	$2,1 < r_{corr} \leq 4,2$
C5	g/(m ² ·a)	$650 < r_{corr} \leq 1,500$	$30 < r_{corr} \leq 60$
	µm/a	$80 < r_{corr} \leq 200$	$4,2 < r_{corr} \leq 8,4$
CX	g/(m ² ·a)	$1,500 < r_{corr} \leq 5,500$	$60 < r_{corr} \leq 180$
	µm/a	$200 < r_{corr} \leq 700$	$8,4 < r_{corr} \leq 25$
El criterio de clasificación está basado en los métodos de determinación de las tasas de corrosión de especímenes estándar para la evaluación de corrosividad (ver ISO 9226)			
Las tasas de corrosión, expresadas en gramos por metro cuadrado por año [g/m ² ·a)], están recalculadas en micrómetros por año [µm/a] y redondeadas.			
Las tasas de corrosión en la categoría CX son consideradas extremas. La categoría de corrosividad CX se refiere a ambientes marinos específicos y ambientes marino/industriales.			
Los modelos de cálculo específicos, valores de corrosión guía e información adicional acerca de comportamiento de corrosión a largo plazo, son dados en ISO 9224.			

Fuente: Norma ISO 9223.

Existen varios procesos de galvanizado: uno de ellos es el de aplicación por pistola, en el que se anodiza la superficie a recubrir, y se aplica una capa de

zinc en polvo seco ionizado, el cual es atraído electrostáticamente y unido a la superficie. Otro proceso conocido es el de electrodeposición, en el que se hace un circuito eléctrico, que consta de una fuente de voltaje constante, y la pieza a recubrir se coloca como un ánodo en una solución de zinc (cloruro de zinc en agua, por ejemplo) que sirve como electrolito, y en el cátodo se coloca una pieza de zinc metálico puro. Al encender la fuente, el zinc metálico puro se oxida a su valencia +2 y se liberan dos electrones, mientras que en el ánodo (la pieza a recubrir), los iones Zn^{+2} en solución migran hacia la pieza, donde adquieren dos electrones y se reducen a zinc metálico sobre la superficie de la pieza. La forma más económica de galvanizado, y la más rápida, es por inmersión en caliente, en la que se sumerge la pieza a recubrir en un baño de zinc derretido a 450 °C.⁷

2.1.1. Producción continua de galvanizado de láminas por inmersión en caliente

El galvanizado de lámina de acero por inmersión en caliente en continuo es el proceso de mayor desarrollo en la actualidad. Es un proceso de cierta complejidad que requiere varias etapas de preparación para poder realizar la adherencia del zinc sobre el acero negro, y también varias etapas luego de realizada la adherencia para la restauración de sus propiedades mecánicas, finalización de la superficie y protección adicional. Realizado correctamente, es un proceso verdaderamente continuo, el cual puede operar por varios días sin interrupciones, y cuyos productos son de muy alta calidad y satisfacen varias necesidades de la industria moderna.⁸

"Idealmente, en el proceso de galvanizado de lámina de acero por inmersión en caliente, la superficie de la hoja debe de entrar libre de óxidos e impurezas a la paila de galvanizado, donde el zinc se encuentra en estado líquido a una temperatura entre 450 y 460 °C. Para lograr esto, el acero negro en bobina debe de cumplir ciertos requisitos descritos en la norma ASTM A653/A653M."⁹ Uno de esos requisitos es referente al transporte y protección de la bobina, en la que la lámina de acero luego de su producción, es recubierta con un tipo de grasa que evita que el acero negro empiece a oxidarse en el

⁷ ISO. Zinc coatings — *Guidelines and recommendations for the protection against corrosion of iron and steel in structures — Part 1: General principles of design and corrosion resistance* ISO 14713-1:2009. p. 14.

⁸ GAA. <http://www.gaa.com.au>. *Producción continua de galvanizado*. Consulta: mayo de 2013.

⁹ ASTM INTERNATIONAL. Steel Sheet, Zinc-Coated (Galvanized) or Zinc-Iron Alloy-Coated (Galvannealed) by the Hot-Dip Process.

trayecto. Esta grasa es perecedera, y el tiempo de vida depende del medio de transporte y del almacenaje que se le haya dado.

Previo a la inmersión del acero en la paila de galvanizado, se le debe de retirar dicha capa de grasa, para lo que se realiza un lavado con agua caliente e hidróxido de sodio en un proceso de saponificación de la capa de grasa, lo que vuelve soluble en agua la grasa sobre la lámina y se vuelve fácil de remover junto con todo el polvo y suciedades que el material haya acumulado durante su trayecto, desde el proveedor de bobina de lámina hasta la línea de galvanizado.

Luego de la limpieza con hidróxido de sodio y antes de la inmersión en caliente de la lámina en el zinc, sigue un proceso que puede realizarse de dos formas en una línea de galvanizado en continuo: la primera forma, y la más antigua, es la de limpieza de óxidos de la lámina con ácido clorhídrico o sulfúrico, en la que activan químicamente la superficie del hierro, a lo que sigue un lavado para limpiar los restos del ácido en la lámina; un precalentamiento de la lámina de hierro a la temperatura de la paila, y luego una inmersión en lo que se conoce como flux: una solución de cloruro amoniacal de zinc, otras sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, y cloruros de otros metales, que reacciona con el óxido de hierro e inhiben la oxidación del hierro, a la vez que ayuda con la adhesión del zinc con el acero.

La inmersión de la lámina en el flux puede ser en un medio acuoso, antes de que sea sumergido a la paila, o como sales disueltas, sobre la paila de galvanizado. La otra forma, más moderna y que no involucra químicos contaminantes, es la de activar la superficie en una atmósfera de gas nitrógeno e hidrógeno, frecuentemente junto a un proceso de recocido del acero, a una temperatura de entre 800 a 900 °C, o de 500 °C aproximadamente, dependiendo si se realiza o no el proceso de recocido. A estas temperaturas, en un ambiente lo más libre posible de oxígeno, el hidrógeno gaseoso reacciona con el óxido de hierro, formando hojuelas de hierro metálico que se remueven de la lámina, y vapor de agua; luego de lo cual se enfría a la temperatura del zinc derretido en la paila.¹⁰

¹⁰ Galvinfo. http://www.galvinfo.com/ginotes/GalvInfoNote_2_1.pdf. Consulta: julio de 2013.

En la inmersión de la lámina de acero en la paila de galvanizado, el zinc y el acero reaccionan metalúrgicamente, produciéndose capas de aleaciones de hierro y zinc a diversas concentraciones (zonas de aleación intermetálicas) sobre la superficie de la lámina mediante difusión de los átomos del hierro hacia el zinc derretido, y en menor proporción desde el zinc hacia el hierro en la lámina; es en esta zona en la que se produce el anclaje íntimo entre el acero y la capa de galvanizado. Dicho anclaje íntimo se facilita por varios factores, como la limpieza de la lámina de acero; la inexistencia de óxidos de hierro; la composición química de la paila y la temperatura de la lámina al ingresar al baño de zinc y la del baño de zinc en sí.

Para regular el grosor de la capa de galvanizado, el tiempo de inmersión de la hoja de acero es relevante, por lo que en una línea de galvanizado en continuo la velocidad de la lámina de acero se regula constantemente; además, hay unas cuchillas que mediante aire a presión remueven parte de la capa de zinc para dejar un espesor definido de la capa de galvanizado. Para lograr que la capa de galvanizado no se corra, ésta se enfría rápidamente, primero con aire a presión y luego con agua; esto produce que el acero se enfríe rápidamente y el zinc se solidifique. Justo después de este punto es en el que se verifica el grosor de la capa de galvanizado con un medidor instalado en la línea que permite lecturas continuas de la deposición de zinc en el galvanizado.

Después del proceso de galvanizado, la lámina de acero puede tener irregularidades en las tensiones internas, para lo cual se realiza un proceso de tensorivelado mediante rodillos en los que se aplica diversos niveles de tensión en varias direcciones de la lámina. Puede además, agregársele una capa de protección adicional, o pasivado, ya sea con recubrimientos que contienen Cr^{+6} , Cr^{+3} u otros tipos de recubrimientos inorgánicos u orgánicos. Luego de finalizado, la lámina de acero galvanizada se enbobina, se pesa y se empaqueta para su posterior venta o post-proceso¹¹.

¹¹ Galvinfo. http://www.galvinfo.com/ginotes/GalvInfoNote_2_1.pdf. Consulta: julio de 2013.

2.1.2. Defectos en el galvanizado

“La uniformidad de la capa de galvanizado permite que la durabilidad de la pieza recubierta sea tal como la capa, uniforme; esta misma uniformidad de la capa permite que la medición de la deposición de zinc en ciertos puntos pueda ser considerada para el resto de la lámina, acorde con la Norma ASTM A754/A754M, en la que se especifica que la lámina de acero galvanizada debe de leerse en tres puntos, o lectura de *Triple Spot*: orilla-centro-orilla, y que el valor es el promedio de dichas lecturas.”¹² Cuando los parámetros de proceso no se cumplen o se tiene algún tipo de falla, se dan una serie de defectos que van en detrimento ya sea de la protección del galvanizado, o del acabado de la lámina.

En el proceso del galvanizado de lámina de acero por inmersión en caliente se suelen catalogar los defectos para facilitar la identificación de problemas en el proceso. En la tabla 3 se muestran los defectos en el galvanizado que inciden sobre la lectura de la capa de zinc:

¹² ASTM INTERNATIONAL. *Standard Test Method for Coating Weight (Mass) of Metallic Coatings on Steel By X-Ray Fluorescence. ASTM A754/A754 M – 96 (Reapproved 2000)*. p. 4.

Tabla III. **Catálogo de defectos en lámina galvanizada por inmersión en caliente, que afectan la lectura de la capa de galvanizado**

Núm.	Nombre del Defecto	Descripción del defecto	Criterio para aceptar defecto	Incidencia en lectura
1	Paro de línea	Áreas con exceso de zinc o quemadas	Tramo mayor de 20 m de bobina quemada o con exceso de zinc	Crítica
2	Ondulación por proceso de galvanizado	Bordes con ondulación provocada por equipos del proceso de galvanizado	Ondulación mayor a 3 %, en el interior del rollo (excepto puntas y colas), o frecuente en la bobina	Nula
3	Áreas sin galvanizar por aceite o suciedad (NO óxido)	Áreas sin recubrimiento por exceso de aceite o suciedad en acero negro.	Tramo mayor de 10 m de material o que se repita varias veces en la bobina.	Crítica
4	Ondulación por materia prima	Bordes de lámina con ondulación por materia prima	Ondulación mayor a 3 %, en el interior del rollo (excepto puntas y colas), o frecuente en la bobina	Mayor
5	Manchas o áreas sin pasivar	Manchas o áreas sin pasivar	Manchas al Centro repetidas varias veces, o más de 50 mts con orilla manchada por Pasivante con ancho mayor a: 1/2 cm (esp. acero igual o menos a 0,50mm), 1 cm (esp. 0,51 a 0,70mm) o 1 plg (esp. 0,71mm o mas).	Mayor
Núm.	Nombre del Defecto	Descripción del defecto	Criterio para aceptar defecto	Incidencia en lectura
6	Lamina marcada (marcas de Rodillos)	Marcas longitudinales provocadas por rodillos, caja de flux o alguna incrustación en los rodillos del proceso de galvanizado	Que se repita varias veces en la bobina o que sea continua en más de 50 mts	Mayor
7	Borde alto	- Bobina: Bordes no horizontales ocasionados por exceso de zinc o mal embobinado. - Perfiles: ondulación lateral	Borde > 5 mm en uno o ambos lados de la bobina ya embobinada	Mayor
8	Incrustaciones	Deformaciones en lámina como protuberancias.	Tramo mayor de 50 mts de material o que se repita varias veces en la bobina.	Crítica
9	Golpes laterales internos	Golpes laterales provocados por equipos de proceso	Golpes severos que dañen gran parte del material.	Nula, si es menor a 5 cm de la orilla
10	Orilla negra	Borde color negro u oscuro debido a temperatura alta en Preheater o suciedad.	Tramo mayor de 50 m de material o que se repita varias veces en la bobina.	Mayor
11	Manchas de flux	Grumos de flux sobre la superficie del acero galvanizado	Tramo mayor de 50 m de material o que se repita varias veces en la bobina.	Mayor
12	Manchas de plomo	Manchas brillantes de plomo sobre el acero galvanizado	Tramo mayor de 50 m de material o que se repita varias veces en la bobina.	Mayor
13	Fuera de pista	Embobinado no uniforme con golpe lateral	Material golpeado lateralmente por fuera de pista	Mínima
14	Baja capa de galvanizado	Capa de galvanizado debajo de estándar	Promedio de baja capa en toda la bobina (menos de 15 g/m ²)	Crítica
15	Ancho fuera de especificación MP	Ancho del acero fuera de tolerancias	Ancho fuera de especificación medido en tres posiciones a lo largo de la bobina (-0 / +7 mm)	Mínima

Continuación de la tabla III.

16	Dureza fuera de especificaciones	Dureza del acero fuera de tolerancias	Dureza fuera de especificación.	Mínima
17	Descalibrada	Espesor fuera de tolerancias	Espesor fuera de tolerancias con variación a lo largo de la bobina (excepto puntas y colas).	Crítica
18	Rayones de cuchilla	Áreas sin galvanizar provocadas por limpieza de cuchillas	N/A	Crítica
19	Orilla sin galvanizar	Orilla sin capa de galvanizado	Tramo mayor de 50 m de material o que se repita varias veces en la bobina.	Crítica
20	Diente de sierra / ramilladura	Borde con apariencia de sierra	Debe tener más de 1mm de profundidad, que esté en un tramo mayor de 50 m de material o que se repita varias veces en la bobina.	Nula
21	Agujeros	Agujeros en acero negro	Tramo mayor de 10 m de material o que se repita varias veces en la bobina.	Crítica
22	Globo	Desviación de la planeza en la superficie del acero	Globo mayor a 3%, en el interior del rollo (excepto puntas y colas), o frecuente en la bobina	Crítica
23	Macheteado	Marcas transversales que quiebran la lámina.	Que se repita varias veces en la bobina.	Crítica
24	Tableaduras	Marcas transversales a distancia continua y similar.	Que se repita varias veces en la bobina.	Crítica
25	Camber	Desviación de la horizontal de la tira de acero	Presencia	Crítica
26	Puntos negros	Puntos sin recubrimiento ocasionados por deficiencias en la limpieza o exceso de aceite o manchas de agua y aceite	Que afecte la apariencia del material.	Crítica
27	Óxido rojo	Áreas mal galvanizadas por exceso de óxido rojo	Presencia de áreas mal galvanizadas	Crítica
28	Arranque de línea	Áreas dañadas por arranque de línea (exceso de zinc o quemadas, rayones de cuchillas, cambios de velocidad, etc)	Rollo de arranque de línea con exceso de defectos	Crítica
29	Inicio o final de bobina galvanizadas	Puntas o colas de bobinas galvanizadas	N/A	Crítica
30	Mala adherencia de capa de galvanizado	Desprendimiento de capa de galvanizado	Según especificaciones de adherencia para cada calibre	Crítica
31	Óxido blanco	Manchas blancas en forma de polvo sobre la superficie el material galvanizado	Presencia repetitiva en la bobina	Crítica

Fuente: documento interno de la empresa galvanizadora.

2.1.3. Medición de la capa de recubrimiento de galvanizado

A lo largo del tiempo, los métodos de medición de la capa de galvanizado han sido variados, dependiendo de lo que se considera como más exacto en su momento. Durante mucho tiempo se consideró el espesor como la forma más exacta para medir la capa de galvanizado, y muchas tablas actuales reflejan dicho método. Lo que se hacía es que luego del enfriamiento posterior a la inmersión de las láminas en la paila de galvanizado, se empleaba un micrómetro y se tomaba la lectura. Luego de esto se empleaba una equivalencia: 1 μm es equivalente a 7,14 g/m^2 de galvanizado (derivado de la densidad del zinc: 7,14 g/cm^3).

Actualmente, existen muchos métodos de medición de dicha capa de galvanizado, y los podemos clasificar como destructivos y no destructivos. El método destructivo de más uso es el empleo de gravimetría, o WSW por sus siglas en inglés (Weight–Strip–Weight), en el que se toma un bocado circular de la lámina, de 5 cm de diámetro, se pesa dicho bocado, y luego se le retira la capa de galvanizado mediante inmersión en ácido clorhídrico 0.1 N. Se vuelve a pesar, y la diferencia de pesos, es el peso de la capa de galvanizado que se le agregó. Una variante consiste en proteger una de las caras con cinta adhesiva, y al sumergir el bocado en ácido, dicha cara permanece intacta, y la diferencia de pesos es el galvanizado depositado en una sola cara, lo que facilita conocer la deposición de capa de galvanizado por cara. Este método es descrito en los Métodos de Prueba ASTM A90/A90M, A309 y A428/A428M, y citado en el método A754/A754M y en la Especificación Estándar A924/A924M.

“Las técnicas no destructivas modernas incluyen diversos principios físicos: uno de ellos es el método magnético, en el que se mide la diferencia de intensidad de campo magnético entre el producto galvanizado y la tira sin

galvanizar; este método es el más usado en líneas de galvanizado discontinuo por inmersión en caliente, en productos de geometría diversa, como vigas, tornillos, entre otros.”¹³ Otra de las técnicas no destructivas es la espectrometría por fluorescencia de rayos X, que se basa en la interacción entre el choque de rayos X, proveniente de una fuente generadora de rayos X o de una fuente de isótopos, y un sustrato metálico recubierto por galvanizado.

Esta interacción resulta en la generación de rayos de energías bien definidas o fluorescencias de rayos X, que son únicos para cada elemento en el blanco de análisis que interacciona con los rayos X. Estos rayos X fluorescentes son detectados por un sensor de radiación que discrimina entre diversos niveles de energía (espectro) en el rayo secundario que ya atravesó la lámina recubierta.

El grosor del recubrimiento puede ser determinado porque existe una relación cuantitativa entre la intensidad de los diversos niveles de energía de la radiación secundaria capturada por el detector y el espesor del material recubierto. Para este tipo de mediciones la fuente de rayos X debe de ser de altos niveles de energía, entre 150 KeV hasta 3 MeV. Este tipo de medidores pueden ser utilizados para líneas continuas o discontinuas.

Por último, la técnica más usada en las líneas de galvanizado continuo por inmersión en caliente es mediante espectrometría por esparcimiento de rayos X (o de dispersión de rayos X, como erróneamente se conoce), que funciona de forma similar que la técnica de fluorescencia de rayos X, solo que a mucho niveles mucho menores de energía (de entre 30 KeV hasta 100 KeV).

¹³ ASTM INTERNATIONAL. *ASTM E 376 – 11 Standard Practice for Measuring Coating Thickness by Magnetic-Field or Eddy-Current (Electromagnetic) Test Methods.*

A estos niveles de energía no se forman fluorescencias definidas, por lo que éstas rebotan en el sustrato y es posible identificar cada capa de la lámina por la cantidad de rayos que retornan, y los sensores se limitan a medir qué tanto se esparcen los rayos X de su trayectoria original; la cantidad de rayos esparcidos es directamente proporcional al espesor del material recubierto y el sistema electrónico traduce dicha información en valores de g/m^2 . Obviamente, los espectrómetros que están instalados en las líneas de galvanizado cuentan con dos cabezales de lectura, un cabezal inferior y uno superior, para la lectura de las dos capas de la lámina recién galvanizada.

Esta clase de equipos tiene la ventaja de que, al usar niveles de energía mucho más bajos que los medidores por fluorescencia de rayos X, la radiación a la que se está expuesto en el perímetro del espectrómetro es mucho menor (inferior a $0,2 \mu\text{Sv/s}$ con la protección regular de metal, siendo el nivel máximo permisible en el país de $0,5 \mu\text{Sv/s}$), pudiendo estar gente en dicho perímetro realizando otras tareas por largos períodos de tiempo. Evidentemente, la lectura del espectrómetro se ve afectada por la calibración del instrumento, porque el esparcimiento de los rayos X también se ven afectados por la composición del recubrimiento; esto implica que el recubrimiento de los estándares de calibración debe de tener la misma composición que la producción que sale de la línea de galvanizado.¹⁴

2.1.4. Factores incidentes en las mediciones mediante espectrómetro de rayos X

Los equipos de medición de recubrimiento de galvanizado por espectrometría de rayos X, ya sea por fluorescencia o por esparcimiento de rayos X, constan típicamente de una fuente de rayos X, un sensor y un sistema electrónico que procesa la señal detectada. La fuente envía rayos al blanco de análisis, el sensor detecta ya sea las fluorescencias producidas o el esparcimiento de los rayos X, y el sistema electrónico traduce la señal en información de peso o masa de recubrimiento (en oz/pie^2 o en g/m^2).

Dado que una medición de rayos X es básicamente una acumulación de eventos al azar, el tiempo de acumulación debe de ser lo suficientemente largo para producir datos estadísticamente aceptables; sin embargo, aún un equipo de alta precisión con un tiempo de lectura aceptable no puede proveer resultados aceptables sin una curva de calibración adecuada. Por ejemplo, una capa gruesa

¹⁴ ASTM INTERNATIONAL. *Standard Test Method for Coating Weight (Mass) of Metallic Coatings on Steel By X-Ray Fluorescence*. ASTM A754/A754 M – 96 (Reapproved 2000).

de galvanizado, puede producir una lectura muy precisa pero puede estar fuera del rango del equipo.

Por tanto, la precisión de las mediciones es dependiente del equipo, del tiempo de recolección de datos, y de la calibración del instrumento. También el ambiente tiene influencia sobre la medición de los datos, ya que a mayores temperaturas la densidad de la lámina recubierta disminuye y se produce una expansión, por lo que el software de los equipos incluye la medición de la temperatura y la correlación con datos disponibles en bibliografía. Además, la limpieza es crítica para evitar cualquier interferencia en la señal de rayos X, especialmente cuando polvo de zinc puede estar presente si no se realiza una limpieza adecuada, y la distancia entre la fuente de los rayos X, la lámina galvanizada y el sensor deben de ser constante, por lo que la planeidad de la lámina galvanizada es determinante y los defectos que tienen incidencia en la planeidad deben de estar ausentes.¹⁵

2.2. Metrología y equipos de lectura de capa de galvanizado

Según la Norma ISO 9001:2008, en la sección 7,6 Control de equipos de seguimiento y medición, establece que “La organización debe de determinar el seguimiento y la medición a realizar y los equipos de seguimiento y medición necesarios para proporcionar la evidencia de la conformidad del producto con los requisitos determinados”¹⁶. En una línea de galvanizado de láminas de acero por inmersión en caliente, el equipo de medición de capa de galvanizado es uno de los más importantes para evidenciar la conformidad del producto (la lámina de acero galvanizada), puesto que es con base en este equipo que parámetros como velocidad de la lámina en la línea y presión de aire de las cuchillas son ajustados para que exista una determinada capa de galvanizado sobre la lámina de acero negro.

Asimismo, en la misma sección de la norma, se establece que todos los equipos de seguimiento y medición deben “calibrarse o verificarse, o ambos, a intervalos especificados o antes de su utilización, comparado con patrones de medición trazables a patrones de medición internacionales o nacionales;

¹⁵ ASTM INTERNATIONAL. *Standard Test Method for Coating Weight (Mass) of Metallic Coatings on Steel By X-Ray Fluorescence. ASTM A754/A754 M – 96 (Reapproved 2000)*.

¹⁶ ISO. *Sistemas de Gestión de la Calidad. Requisitos. ISO 9001:2008, Traducción Oficial*. p. 13.

cuando no existan tales patrones debe registrarse la base utilizada para la calibración o la verificación¹⁷, lo que implica que para el equipo de medición de capa de galvanizado se debe contar con los patrones de medición. Desafortunadamente, cada centro de producción cuenta con pailas de galvanizado con composiciones químicamente diferentes, por lo que importar materiales de referencia certificados de otros centros de producción resulta en instrumentos calibrados a las especificaciones de los centros de producción de origen y no a las especificaciones locales.

Esto es especialmente cierto cuando los instrumentos que miden la capa de recubrimiento son mediante un espectrómetro de rayos X, porque la detección de las fluorescencias y el esparcimiento de los rayos X se ven influenciados por los elementos existentes en la capa de galvanizado. Lo anterior implica que los patrones de medición o materiales de referencia certificados (MRC) deben de ser producidos en la misma línea de producción donde el equipo de medición de capa esté instalado, para poder asumir que las propiedades de la radiación secundaria de rayos X sean las mismas en la capa de recubrimiento de las muestras de calibración y en la capa de recubrimiento de la lámina a ser medida. A la vez, por motivos descritos anteriormente, se deben de producir los suficientes MRC para obtener una curva de calibración que abarque el rango de producción de la línea de galvanizado; el Método de Prueba Estándar A754/A754M recomienda un mínimo de tres MRC, aunque también señala que pueden ocurrir errores de interpolación entre puntos de calibración porque la curva de calibración es no lineal, por lo que se recomienda tener varios puntos de calibración levemente espaciados para minimizar los errores de interpolación.¹⁸

2.2.1. Producción de MRC

Por definición, un material de referencia (o MR) es un “material, suficientemente homogéneo y estable con respecto a una o más propiedades específicas, que se ha creado para que se adecue a su uso en un proceso de medición¹⁹. Para que los MR sean confiables, el método de manufactura de los

¹⁷ ISO. *Sistemas de Gestión de la Calidad. Requisitos. ISO 9001:2008, Traducción Oficial*. p. 13.

¹⁸ ASTM INTERNATIONAL. *Standard Test Method for Coating Weight (Mass) of Metallic Coatings on Steel By X-Ray Fluorescence. ASTM A754/A754 M – 96 (Reapproved 2000)*. p. 3.

¹⁹ ISO. http://www.iso.org/iso/remco_2009-es.pdf. Consultado: julio 2013.

mismos debe de ser estadísticamente aceptable, a la vez que los instrumentos con los que se miden deben de ser trazables a un ente regulador.

El procedimiento de obtención de los MR debe ser capaz de dar no sólo los valores de recubrimiento de galvanizado, sino que la incerteza asociada al valor del recubrimiento bien definida para que el valor propio “pueda ser usado para propósitos de intercomparación o transferencia”²⁰ hasta la fecha de expiración del material de referencia. Para esto, el MR mismo y los valores propios incorporados “deberán ser estables por un espacio de tiempo aceptable, bajo condiciones reales de almacenamiento, transportación y uso”²¹, lo que definirá la fecha de expiración del material de referencia. Otra condición del material de referencia que se hace notar en la última cita es que éste y las medidas materializadas deben de ser realmente transportables; es decir, el material de referencia debe de tener el tamaño y características de protección adecuadas para que sea posible transportarlos hacia el instrumento de medición en caso que no sea posible transportarlo de un punto a otro, o si el instrumento de medición debe de ser calibrado en un lugar distinto de donde regularmente se emplea.

Otra característica importante que deben cumplir los MR es que “los valores propios del MR deben haber sido establecidos con una precisión y una exactitud suficientes para el fin en que van a ser utilizados”²²; es decir, siempre que sea posible, “la medición de un valor propio dado debe haber sido hecha con un método que tenga errores sistemáticos despreciables o sesgo relativo a los requerimientos del uso final y por medio de instrumentos de medición o

²⁰ OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. *NC GUIA 35:1998 Certificación de materiales de referencia. Principios generales y estadísticos.* p. 3.

²¹ *Íbid.*

²² *Op. Cit.* p. 3.

medidas materializadas, las cuales son trazables a los patrones de medición nacionales.”²³

Sin embargo, todo lo anterior puede no tener validez si los datos no son accesibles, por lo que “la documentación clara relacionada con el MR y sus valores propios establecidos, debe estar asequible.”²⁴ Toda la información debe de constar en un certificado que indique: información del laboratorio donde se realizaron los análisis; la identificación del MR; el valor establecido del MR y las unidades de medida según el procedimiento estadístico; la incerteza asociada al MR, la trazabilidad de los instrumentos empleados en la obtención de los valores computados y la fecha de expiración de los MR. Dicho certificado debe de ser accesible en donde sea que la calibración se realice. Es el certificado el que le da validez a la calibración del MR, y con estos requisitos el MR cambia su nombre a material de referencia certificado o MRC.

2.2.2. Procedimiento de obtención de materiales de referencia de láminas de acero galvanizado por inmersión en caliente usando gravimetría y espectrometría por fluorescencia de rayos X

La Norma ASTM A754/A754M describe la metodología de lectura de capa de recubrimiento metálico galvanizado por inmersión en caliente mediante espectrometría por fluorescencia de rayos X, así como las diferencias entre la lectura entre espectrometría por fluorescencia de rayos X y el esparcimiento por rayos X, mostrándose que son equivalentes entre sí cuando se usan para medición de una línea de galvanizado en continuo, por el hecho de que se basan mayormente en los efectos del zinc sobre las lecturas de radiaciones

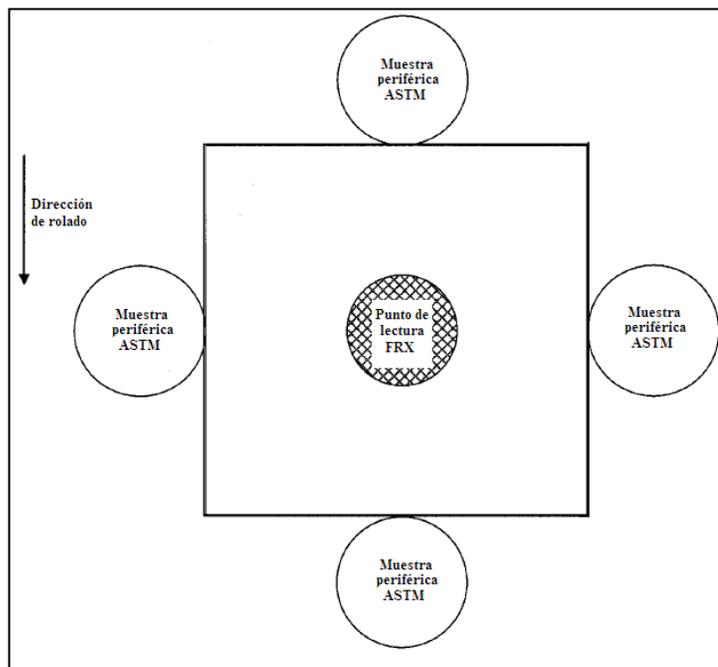
²³ OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. *NC GUIA 35:1998 Certificación de materiales de referencia. Principios generales y estadísticos.* p. 3.

²⁴ *Ibíd.*

secundarias de rayos X. Señala también que para obtener un valor de recubrimiento de galvanizado, se deben de hacer tres lecturas: una en el centro y dos en los extremos, técnica conocida como de triple punto (*triple spot*), por su designación en inglés.

Aparte del procedimiento de lectura de la capa de galvanizado en continuo, también señala el procedimiento de preparación de los estándares para la calibración de los instrumentos, en el cual se selecciona una muestra de la capa medida por el lector instalado en la línea para la realización del estándar, se prepara una muestra cuadrículada (a 2 o 3 pulgadas de la orilla) y se toman cuatro muestras de la periferia de la muestra cuadrículada; estas muestras se analizan mediante gravimetría tipo Weight-Strip-Weight (WSW), y si la diferencia entre capas de las muestras periféricas es de menos del 3 %, entonces se puede asumir que la muestra cuadrículada en el centro tiene un recubrimiento igual al promedio de las cuatro muestras y puede ser considerada un buen material de referencia.

Figura 1. Diagrama que representa el típico muestreo periférico requerido por ASTM A754, la localización del punto de lectura por espectrometría de FRX y el área de muestreo periférico para WSW



Fuente: Crawford, et. al., *Generation of Hot Dip Galvanized Coated Sheet Certified Reference Materials Using X-Ray Fluorescence and Gravimetry*. p.9.

“Un artículo publicado en el Journal of materials engineering and performance en octubre de 2003 muestra el trabajo de Larry F. Crawford, Theresa Simpson y Fritz J. Friedersdorf,”²⁵ en el que indican que el procedimiento requerido por ASTM cuenta con dos problemas: Primero, requiere que la capa de galvanizado en la muestra sea muy uniforme, por lo que se debe de probar y desechar una cantidad no determinada de muestras

²⁵ CRAWFORD, Larry F; SIMPSON, Theresa; FRIEDERSDORF, Fritz J. *Generation of Hot Dip Galvanized Coated Sheet Certified Reference Materials Using X-Ray Fluorescence and Gravimetry*. Journal of Material Science and Technology. p. 1 y 2.

hasta que se logre obtener un sets de muestras con una variación aceptable; esto hace al procedimiento “inherentemente impredecible y potencialmente consumidor de tiempo e intensivamente laborioso”.

Ellos mostraron lo anterior probando 126 sets de muestras mediante el procedimiento descrito en ASTM A754, y hallaron que solamente 17 (el 13 %) cumplía con los requerimientos de 3 % de variación, mostrando variaciones de hasta 6 %, las cuales aumentan si el tamaño de la muestra de análisis se incrementa. Segundo, es imposible comprobar el procedimiento mediante WSW porque es un método destructivo, y aunque se puede verificar la uniformidad de la capa mediante FRX previo a realizar el procedimiento, este método también suele consumir demasiado tiempo porque se deben de probar múltiples posiciones en la lámina.

Debido a esto, idearon un procedimiento basado en que existe una correlación lineal entre los dos procedimientos de lectura de capa de recubrimiento (FRX y gravimetría), y que al existir esta relación, no era necesario establecer la uniformidad de la capa como requisito del material de referencia, porque no es necesario tomar muestras periféricas.

El protocolo consiste en: recolectar numerosas muestras de la misma capa; identificarlas; leerlas mediante espectrometría de FRX; retirar las dos o tres muestras cuyos valores se encuentren más cerca del promedio, analizar mediante WSW al resto; hacer una regresión lineal mediante mínimos cuadrados entre los valores de WSW y las lecturas de FRX.

Los valores de las muestras retenidas con calculadas usando la ecuación de regresión y son usados como las masas de recubrimiento certificadas para las muestras retenidas. El análisis de regresión también permite obtener los

intervalos de predicción para los valores calculados, los cuales son usados como la incerteza estimada combinada para los MRC. Este método les permitió obtener MRC de alta calidad con incerteza estimada combinada menor del 3% de la desviación estándar relativa. Además, mediante la correlación lineal, es posible obtener una confirmación de la masa de recubrimiento certificada mediante los resultados iniciales del espectrómetro de FRX.

2.2.3. Regresión lineal mediante mínimos cuadrados y la incidencia de las observaciones atípicas en el conjunto de datos

La regresión lineal por mínimos cuadrados es una de las técnicas estadísticas más confiables que se pueden usar para la predicción de valores a partir de registros de información previa, media vez la variable independiente cuyo valor se quiera predecir tenga las mismas características que el registro de datos del que la recta de regresión proviene.

Para que una regresión lineal sea estadísticamente confiable, se tiene que observar que los datos tengan un comportamiento lineal; es decir, una agrupación de datos que gráficamente se acerquen a una linealidad o un fenómeno cuyo comportamiento se sepa que es lineal luego de muchas observaciones.

En el caso de la proporcionalidad entre los datos de WSW y las lecturas de un espectrómetro de esparcimiento de rayos X (o de FRX), de antemano se conoce que es un fenómeno directamente proporcional; por tanto, cualquier dato que presente un comportamiento no lineal o que tienda a variar el comportamiento general de la serie de datos se puede asumir como una observación atípica (*outliers*).

Una observación atípica puede ser “meramente una manifestación extrema de la inherente variabilidad al azar en los datos; si esto es cierto, el valor deberá ser retenido y procesado de la misma manera que otras observaciones en la muestra; por el otro lado, una observación atípica puede ser el resultado de una desviación gruesa por un procedimiento experimental prescrito o un error en el cálculo o la toma del valor numérico”²⁶. En dichos casos, debería ser deseable el instituir una investigación para establecer la razón para dicha aberración en los datos, e incluso eliminar dicho dato (y subsecuentes datos en pruebas futuras) por los resultados de dicha investigación.

En general, una observación atípica puede tener varios orígenes, pero para usos prácticos se pueden clasificar de dos formas:

- “Razón física conocida o descubierta por investigación
- Razón física desconocida”²⁷

En caso que una observación atípica sea del tipo a, se puede recurrir a eliminar la observación, corregirla sobre bases físicas o rechazarla y posiblemente tomar nuevos datos; en caso sea del tipo b, se debe realizar un test estadístico para establecer si el valor es solamente debido a la variabilidad inherente descrita anteriormente, o si es en realidad un dato desviado perteneciente a otro conjunto de datos, es decir, que existe bajo otras condiciones diferentes al conjunto en análisis; si se establece que es un valor atípico, entonces ya puede procederse a eliminar la observación, corregir la observación estadísticamente, rechazarla y tomar nuevas muestras, o bien emplear la teoría de muestras truncadas para censurar las observaciones. En todo caso, siempre debe emplearse un test estadístico para establecer, a manera de juicio, si una observación atípica realmente existe como resultado de una razón física, y de manera rutinaria, para iniciar la investigación y descubrir la razón física²⁸.

²⁶ ASTM INTERNATIONAL. *ASTM E178 – 02 Standard Practice for Dealing With Outlying Observations*. p. 1.

²⁷ Op. Cit. p. 2.

²⁸ ASTM INTERNATIONAL. *ASTM E178 – 02 Standard Practice for Dealing With Outlying Observations*. p. 1.

2.2.3.1. Bases para los criterios estadísticos de identificación de una observación atípica

“Existen varios métodos estadísticos para establecer si un valor es atípico o no; en todos ellos, la observación en duda se incluye en los cálculos del valor numérico del criterio de muestra, y luego comparado con un valor crítico basado en la teoría del muestreo al azar para determinar si la observación dudosa se retiene o se rechaza.”²⁹ Sin embargo, la mayoría de ellos se ven truncados bajo ciertas condiciones, como ocurre comúnmente en algunos tipos de análisis por residuales. Por ejemplo, en un grupo pequeño de datos, un valor atípico tenderá a incrementar el valor de la desviación estándar y enmascarse a sí mismo; y aunque los residuales estudentizados resuelvan el problema anterior, cuando existen varios valores atípicos, estos tienden a enmascarse entre sí. En el caso que se quiera establecer un procedimiento automatizado, muchos de los valores críticos son dependientes del número de muestras y del grado de confianza para luego buscar dicho valor crítico en una tabla, como ocurre en el caso de la prueba de Student, en la prueba de Dixon, o en otras pruebas derivadas de la prueba de Dixon, como la de Grubbs, o la de Tiejten y Moore.

Un procedimiento que no cuenta con las limitantes señaladas anteriormente es el descrito por Cook, que juzga la contribución de cada uno de los puntos de datos en la determinación de la estimación del vector paramétrico del modelo de regresión lineal por mínimos cuadrados basado en el tratamiento matricial de los residuales estudentizados, de la varianza de los residuales y la varianza de los valores predichos. Este tratamiento produce lo que actualmente se ha dado por llamar las “Distancias de Cook”, cuyos valores normales fluctúan entre 0 y 1, y trata como valores anómalos aquellos superiores a un cierto límite. Tiene la ventaja, además, que al hacer un tratamiento matricial, el procedimiento puede adaptarse actualmente a casi cualquier paquete de software estadísticos porque los mismos poseen comandos que facilitan el tratamiento matricial de las variables, no importando si es una regresión lineal de una o de n variables.³⁰

²⁹ ASTM INTERNATIONAL. *ASTM E178 – 02 Standard Practice for Dealing With Outlying Observations*. p. 1.

³⁰ COOK, R. Dennis. *Detection of Influential Observations in Linear Regression*. p. 1.

Aunque provee un marco de referencia para la catalogación de datos como atípico o no, existe una divergencia en el ámbito académico sobre cuál es el valor límite a establecer para que un dato sea anómalo. Unos establecen que arriba de 1 se considera anómalo, otros afirman que se encuentran arriba de 0,5; otros van más allá al decir que son aquellos valores mayores a $4/n$, y así otros valores que pueden ser complicados en una estadística más rígida. Una analogía aceptada de las distancias de Cook es el procedimiento DFFITS, el cual puede obtenerse a partir del cálculo de las distancias de Cook y tiene un límite aceptado generalmente para la identificación de un valor anómalo.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1. Variables

A continuación, se presentan las variables.

Tabla IV. **Variables experimentales**

Variable	Tipo de variable			
	Entrada	Respuesta	Independiente	Dependiente
Muestra de capa	X		X	
Capa según espectrómetro	X		X	
Capa según gravimetría	X		X	
Capa predicha		X		X

Fuente: elaboración propia.

3.2. Delimitación del campo de estudio

La fabricación de las muestras de recubrimiento de galvanizado e identificación de las mismas se realizará en el Laboratorio del Departamento de Calidad de la empresa galvanizadora. La lectura de deposición de recubrimiento de galvanizado se realizará en una de las líneas de galvanizado de la misma. El proceso de decapado y la obtención de los valores de deposición de recubrimiento de galvanizado según gravimetría se realizarán en el Laboratorio del Departamento de Calidad dicha empresa. El diseño del software y la computación de los datos se realizarán en el Departamento de Calidad. La documentación del procedimiento y la carga del software, se realizará en el

servidor propietario del sistema de gestión de calidad (SGC) en la intranet de la empresa. El registro de los datos evaluados y los certificados de análisis metrológico en digital se almacenarán en el servidor propietario de Metrología. Las capacitaciones al personal se realizarán en el Departamento de Calidad.

3.3. Recursos humanos disponible

- Asesor: Ing. Qco. Ribelino Martín Santos Monterroso
- Co-Asesor: Ing. Edwin Bracamonte
- Investigador: Br. Erik Estuardo von Quednow Mancilla
- Colaboradores: Inspectores del Departamento de Calidad

3.4. Recursos materiales disponibles

- Reactivos
 - Muestras de lámina galvanizadas (obtenidas de la línea de producción)
 - Ácido clorhídrico 0,1 N
 - Metil Etil Cetona (MEK)
 - Agua desmineralizada
- Equipo
 - Espectrómetro de esparcimiento de rayos X
 - Máquina troqueladora de bocados circulares de lámina de 0,05 m de diámetro.
 - Balanza Analítica marca OHAUS, modelo Explorer EX423, rango de 0 a 350 g, precisión $\pm 0,001$ g.

- *Vernier* de carátula marca Mitutoyo, rango de 0 a 30 cm, precisión $\pm 0,05$ mm.
- *Beacker* de 250 ml.
- Campana de extracción de vapores.
- Instrumentos de corte de lámina (tijera de lámina, guillotina o cizalla, dependiendo del grosor de la lámina).
- Equipo de protección personal (casco, lentes de seguridad, guantes para manipulación de lámina, botas de punta de acero).

3.5. Técnica cuantitativa

Para este trabajo se utilizarán técnicas cuantitativas, ya que se debe evaluar indicadores estadísticos en base a lecturas de capa por medio de un espectrómetro por esparcimiento de rayos X, y datos de capa mediante gravimetría de tipo WSW.

3.6. Recolección y ordenamiento de datos

Para la recolección de datos se trabajará con muestras cuadradas (etiquetadas apropiadamente) de lámina galvanizada de diversos grados de especificación de recubrimiento de galvanizado, obtenidas de la línea de galvanizado. Luego se colocarán dichas muestras en el espectrómetro, y se realizarán las lecturas de capa desde el púlpito (centro de mando) de la línea. Luego, acorde con el procedimiento de *Crawson, et. al.*, se preparará la primera parte del software para evaluar qué muestras son las más cercanas a la media y retirarlas del conjunto de datos; luego de finalizado el software se realizará la respectiva evaluación de las muestras.

Las muestras restantes son sometidas a troquelación para obtener muestras circulares, a las cuales se les aplicará el procedimiento gravimétrico WSW. Por último, se programará el software necesario para la automatización del proceso de análisis estadístico, obtención de los datos de los MRC, etiquetado y generación de los certificados de análisis metrológico de cada uno de los materiales de referencia. A continuación se detalla cada uno de los procedimientos.

3.6.1. Generación del software de cálculo

- Crear un nuevo archivo de Excel 2007 y habilitar la herramienta de programación de Visual Basic para Aplicaciones (VBA) o con el programa Visual Studio (VS) 2012.
- Crear una pestaña con la presentación del programa y un menú principal, generado con la herramienta VBA (o VS), donde incluya:
 - Una sección para iniciar el proceso de generación de MRC
 - Una sección de consulta de la base de datos de certificados de análisis metrológico de MRC previamente generados.
- Crear una pestaña para inicio de proceso de generación de MRC. Debe contener la información de etiquetado de las muestras (por designación de capa, número de muestra y cara) y la información recopilada en la sección 4.6.3. Asimismo, deberá contener un botón el cual se programe para iniciar el proceso de selección de muestras descrito en la sección 4.6.4., verificar que no hayan espacios en blanco, realizar los cálculos de promedio según inciso 2, de selección de las tres caras cuyo valor se aproxime al promedio global de deposición según el inciso 3, e identificar

las muestras que serán los futuros MRC. También deberá tener otro botón para proceder al siguiente paso.

- Crear una pestaña para el inicio del proceso de análisis estadístico descrito en 4.6.6., que contenga un área con la información de las muestras no seleccionadas en el inciso anterior, retirando la información de las dos caras de las muestras seleccionadas como MRC. Deberá contener también un botón programado para verificar que no hayan espacios vacíos, realizar el análisis estadístico de regresión lineal, identificar las observaciones atípicas mediante el cálculo de DFFITS, retirar dichas observaciones atípicas y realizar nuevamente el análisis estadístico de regresión lineal, y calcule el coeficiente de correlación y los límites de confianza del modelo de regresión lineal.
- Probar la eficiencia del proceso generado en el inciso anterior mediante la comparación con un paquete de software estadístico (Minitab o R, por ejemplo).
- Crear una pestaña donde se muestren los resultados del análisis del inciso anterior, así como donde se muestren los valores predichos para los MRC (que serán los valores de referencia para dichas caras), el intervalo de confianza para esos valores (que serán los valores de incertidumbre relativa expandida), y el valor del coeficiente de correlación del modelo de regresión lineal. Asimismo, mostrar con base en los resultados si el proceso es satisfactorio o no satisfactorio, y un botón que identifique el resultado del proceso y que proceda o no al siguiente paso.
- Crear una pestaña donde se muestre la información de etiquetado de los MRC y un botón para generar la información que será almacenada en la

base de datos de MRC generados y que proceda a la hoja de cálculo del inciso 8.

- Crear una hoja de cálculo que sirva como base de datos, donde se almacene la información generada en el inciso anterior. No deberá ser accesible para evitar modificaciones no autorizadas, sean accidentales o intencionadas.
- Crear una hoja de cálculo dinámica, que pueda seleccionar entre los diferentes MRC generados (guardados en la base de datos) y mostrar un certificado de calibración de MRC, acorde con las normas ISO correspondientes (Guía ISO/IEC 34:2005, ISO 35:1998, ISO 30:1992, ISO 31:2000), dependiendo de la selección.

3.6.2. Manufactura de las muestras

- Identificar una muestra de lámina del valor de recubrimiento cuya designación se quiere generar el material de referencia certificado.
- Revisar que la muestra esté libre de los defectos cuya incidencia en la lectura sean críticos y mayores (descritos en la tabla III). De preferencia, que esté libre también de los defectos considerados mínimos y nulos para la lectura (defectos estéticos).
- Retirar la orilla de la lámina (5 cm del borde de la lámina) en la dirección de rolado.
- Recortar, a partir de la muestra (con la tijera de lámina, guillotina o con la cizalla, dependiendo del grosor de la lámina), 12 muestras cuadradas de

20 cm de lado, e identificar cada una de las caras de las muestras dependiendo de la designación de la capa y de su posición en la lámina (filas o columnas, en la dirección de rolado).

- Limpiar cada muestra con MEK, para retirarle cualquier deposición de polvo, grasa, polvo de corte o cualquier sustancia extraña.

3.6.3. Lectura en el espectrómetro de rayos X

- Verificar que se cumplen los requisitos de equipo de protección personal, de comunicación y de recursos humanos (capacitación sobre el uso de hardware y software del equipo, identificación de riesgo en planta y apoyo de personal).
- Solicitar los permisos necesarios a la Gerencia de Producción para el uso del equipo y configuración para lectura de muestras. Posponer en caso que el equipo esté en uso o en tareas de mantenimiento.
- Verificar la calibración del equipo (estandarización del software y el equipo), y la estabilidad de las lecturas mediante la lectura de una muestra por lo menos 24 veces y el cálculo del intervalo de confianza para dicha lectura. Verificar que no varíen más de $\pm 3,06\sigma$. de lo contrario, avisar a Mantenimiento.
- Colocar una muestra de lámina en uno de los dos cabezales de lectura del equipo y realizar una lectura, girar 90° y leer nuevamente, hasta que se complete un giro completo (4 lecturas). Colocar la muestra en el otro cabezal de lectura e iniciar nuevamente el proceso de lectura (8 lecturas en total por cara).

- Realizar el procedimiento de lectura para el resto de las muestras, según el inciso 4.
- Una vez terminado el uso del espectrómetro, bloquear el acceso al uso del aparato para evitar el uso no autorizado y avisar de la finalización al encargado del área.
- Ingresar la información recopilada en el programa generado en la sección 4.6.1., en la hoja de cálculo generada en el inciso 3.

3.6.4. Análisis de muestras para retirar las cercanas a la media

- Luego de ingresar la información en el software según lo indicado en la sección 4.6.3, inciso 7, iniciar el proceso para establecer:
 - El promedio del valor de las lecturas por cara de la muestra.
 - Encontrar el promedio global de lectura de las muestras.
 - Identificar las tres caras de las muestras cuyo valor se aproxime al promedio global y retirar del conjunto las dos o tres muestras cuyas caras sean identificadas como cercanas a la media.
- Retirar, según lo indicado por el software, las muestras identificadas y proceder a la siguiente sección.

3.6.5. Análisis gravimétrico Weight-Strip-Weight a las muestras no seleccionadas

- Limpiar las muestras de cualquier suciedad que pueda tener.

- Verificar que la máquina troqueladora esté fabricando bocados de diámetro constante, mediante la fabricación de por lo menos 24 muestras circulares. Medir con el vernier cada uno de los bocados y estimar el intervalo de confianza. Verificar que no varíen más de $\pm 3,06\sigma$, de lo contrario, avisar a mantenimiento.
- Llevar las muestras a la máquina troqueladora de bocado circular, realizar bocado del centro de la muestra. Identificar cada cara del bocado según la muestra y cara de la que provenga. Cubrir una de las caras con cinta adhesiva transparente (identificar cuál) y verificar que no hayan partes descubiertas ni burbujas en las orillas.
- Pesarse el bocado circular en la balanza analítica OHAUS, y anotar los pesos de cada bocado por muestra.
- Sumergir la muestra en ácido clorhídrico 0,1 M hasta que la cara no recubierta con cinta adhesiva deje de producir burbujas y haya cambiado de color. Retirar del ácido y limpiar lo mejor posible con agua desmineralizada y un paño.
- Pesarse nuevamente en la balanza analítica y anotar el peso indicado.
- Calcular la deposición de recubrimiento de galvanizado de la cara no recubierta con cinta adhesiva, dividiendo la diferencia de los pesos inicial (inciso 3) y final (inciso 5) entre el área del bocado ($\pi \cdot (0,05 \text{ m})^2$). Registrar el resultado para la cara evaluada.
- Retirar la cinta adhesiva de la muestra, verificar que no hayan quedado residuos, pesarse nuevamente y anotar el peso.

- Sumergir nuevamente la muestra en ácido clorhídrico 0,1 M hasta que deje de producir burbujas. Retirar del ácido y limpiar con agua y un paño.
- Pesar nuevamente la muestra y anotar el peso.
- Calcular la deposición de recubrimiento para la cara decapada en el inciso 8 dividiendo la diferencia de los pesos inicial (inciso 7) y final (inciso 9) entre el área del bocado ($\pi \cdot (0,05 \text{ m})^2 / 4$). Registrar el resultado para la cara evaluada.
- Realizar el mismo procedimiento con todas las demás muestras.

3.6.6. Cálculo de la regresión lineal por mínimos cuadrados de los datos de lectura del espectrómetro de rayos X y del análisis WSW

- Ingresar los datos de deposición de recubrimiento de galvanizado por WSW en el software de cálculo, según la cara de la muestra, e iniciar el proceso de cálculo.
- Observar los resultados del proceso de cálculo; si el proceso es satisfactorio, proceder al siguiente paso. Si el software muestra un proceso no satisfactorio, mostrará los resultados y no procederá al siguiente paso. Se deberá repetir el proceso desde el punto de la manufactura de muestras, puesto que las muestras han sido destruidas en el paso 4.6.4.
- De ser satisfactorio, el software desplegará el resultado y la información de etiquetado de los tres MRC. La información de etiquetado también

deberá ser actualizada en el listado de Equipo e Instrumentos de Medición y Seguimiento.

- Luego de mostrar la información de etiquetado, el software procederá a generar los certificados de análisis metrológico de los MRC. Se podrá asimismo almacenar dichos certificados en el propio programa y posteriormente imprimirlos de ser necesario. Guardar la información en el servidor de metrología de la empresa.

3.6.7. Integración del procedimiento a los documentos de proceso de la empresa y capacitación del personal

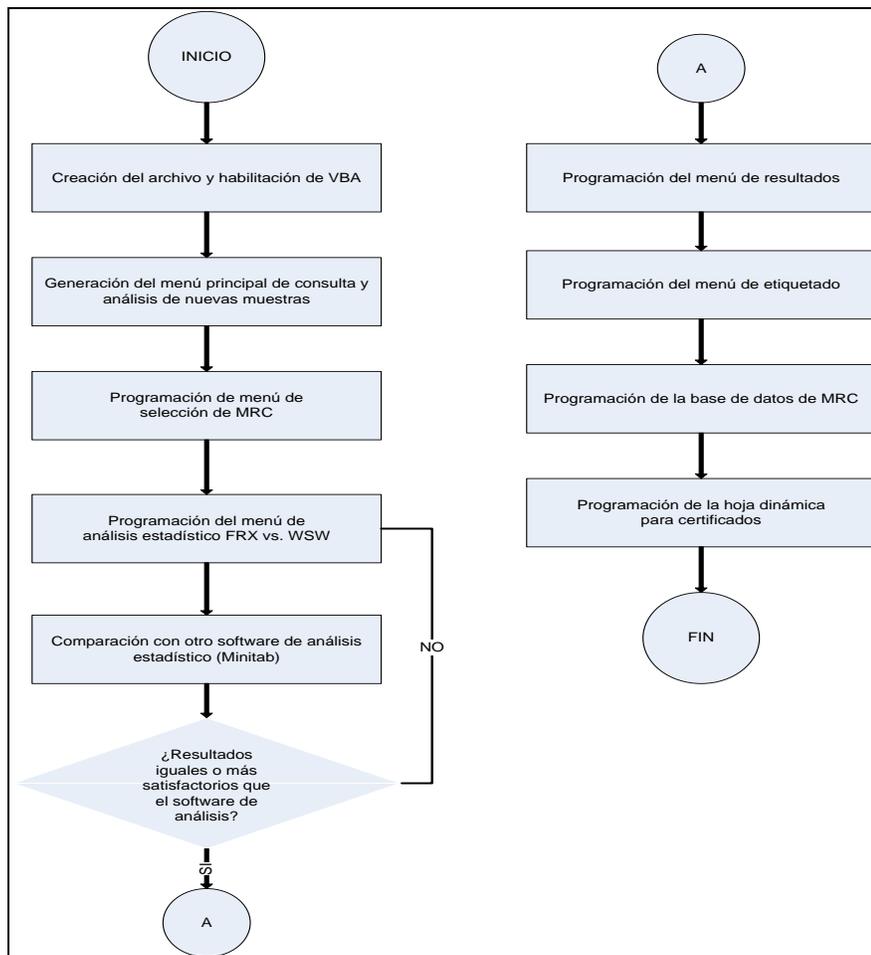
- Recopilación de imágenes y fotografías de todo el proceso.
- Descripción paso a paso del proceso.
- Lectura de la descripción para comprensión por parte de un inspector. Tomar notas y hacer cambios pertinentes.
- Integrar la información e imágenes en el formato establecido de los documentos de proceso.
- Someter el documento a revisión por parte del (los) encargado(s) del área, y obtener aprobación por parte del encargado de los documentos de proceso.
- Realizar la difusión del documento y capacitación del proceso a los involucrados en el mismo. Recopilar prueba de la capacitación (firmas) y

enviar el documento a Recursos Humanos para que estén enterados del proceso.

3.6.8. Diagramas experimentales de proceso

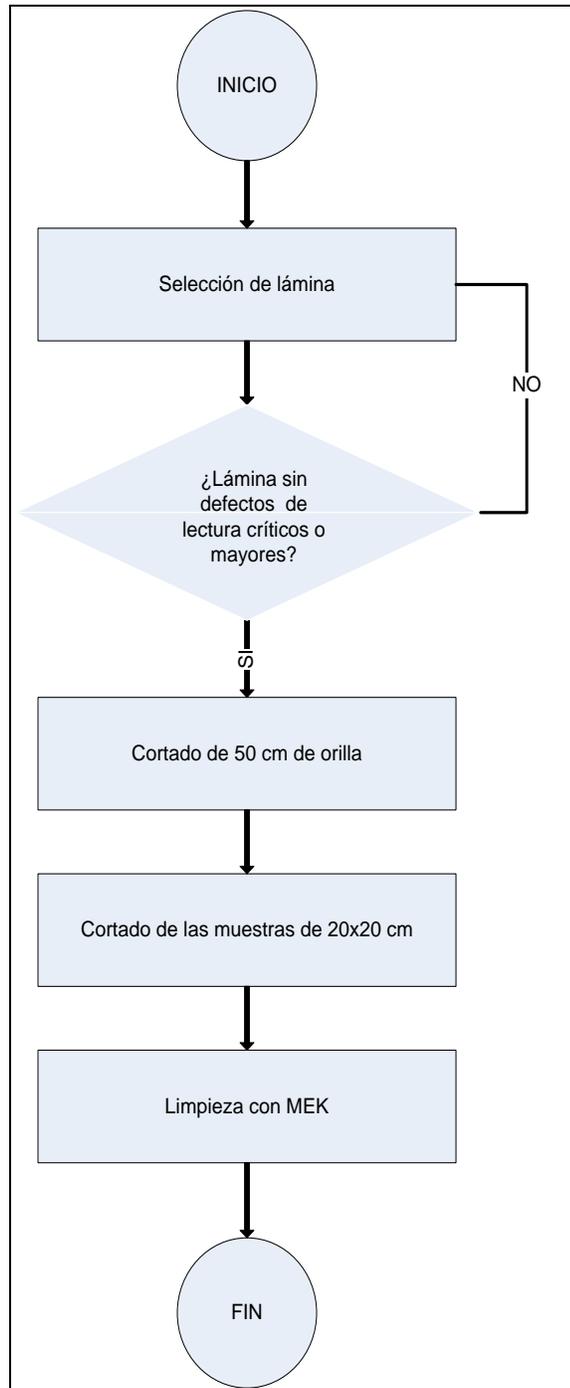
A continuación, se presentan los diagramas experimentales de proceso desarrollados para esta investigación.

Figura 2. Generación del software de análisis



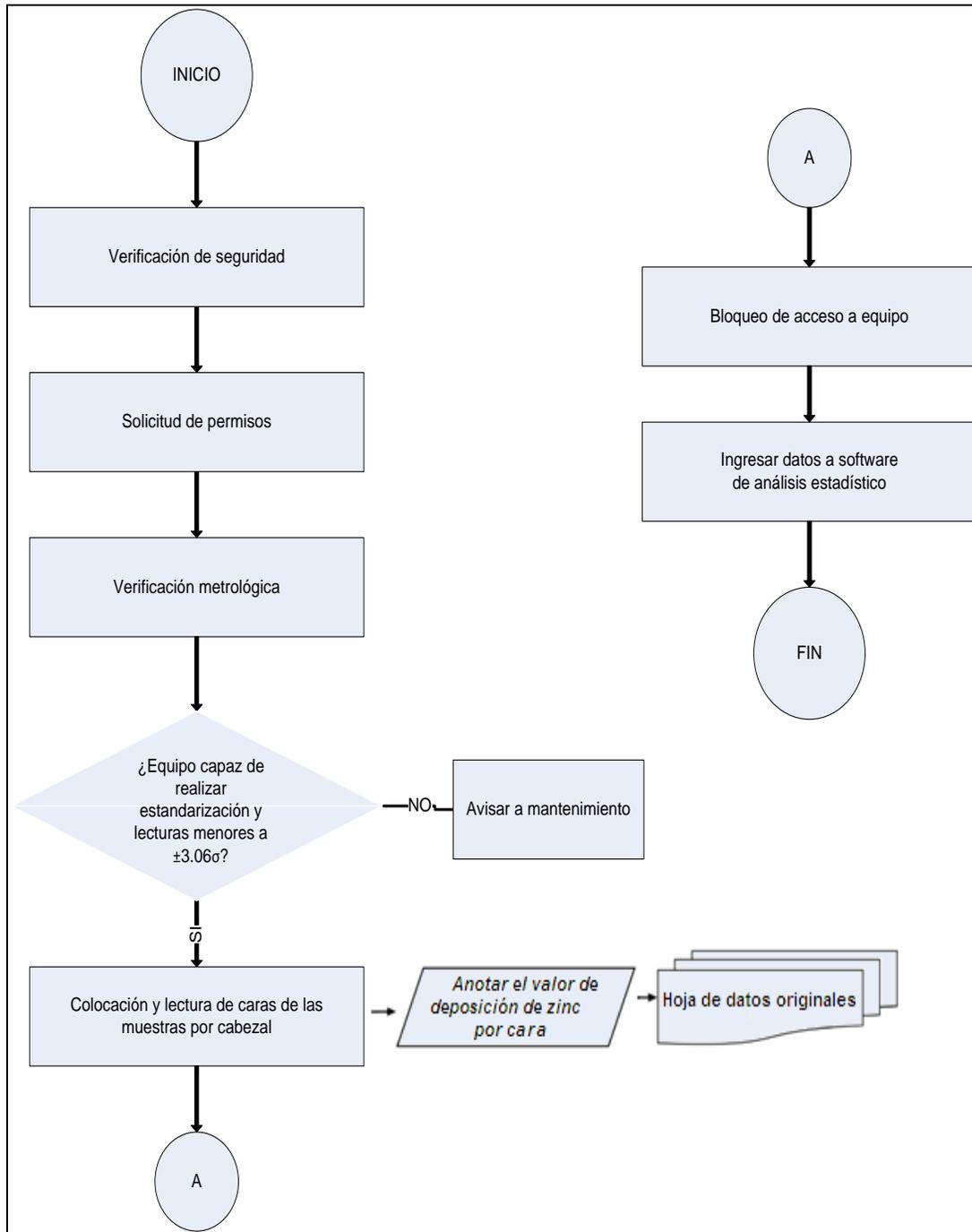
Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 3. **Manufactura de las muestras**



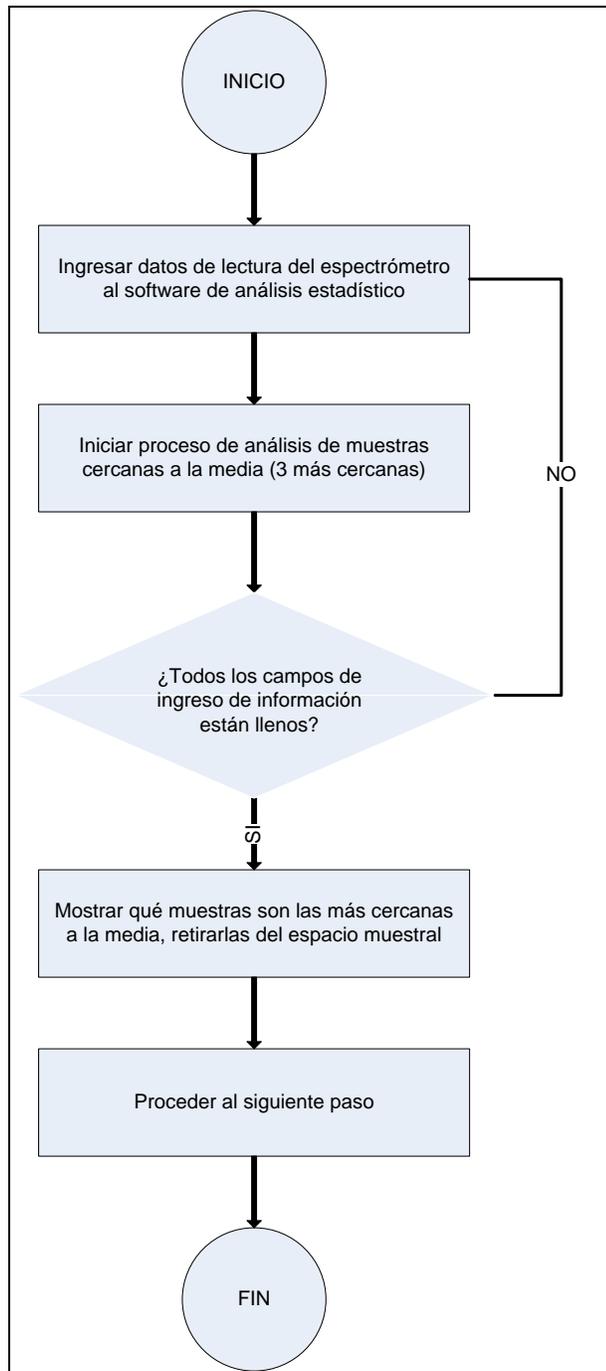
Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 4. Lectura de muestras en el espectrómetro



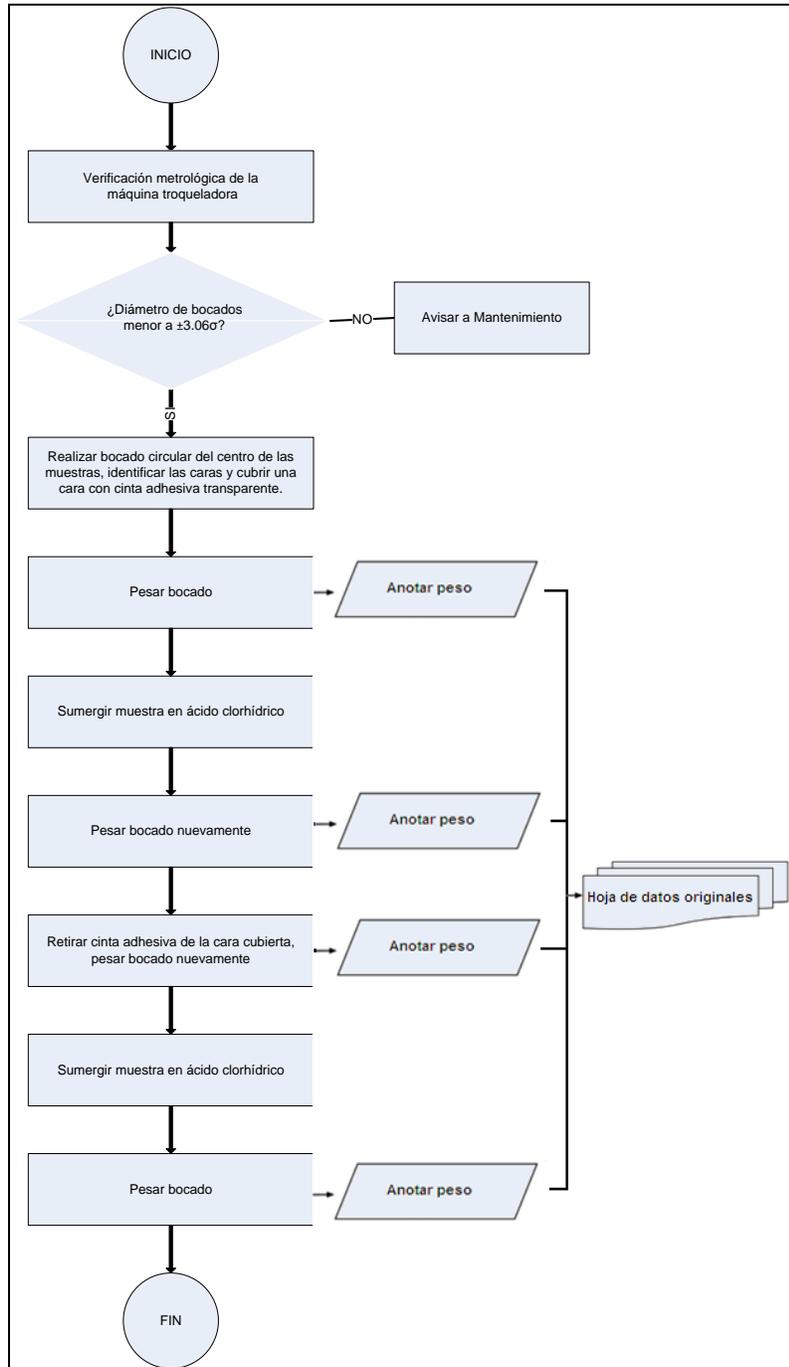
Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 5. **Determinación de las posibles MRC**



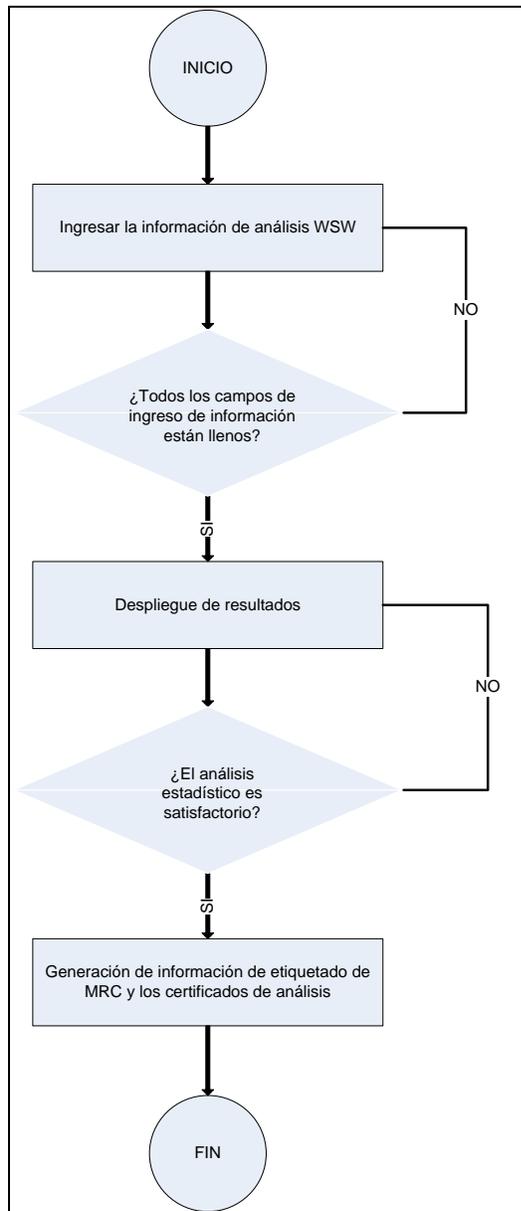
Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 6. Análisis gravimétrico WSW



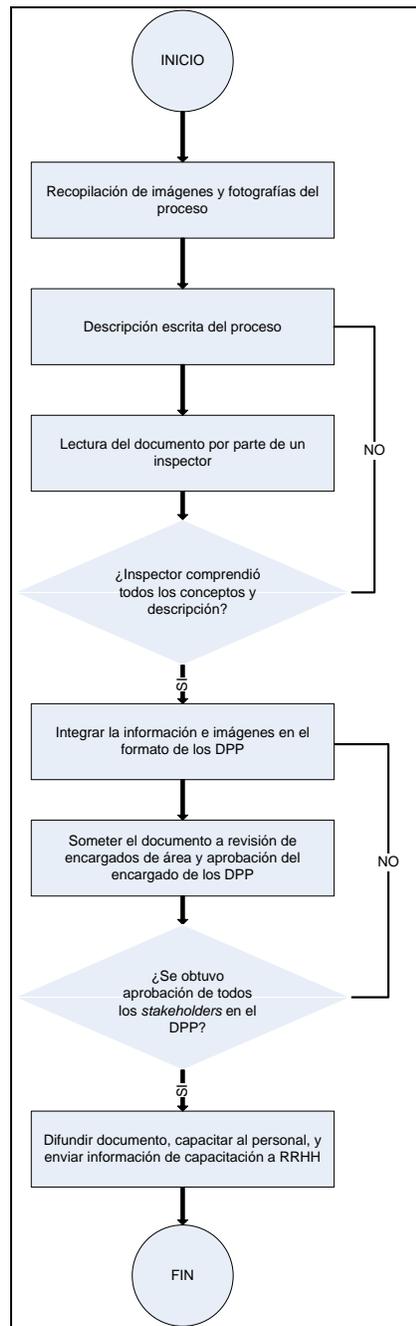
Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 7. **Cálculo de la regresión lineal por mínimos cuadrados de los datos de lectura del espectrómetro de rayos X y del análisis WSW, y predicción de los valores de capa por WSW para los MRC**



Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 8. Integración del procedimiento a los documentos de proceso de la empresa y capacitación del personal



Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

3.7. Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información

Para obtener un mejor resultado se procedió a ordenar los datos tabulados de la siguiente manera.

3.8. Hojas de tabulación de datos

En este capítulo se presentan todos los datos tabulados y las hojas de tabulación que se utilizaron para el desarrollo del proyecto.

Tabla V. **Tabla para datos de lectura de capa en el espectrómetro**

Núm. Muestra	ID muestra	Lectura cabezal superior (g/m ²)				Lectura cabezal inferior (g/m ²)			
		0°	90°	180°	270°	0°	90°	180°	270°
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									
19									
20									
21									
22									
23									
24									

Fuente: elaboración propia.

Tabla VI. **Tabla para datos del análisis gravimétrico WSW**

ID muestra	Deposición de capa (g/m ²)

Fuente: elaboración propia.

Tabla VII. **Tabla para datos de verificación metrológica del espectrómetro de rayos X**

Corrida	Valor leído (g/m ²)	Corrida	Valor leído (g/m ²)
1		13	
2		14	
3		15	
4		16	
5		17	
6		18	
7		19	
8		20	
9		21	
10		22	
11		23	
12		24	

Fuente: elaboración propia.

Tabla VIII. **Tabla para confirmación metrológica de los bocados circulares**

Bocado	Valor leído (m)	Corrida	Valor leído (m)
1		13	
2		14	
3		15	
4		16	
5		17	
6		18	
7		19	
8		20	
9		21	
10		22	
11		23	
12		24	

Fuente: elaboración propia.

3.9. Muestra de cálculo

Para hallar la deposición en capa de zinc mediante el método gravimétrico se utiliza la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{(m_0 - m_f)}{\frac{\pi}{4}d^2} \quad [\text{Ecuación núm. 1}]$$

Donde

δ = deposición de capa de galvanizado (g/m^2)

m_0 = masa inicial del bocado (g)

m_f = masa del bocado luego de decaparla (g)

d = diámetro del bocado, 5 m

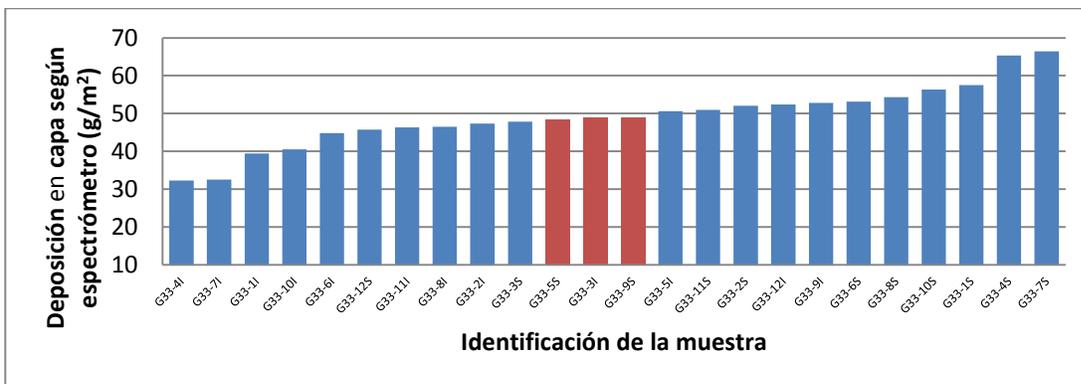
3.10. Análisis estadístico

El análisis estadístico se logra a través de un diseño experimental.

3.10.1. Diseño experimental

Para la evaluación experimental se utilizará un sistema al azar, que constará de 24 muestras de capa de zinc (dos por cada muestra de lámina) provenientes de una misma muestra de lámina. Se etiquetarán las capas dependiendo del origen de la lámina, para establecer trazabilidad a la posición de la muestra según la dirección de rolado. Se leerán las capas de recubrimiento al azar en el espectrómetro por esparcimiento de rayos X, se analizará la media aritmética de las lecturas, y se determinarán las tres muestras cuyo valor estén más próximos a la media, de manera similar a la siguiente.

Figura 9. **Gráfico de lecturas de deposición en capas de recubrimiento de zinc según espectrofotómetro RM318M, para muestras provenientes de una lámina con designación G33**



Fuente: elaboración propia.

Estas muestras (en rojo) serán retiradas del grupo, y al resto se les realizará el análisis gravimétrico WSW. Dichos resultados serán correlacionados mediante regresión lineal por mínimos cuadrados, de manera matricial:

$$Y = X\beta + e \quad \text{[Ecuación núm. 2]}$$

Donde

$Y = N \times 1$ vector de observaciones (WSW)

$X = N \times 1$ vector de constantes (lecturas ERX)

β = Constante paramétrica desconocida

e = Distribución aleatoria de errores

La constante paramétrica estimada mediante mínimos cuadrados se encuentra por la relación matricial:

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'Y \quad \text{[Ecuación núm. 3]}$$

Para hallar las observaciones atípicas se emplean tres vectores:

- Vector de residuales

$$R = (R_i) = Y - \hat{Y} = Y - X\hat{\beta} = (1 - (X'X)^{-1}X')Y \quad \text{[Ecuación núm. 4]}$$

- Varianza del conjunto de datos (insesgada, $k = 2$)

$$\sigma^2 = s^2 = \frac{SSE}{n-k-1} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-3} \quad \text{[Ecuación núm. 5]}$$

- Vector de covarianzas del estimado

$$V(\hat{Y}) = (X'X)^{-1}X'\sigma^2 \quad \text{[Ecuación núm. 6]}$$

- Vector de covarianza del residual

$$V(R) = (1 - (X'X)^{-1}X')\sigma^2 \quad \text{[Ecuación núm. 7]}$$

Donde

X' = transpuesta del vector de observaciones

\hat{Y} = estimado de las observaciones según el modelo $X\beta$

R_i = residual del i -ésimo término

σ^2 = varianza del conjunto de datos

SSE = suma de cuadrados del error

$V(\hat{Y})$ = vector de covarianzas de las estimaciones \hat{Y}

$V(R)$ = vector de covarianzas de los residuales R

Luego se hallan las Distancias de Cook de cada observación mediante la siguiente relación:

$$D_i = t^2 \frac{V(\hat{Y}_i)}{V(R_i)} \quad \text{[Ecuación núm. 8]}$$

Donde

D_i = distancia de Cook del i -ésimo término

Con este último dato, se aplica la conversión de los datos de las Distancias de Cook a valores de DFFITS mediante la siguiente fórmula:

$$DFFITS = \left(\frac{D_i p s^2}{s_i^2} \right)^{1/2}$$

Donde

D_i = distancia de Cook del i -ésimo término

p = número de variables en el sistema

s^2 = varianza de todos los datos

s_i^2 = varianza al retirar el i -ésimo dato

Se aplica el criterio de que el valor absoluto de DFFITS debe ser menor a $2\sqrt{\frac{p}{n}}$; caso contrario, el valor se elimina del conjunto de datos; asimismo, si el número de observaciones luego de aplicada la prueba es menor que 11, el experimento se considera fallido y se deberá empezar nuevamente con un conjunto nuevo de muestras.

Luego de hallar los elementos que no influyen negativamente a la regresión lineal, se procede a hacer un nuevo modelo de regresión lineal y se estima el coeficiente de correlación:

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad [\text{Ecuación núm. 9}]$$

Para hallar la incertidumbre relativa expandida de los MRC se utiliza el intervalo de confianza para una observación Y_0 :

$$y_0 = \hat{y}_0 \pm t_{\alpha/2} s \sqrt{1 + x'_0 (X'X)^{-1} x_0} \quad [\text{Ecuación núm. 10}]$$

Donde

SSR = suma de cuadrados de regresión

SST = suma total corregida de cuadrados de y

\bar{y} = media aritmética de las observaciones

x'_0 = transpuesta del vector de constantes para la observación Y_0

$t_{\alpha/2}$ = valor de la distribución t para $n-k-1$ grados de libertad

R_i = residual del i -ésimo término

Teniendo en cuenta que se tomarán válidos a R^2 válida si su valor es arriba de 0,95 y al intervalo de confianza si es menor al 3 % del valor de la predicción.

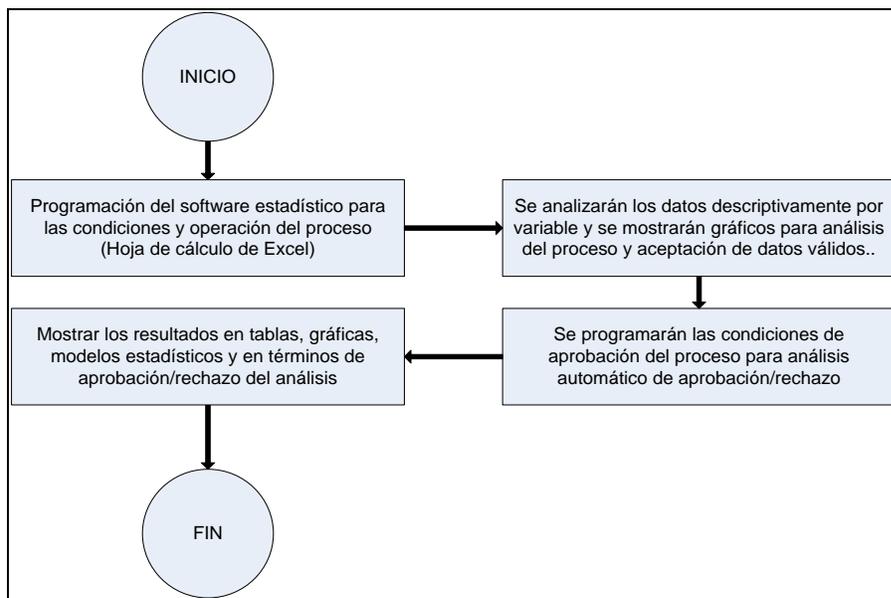
4. RESULTADOS

A continuación se describen los resultados.

4.1. Integración del procedimiento descrito por Crawford, Simpson y Friedersdorf para la obtención de los MRC a las condiciones de una línea de galvanizado

De acuerdo con los objetivos propuestos y con base en el tipo de variables se detallaron los modelos y técnicas de análisis mediante el siguiente diagrama experimental para el tratamiento de los datos.

Figura 10. Diagrama experimental para tratamiento de los datos

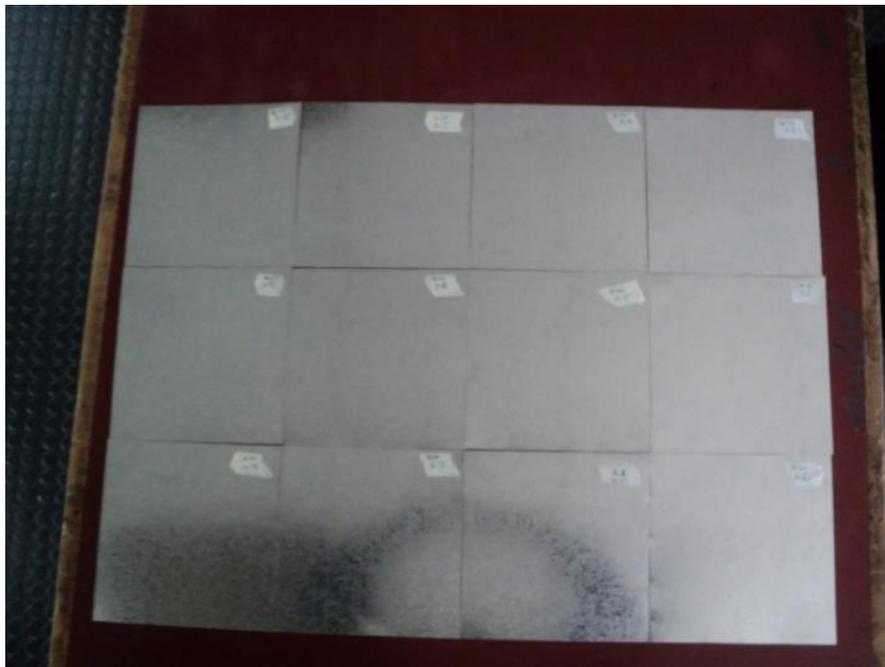


Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

4.2. Imágenes del proceso de preparación de muestras

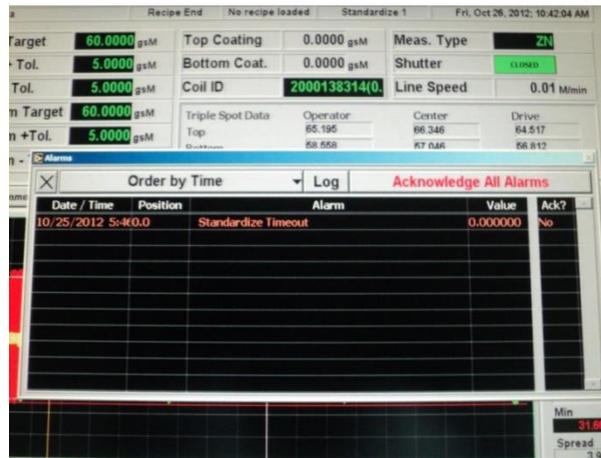
A continuación, se presentan las imágenes tomadas del proceso de preparación de las muestras.

Figura 11. **Muestra recortada, limpiada y etiquetada previo a ser analizada en el espectrómetro**



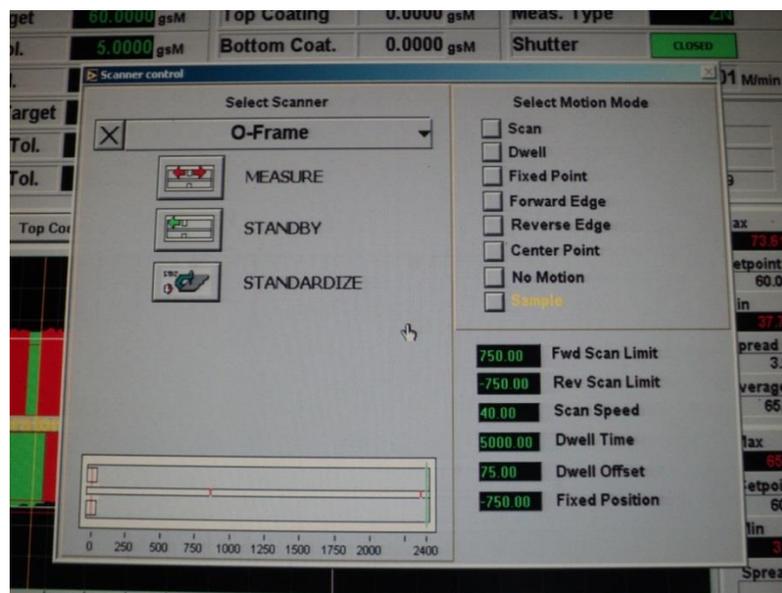
Fuente: elaboración propia.

Figura 12. Verificación del espectrómetro con la estandarización de los cabezales inferiores y superiores del equipo



Fuente: elaboración propia.

Figura 13. Modo de lectura de muestras



Fuente: elaboración propia.

Figura 14. **Introducción de una muestra aleatoria en el espacio específico en el espectrómetro**



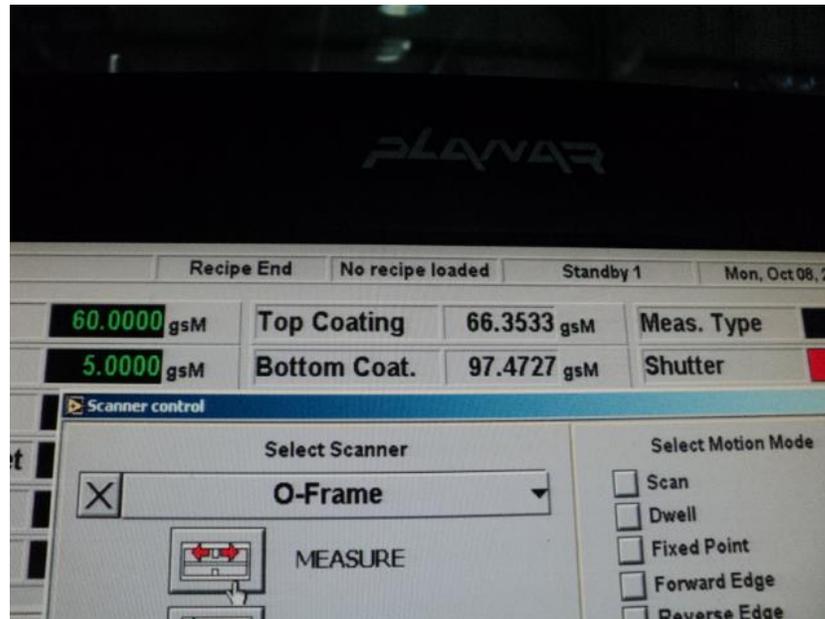
Fuente: elaboración propia.

Figura 15. **Proceso de lectura de los datos en el espectrómetro y en el panel de control**



Fuente: elaboración propia.

Figura 16. **Lectura en el panel de control del espectrómetro**

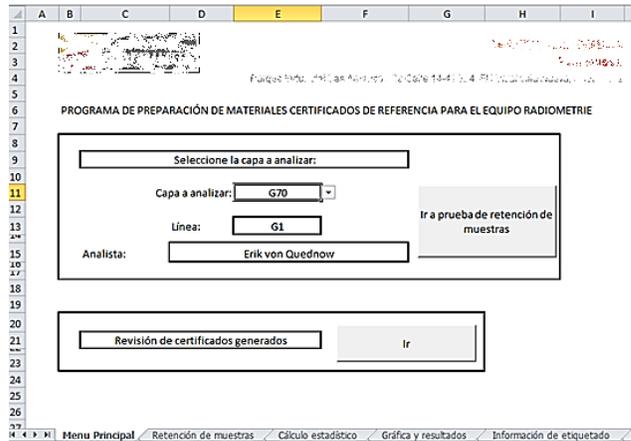


Fuente: elaboración propia.

4.3. Programación de software para análisis de datos

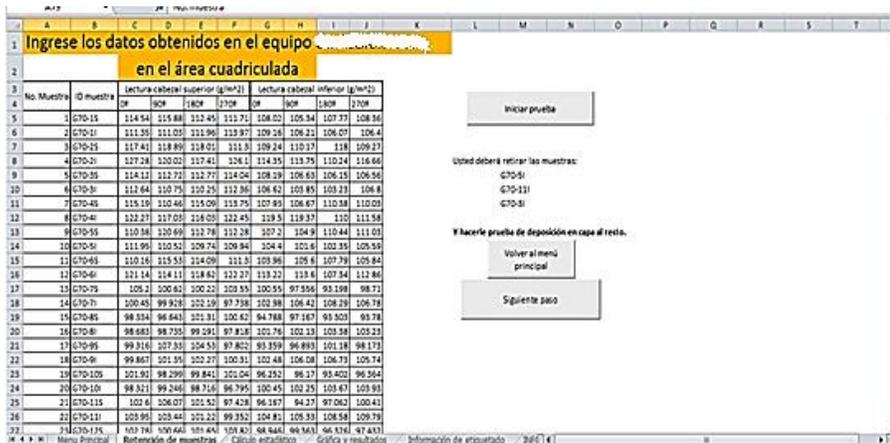
Se utilizó el paquete de software Microsoft Excel 2007, que es el software con el que la empresa tiene licencia en la mayoría de sus computadoras, así como el más fácil de operar y programar en términos de software de escritorio para manejo de datos y de cálculo; sin embargo, éste contiene una versión de Visual Basic para aplicaciones, la cual se usó para programación de una hoja de cálculo automatizada, con lo que se evitó la manipulación errónea de los usuarios en el proceso de ingreso de datos, en el estadístico de selección, análisis de datos y la generación del certificado para el material de referencia. Para comparación se usó un software estadístico conocido como R (Versión i386 3.0.2).

Figura 17. Inicio del programa para generación de los materiales certificados de referencia con los datos iniciales de la lámina de la que provendrá el MRC



Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Project.

Figura 18. Ingreso de los datos de lectura de cada una de las muestras en el espectrómetro y selección de las muestras destinadas a MRC



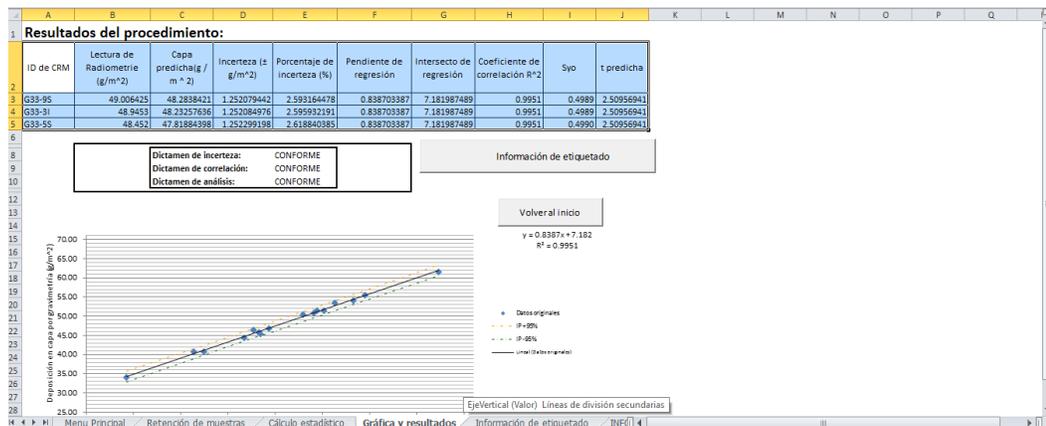
Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Project.

Figura 19. Ingreso de los resultados del análisis WSW de las muestras no seleccionadas para MRC

No. de muestra	ID de muestra	Capa (g/m ²)	Deposición por gravimetría (g/m ²)
1	G33-15	57.508475	55.5132
2	G33-11	39.40965	40.7437
3	G33-25	52.08425	50.9296
4	G33-21	47.32815	46.8552
7	G33-45	65.292125	61.6248
8	G33-41	32.288075	34.1228
11	G33-65	53.140325	51.4389
12	G33-61	44.77705	44.3087
13	G33-75	66.3965	53.4761
14	G33-71	32.512975	41.7623
15	G33-85	54.310225	53.4761
16	G33-81	46.457875	45.3273
19	G33-105	56.313675	53.9854
20	G33-101	40.47965	40.7437
21	G33-115	50.932825	50.4203
22	G33-111	46.316525	45.8366
23	G33-125	45.725375	46.3459
24	G33-121	52.407725	51.4389

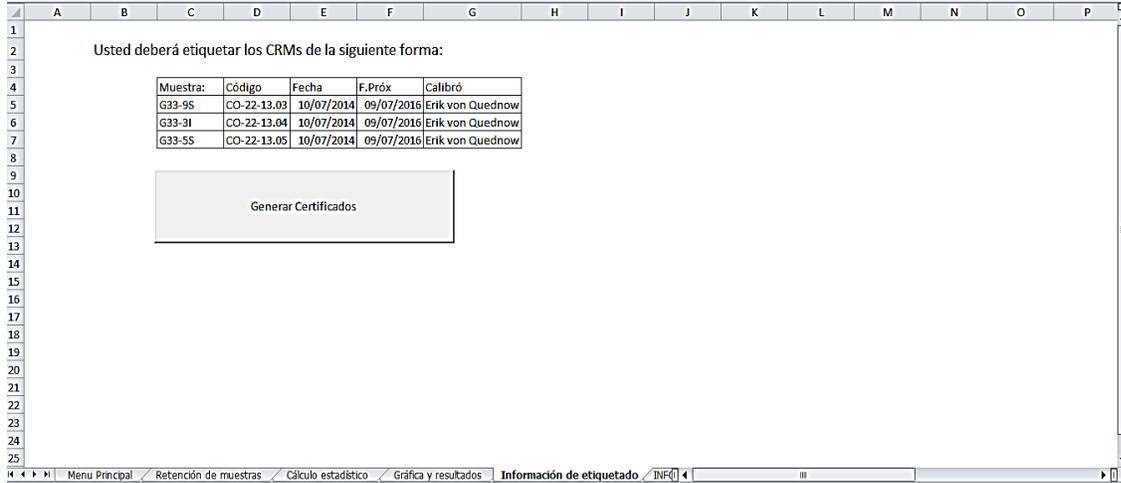
Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Project.

Figura 20. Análisis de regresión lineal de los datos de WSW vs. Lecturas de las muestras en el espectrómetro, y predicción de los valores de WSW de las muestras seleccionadas para MRC



Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Project.

Figura 21. Información de etiquetado de las MRC generada por el programa



Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Project.

Figura 22. Certificado de análisis de MRC generado por el programa



Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Project.

Figura 23. Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado

Control de CRMs Metrología																
Registro	Codificación de infor	Correlativ	Nº de Infor	ID de CRM	Lectura R	Capa predi	Incerteza	% Incerte	b	a	R ²	Sy0	t predich	Planta	Direc	
1	CCAPGCRM1112	1	CCAPGCRM1	G70-10S	107.011138	92.4976907	2.48218661	2.68351198	0.95531758	-9.73192976	0.9800	1.0152	2.44500561	Guatemala	8a. Cal	
2	CCAPGCRM1112	2	CCAPGCRM1	G70-10I	104.558738	90.1548699	2.48561245	2.75704735	0.95531758	-9.73192976	0.9800	1.0166	2.44500561	Guatemala	8a. Cal	
3	CCAPGCRM1112	3	CCAPGCRM1	G70-6S	108.311888	93.74032	2.48657085	2.65261613	0.95531758	-9.73192976	0.9800	1.0170	2.44500561	Guatemala	8a. Cal	
4	CCAPGCRM1112	4	CCAPGCRM1	G33-9S	49.006425	48.3378083	1.3648229	2.82351009	0.81714264	8.29256899	0.9832	0.4804	3.16338145	Guatemala	8a. Cal	
5	CCAPGCRM1112	5	CCAPGCRM1	G33-3I	48.9453	48.2878605	1.36536275	2.82754866	0.81714264	8.29256899	0.9832	0.4806	3.16338145	Guatemala	8a. Cal	
6	CCAPGCRM1112	6	CCAPGCRM1	G33-5S	48.452	47.884764	1.37102375	2.86317325	0.81714264	8.29256899	0.9832	0.4825	3.16338145	Guatemala	8a. Cal	
7	CCAPGCRM1112	7	CCAPGCRM1	G60-12I	95.770825	83.9469341	2.96025109	3.52633615	0.75674697	11.472653	0.9875	0.9358	3.16338145	Guatemala	8a. Cal	
8	CCAPGCRM1112	8	CCAPGCRM1	G60-6S	95.5877	83.8083549	2.96112442	3.5332091	0.75674697	11.472653	0.9875	0.9361	3.16338145	Guatemala	8a. Cal	
9	CCAPGCRM1112	9	CCAPGCRM1	G60-9I	94.9984	83.3624039	2.9650443	3.55681238	0.75674697	11.472653	0.9875	0.9373	3.16338145	Guatemala	8a. Cal	
10	CCAPGCRM1112	10	CCAPGCRM1	G40-9I	63.26055	61.7785047	1.3648229	2.82351009	0.81714264	8.29256899	0.9832	0.4804	2.84124425	Guatemala	8a. Cal	
11	CCAPGCRM1112	11	CCAPGCRM1	G40-5I	63.32495	61.8152781	1.36536275	2.82754866	0.81714264	8.29256899	0.9832	0.4806	2.84124425	Guatemala	8a. Cal	
12	CCAPGCRM1112	12	CCAPGCRM1	G40-5S	64.2071	62.3189987	1.37102375	2.86317325	0.81714264	8.29256899	0.9832	0.4825	2.84124425	Guatemala	8a. Cal	

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Project.

4.4. Generación de los MRC

Mediante el procedimiento anterior y con trazabilidad a un ente certificador para varias capas de deposición en galvanizado en caliente, según los diversos grosores de capa que la línea es capaz de producir.

Figura 24. Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G33 (I)

Certificado de análisis de CRM para equipo

N° de Informe: CCAPGCRM1112-005

DATOS DEL MATERIAL	Identificación: <u>CO-22-13.01</u> Capa (g/m ²): <u>48.2879</u> Incerteza (g/m ²): <u>±1.3654</u>
---------------------------	---

Planta: <u>Guatemala</u>	Fecha de Recepción: <u>G1</u>
Área: <u>Galvanizado</u>	Fecha de Calibración: <u>29/nov/2012</u>
Línea: <u>G1</u>	Fecha de descarte: <u>29/nov/2014</u>
Ubicación: <u>Ea. Calle 14-41 zona 4, Villa Nueva, Guatemala</u>	

DATOS TÉCNICOS

1. Preparación: preparado en el Laboratorio de Calidad de Planta
2. Descripción: este CRM es una hoja de acero galvanizado en caliente preparada en la línea G1 de la planta.
3. Uso sugerido: para calibración y control del equipo usado para determinar la disposición en capa de lámina galvanizada.
4. Estabilidad: transporte y almacenamiento bajo condiciones atmosféricas normales.
5. Instrucciones para el uso correcto: el material deberá estar limpio, libre de suciedad, entre otros. Solamente un lado del material está certificado y solo ese lado deberá ser usado. El lado sin certificado está identificado como tal.

Sobre el alcance de este certificado.
 Este Material Certificado de Referencia fue elaborado en base a la guía ISO 34 (Ref. 2). Este Material Certificado de Referencia fue producido de acuerdo a las Guías de las Series ISO 30.

Observaciones: _____

Erik von Quednow
REALIZÓ

REVISÓ

El presente documento no deberá ser reproducido ni alterado parcial o totalmente y requerirá de la autorización de la persona que lo revisa para ser duplicado.

Nov. 12 Rev.1
Hoja 1 de 3
FYAMET0002

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 25. Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G33 (II)

Continuación de los datos técnicos

CCAPGCRM1112-010

7. MÉTODO DE PREPARACIÓN: Las hojas de acero galvanizado fueron recibidas y probadas. Los especímenes de prueba fueron tomados, etiquetados, y usados para ser certificados mediante los métodos descritos en la sección 9 y descrito en detalle en la referencia 1. Las pruebas de homogeneidad son descritas en la sección 8.

8. ESTADO DE HOMOGENEIDAD: Pruebas de homogeneidad no fueron hechas en este CRM. La homogeneidad se evalúa entre muestras e internamente; la homogeneidad entre muestras no se evalúa ya que sólo un espécimen de este CRM existe. La heterogeneidad interna tampoco se evalúa ya que el área de medición del equipo de medición de capa por dispersión por rayos X y el método de análisis de gravimetría evalúan aproximadamente el mismo punto en el CRM.

9. ANÁLISIS COMPOSICIONAL: Deposición en capa: Método de análisis A: El valor de la concentración dado en la tabla 1 es el valor predicho (de la muestra de CRM retenida de los 24 especímenes originales muestreados para verificación) de la correlación de los métodos de análisis A y B.

10. LABORATORIO:
Laboratorio de Calidad de Planta

11. MÉTODO DE ANÁLISIS:
A. Método de análisis gravimétrico de deposición en capa, detallado en el procedimiento operativo PROCCA04018 para una única muestra circular de 5 cm de diámetro. Balanza OHAUS Explorer EX423 ubicada en el Laboratorio de Calidad.
B. Método de determinación de capa de galvanizado por dispersión de rayos X .
Línea G1, Planta .

12. CÁLCULO DE LA INCERTEZA ESTIMADA:
El cálculo de la incerteza estimada debido a la certificación composicional está dado por el intervalo de predicción de los valores de capa predichos desde la correlación de los métodos de análisis A y B. Para el valor certificado, el intervalo de predicción es el rango en el cual el nuevo valor de respuesta (el valor certificado) se espera que se encuentre basado en la correlación de los métodos comparativo y definitivo; es decir, el intervalo de predicción provee un intervalo de posibles respuestas dada una combinación de niveles de predicción.

$$U_{Composicional}(95\%) = \hat{P}(95\%)$$

$$U_{Composicional}(95\%) = \pm t \left(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2 \right) \times S_{y_0}$$

Nov. 12 Rev.1
Hoja 2 de 3
FYAMET00002

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 26. Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G33 (III)

Cálculo de la incertidumbre

CCAPGCRM1112-005

Donde

$$t\left(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2\right)$$

Es la t de Student para una probabilidad de error α (5%) y $n-2$ grados de libertad.

$$s_{yb} = \sqrt{s_{xy}^2 \times \left[1 + \frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}\right]}$$

s_{yb} Es la desviación estándar de la respuesta promedio dada la variabilidad en la pendiente "b" y el intercepto "a"; mientras que s_{xy}^2 el error cuadrático medio, que representa la varianza de las observaciones con respecto a la línea de regresión, y está dada por:

$$s_{xy}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}$$

Para este Material Certificado de Referencia, la incertidumbre está dada por:

$s_{yb} = 0.48055$

A un 95% de confianza, $t = 3.1634$

La incerteza estimada: $u = \pm 1.3654$

La incerteza porcentual correspondiente a este CRM:
 $\%u = 02.8275 \%$

U_{composicional} (95%) Incertidumbre estimada dada el análisis composicional (Inciso 9)
 La trazabilidad de los resultados de Calibración estarán expresados en el informe anexo correspondiente.
 Las condiciones ambientales se consideraran las reportadas en el informe de calibración.
 El presente informe se elaboro conforme a las normas:

ISO 34-2000	Guía para sistemas de calidad para la producción de Materiales de Referencia
ISO 30-1992	Términos y definiciones usados en conexión con Materiales de Referencia.
ISO 31-2000	Contenidos de etiquetas y certificados para Materiales de Referencia.
ISO 35-1989	Certificación de Materiales de Referencia - Principios Generales y Estadísticos.

Nov..12 Rev.1
Hoja 3 de 3
FYAMET00002

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 27. Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G40 (I)

Certificado de análisis de CRM para equipo

Nº de Informe: CCAPOCRM1112-010

DATOS DEL MATERIAL	Identificación: <u>CO-22-14.00</u> Capa (g/m ²): <u>61.7765</u> Incerteza (g/m ²): <u>±1.3648</u>
---------------------------	---

Planta: <u>Guatemala</u>	Fecha de Recepción: <u>G1</u>
Área: <u>Galvanizado</u>	Fecha de Calibración: _____
Línea: <u>G1</u>	Fecha de descarte: _____
Ubicación: _____	

DATOS TÉCNICOS

1. FUENTE: Material producido
2. PREPARACIÓN: Preparado en el Laboratorio de Calidad de Planta
3. DESCRIPCIÓN: Éste CRM es una hoja de acero galvanizado en caliente preparada en la línea G1 de la Planta
4. USO SUGERIDO: Para calibración y control del equipo usado para determinar la deposición en capa de la lámina galvanizada.
5. ESTABILIDAD, TRANSPORTE Y ALMACENAJE: Transporte y almaceene bajo condiciones atmosféricas normales.
6. INSTRUCCIONES PARA SU USO CORRECTO: El material deberá estar limpio, libre de suciedad, etc. Solamente un lado del material está certificado y sólo ese lado deberá ser usado. El lado sin certificado está identificado como tal.

Sobre el alcance de este certificado.
 Este Material Certificado de Referencia fue elaborado en base a la guía ISO 34 (Ref 2). Este Material Certificado de Referencia fue producido de acuerdo a las Guías de las Series ISO 30.

Observaciones: _____

Erik von Quednow REALIZO	REVISO
------------------------------------	---------------

El presente documento no deberá ser reproducido ni alterado parcial o totalmente y requerirá de la autorización de la persona que lo revisa para ser duplicado

Nov. 12 Rev.1
Hoja 1 de 3
FYAMET00002

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 28. Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G40 (II)

Continuación de los datos técnicos

CCAPCRM#112-010

7. MÉTODO DE PREPARACIÓN: Las hojas de acero galvanizado fueron recibidas y probadas. Los especímenes de prueba fueron tomados, etiquetados, y usados para ser certificados mediante los métodos descritos en la sección 9 y descrito en detalle en la referencia 1. Las pruebas de homogeneidad son descritas en la sección 8.

8. ESTADO DE HOMOGENEIDAD: Pruebas de homogeneidad no fueron hechas en este CRM. La homogeneidad se evalúa entre muestras e internamente; la homogeneidad entre muestras no se evalúa ya que sólo un espécimen de este CRM existe. La heterogeneidad interna tampoco se evalúa ya que el área de medición del equipo de medición de capa por dispersión por rayos X y el método de análisis de gravimetría evalúan aproximadamente el mismo punto en el CRM.

9. ANÁLISIS COMPOSICIONAL: Deposición en capa: Método de análisis A: El valor de la concentración dado en la tabla 1 es el valor predicho (de la muestra de CRM retenida de los 24 especímenes originales muestreados para verificación) de la correlación de los métodos de análisis A y B.

10. LABORATORIO:
Laboratorio de Calidad de Planta

11. MÉTODO DE ANÁLISIS:

A. Método de análisis gravimétrico de deposición en capa, detallado en el procedimiento operativo PROCCA04018 para una única muestra circular de 5 cm de diámetro. Balanza OHAUS Explorer EX423 ubicada en el Laboratorio de Calidad.

B. Método de determinación de capa de galvanizado por dispersión de rayos X
Línea G1, Planta

12. CÁLCULO DE LA INCERTEZA ESTIMADA:
El cálculo de la incerteza estimada debido a la certificación composicional está dado por el intervalo de predicción de los valores de capa predichos desde la correlación de los métodos de análisis A y B. Para el valor certificado, el intervalo de predicción es el rango en el cual el nuevo valor de respuesta (el valor certificado) se espera que se encuentre basado en la correlación de los métodos comparativo y definitivo; es decir, el intervalo de predicción provee un intervalo de posibles respuestas dada una combinación de niveles de predicción.

$$U_{\text{Composicional}}(95\%) = IP(95\%)$$

$$U_{\text{Composicional}}(95\%) = \pm t \left(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2 \right) \times s_{y0}$$

Nov. 12 Rev.1
Hoja 2 de 3
FVAMET00002

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 29. Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G40 (III)

Cálculo de la incertidumbre

CCAPOCRM1112-010

Donde

$$t \left(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2 \right)$$

Es la t de Student para una probabilidad de error α (5%) y $n-2$ grados de libertad.

$$s_{y_0} = \sqrt{s_{xy}^2 + \left[1 + \frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right]}$$

s_{y_0} Es la desviación estándar de la respuesta promedio dada la variabilidad en la pendiente "b" y el intercepto "a"; mientras que s_{xy}^2 es el error cuadrático medio, que representa la varianza de las observaciones con respecto a la línea de regresión, y está dada por:

$$s_{xy}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}$$

Para este Material Certificado de Referencia, la incertidumbre está dada por:

$s_{y_0} = 0.48036$

A un 95% de confianza, $t = 2.8412$

La incerteza estimada: $u = \pm 1.3648$

La incerteza porcentual correspondiente a este CRM:

$\%u = 02.8235 \%$

$\%u_{Composicional}(95\%)$ Incertidumbre estimada dada el análisis composicional (Inciso 9)
 La trazabilidad de los resultados de Calibración estarán expresados en el informe anexo correspondiente.
 Las condiciones ambientales se consideraran las reportadas en el informe de calibración.
 El presente informe se elaboro conforme a las normas:

ISO 34-2000	Guía para sistemas de calidad para la producción de Materiales de Referencia
ISO 30-1992	Términos y definiciones usados en conexión con Materiales de Referencia.
ISO 31-2000	Contenidos de etiquetas y certificados para Materiales de Referencia.
ISO 35-1989	Certificación de Materiales de Referencia - Principios Generales y Estadísticos.

Nov. 12 Rev.1
Hoja 3 de 3
FYAMET00002

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 30. Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G60 (I)

Certificado de análisis de CRM para equipo

Nº de Informe: CCAPGCRM1112-007

DATOS DEL MATERIAL	
Identificación:	CO-22-16.00
Capa (g/m ²):	83.9469
Incerteza (g/m ²):	±2.9603

Planta: Guatemala	Fecha de Recepción: G1
Área: Galvanizado	Fecha de Calibración: _____
Línea: G1	Fecha de descarta: _____
Ubicación: _____	

DATOS TECNICOS

1. FUENTE: Material producido
2. PREPARACIÓN: Preparado en el Laboratorio de Calidad de Planta
3. DESCRIPCIÓN: Éste CRM es una hoja de acero galvanizado en caliente preparada en la línea G1 de la Planta
4. USO SUGERIDO: Para calibración y control del equipo usado para determinar la deposición en capa de la lámina galvanizada.
6. ESTABILIDAD, TRANSPORTE Y ALMACENAJE: Transporte y almacene bajo condiciones atmosféricas normales.
8. INSTRUCCIONES PARA SU USO CORRECTO: El material deberá estar limpio, libre de suciedad, etc. Solamente un lado del material está certificado y sólo ese lado deberá ser usado. El lado sin certificado está identificado como tal.

Sobre el alcance de este certificado.
 Este Material Certificado de Referencia fue elaborado en base a la guía ISO 34 (Ref. 2). Este Material Certificado de Referencia fue producido de acuerdo a las Guías de las Series ISO 30.

Observaciones: _____

Erik von Quednow _____ REALIZÓ	_____ REVISÓ
--------------------------------------	-----------------

El presente documento no deberá ser reproducido ni alterado parcial o totalmente y requerirá de la autorización de la persona que lo revisa para ser duplicado

Nov. 12 Rev.1
Hoja 1 de 3
FYAMET00002

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 31. Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G60 (II)

Continuación de los datos técnicos

CCAPGCRM1112-010

7. MÉTODO DE PREPARACIÓN: Las hojas de acero galvanizado fueron recibidas y probadas. Los especímenes de prueba fueron tomados, etiquetados, y usados para ser certificados mediante los métodos descritos en la sección 9 y descrito en detalle en la referencia 1. Las pruebas de homogeneidad son descritas en la sección 8.

8. ESTADO DE HOMOGENEIDAD: Pruebas de homogeneidad no fueron hechas en este CRM. La homogeneidad se evalúa entre muestras e internamente; la homogeneidad entre muestras no se evalúa ya que sólo un espécimen de este CRM existe. La heterogeneidad interna tampoco se evalúa ya que el área de medición del equipo de medición de capa por dispersión por rayos X y el método de análisis de gravimetría evalúan aproximadamente el mismo punto en el CRM.

9. ANÁLISIS COMPOSICIONAL: Deposición en capa: Método de análisis A: El valor de la concentración dado en la tabla 1 es el valor predicho (de la muestra de CRM retenida de los 24 especímenes originales muestreados para verificación) de la correlación de los métodos de análisis A y B.

10. LABORATORIO:
Laboratorio de Calidad de Planta

11. MÉTODO DE ANÁLISIS:
A. Método de análisis gravimétrico de deposición en capa, detallado en el procedimiento operativo PROCCA04016 para una única muestra circular de 5 cm de diámetro. Balanza OHAUS Explorer EX423 ubicada en el Laboratorio de Calidad.
B. Método de determinación de capa de galvanizado por dispersión de rayos X.
Línea G1, Planta

12. CÁLCULO DE LA INCERTEZA ESTIMADA:
El cálculo de la incerteza estimada debido a la certificación composicional está dado por el intervalo de predicción de los valores de capa predichos desde la correlación de los métodos de análisis A y B. Para el valor certificado, el intervalo de predicción es el rango en el cual el nuevo valor de respuesta (el valor certificado) se espera que se encuentre basado en la correlación de los métodos comparativo y definitivo; es decir, el intervalo de predicción provee un intervalo de posibles respuestas dada una combinación de niveles de predicción.

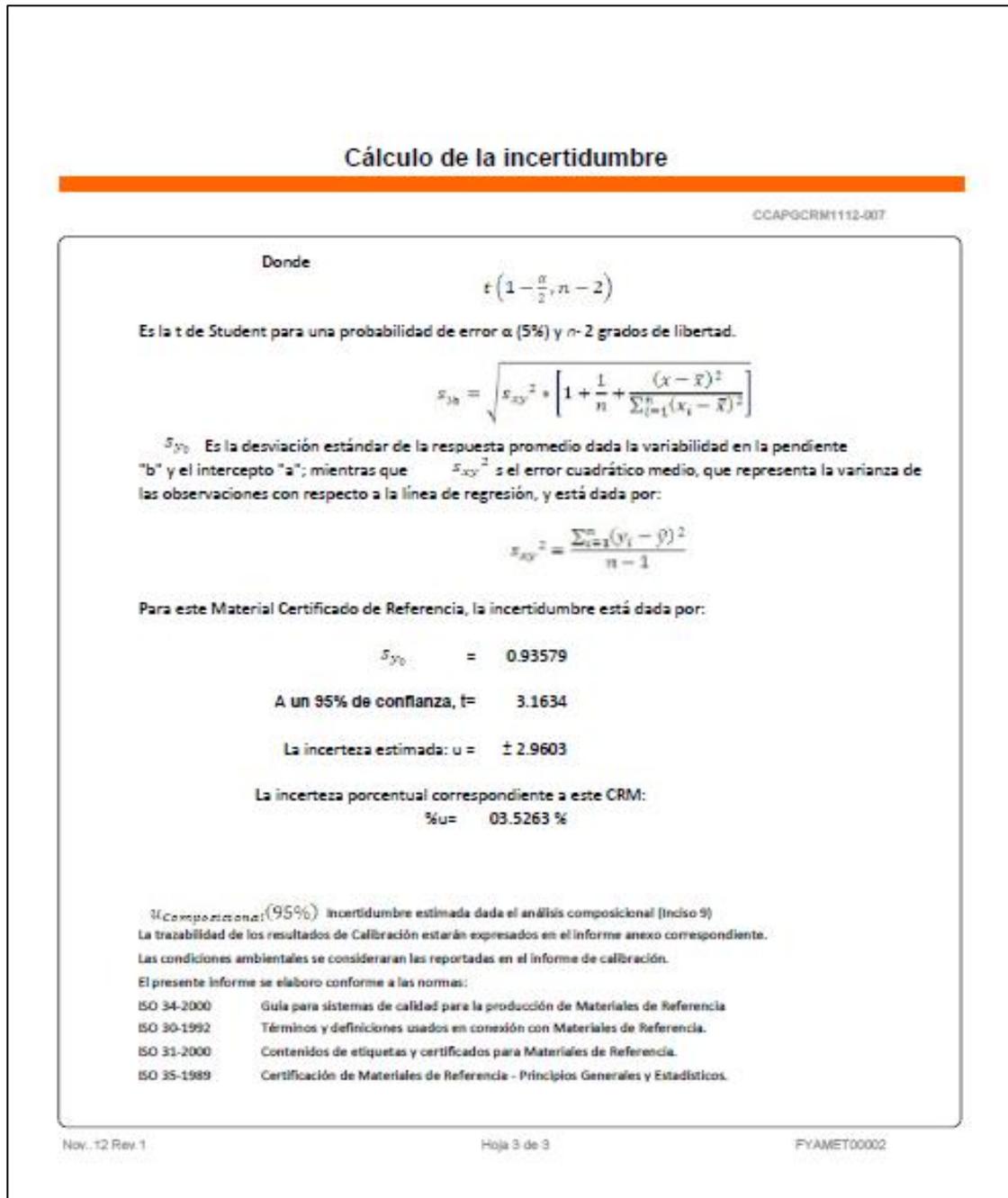
$$U_{\text{Composicional}}(95\%) = IP(95\%)$$

$$U_{\text{Composicional}}(95\%) = \pm t\left(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2\right) \times S_{y_0}$$

Nov. 12 Rev.1
Hoja 2 de 3
FYAMET00002

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 32. Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G60 (III)



Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 33. Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G70 (I)

Certificado de análisis de CRM para equipo

Nº de Informe: CCAPGCRM1112-001

DATOS DEL MATERIAL	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;">Identificación:</td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black;">CO-22-17.00</td> </tr> <tr> <td>Capa (g/m²):</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">92.4977</td> </tr> <tr> <td>Incerteza (g/m²):</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">±2.4822</td> </tr> </table>	Identificación:	CO-22-17.00	Capa (g/m ²):	92.4977	Incerteza (g/m ²):	±2.4822
Identificación:	CO-22-17.00						
Capa (g/m ²):	92.4977						
Incerteza (g/m ²):	±2.4822						

Planta: <u>Guatemala</u>	Fecha de Recepción: <u>G1</u>
Área: <u>Galvanizado</u>	Fecha de Calibración: <u>23/Nov/2012</u>
Línea: <u>G1</u>	Fecha de descarte: <u>23/Nov/2014</u>
Ubicación: _____	

DATOS TÉCNICOS

1. FUENTE: Material producido
2. PREPARACIÓN: Preparado en el Laboratorio de Calidad de Planta
3. DESCRIPCIÓN: Este CRM es una hoja de acero galvanizado en caliente preparada en la línea G1 de la Planta
4. USO SUGERIDO: Para calibración y control del equipo usado para determinar la deposición en capa de la lámina galvanizada.
6. ESTABILIDAD, TRANSPORTE Y ALMACENAJE: Transporte y almacene bajo condiciones atmosféricas normales.
8. INSTRUCCIONES PARA SU USO CORRECTO: El material deberá estar limpio, libre de suciedad. Solamente un lado del material está certificado y sólo ese lado deberá ser usado. El lado sin certificado está identificado como tal.

Sobre el alcance de este certificado.
 Este Material Certificado de Referencia fue elaborado en base a la guía ISO 34 (Ref. 2). Este Material Certificado de Referencia fue producido de acuerdo a las Guías de las Series ISO 90.

Observaciones: _____

Erik von Quednow
REALIZÓ

REVISÓ

El presente documento no deberá ser reproducido ni alterado parcial o totalmente y requerirá de la autorización de la persona que lo revisa para ser duplicado

Nov. 12 Rev.1
Hoja 1 de 3
FYAMET00002

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 34. Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G70 (II)

Continuación de los datos técnicos

CCAPGCRM1112-010

7. MÉTODO DE PREPARACIÓN: Las hojas de acero galvanizado fueron recibidas y probadas. Los especímenes de prueba fueron tomados, etiquetados, y usados para ser certificados mediante los métodos descritos en la sección 9 y descrito en detalle en la referencia 1. Las pruebas de homogeneidad son descritas en la sección 8.

8. ESTADO DE HOMOGENEIDAD: Pruebas de homogeneidad no fueron hechas en este CRM. La homogeneidad se evalúa entre muestras e internamente; la homogeneidad entre muestras no se evalúa ya que sólo un espécimen de este CRM existe. La heterogeneidad interna tampoco se evalúa ya que el área de medición del equipo de medición de capa por dispersión por rayos X y el método de análisis de gravimetría evalúan aproximadamente el mismo punto en el CRM.

9. ANÁLISIS COMPOSICIONAL: Deposición en capa: Método de análisis A: El valor de la concentración dado en la tabla 1 es el valor predicho (de la muestra de CRM retenida de los 24 especímenes originales muestreados para verificación) de la correlación de los métodos de análisis A y B.

10. LABORATORIO:
Laboratorio de Calidad de Planta

11. MÉTODO DE ANÁLISIS:
A. Método de análisis gravimétrico de deposición en capa, detallado en el procedimiento operativo PROCCA.04016 para una única muestra circular de 5 cm de diámetro. Balanza OHAUS Explorer EX423 ubicada en el Laboratorio de Calidad.
B. Método de determinación de capa de galvanizado por dispersión de rayos X:
Línea G1, Planta

12. CÁLCULO DE LA INCERTEZA ESTIMADA:
El cálculo de la incerteza estimada debido a la certificación composicional está dado por el intervalo de predicción de los valores de capa predichos desde la correlación de los métodos de análisis A y B. Para el valor certificado, el intervalo de predicción es el rango en el cual el nuevo valor de respuesta (el valor certificado) se espera que se encuentre basado en la correlación de los métodos comparativo y definitivo; es decir, el intervalo de predicción provee un intervalo de posibles respuestas dada una combinación de niveles de predicción.

$$U_{Composicional}(95\%) = 2P(95\%)$$

$$U_{Composicional}(95\%) = \pm t\left(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2\right) \times s_{y_0}$$

Nov. 12 Rev.1
Hoja 2 de 3
FVAMET00002

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 35. Registro de materiales de referencia certificados generados para consulta y generación del certificado de la capa G70 (III)

Cálculo de la incertidumbre

CCAPGCRM1112-001

Donde

$$t \left(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2 \right)$$

Es la t de Student para una probabilidad de error α (5%) y $n - 2$ grados de libertad.

$$s_{yb} = \sqrt{s_{xy}^2 \cdot \left[1 + \frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right]}$$

s_{yb} Es la desviación estándar de la respuesta promedio dada la variabilidad en la pendiente "b" y el intercepto "a"; mientras que s_{xy}^2 es el error cuadrático medio, que representa la varianza de las observaciones con respecto a la línea de regresión, y está dada por:

$$s_{xy}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}$$

Para este Material Certificado de Referencia, la incertidumbre está dada por:

$s_{yb} = 1.01521$

A un 95% de confianza, $t = 2.4450$

La incerteza estimada: $u = \pm 2.4822$

La incerteza porcentual correspondiente a este CRM:

$\%u = 02.6835 \%$

(Composicional: 95%) Incertidumbre estimada dada el análisis composicional (Inciso 9)
 La trazabilidad de los resultados de Calibración estarán expresados en el informe anexo correspondiente.
 Las condiciones ambientales se consideraran las reportadas en el informe de calibración.
 El presente informe se elaboro conforme a las normas:

ISO 34-2000	Guía para sistemas de calidad para la producción de Materiales de Referencia
ISO 30-1992	Términos y definiciones usados en conexión con Materiales de Referencia.
ISO 31-2000	Contenidos de etiquetas y certificados para Materiales de Referencia.
ISO 35-1989	Certificación de Materiales de Referencia - Principios Generales y Estadísticos.

Nov..12 Rev.1
Hoja 3 de 3
FYANET00002

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

4.5. Ilustración de las distintas etapas del procedimiento

En un documento de proceso para cumplir con los requerimientos de la Norma ISO 9001:2008 referentes a la documentación de todos los procedimientos y rutinas operativas de la planta.

Figura 36. Documento (procedimiento operativo) descriptivo del proceso de generación de las MRC (I)

	<h3>PROCEDIMIENTO OPERATIVO</h3>	Nivel: N3
		Código:
		Revisión:
		Fecha Emisión:
		Fecha Revisión:
Proceso: Control de Calidad	Título: Instructivo para obtención de CRM's de capa para el equipo de Radiometría	
Sub - Proceso: Metrología		

I. Propósito:
 Describir los pasos necesarios para la obtención de las CRM's de lámina de acero galvanizada para la verificación del equipo de Radiometría.

II. Alcance:
 Aplica para las obtenciones de CRM's en Planta Villa Nueva en las líneas G1 y G2.

III. Definiciones:
 CRM: (Del inglés Certified Reference Materials) Material de Referencia Certificado.

IV. Responsabilidades
 Es responsabilidad del Inspector de Calidad y/o del Analista de Laboratorio realizar los pasos acá descritos para la obtención de las CRM's de lámina de acero galvanizada.

V. Descripción de Procedimiento

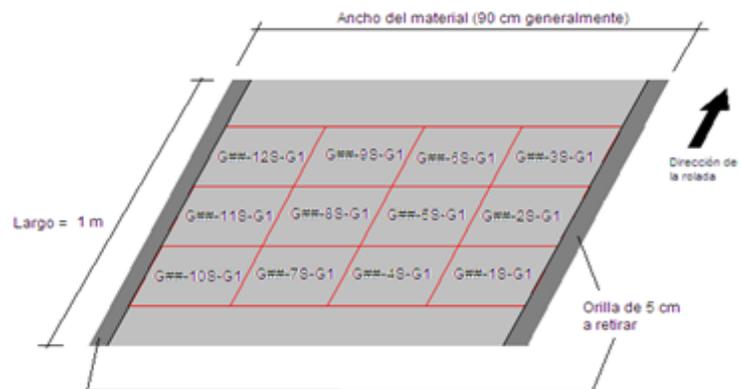
1.0 Actividades

1. Obtener una muestra de acero Galvanizado de una capa esperada que no sea de un extremo de rollo de acero negro, para evitar variaciones de capa por efecto de la soldadura. Se recomienda se obtenga la muestra en la partición de rollo galvanizado en la salida de la línea.
2. Realizar una prueba de deposición de zinc con ácido clorhídrico 1.1 N en una muestra circular de 5 cm de diámetro (por medio del sacabocado para Triple Spot, Referencia Instructivo PROCCA04016) en una muestra de un extremo del largo, para confirmar que el material está próximo al recubrimiento de zinc deseado para análisis. Si el procedimiento muestra que el material no tiene el recubrimiento deseado, se necesitaría nuevo material de muestra.
3. Obtener como mínimo una muestra de 1 m de largo el ancho del material.
4. Retirar 5 cm de la orilla del material paralela a la dirección de rolado; luego cortar 3 tiras de 20 cm de largo por el ancho del material y luego obtener 4 muestras de 20x20 cm de cada una de las tiras, obteniendo de esta forma 12 muestras en total. Identificar por número cada una de las muestras de acuerdo a su posición en la muestra inicial mediante la designación G## - ##S/l - G#, donde los primeros dígitos (G##) son los números de identificación de capa, y el resto son indicadores de la posición de la muestra en la lámina; S o l indica si es la cara superior o inferior de la lámina en la que dicha etiqueta ha sido hecha, y G# indica si el material fue creado en la línea G1 o G2. El tamaño de la etiqueta debe de ser de 1 pulgada de largo por 2 de ancho. Ejemplo: G70-1S-G1 indica que la

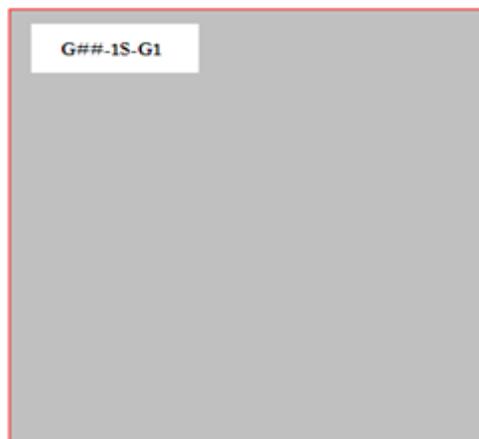
Continuación de la figura 36.

muestra pertenece a un set de muestras de lámina con capa G70, que estaba en la posición 1, que el lado marcado es la parte superior de la lámina y que fue creado en la línea G1.

Acorde con lo anterior, una representación sobre cómo debe ser etiquetada una muestra de lámina ya recortada y con la orilla de 5 cm de cada lado ya retirada:



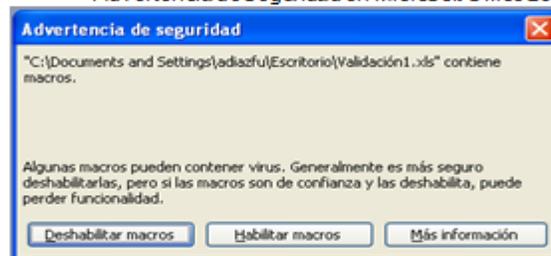
Esta es una representación de cómo debe de etiquetarse una muestra:



Continuación de la figura 36.

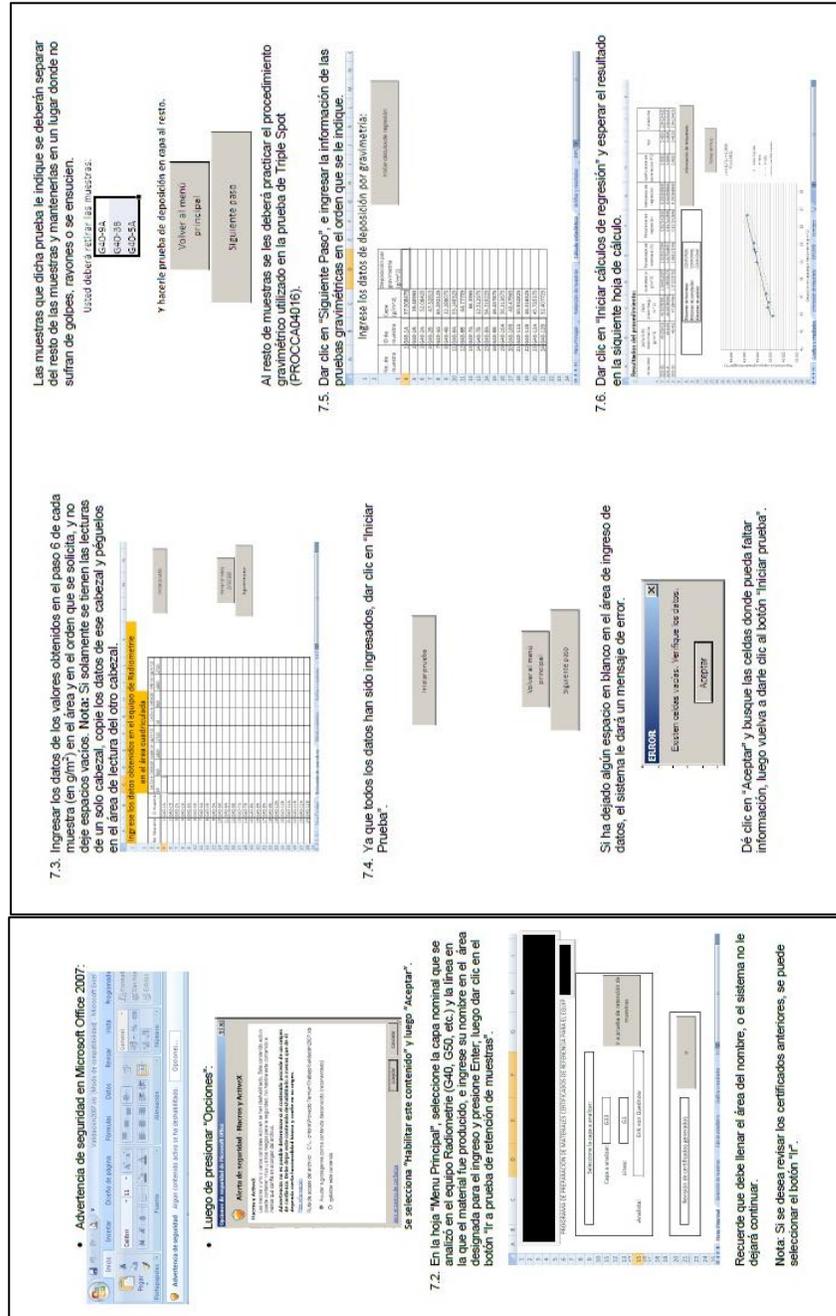
5. Limpiar las muestras con papel mayordomo o Wipe; si es posible, utilizar acetona para la limpieza con tal de remover aceite, suciedad y/o huellas dactilares.
6. Hacer cuatro mediciones puntuales, tomando a 0°, 90°, 180° y 270°, por cabezal (ocho en total por ser dos cabezales) en el equipo de Radiometrie (Referencia Instructivo PROMET00013, sección 6.0 y 7.0) para cada una de las muestras (el orden de medición de las muestras debe de ser al azar) y registrar los valores obtenidos. Si los valores para una sola muestra varían más de un 2%, repetir el procedimiento, y si vuelven a variar, obtener una nueva muestra y descartar la anterior. Registrar los datos y proceder al paso siguiente.
7. Dependiendo si se tiene Office 2003 u Office 2007 en la computadora, abrir el archivo Validación2003.xls o Validación2007.xls, respectivamente, y realizar el siguiente procedimiento:
 - 7.1. Al abrir el archivo, aparecerá una advertencia de seguridad que, dependiendo de si es Office 2003 u Office 2007, dirá lo siguiente: "C:\Documents and Settings\...Validación2003.xls contiene macros" o "Algún contenido activo se ha deshabilitado", respectivamente. En caso de ser Office 2003, dar clic en el botón "Habilitar macros", y en caso de ser Office 2007, dar clic en "Opciones", seleccionar "Habilitar este contenido" y luego "Aceptar".

- Advertencia de seguridad en Microsoft Office 2003:



Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 37. Documento (procedimiento operativo) descriptivo del proceso de generación de las MRC (II)



Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 38. Documento (procedimiento operativo) descriptivo del proceso de generación de las MRC (III)

Hay que poner especial atención en el recuadro de dictámenes, porque es lo que el sistema reconoce como un análisis válido. Si el dictamen de análisis indica "CONFORME", quiere decir que todos los cálculos han dado un resultado satisfactorio; y si indica "NO CONFORME", en el recuadro podrá ver si el error es debido a error en la incerteza (demasiado elevada para un patrón) o si es debido a la correlación (R^2 o la pendiente de regresión por debajo del valor mínimo). En ambos casos estará obligado a revisar los datos que ingresó en los incisos anteriores, y si no halla error en los datos que ingresó, entonces deberá repetir nuevamente el experimento desde el inicio, por lo que deberá ser muy cuidadoso con la manipulación de las muestras en todos los pasos anteriores y siguientes.

Nota: Puede que aparezca un cuadro de error que diga "Una fórmula de esta hoja de cálculo contiene una o más referencias no válidas"; en caso que aparezca, solamente dé clic en "Aceptar", el error es resultante de estar el gráfico vinculado a las celdas con anterior información y en el proceso de generación de la nueva información se borra dicho contenido.

- 7.7. Si el dictamen del análisis es "CONFORME", dé clic al botón de "Información de etiquetado" y copie los datos de "Código", "Fecha", "F.Próx" y "Calibró" en los nuevos CRM's correspondientes a la muestra que se le indica.

Usted deberá etiquetar los CRM's de la siguiente forma:

Muestra	Código	Fecha	F. Próx	Calibró
GA2-05	CO-22-12.02	06/12/2012	06/12/2014	Erik von Quaden
GA5-51	CO-22-12.04	06/12/2012	06/12/2014	Erik von Quaden
GA2-56	CO-22-12.05	06/12/2012	06/12/2014	Erik von Quaden

Generar Certificados

- 7.8. Una vez terminada de copiar la información en las etiquetas, dar clic en "Generar certificado", de esta forma se guardarán los datos y se podrá revisar los informes generados en la lista de certificados (Hoja de cálculo "INFORME") y obtener los certificados de los CRM's recién obtenidos. De lo contrario no podrá continuar y deberá verificar nuevamente los datos que ha ingresado.

Continuación de la figura 38.



Certificado de análisis de CRM para equipo

Identificación: 075-304
Capa (g/m²): 90-4977
Incidencia (g/m²): 12-4822

No. Control: 00

Planta: Guatemala
Área: Guatemala
Línea: 01
Ubicación: [Redacted]

Fecha de Recepción: 01
Fecha de Calibración: 22/01/2012
Fecha de desuso: 23/01/2013

El fuente: Material producido p...
Preparación: Preparado en: [Redacted]

Volver al inicio

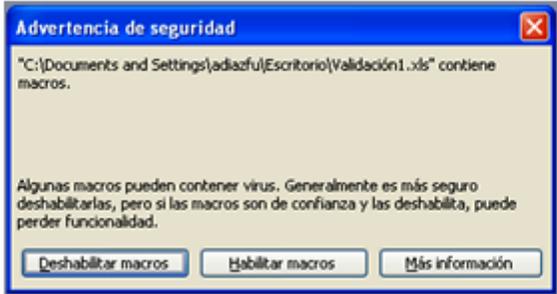
En la parte superior izquierda, justo a la par del título "Certificado de análisis..." se encuentra una barra de desplazamiento pequeña; esta barra sirve para desplazarse entre los certificados de los diferentes CRM ya generados anteriormente. Al ver dichos certificados no afecta en ningún modo la información que se ingresó con anterioridad.

7.9. Si se desea iniciar nuevamente el procedimiento para el análisis de una nueva capa, dar clic en "Volver al inicio" y vuelva a repetir los pasos anteriores.

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Figura 39. Documento (procedimiento operativo) descriptivo del proceso de generación de las MRC (IV)

Luego de seleccionar dicha opción, guarde el archivo y ciérrelo. Luego vuelva a abrir el archivo y le aparecerá la siguiente ventana:



Dar clic en "Habilitar macros", y de esta forma podrá empezar a manipular sus archivos.

Es posible que por las configuraciones de seguridad, cada vez que tenga que abrir nuevamente le aparecerá el texto anterior, por lo que deberá siempre dar clic en "Habilitar Macros".

2.0 Cálculos
No aplica.

VI. Situaciones especiales

Situación	Plan de Reacción	Responsable
No es posible la determinación de la deposición gravimétrica por falta de algún reactivo o equipo	Informar a algún Ingeniero de Calidad para que determine cómo realizar el análisis	Inspector de Calidad informa, Ingeniero de Calidad ejecuta.

VII. Herramientas y equipo

- Tijera de cortar lámina
- Cinta métrica y regla
- Equipo Radiometrie RM318M
- Sacabocados para prueba de Triple Spot
- Acido Clorhídrico al 1:1
- Papel absorbente o ~~Wipe~~
- ~~Beaker~~ de 250 ml

IX. Anexos

No aplican

X. Referencias

Continuación de la figura 39.

- Procedimiento operativo PROCCA04016, "Instructivo para prueba de Triple Spot

- Procedimiento operativo PROMET00013, "Instructivo para validar el software del escáner de lectura de capa de zinc".

ISO 34-2000	Guía para sistemas de calidad para la producción de Materiales de Referencia
ISO 30-1992	Términos y definiciones usados en conexión con Materiales de Referencia.
ISO 31-2000	Contenidos de etiquetas y certificados para Materiales de Referencia.
ISO 35-1989	Certificación de Materiales de Referencia - Principios Generales y Estadísticos.
ASTM A754/ A 754M – 96 (Reaprobado 2000)	Método estándar de prueba para Paso de Recubrimiento (Masa) de Coberturas Metálicas en Acero Mediante Fluorescencia de Rayos-X

XI. Estándar ISO – Cláusulas

7.6. Control de los equipos de seguimiento y de medición.

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

4.6. Capacitación a los diversos usuarios del procedimiento para cumplir con los requerimientos de la Norma ISO 9001:2008

Debido a la naturaleza de la industria y su posición en el mercado, se restringió la divulgación de dichos registros; sin embargo, de acuerdo con la Norma ISO 9001:2008, cualquier procedimiento estándar debe ser divulgado y el personal deberá ser capacitado de acuerdo a la calendarización de capacitaciones de la empresa.

5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

La integración del procedimiento descrito por Crawford, Simpson y Friedersdorf para la obtención de los MRC a las condiciones de la línea de galvanizado se realizó paso a paso acorde a lo realizado en laboratorio por los autores antes descritos; al realizarlo se confirma que el procedimiento no incurre en repeticiones ya que no se ve afectado por irregularidades en la lámina, al contrario que el procedimiento descrito en la norma ASTM correspondiente.

En cuanto al software y su programación, el objetivo era obtener un método de cálculo que fuese relativamente simple de usar, al menos para usuarios con conocimientos básicos en el uso del software del que se cuenta con licencia (Microsoft Office) y simplificar los cálculos estadísticos necesarios no sólo para seleccionar las muestras adecuadas para ser usadas como material de referencia, sino también para realizar la regresión lineal de cada capa y discriminar de manera sencilla pero con una base de cálculo confiable aquellos resultados que tuvieran un comportamiento atípico con el experimento y retirarlo del cálculo de la regresión para cumplir con los límites requeridos de los valores de predicción para cada muestra seleccionada según los requerimientos de un MRC de lámina galvanizada.

Acorde con los resultados y el cuadro comparativo de las curvas de regresión generadas por el procedimiento de Excel y el procedimiento realizado mediante el software estadístico R, se puede observar que los resultados obtenidos con cada uno de los softwares son casi los mismos, con la diferencia en las cifras después del punto decimal, que en Excel fueron predeterminadas a

4 y en R no es posible modificarlas y están fijas en 6; aun así, los coeficientes de correlación tienen las mismas cifras significativas y no difieren en los valores, lo que sugiere que los procedimientos realizados en Excel y en R son los mismos para la realización del cálculo de regresión.

Asimismo, la programación del archivo de Excel mediante Visual Basic para aplicaciones integró el procedimiento de registro y generación de certificados para cada MR, y a la vez codificando cada muestra según los requisitos metrológicos de clasificación de la compañía para evitar réplicas de cada uno de los MRC generados mediante el procedimiento a lo largo del tiempo. Esto a su vez es requisito indispensable para la generación del certificado metrológico que da cuenta de las propiedades del material de referencia y de la trazabilidad metrológica del mismo. Es de notar que no se generaron los MRC de cada una de las capas que la línea es capaz de generar, sin embargo con los MRC obtenidas se es capaz de calibrar el espectrómetro abarcando el rango de la producción de la planta.

En cumplimiento de la Norma ISO 9001:2008, también se realizó un manual del procedimiento operativo para la obtención del material de referencia desde la toma de la lámina hasta su limpieza, corte, lectura en espectrómetro, selección de la muestra para predicción de capa, análisis WSW, evaluación estadística y predicción de capa para los MR, codificación, generación del informe y consulta de información de los MRC ya generados. Como norma, los usuarios deben recibir capacitación de todos los procedimientos, por lo que el cumplimiento del objetivo de capacitar a los usuarios se agendó en cuanto el procedimiento fue registrado en la base de datos y se impartió la capacitación antes de cumplirse los 3 meses de publicado el procedimiento.

CONCLUSIONES

1. Se integró el procedimiento de Crawford, Simpson y Friedersdorf a las condiciones de la línea de galvanizado y del laboratorio de calidad como un procedimiento operativo para generación de materiales de referencia certificados de la empresa galvanizadora según los requerimientos de la Norma ISO 9001:2008.
2. Se programó el software computacional para el manejo estadístico de los datos, sin mostrar diferencia con un programa estadístico dedicado y capaz de generar certificados de análisis metrológico de los materiales de referencia.
3. Se generaron los MRC necesarios para calibrar el espectrómetro en el rango de producción de capas de la línea de galvanizado, con trazabilidad a un ente certificador.
4. El procedimiento de generación de MRC mediante el método de Crawford, Simpson y Friedersdorf adaptado a las condiciones de la línea de galvanizado fue documentado mediante las reglas de la empresa galvanizadora, acorde con los requerimientos de la Norma ISO 9001:2008.
5. Se capacitó al personal operativo del Departamento de Calidad de la empresa galvanizadora para darle cumplimiento a la Norma ISO 9001:2008 referente a capacitación del personal en los procedimientos operativos de la planta.

BIBLIOGRAFÍA

1. ASTM INTERNATIONAL. *Standard Practice for Dealing With Outlying Observations*. ASTM E178 – 80 (Reapproved 1989). West Conshohocker, USA: ASTM, 1989. 392 p.
2. _____ . *Standard Specification for Steel Sheet, Zinc-Coated (Galvanized) or Zinc-Iron Alloy-Coated (Galvannealed) by the Hot-Dip Process*. ASTM A653/A653M – 11. West Conshohocker, USA: ASTM, 2011.
3. _____ . *Standard Test Method for Coating Weight (Mass) of Metallic Coatings on Steel By X-Ray Fluorescence*. ASTM A754/A754 M – 96 (Reapproved 2000). West Conshohocker, USA: ASTM, 2001.
4. _____ . *Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products*. ASTM A370 – 12a (Reapproved 2000). West Conshohocker, USA: ASTM, 2012.
5. _____ . *Standard Test Method for Weight [Mass] of Coating on Iron and Steel Articles with Zinc or Zinc-Alloy Coatings*. ASTM A90/A90M – 13. West Conshohocker, USA: ASTM, 2013.
6. Bloggers.com. *Simple Linear Regression*. [en línea]. <<http://www.r-bloggers.com/simple-linear-regression>>. [Consulta: enero de 2016].

7. COOK, R. Dennis. *Detection of Influential Observations in Linear Regression*. [en línea]. <<http://links.jstor.org/sici?sici=0040-1706%28197702>>. [Consulta: noviembre de 2015].
8. CRAWFORD, Larry; SIMPSON, Theresa; FRIEDERSDORF, Fritz. *Generation of Hot Dip Galvanized Coated Sheet Certified Reference Materials Using X-Ray Fluorescence and Gravimetry*. [en línea]. <<http://www.gaa.com.au/uploads/Atmospheric%20Corrosion%20Resistance%20of%20HDG%20Coatings.pdf>>. [Consulta: octubre de 2003].
9. GALVANIZERS ASOCIATION OF AUSTRALIA. *Atmospheric Corrosion Resistance of Hot Dip Galvanized Coatings* [en línea]. <<http://www.gaa.com.au/uploads/Atmospheric%20Corrosion%20Resistance%20of%20HDG%20Coatings.pdf>>. [Consulta: mayo 10 de 2013].
10. GALVINFO CENTER. *Control of Coating Weight [Mass] for Continuous Hot-Dip Galvanized Sheet Products* [en línea]. <http://www.galvinfo.com/ginotes/GalvInfoNote_2_5.pdf>. [Consulta: agosto de 2015].
11. GALVINFO CENTER. *The Continuous Hot-Dip Coating Process for Steel Sheet Products*. [en línea] <http://www.galvinfo.com/ginotes/GalvInfoNote_2_1.pdf>. [Consulta: marzo de 2016].
12. ISO. *Sistemas de Gestión de la Calidad. Requisitos. ISO 9001:2008*. Ginebra, Suiza. ISO, 2008.

13. _____ . *Zinc coatings — Guidelines and recommendations for the protection against corrosion of iron and steel in structures — Part 1: General principles of design and corrosion resistance* ISO 14713-1:2009. Ginebra, Suiza: ISO, 2008.
14. MCDONALD, Barry. *A Teaching Note on Cook's Distance – A Guideline*. [en línea]. <http://mro.massey.ac.nz/bitstream/handle/10179/4352/A_Teaching_Note_on_Cooks_Distance-A_Guideline.pdf?sequence=1>. [Consulta: mayo de 2013].
15. R- WALPOLE, Ronald; MYERS, Raymond. *Probabilidad y Estadística*. 4a ed. México: McGraw-Hill, 1992. 482 p.
16. ROCA RAMÍREZ, Jorge Rony. *Diseño experimental de una aleación zinc-aluminio para la reducción de la variabilidad de la concentración de aluminio en el proceso de galvanizado*. Trabajo de graduación de Ingeniería Química. Universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ingeniería, 2008.
17. ZAIONTZ, Charles. *Real Statistics Using Excel*. [en línea]. <<http://www.real-statistics.com/multiple-regression/outliers-and-influencers/>>. [Consulta: julio de 2014].

APÉNDICES

Apéndice 1. Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información

- Datos de lectura en el espectrómetro

Confirmación metrológica del espectrómetro

Corrida	Valor leído (g/m ²)	Corrida	Valor leído (g/m ²)
1	55,1408	13	54,5191
2	55,7151	14	54,9654
3	55,7174	15	54,6179
4	55,8063	16	55,0648
5	55,3010	17	54,8086
6	55,1555	18	54,8826
7	55,0435	19	56,1042
8	55,2220	20	56,2264
9	55,4435	21	56,5296
10	55,3131	22	56,1049
11	55,6089	23	56,3032
12	55,8251	24	56,1324

Promedio = 55,4813

Desviación estándar = 0,565

Error = 1,73

Fuente: elaboración propia.

Continuación del apéndice 1.

Datos de lectura de capa G33 en el espectrómetro

		0°	90°	180°	270°	0°	90°	180°	270°
1	G33-1A	59.3758	58.5883	58.5458	59.5695	56.0014	55.8389	56.3424	55.8057
2	G33-1B	40.6289	40.5118	40.0696	41.3621	38.6157	38.1350	37.9018	38.0523
3	G33-2A	52.8637	52.4485	53.0934	53.1729	51.2579	50.7221	51.1964	51.9191
4	G33-2B	48.7420	48.2104	48.9565	49.6385	46.0930	45.6018	45.6913	45.6917
5	G33-3A	48.8956	48.6720	49.3133	49.9445	46.7874	46.5874	46.1603	46.0697
6	G33-3B	50.5010	49.9699	50.4460	50.8915	47.8370	47.5055	46.8014	47.6101
7	G33-4A	66.2554	65.9924	65.6260	65.9895	65.0540	64.2794	64.1138	65.0265
8	G33-4B	32.1612	33.0235	33.1455	33.3934	31.6872	31.3501	31.3543	32.1894
9	G33-5A	49.3113	48.2645	48.4284	49.0178	48.7053	48.0337	47.5628	48.2922
10	G33-5B	52.6024	52.1932	52.4038	52.3734	48.7336	48.7822	48.8832	49.0846
11	G33-6A	54.8394	53.8096	55.0087	55.2128	51.6624	51.0054	51.4091	52.1752
12	G33-6B	46.5488	46.8333	46.2023	46.4422	43.2064	43.4197	42.8623	42.7014
13	G33-7A	67.8330	68.6087	67.7449	67.6069	64.8736	64.7733	65.1967	64.5349
14	G33-7B	33.2307	34.2349	34.2441	34.5033	31.1209	30.2533	31.3607	31.1559
15	G33-8A	56.0690	56.2791	55.8378	55.8588	52.1368	53.1083	52.9066	52.2854
16	G33-8B	46.3782	46.5595	46.7413	47.1175	46.0804	46.4371	45.6895	46.6595
17	G33-9A	50.0309	49.9638	50.5254	50.4843	47.4627	47.6386	48.1288	47.8169
18	G33-9B	54.3136	54.1438	54.2268	54.7128	52.0778	51.2628	50.6344	51.0824
19	G33-10A	57.7586	57.2421	57.9298	58.1013	53.8994	55.1471	55.7204	54.7107
20	G33-10B	42.5135	41.4126	41.9058	42.2846	39.0533	39.3602	38.4376	38.8696
21	G33-11A	52.5065	52.7184	52.3436	52.6512	50.3561	49.1852	48.6874	49.0142
22	G33-11B	47.6395	47.8756	47.8547	47.7971	43.8171	44.7512	45.7621	45.0349
23	G33-12A	45.4018	46.3330	47.3441	46.1817	44.2742	44.9054	45.7945	45.6483
24	G33-12B	54.2249	54.1815	53.0179	54.3206	51.6635	50.4801	50.6751	50.6982

Fuente: elaboración propia.

Datos de lectura de capa G40 en el espectrómetro

No. Muestra	ID muestra	Lectura cabezal superior (g/m ²)				Lectura cabezal inferior (g/m ²)			
		0°	90°	180°	270°	0°	90°	180°	270°
1	G40-1A	70,5525	70,0856	70,6636	70,8728	68,2677	67,9014	67,6278	68,5956
2	G40-1B	56,9007	56,3491	56,8863	57,3623	55,4251	55,2693	55,1699	56,5013
3	G40-2A	65,5732	64,3632	64,9709	66,2051	64,4470	63,0222	63,6895	65,0079
4	G40-2B	61,9144	60,8859	60,4404	62,1444	58,8448	58,3729	58,2906	60,0042
5	G40-3A	71,0972	71,6076	71,0560	70,8589	68,3550	67,7588	67,9294	68,0175
6	G40-3B	55,9633	56,2263	55,4645	55,4503	54,0365	54,5037	53,9055	54,4325
7	G40-4A	60,9362	61,5860	60,6848	60,2205	57,7440	58,0492	57,5202	56,7285
8	G40-4B	69,5258	69,5792	70,3027	70,7443	66,8388	66,6226	67,5921	68,7131
9	G40-5A	64,5726	67,1219	66,1127	64,8505	62,5502	63,4593	63,8901	61,0995
10	G40-5B	63,6549	64,0400	63,1839	63,6965	63,5675	62,7822	63,1169	62,5577
11	G40-6A	66,6837	66,8271	66,7576	66,3431	62,8191	63,9691	63,0032	62,3925
12	G40-6B	60,9207	60,5364	60,7193	60,9572	59,6831	59,7996	59,9579	59,9204
13	G40-7A	69,2323	69,1965	69,8775	68,7274	68,1805	69,1021	68,4025	68,7136
14	G40-7B	57,8597	58,1948	58,2987	57,5554	54,1099	54,7496	54,4061	53,5866
15	G40-8A	71,4774	71,2475	71,0123	70,3246	69,6144	70,8023	69,6573	70,3090
16	G40-8B	56,3196	55,7993	55,6903	56,2503	52,4710	53,4317	53,4955	52,2779
17	G40-9A	61,3056	61,6127	62,1949	61,7296	59,2708	58,7587	58,6719	59,2788
18	G40-9B	64,5337	63,4265	62,9013	63,5725	63,2267	62,7229	62,2809	63,4199
19	G40-10A	58,3466	58,8669	58,9941	58,3080	57,4360	57,0849	57,1979	57,7376
20	G40-10B	66,3454	66,0506	65,3694	66,4291	66,2646	65,5212	65,2262	65,6221
21	G40-11A	69,1801	69,6141	68,2059	68,2037	67,2035	67,9031	67,0909	67,1955
22	G40-11B	59,5123	59,9992	59,7085	59,3591	56,8579	57,3378	57,6411	56,9021
23	G40-12A	68,2386	69,1335	67,9634	67,1809	65,0654	65,4561	65,2574	63,6425
24	G40-12B	59,6958	60,8465	61,0552	60,1655	58,5210	59,6177	60,2050	59,0261

Fuente: elaboración propia.

Continuación del apéndice 1.

Tabla para datos de lectura de capa G60 en el espectrómetro

No. Muestra	ID muestra	Lectura cabezal superior (g/m ²)				Lectura cabezal inferior (g/m ²)			
		0°	90°	180°	270°	0°	90°	180°	270°
1	G60-1A	102,4799	102,8520	102,6749	103,5549	104,1583	103,2092	104,6051	103,9903
2	G60-1B	87,0771	88,3627	88,7068	88,2284	89,3761	91,8741	91,8962	90,7710
3	G60-2A	105,1957	106,2915	106,4689	105,9062	106,3883	106,7947	107,2203	106,6604
4	G60-2B	83,1408	82,4613	82,8359	82,7693	86,3312	85,4703	85,3983	86,7561
5	G60-3A	102,8789	102,2394	102,1580	102,2417	102,9849	102,7130	102,6950	103,0521
6	G60-3B	89,7148	89,3931	90,0751	90,6907	93,3302	93,3487	93,2967	93,5581
7	G60-4A	100,3259	98,3124	98,5402	100,8497	101,1151	99,1956	99,0684	101,1249
8	G60-4B	85,6002	87,6422	86,4995	84,9453	88,6342	91,2732	88,5351	87,2769
9	G60-5A	104,6842	104,3367	104,2103	103,0422	105,5146	104,5751	105,2751	104,9454
10	G60-5B	84,8277	84,7162	84,2688	85,1206	85,8983	86,3178	85,8028	86,3138
11	G60-6A	96,0301	94,1978	94,8738	95,2694	96,5247	95,5350	95,7226	96,5482
12	G60-6B	93,5005	93,8426	93,4502	92,9501	94,1445	94,6712	94,7388	94,7335
13	G60-7A	97,6395	96,1845	97,1148	99,2085	100,7363	99,7455	100,0948	102,5695
14	G60-7B	89,7897	94,4642	93,8304	90,5341	92,1175	97,4498	96,3792	93,7485
15	G60-8A	104,5297	105,9037	106,1559	104,3620	106,7003	108,5767	109,9519	107,8066
16	G60-8B	84,3952	86,3641	88,5990	89,1473	87,9522	90,0501	92,5938	91,8311
17	G60-9A	101,2411	99,8222	100,2454	101,1657	101,4511	101,2304	101,2468	101,3083
18	G60-9B	91,3384	93,4462	94,3596	94,1880	95,2908	97,3584	97,4778	96,5280
19	G60-10A	98,3642	98,8159	100,1767	99,5094	101,7268	102,0041	103,2793	102,6378
20	G60-10B	86,0824	84,5086	83,8214	85,1946	88,7184	88,5018	87,6254	88,7542
21	G60-11A	94,6428	95,6005	96,2330	95,2351	97,7536	98,9831	100,0270	98,0913
22	G60-11B	94,8698	92,2761	91,5265	93,1662	95,6298	92,7629	91,8659	93,7162
23	G60-12A	91,0701	92,6504	93,0365	91,7758	94,9403	96,4520	96,4925	94,8110
24	G60-12B	96,9043	94,2326	94,0446	95,4884	98,8031	94,6354	94,6246	97,4336

Fuente: elaboración propia.

Tabla para datos de lectura de capa G70 en el espectrómetro

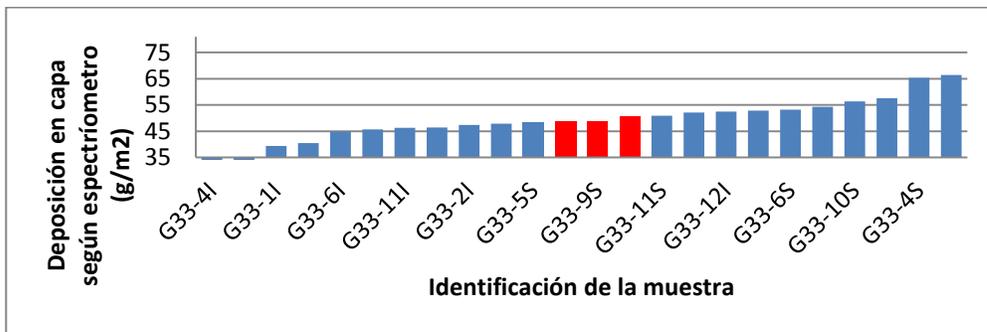
No. Muestra	ID muestra	Lectura cabezal superior (g/m ²)				Lectura cabezal inferior (g/m ²)			
		0°	90°	180°	270°	0°	90°	180°	270°
1	G70-1A	114,5420	115,8799	112,4468	111,7133	108,0165	105,3396	107,7721	108,3635
2	G70-2A	111,3457	111,0311	111,9564	113,9662	109,1599	106,2119	106,0693	106,4015
3	G70-3A	117,4133	118,8877	118,0064	111,2973	109,2354	110,1670	117,9976	109,2697
4	G70-4A	127,2765	120,0213	117,4126	126,1016	114,3462	113,7487	110,2381	116,6568
5	G70-5A	114,1218	112,7176	112,7691	114,0385	108,1869	106,6342	106,1532	106,5555
6	G70-6A	112,6391	110,7452	110,2469	112,3633	106,6190	103,8533	103,2282	106,8001
7	G70-7A	115,1902	110,4579	115,0935	113,7474	107,9265	106,6732	110,3830	110,0274
8	G70-8A	122,2699	117,0283	116,0316	122,4546	119,4973	119,3669	109,9967	111,5752
9	G70-9A	110,3805	120,6891	112,7849	112,2809	107,1998	104,9041	110,4399	111,0252
10	G70-10A	111,9549	110,5249	109,7398	109,9390	104,3961	101,5975	102,3503	105,5866
11	G70-11A	110,1624	115,5322	114,0879	111,2975	103,9551	105,6019	107,7886	105,8380
12	G70-12A	121,1378	114,1126	118,6179	122,2705	113,2178	113,5964	107,3374	112,8559
13	G70-1B	105,2043	100,6173	100,2178	103,5549	100,5546	97,5562	93,1983	98,7103
14	G70-2B	100,4502	99,9282	102,1899	97,7376	102,9798	106,4227	108,2927	106,7800
15	G70-3B	98,3344	96,6434	101,3059	100,6220	94,7884	97,1669	93,3028	93,7803
16	G70-4B	98,6834	98,7349	99,1913	97,8182	101,7623	102,1265	103,3806	103,2269
17	G70-5B	99,3161	107,3348	104,5313	97,8018	93,3590	96,8929	101,1830	98,1732
18	G70-6B	99,8671	101,3478	102,2710	100,3091	102,4801	106,0790	106,7327	105,7360
19	G70-7B	101,9186	98,2992	99,8407	101,0432	96,2516	96,1696	93,4018	96,3639
20	G70-8B	98,3205	99,2462	98,7158	96,7947	100,4470	102,2504	103,6659	103,9311
21	G70-9B	102,5973	106,0702	101,5244	97,4281	96,1671	94,2696	97,0615	100,4144
22	G70-10B	103,9456	103,4437	101,2211	99,3516	104,8068	105,3280	108,5808	109,7923
23	G70-11B	102,7841	100,6556	101,6503	103,8158	98,9461	99,3625	96,3759	97,4374
24	G70-12B	97,8350	100,4581	100,6496	98,4286	101,6483	104,1465	106,5178	102,4937

Fuente: elaboración propia.

Continuación del apéndice 1.

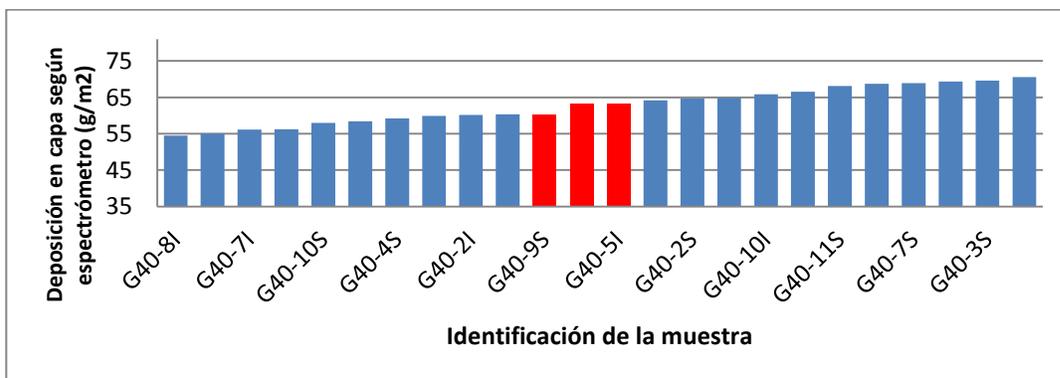
- Selección de las muestras de la media estadística para su preparación como MRC generado por el software

Gráfica de selección de las muestras de la media estadística para la capa G33



Fuente: elaboración propia.

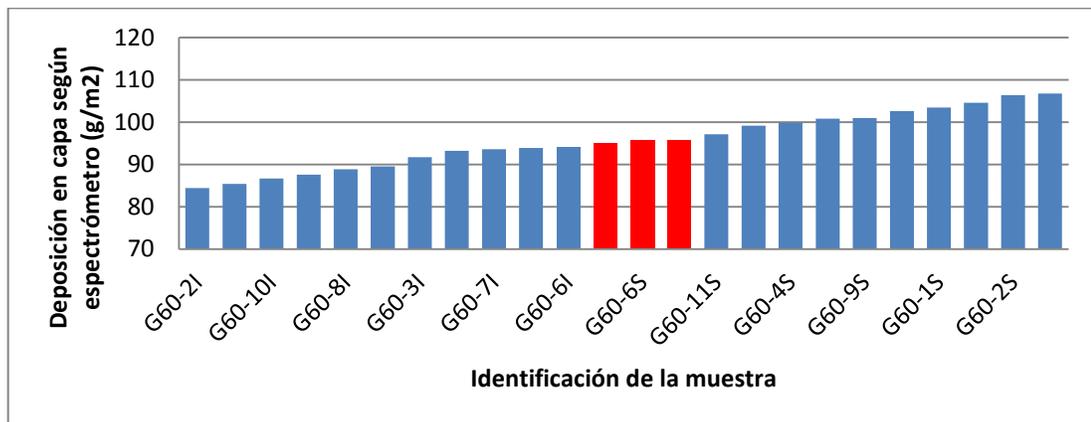
Gráfica de selección de las muestras de la media estadística para la capa G40



Fuente: elaboración propia.

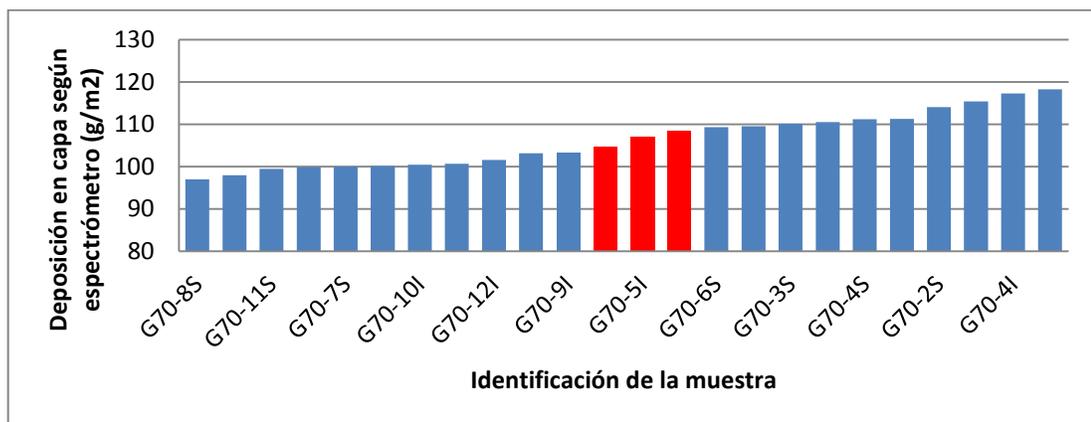
Continuación del apéndice 1.

Gráfica de selección de las muestras de la media estadística para la capa G60



Fuente: elaboración propia.

Gráfica de selección de las muestras de la media estadística para la capa G70



Fuente: elaboración propia.

Continuación del apéndice 1.

- Datos de deposición de capa en las muestras seleccionadas

Datos de deposición de capa de galvanizado de las muestras de la capa

G33

No.	ID muestra	Deposición de capa (g/m ²)
1	G33-1S	55,5132
2	G33-1L	40,7437
3	G33-2S	50,9296
4	G33-2L	46,8552
5	G33-4S	61,6248
6	G33-4L	34,1228
7	G33-6S	51,4389
8	G33-6L	44,3087
9	G33-7S	53,4761
10	G33-7L	41,7623
11	G33-8S	53,4761
12	G33-8L	45,3273
13	G33-10S	53,9854
14	G33-10L	40,7437
15	G33-11S	50,4203
16	G33-11L	45,8366
17	G33-12S	46,3459
18	G33-12L	51,4389

Fuente: elaboración propia.

Datos de deposición de capa de galvanizado de las muestras de la capa

G40

No.	ID muestra	Deposición de capa (g/m ²)
1	G40-1S	68,1700
2	G40-1L	55,9900
3	G40-2S	63,6435
4	G40-2L	61,1155
5	G40-3S	68,6991
6	G40-3L	54,4761
7	G40-4S	60,0969
8	G40-4L	67,1713
9	G40-6S	63,6465
10	G40-6L	59,2085
11	G40-7S	67,2270
12	G40-7L	56,4761
13	G40-8S	68,8107
14	G40-8L	55,5690
15	G40-10S	57,5504

Continuación del apéndice 1.

16	G40-10L	64,6620
17	G40-11S	67,2270
18	G40-11L	59,5876
19	G40-12S	60,6248
20	G40-12L	61,1155

Fuente: elaboración propia.

**Datos de deposición de capa de galvanizado de las muestras de la capa
G60**

No,	ID muestra	Deposición de capa (g/m ²)
1	G60-1S	82,5307
2	G60-1L	79,7899
3	G60-2S	91,6521
4	G60-2L	77,0683
5	G60-3S	88,1410
6	G60-3L	82,2961
7	G60-4S	87,5084
8	G60-4L	79,2558
9	G60-5S	90,1597
10	G60-5L	77,0683
11	G60-7S	84,2276

Fuente: elaboración propia.

**Datos de deposición de capa de galvanizado de las muestras de la capa
G60 (Continuación)**

No,	ID muestra	Deposición de capa (g/m ²)
12	G60-7L	82,5132
13	G60-8S	92,3316
14	G60-8L	79,7899
15	G60-10S	87,5084
16	G60-10L	77,5925
17	G60-11S	84,2276
18	G60-11L	82,2961

Fuente: elaboración propia.

Continuación del apéndice 1.

**Datos de deposición de capa de galvanizado de las muestras de la capa
G70**

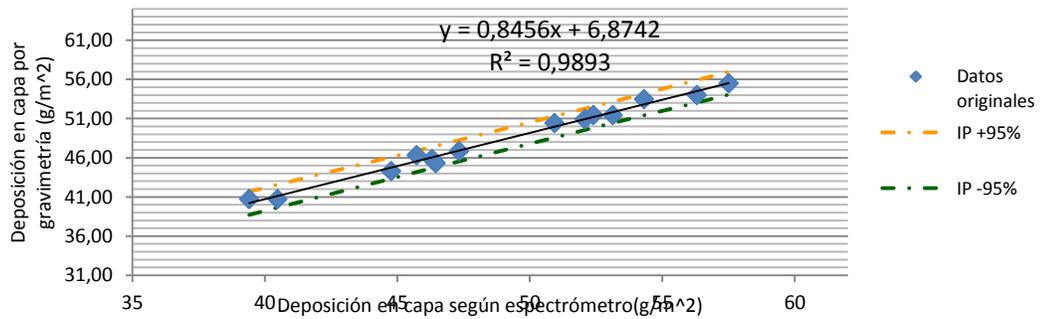
No,	ID muestra	Deposición de capa (g/m ²)
1	G70-1S	95,7476
2	G70-1L	85,0524
3	G70-2S	96,2569
4	G70-2L	88,1082
5	G70-3S	98,8034
6	G70-3L	83,5245
7	G70-4S	101,8592
8	G70-4L	86,0710
9	G70-5S	95,2383
10	G70-5L	85,0524
11	G70-7S	98,8034
12	G70-7L	84,0338
13	G70-8S	102,3685
14	G70-8L	86,0710
15	G70-9S	97,7848
16	G70-9L	84,5431
17	G70-11S	95,7476
18	G70-11L	86,0710
19	G70-12S	98,8034
20	G70-12L	87,0896

Fuente: elaboración propia.

- Gráficos de regresión lineal generados por el programa en Excel

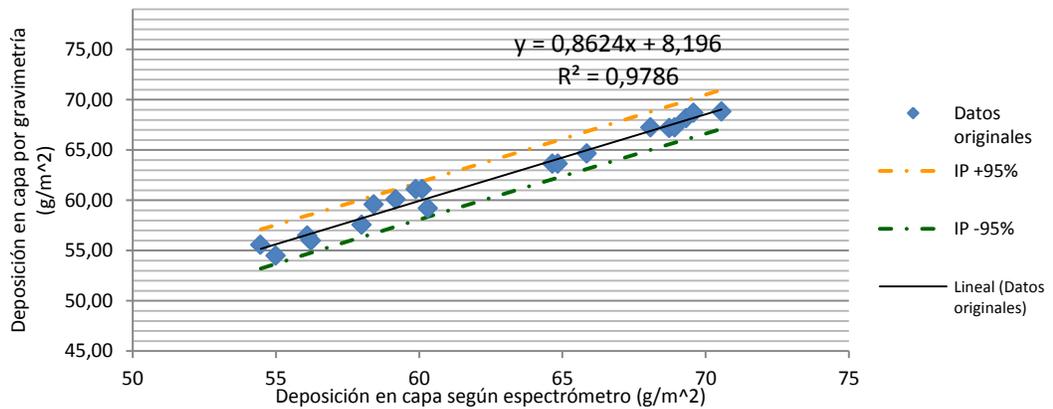
Continuación del apéndice 1.

Gráfico de regresión lineal obtenido mediante el programa de Excel de la capa G33



Fuente: elaboración propia.

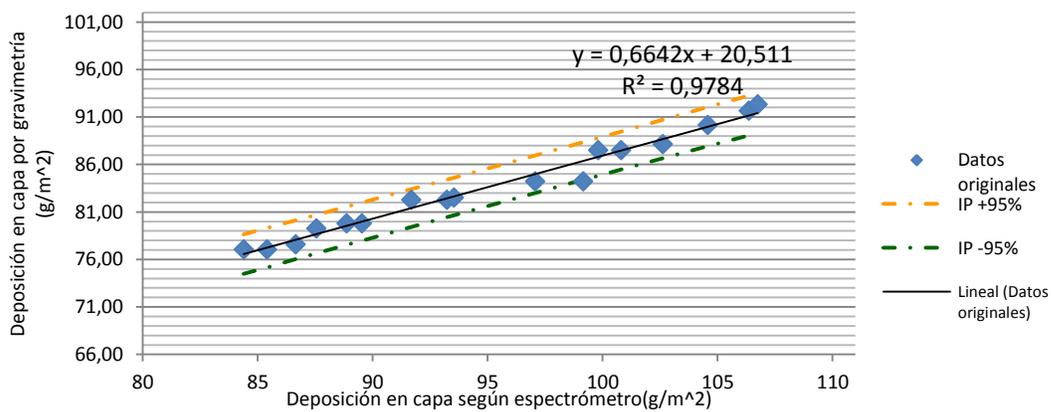
Gráfico de regresión lineal obtenido mediante el programa de Excel de la capa G40



Fuente: elaboración propia.

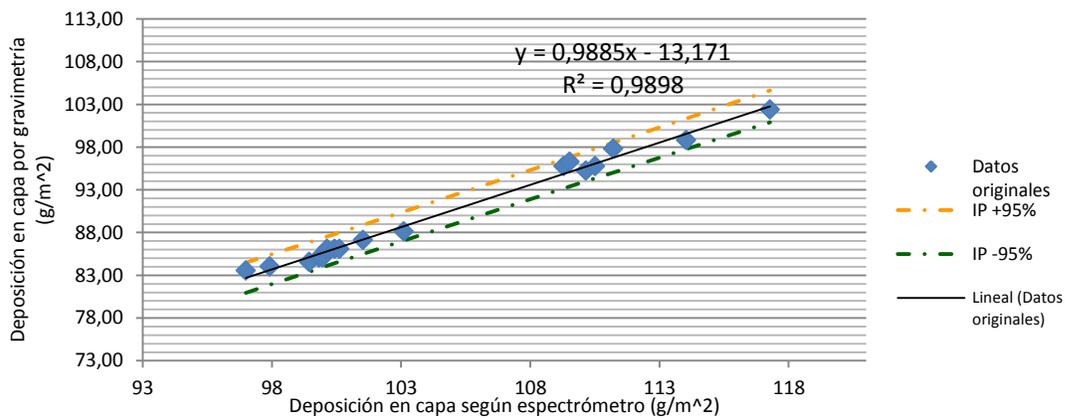
Continuación del apéndice 1.

Gráfico de regresión lineal obtenido mediante el programa de Excel de la capa G60



Fuente: elaboración propia.

Gráfico de regresión lineal obtenido mediante el programa de Excel de la capa G70



Fuente: elaboración propia.

Continuación del apéndice 1.

- Cálculos de regresión lineal generados por el software estadístico R

Resumen estadístico inicial generado por R de la capa G33

```
> summary(g33.mod)

Call:
lm(formula = yrwgt ~ xrwgt)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-6.0570 -1.1625  0.4263  1.0341  4.3413

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 16.20338    3.06603   5.285 7.40e-05 ***
xrwgt        0.65259    0.06138  10.631 1.16e-08 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.397 on 16 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.876,    Adjusted R-squared:  0.8682
F-statistic: 113 on 1 and 16 DF, p-value: 1.164e-08
```

Fuente: elaboración propia.

Valores de DFFITS para la correlación con los datos en la capa G33

```
> dffits(g33.mod)
      1          2          3          4          5          6
0.26083873 -0.18601915  0.07881377 -0.02409014  0.74456578 -0.88856417
      7          8          9         10         11         12
0.06212268 -0.12680341 -2.40377463  1.30317309  0.22058417 -0.12688224
      13         14         15         16         17         18
0.13812152 -0.27921813  0.10141495 -0.06286072  0.03203976  0.11243016
```

Fuente: elaboración propia.

Continuación del apéndice 1.

Resumen estadístico final generado por R de la capa G33 luego de retirar los puntos 9, 10, 5 y 6.

```
> summary(g33.2m)

Call:
lm(formula = yrwgt ~ xrwgt, data = g33.2)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.83350 -0.37005 -0.01697  0.41815  0.79608

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)   6.87423     1.25138   5.493 0.000138 ***
xrwgt          0.84564     0.02534  33.369 3.33e-13 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.5103 on 12 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9893,    Adjusted R-squared:  0.9884
F-statistic: 1114 on 1 and 12 DF,  p-value: 3.329e-13
```

Fuente: elaboración propia.

Resumen estadístico inicial generado por R de la capa G40

```
> summary(g40.mod)

Call:
lm(formula = yrwgt ~ xrwgt, data = g40)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-4.5457 -0.2614  0.0839  0.7971  1.4257

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)   9.96021     3.46810   2.872  0.0101 *
xrwgt          0.83033     0.05508  15.075 1.19e-11 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.321 on 18 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9266,    Adjusted R-squared:  0.9225
F-statistic: 227.3 on 1 and 18 DF,  p-value: 1.185e-11
```

Fuente: elaboración propia.

Continuación del apéndice 1.

Valores de DFFITS para la correlación con los datos en la capa G40

```
> dffits(g40.mod)
      1          2          3          4          5          6
0.195204786 -0.196791373 -0.001020484  0.249155754  0.300019669 -0.402728949
      7          8          9         10         11         12
0.215177598  0.037440859 -0.030004437 -0.161345593  0.009432021 -0.018390640
      13         14         15         16         17         18
0.091852683  0.139823871 -0.137105824  0.004448477  0.193191344  0.264627464
      19         20
-1.831854111  0.293940411
```

Fuente: elaboración propia.

Resumen estadístico final generado por R de la capa G40 luego de retirar el punto 19

```
> summary(g40.2m)

Call:
lm(formula = yrwgt ~ xrwgt, data = g40.2)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-1.1479 -0.4419 -0.2297  0.4492  1.2713

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  8.1960     1.9399   4.225  0.00057 ***
xrwgt        0.8624     0.0309  27.907 1.22e-15 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.7317 on 17 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9786,    Adjusted R-squared:  0.9774
F-statistic: 778.8 on 1 and 17 DF,  p-value: 1.221e-15
```

Fuente: elaboración propia.

Continuación del apéndice 1.

Resumen estadístico inicial generado por R de la capa G60

```
> summary(g60.mod)

Call:
lm(formula = yrwgt ~ xrwgt, data = g60)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-5.8985 -0.2716  0.2360  0.9500  1.8827

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 25.27018    5.34406   4.729 0.000227 ***
xrwgt        0.61058    0.05571  10.959 7.57e-09 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.738 on 16 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.8824,    Adjusted R-squared:  0.8751
F-statistic: 120.1 on 1 and 16 DF,  p-value: 7.57e-09
```

Fuente: elaboración propia.

Valores de DFFITS para la correlación con los datos en la capa G60

```
> dffits(g60.mod)
      1          2          3          4          5          6
-2.99023227 -0.02820279  0.41494308  0.07894983  0.04308722  0.17087569
      7          8          9         10         11         12
 0.21470701  0.11803133  0.25235465 -0.09442032 -0.25565304  0.01884085
      13         14         15         16         17         18
 0.57445968  0.05163850  0.12024755 -0.14145810 -0.04438718  0.01522229
```

Fuente: elaboración propia.

Continuación del apéndice 1.

Resumen estadístico final generado por R de la capa G60 luego de retirar el punto 1

```
> summary(g60.2m)

Call:
lm(formula = yrwgt ~ xrwgt, data = g60.2)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-2.14966 -0.19405  0.03343  0.49930  0.91501

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 20.51085    2.43511    8.423 4.54e-07 ***
xrwgt        0.66423    0.02551   26.038 6.70e-14 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.7689 on 15 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9784,    Adjusted R-squared:  0.9769
F-statistic:  678 on 1 and 15 DF,  p-value: 6.7e-14
```

Fuente: elaboración propia.

Resumen estadístico inicial generado por R de la capa G70

```
> summary(g70.mod)

Call:
lm(formula = yrwgt ~ xrwgt, data = g70)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-1.7019 -0.5972 -0.1479  0.3215  2.3161

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) -9.73195    3.42927   -2.838  0.0109 *
xrwgt        0.95532    0.03218   29.683 <2e-16 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.9811 on 18 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.98,    Adjusted R-squared:  0.9789
F-statistic: 881.1 on 1 and 18 DF,  p-value: < 2.2e-16
```

Fuente: elaboración propia.

Continuación del apéndice 1.

Valores de DFFITS para la correlación con los datos en la capa G70

```
> dffits(g70.mod)
      1          2          3          4          5          6
-0.02562354 -0.23860460  0.37746698 -0.17226982 -0.15301004  0.26538180
      7          8          9         10         11         12
-0.80979428 -0.10045749 -0.06945752 -0.19832796  0.83498830  0.09268486
     13         14         15         16         17         18
  0.03218082 -0.04226895  0.39561486 -0.25782241  0.28744333  0.04897529
     19         20
-0.81039989 -0.04823210
```

Fuente: elaboración propia.

Resumen estadístico final generado por R de la capa G70 luego de retirar los puntos 7, 11 y 19

```
> summary(g70.lmod)

Call:
lm(formula = yrwgt ~ xrwgt, data = g70.1)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.7533 -0.4757 -0.2206  0.4156  1.1651

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) -13.17091     2.72479  -4.834 0.000219 ***
xrwgt         0.98854     0.02595  38.093 2.42e-16 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.6581 on 15 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9898,    Adjusted R-squared:  0.9891
F-statistic: 1451 on 1 and 15 DF,  p-value: 2.417e-16
```

Fuente: elaboración propia.

- Resumen estadístico de las regresiones lineales del programa en Excel

Continuación del apéndice 1.

Resumen estadístico de las predicciones de capa por WSW para los MRC de la capa G33

ID de CRM	Lectura de Radiometrie (g/m ²)	Capa predicha (g/m ²)	Incerteza (± g/m ²)	Porcentaje de incerteza (%)	Pendiente de regresión	Intersecto de regresión	Coficiente de correlación R ²	Syo	t predicha
G33-9S	49.0064	48.3378	1.3648	2.8235	0.8171	8.2926	0.9832	0.4804	3.1633814
G33-3I	48.9453	48.2879	1.3654	2.8275	0.8171	8.2926	0.9832	0.4806	3.1633814
G33-5S	48.4520	47.8848	1.3710	2.8632	0.8171	8.2926	0.9832	0.4825	3.1633814

Fuente: elaboración propia.

Resumen estadístico de las predicciones de capa por WSW para los MRC de la capa G40

ID de CRM	Lectura de Radiometrie (g/m ²)	Capa predicha (g/m ²)	Incerteza (± g/m ²)	Porcentaje de incerteza (%)	Pendiente de regresión	Intersecto de regresión	Coficiente de correlación R ²	Syo	t predicha
G40-9I	63.2606	62.7494	1.8462	2.9422	0.8624	8.1960	0.9786	0.7511	2.4580507
G40-5I	63.3250	62.8050	1.8463	2.9398	0.8624	8.1960	0.9786	0.7511	2.4580507
G40-5S	64.2071	63.5657	1.8497	2.9099	0.8624	8.1960	0.9786	0.7525	2.4580507

Fuente: elaboración propia.

Resumen estadístico de las predicciones de capa por WSW para los MRC de la capa G60

ID de CRM	Lectura de Radiometrie (g/m ²)	Capa predicha (g/m ²)	Incerteza (± g/m ²)	Porcentaje de incerteza (%)	Pendiente de regresión	Intersecto de regresión	Coficiente de correlación R ²	Syo	t predicha
G60-12I	95.7708	84.1249	1.9703	2.3421	0.6642	20.5108	0.9784	0.7913	2.4898797
G60-6S	95.5877	84.0033	1.9701	2.3452	0.6642	20.5108	0.9784	0.7912	2.4898797
G60-9I	94.9984	83.6119	1.9699	2.3560	0.6642	20.5108	0.9784	0.7912	2.4898797

Fuente: elaboración propia.

Continuación del apéndice 1.

Resumen estadístico de las predicciones de capa por WSW para los MRC de la capa G70

ID de CRM	Lectura de Radiometrie (g/m ²)	Capa predicha (g/m ²)	Incerteza (± g/m ²)	Porcentaje de incerteza (%)	Pendiente de regresión	Intersecto de regresión	Coefficiente de correlación R ²	Syo	t predicha
G70-10S	107.0111375	92.61396	1.692131	1.82707934	0.98854058	-13.1708875	0.9898	0.6796	2.4898797
G70-10I	104.5587375	90.18967	1.686263	1.86968571	0.98854058	-13.1708875	0.9898	0.6772	2.4898797
G70-6S	108.3118875	93.89981	1.701235	1.81175604	0.98854058	-13.1708875	0.9898	0.6833	2.4898797

Fuente: elaboración propia.

- Etiquetado de las muestras

Continuación del apéndice 1.

Información de etiquetado generado por el programa de Excel para su inclusión en los certificados

ID de MRC	Realizó	Fecha de generación	Fecha de descarte	Norma de referencia
G70-10S	Erik von Quednow	23/11/2012	23/11/2014	CO-22-17,00
G70-10I	Erik von Quednow	23/11/2012	23/11/2014	CO-22-17,01
G70-6S	Erik von Quednow	23/11/2012	23/11/2014	CO-22-17,02
G33-9S	Erik von Quednow	29/11/2012	29/11/2014	CO-22-13,00
G33-3I	Erik von Quednow	29/11/2012	29/11/2014	CO-22-13,01
G33-5S	Erik von Quednow	29/11/2012	29/11/2014	CO-22-13,02
G60-12I	Erik von Quednow	29/11/2012	29/11/2014	CO-22-16,00
G60-6S	Erik von Quednow	29/11/2012	29/11/2014	CO-22-16,01
G60-9I	Erik von Quednow	29/11/2012	29/11/2014	CO-22-16,02
G40-9I	Erik von Quednow	29/11/2012	29/11/2014	CO-22-14,00
G40-5I	Erik von Quednow	29/11/2012	29/11/2014	CO-22-14,01
G40-5S	Erik von Quednow	29/11/2012	29/11/2014	CO-22-14,02

Fuente: elaboración propia.

- Certificado del material de referencia

Continuación del apéndice 1.

Imagen de la página 2 de un certificado de análisis de un material de referencia certificado

Continuación de los datos técnicos

CCAPGCRM1112-005

- 7. MÉTODO DE PREPARACIÓN:** Las hojas de acero galvanizado fueron recibidas y probadas. Los especímenes de prueba fueron tomados, etiquetados, y usados para ser certificados mediante los métodos descritos en la sección 9 y descrito en detalle en la referencia 1. Las pruebas de homogeneidad son descritas en la sección 8.
- 8. ESTADO DE HOMOGENEIDAD:** Pruebas de homogeneidad no fueron hechas en este CRM. La homogeneidad se evalúa entre muestras e internamente; la homogeneidad entre muestras no se evalúa ya que sólo un espécimen de este CRM existe. La heterogeneidad interna tampoco se evalúa ya que el área de medición del equipo de medición de capa por dispersión por rayos X (Radiometrie RM318M) y el método de análisis de gravimetría evalúan aproximadamente el mismo punto en el CRM.
- 9. ANÁLISIS COMPOSICIONAL:** Deposición en capa: Método de análisis A: El valor de la concentración dado en la tabla 1 es el valor predicho (de la muestra de CRM retenida de los 24 especímenes originales muestreados para verificación) de la correlación de los métodos de análisis A y B.
- 10. LABORATORIO:**
Laboratorio de Calidad de Planta Villa Nueva, Ternium Internacional Guatemala, S.A.
- 11. MÉTODO DE ANÁLISIS:**
A. Método de análisis gravimétrico de deposición en capa, detallado en el procedimiento operativo PROCCA04016 para una única muestra circular de 5 cm de diámetro. Balanza OHAUS Explorer EX423 ubicada en el Laboratorio de Calidad.
B. Método de determinación de capa de galvanizado por dispersión de rayos X Radiometrie RM318M Línea G1, Planta Villa Nueva, Ternium Internacional Guatemala, S. A.
- 12. CÁLCULO DE LA INCERTEZA ESTIMADA:**
El cálculo de la incerteza estimada debido a la certificación composicional está dado por el intervalo de predicción de los valores de capa predichos desde la correlación de los métodos de análisis A y B. Para el valor certificado, el intervalo de predicción es el rango en el cual el nuevo valor de respuesta (el valor certificado) se espera que se encuentre basado en la correlación de los métodos comparativo y definitivo; es decir, el intervalo de predicción provee un intervalo de posibles respuestas dada una combinación de niveles de predicción.

$$u_{\text{Composicional}}(95\%) = IP(95\%)$$

$$u_{\text{Composicional}}(95\%) = \pm t \left(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2 \right) \cdot s_{y,x}$$

Nov. 12 Rev.1

Hoja 2 de 3

FYAMET00002

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Continuación del apéndice 1.

Imagen de la página 3 de un certificado de análisis de un material de referencia certificado

Cálculo de la incertidumbre

CCAPGCRM1112-005

Donde

$$t\left(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2\right)$$

Es la *t* de Student para una probabilidad de error α (5%) y $n-2$ grados de libertad.

$$s_{y_0} = \sqrt{s_{xy}^2 \cdot \left[1 + \frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right]}$$

s_{y_0} Es la desviación estándar de la respuesta promedio dada la variabilidad en la pendiente "b" y el intercepto "a"; mientras que s_{xy}^2 el error cuadrático medio, que representa la varianza de las observaciones con respecto a la línea de regresión, y está dada por:

$$s_{xy}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}$$

Para este Material Certificado de Referencia, la incertidumbre está dada por:

$$s_{y_0} = 0.48055$$

$$\text{A un 95\% de confianza, } t = 3.1634$$

$$\text{La incerteza estimada: } u = \pm 1.3654$$

La incerteza porcentual correspondiente a este CRM:

$$\%u = 02.8275 \%$$

U_{composicional} (95%) Incertidumbre estimada dada el análisis composicional (Inciso 9)

La trazabilidad de los resultados de Calibración estarán expresados en el informe anexo correspondiente.

Las condiciones ambientales se consideraran las reportadas en el informe de calibración.

El presente informe se elaboro conforme a las normas:

ISO 34-2000	Guía para sistemas de calidad para la producción de Materiales de Referencia
ISO 30-1992	Términos y definiciones usados en conexión con Materiales de Referencia.
ISO 31-2000	Contenidos de etiquetas y certificados para Materiales de Referencia.
ISO 35-1989	Certificación de Materiales de Referencia - Principios Generales y Estadísticos.

Nov..12 Rev.1

Hoja 3 de 3

FYAMET00002

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Continuación del apéndice 1.

- Procedimiento operativo para la generación de los MRC

Procedimiento operativo para la generación de MRC con materiales de la línea de galvanizado

PROCEDIMIENTO OPERATIVO		Nivel: 20
		Fecha: _____ Versión: _____ Tarea: _____ Crea: _____ Revisa: _____
Proyecto: Control de Calidad	Título: Sistema para el control de la calidad de la línea de galvanizado	
Elaborado: [Nombre]	Revisado: [Nombre]	

I. Propósito:
Describir los pasos necesarios para la obtención de las CRM's de lámina de acero galvanizado para la verificación de equipo de Radiometría.

II. Alcance:
Aplica para las obtenciones de CRM's en Planta Villa Nueva en las líneas G1 y G2.

III. Definiciones:
CRM: (Del inglés Certified Reference Material) Material de Referencia Certificado.

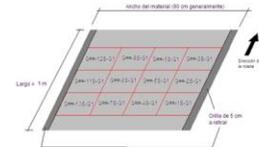
IV. Responsabilidades:
Es responsabilidad del Inspector de Calidad y del Analista de Laboratorio realizar los pasos descritos para la obtención de las CRM's de lámina de acero galvanizado.

V. Descripción de Procedimiento

1.0 Actividades

- Obtener una muestra de acero galvanizado de una capa espolada que no sea de un extremo de rollo de acero negro, para evitar variaciones de capa por efecto de la soldadura. Se recomienda se obtenga la muestra en la porción de rollo galvanizado en la parte de la línea.
- Realizar una prueba de deposición de zinc con ácido clorhídrico 1.1N en una muestra circular de 5 cm de diámetro por medio del sacabocado para Triple Spot. Referencia Instrumento PROCECALIB 01 en una muestra de un extremo del rollo, para confirmar que el material está próximo al recubrimiento de zinc deseado para análisis. Si el procedimiento muestra que el material no tiene el recubrimiento deseado, se necesitará nuevo material de muestra.
- Obtener como mínimo una muestra de 1 m de largo del ancho del material.
- Retirar 5 cm de la orilla del material paralela a la dirección de rodado; luego cortar 3 tiras de 20 cm de largo por el ancho del material y luego obtener 4 muestras de 20x20 cm de cada una de las tiras, obteniendo así forma 12 muestras en total. Identificar por número cada una de las muestras de acuerdo a su posición en la muestra recubierta de zinc. Ejemplo: G1W-15-G1-15-15-G1-15-G1. Donde los primeros dígitos (G1W) son los números de identificación de capa, y el resto son indicadores de la posición de la muestra en la lámina. Si el número 15 indica la cara superior o inferior de la lámina en la que dicha etiqueta ha sido hecha, y G1 indica si el material fue creado en la línea G1 o G2. El tamaño de la etiqueta debe ser de 1 pulgada de largo por 2 de ancho. Ejemplo: G1W-15-G1 indica que la muestra pertenece a un set de muestras de lámina con capa G1, que estaba en la posición 1, que el lado marcado es la parte superior de la lámina y que fue creado en la línea G1.

Acorde con lo anterior, una representación sobre cómo debe ser etiquetada una muestra de lámina ya recortada y con una orilla de 5 cm de cada lado ya retirada.



Esta es una representación de cómo debe de etiquetarse una muestra:

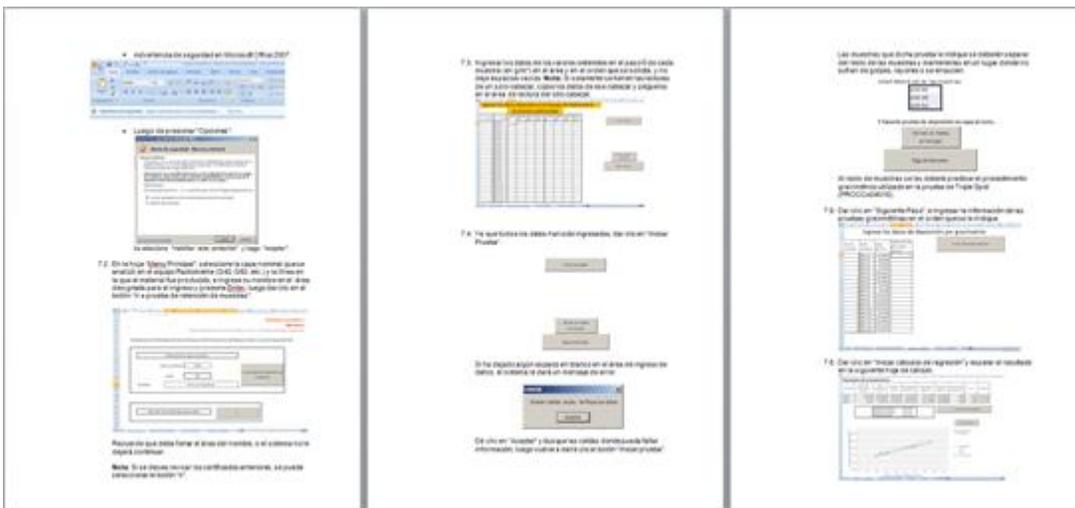


5. Limpiar las muestras con papel mayordomo (Wipe) si es posible, utilizar acetona para la limpieza con el fin de renovar acetato, sudor y/o huellas dactilares.

6. Hacer cuatro mediciones puntuales, tomando a 90°, 180° y 270°, por cada lado (ocho en total por ser dos cabezales) en el equipo de Radiometría (Referencia Instrumento PROCEMET001), sección G1 y G2 para cada una de las muestras (el orden de medición de las muestras debe de ser al azar) y registrar los valores obtenidos. Si los valores para una sola muestra varían más de un 2%, repetir el procedimiento y si vuelven a variar, obtener una nueva muestra y descartar la anterior. Registrar los datos y proceder al paso siguiente.

7. Dependiendo si se tiene Office 2003 u Office 2007 en la computadora, abrir el archivo Validación2003.xls o Validación2007.xls, respectivamente, y realizar el siguiente procedimiento:

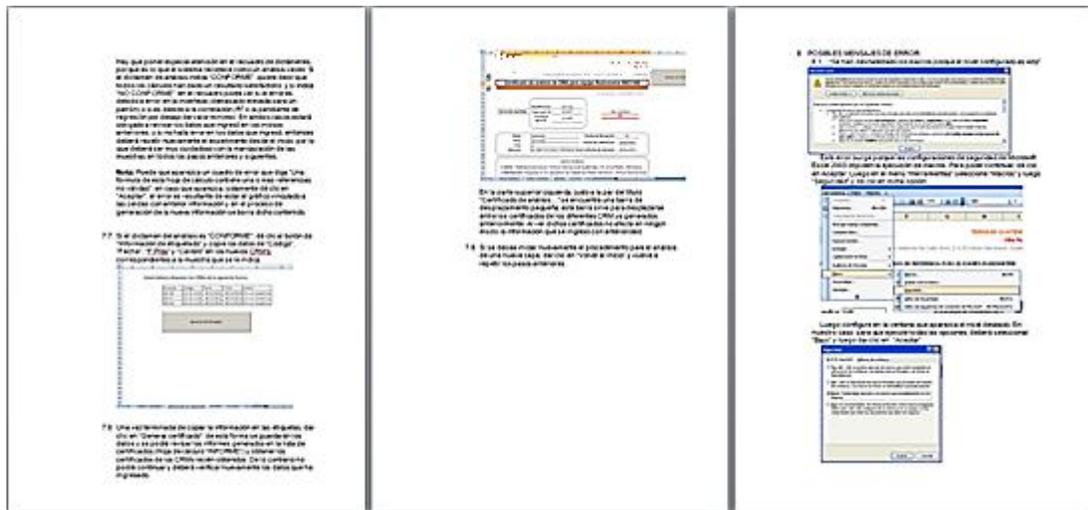
7.1. Al abrir el archivo, aparecerá una advertencia de seguridad que, dependiendo de si es Office 2003 u Office 2007, dirá lo siguiente: "¿Descargar el contenido de este sitio? Este archivo contiene macros que no se han verificado. Si algún contenido activo ha sido deshabilitado, respectivamente: en caso de ser Office 2003, dar clic en el botón "Habilitar macros"; y en caso de ser Office 2007, dar clic en "Opciones", seleccionar "Habilitar este contenido" y luego "Aceptar".

Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Continuación del apéndice 1.

Procedimiento operativo para la generación de MRC con muestras de la línea de galvanizado (Continuación)



Luego de seleccionar dicha opción, guarde el archivo y ciérela. Luego vuelva a abrir el archivo y le aparecerá la siguiente ventana.

Algunas macros pueden contener virus. Generalmente es más seguro deshabilitarlas, pero si las macros son de confianza y las deshabilita, puede perder funcionalidad.

Dar clic en "Habilitar macros", y de esta forma podrá empezar a manipular sus archivos.

Es posible que por las configuraciones de seguridad, cada vez que tenga que abrir nuevamente le aparecerá el texto anterior, por lo que deberá siempre darle clic en "Habilitar Macros".

2.0 Cálculos
No aplica.

VI. Situaciones especiales

Situación	Plan de Reacción	Responsable
No es posible la determinación de la deposición gravimétrica por falta de algún reactivo o equipo	Informar a algún Ingeniero de Calidad para que determine cómo realizar el análisis	Inspector de Calidad Informa. Ingeniero de Calidad ejecuta.

VII. Herramientas y equipo

- Tijera de cortar lámina
- Cinta métrica y regla
- Equipo Radiométrico RM318M
- Sacabocados para prueba de Triple Spot
- Acido Clorhídrico al 1:1
- Papel absorbente o Wipe
- Beaker de 250 ml

IX. Anexos
No aplican

X. Referencias

- Procedimiento operativo PROCCA04016, "Instruivo para prueba de Triple Spot"

- Procedimiento operativo PROMET00013, "Instruivo para validar el software del escáner de lectura de capa de zinc".

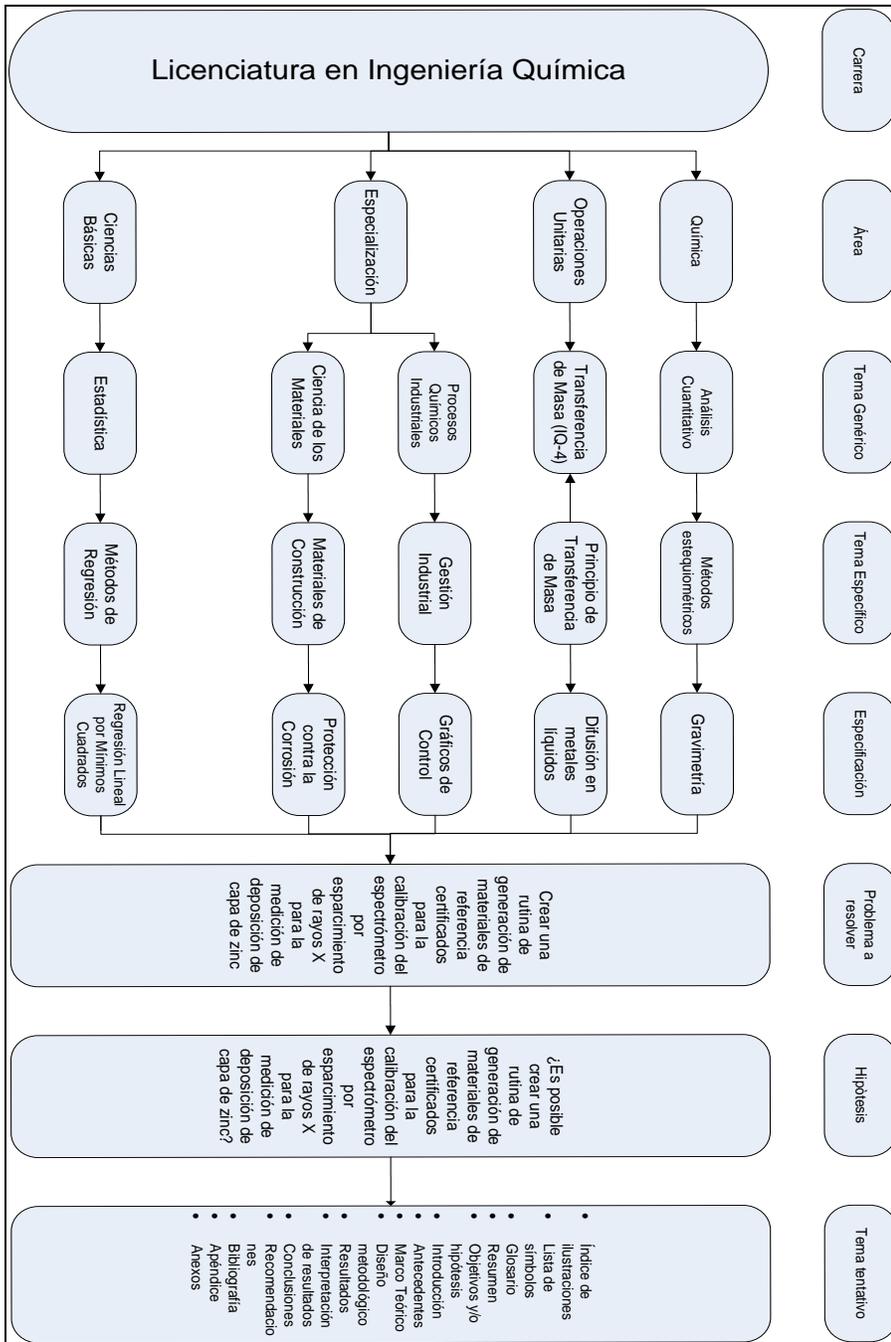
ISO 34-2000	Guía para sistemas de calidad para la producción de Materiales de Referencia
ISO 30-1992	Términos y definiciones usados en conexión con Materiales de Referencia
ISO 31-2000	Contenidos de etiquetas y certificados para Materiales de Referencia
ISO 35-1989	Certificación de Materiales de Referencia - Principios Generales y Estadísticos.
ASTM A 754/A 754M - 98 (Reaprobado 2000)	Método estándar de prueba para Paso de Recubrimiento (Masa) de Coberturas Metálicas en Acero Mecánico Fluorentencia de Rayos-X

XI. Estándar ISO – Cláusulas

7.6. Control de los equipos de seguimiento y de medición.

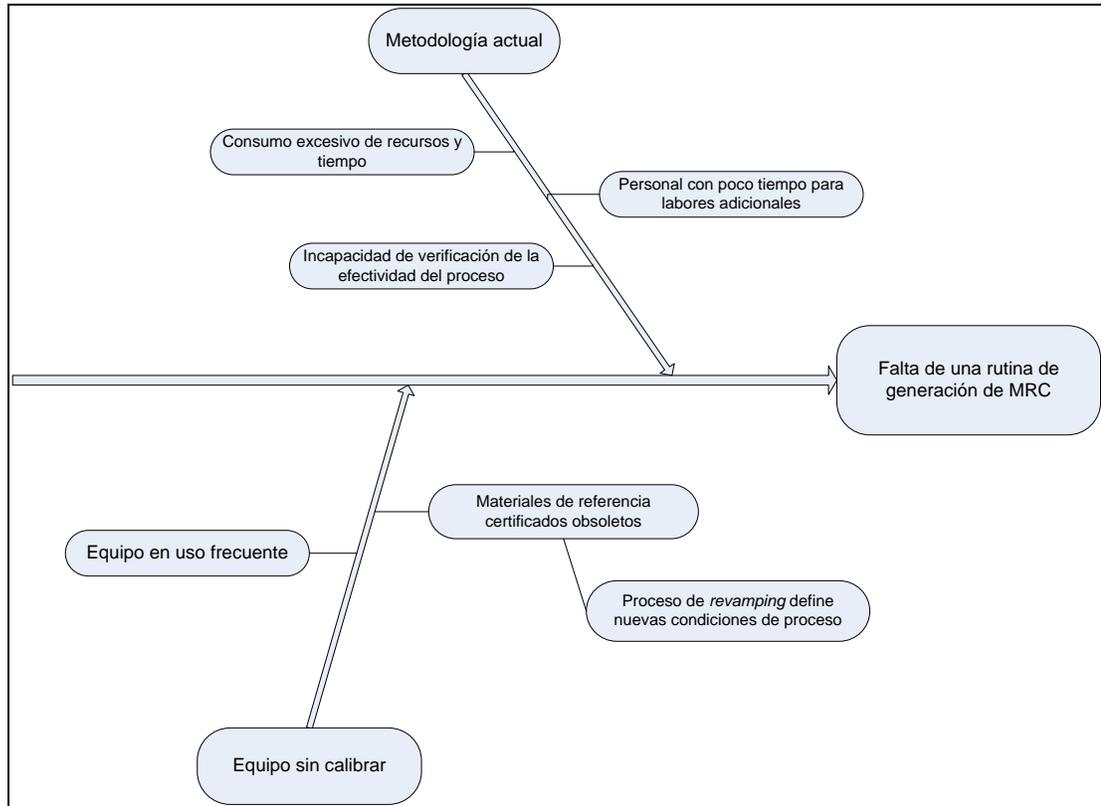
Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Apéndice 2. Tabla de requisitos académicos



Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

Apéndice 3. Diagrama de Ishikawa



Fuente: elaboración propia, empleando Microsoft Visio.

