

REDUÇÃO DO OVERCOATING EM BOBINAS PRODUZIDAS NA LINHA DE ZINCAGEM CONTÍNUA Nº 2 DA CSN¹

*Emerson Alves da Silva*²
*Romero Cesar Carvalho de Barros*³
*Carlos Henrique Gonçalves Campbell*⁴
*Cláudio Henrique Alves de Souza*⁵
*Luiz Marques Barboza*⁶

Resumo

Foi desenvolvida uma tecnologia para redução de overcoating de massa de zinco em bobinas zincadas na Linha de Zincagem Contínua Nº 2 da CSN, com conseqüente redução substancial de custos através da geração de materiais de referência a serem empregados na calibração dos medidores contínuos de massa de revestimento de zinco superior e inferior da tira de aço.

Palavras-chave: Redução; Overcoating; Zincagem.

REDUCTION OF OVERCOATING IN COILS PRODUCED IN THE GALVANIZING LINE NUMBER 2 OF THE CSN

Abstract

A technology for reduction of overcoating of zinc mass was developed in zinc-coated coils in the No. 2 Continuous Zinc Coating Line of the CSN, with consequent substantial reduction of costs through the generation of certified referente materials to be employed in the calibration process of the continuous measurers of covering mass upper/lower zinc of the steel strip

Key words: Reduction; Overcoating; Galvanizing.

¹ *Contribuição técnica ao 44º Seminário de Laminação - Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 16 a 19 de outubro de 2007, Campos do Jordão – SP, Brasil.*

² *Engenheiro de Desenvolvimento Senior – Companhia Siderúrgica Nacional.*

³ *Técnico de Desenvolvimento – Companhia Siderúrgica Nacional.*

⁴ *Engenheiro Especialista – Companhia Siderúrgica Nacional.*

⁵ *Gerente de Recozimento e Zincagem – Companhia Siderúrgica Nacional.*

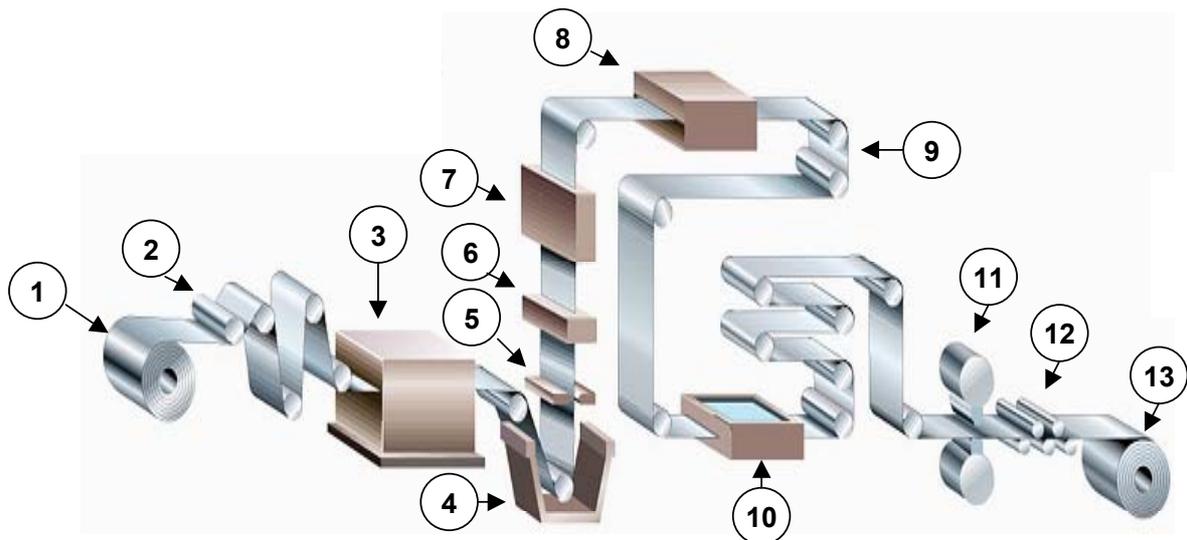
Supervisor de Laboratório – Companhia Siderúrgica Nacional.

1. Introdução

A aplicação de revestimentos metálicos pelo processo contínuo de imersão a quente é um dos processos mais utilizados para proteção do aço. Por esse procedimento, a tira metálica é imersa em um banho de metal fundido de modo contínuo.

Devido ao fato do aço ser suscetível à corrosão em presença de umidade e a oxidação a temperaturas elevadas, o sucesso do uso das suas características favoráveis geralmente requer alguma forma de proteção.

Conforme pode ser visto na Figura 1, a tira metálica é imersa em um banho de metal fundido de modo contínuo. Os metais e ligas propensos à aplicação sobre o aço pelo método de imersão à quente são limitados a aqueles com ponto de fusão baixo o suficiente para permitir que a tira metálica passe pelo banho de metal fundido sem a ocorrência de deformações ou arrebentamentos. Estes incluem os revestimentos: zinco puro, liga zinco-ferro, alumínio puro, liga alumínio-silício, liga Zn-5%Al e liga 55%Al - Zn. Metais como cromo e titânio não podem ser aplicados ao aço por imersão à quente devido aos seus altos pontos de fusão.



- 1 - Desenroladeira
- 2 - Rolos-guias
- 3 - Forno de recozimento horizontal
- 4 - Banho de zinco
- 5 - Navalhas de ar
- 6 - Minimizador de cristais

- 7 - Forno galvannealing (indução)
- 8 - Resfriador
- 9 - Rolos defletores
- 10 - Tratamento químico
- 11 - Laminador de encruamento
- 12 - Stretch Leveller
- 13 - Enroladeira

Figura 1 – Processo de zincagem contínua

As características principais da Linha de Zincagem Contínua N^o 2 estão definidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados da Linha de Zincagem N^o2 da CSN

| LZC | Localização | Start - Up | Capacidade (t/ano) | Tipo de revestimento | Espessura mínima e máxima (mm) | Largura mínima e Máxima (mm) |
|-----|------------------|------------|--------------------|----------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 2 | Volta Redonda RJ | 1989 | 350.000 | Zinco Zinco-Ferro | 0,50/ 2,70 | 610/ 1524 |

A espessura do revestimento é um fator importante na performance dos produtos revestidos. Pode se dizer que revestimentos mais espessos promovem maior proteção contra a corrosão, entretanto revestimentos mais finos tendem a promover melhor formabilidade e soldabilidade. A quantidade de revestimento pode ser expressa em termos de massa por unidade de área. Esta é determinada pela pesagem de uma seção do produto revestido, decapagem do revestimento por solução ácida e pesagem da seção decapada. A Tabela 1 sintetiza a massa e espessura dos revestimentos obtidos por imersão à quente apresentados neste trabalho e normalizados pela Norma ABNT NBR 7008¹.

Tabela 2 – Massa de revestimento de zinco padronizada pela ABNT

| Referência ABNT | Tipo | Massa de revestimento (g/m ²) | |
|-----------------|------|---|--------|
| | | Individual | Triplo |
| NBR 7008/03 | Z85 | 75 | 85 |
| | Z100 | 85 | 100 |
| | Z140 | 120 | 140 |
| | Z180 | 150 | 180 |
| | Z225 | 195 | 225 |
| | Z275 | 235 | 275 |
| | Z350 | 300 | 350 |
| | Z450 | 385 | 450 |
| | Z600 | 510 | 600 |

A uniformidade da espessura do revestimento na largura e comprimento da tira é um importante fator para garantir a qualidade e performance dos produtos revestidos. Por esse motivo, é fundamental se evitar flutuações de distância entre a tira e as navalhas de ar, as quais poderiam ser causadas por perfil inadequado da tira ou vibrações dos componentes mecânicos do pote.

Observou-se, contudo que, apesar desta uniformidade vir sendo garantida, as chapas zincadas produzidas apresentavam uma concentração de massa de zinco sensivelmente superior àquela especificada pela Norma ABNT de referência¹, caracterizando o fenômeno de overcoating, ou seja, deposição excessiva de massa de revestimento de zinco.

Esse trabalho abordará, portanto, os aspectos de desenvolvimento relacionados com o sistema de medição, principalmente aqueles ligados à calibração dos medidores contínuos.

2. Resumo da metodologia desenvolvida

Verificou-se que não havia sido identificado tanto no mercado nacional quanto no mercado internacional, a existência de materiais de referência certificados, necessários para a avaliação de precisão e exatidão dos medidores contínuos instalados na linha de produção. Dessa forma, o grupo de trabalho propôs as seguintes etapas a serem desenvolvidas:

- a) coleta de duas amostras, na mesma seqüência, sob rígido controle operacional, buscando-se obter materiais com revestimentos praticamente homogêneos;
- b) estampagem de 10 corpos-de-provas, na primeira amostra, em cada uma das seções longitudinais, tendo como referência, o lado do Operador, região central e lado do motor da tira metálica;
- c) análise química por gravimetria dos corpos-de-prova e estabelecimento da base de dados;
- d) tratamento estatístico dos resultados e definição dos locais onde os materiais de referência poderão vir a serem retirados na segunda amostra;
- e) validação estatística dos locais onde os materiais de referência serão gerados, como evidência de garantias de sucesso do experimento;
- f) geração dos corpos-de-prova para certificação do material de referência;
- g) fornecimento do material de referência, acompanhado de certificado onde conste toda a rastreabilidade do processo de certificação;
- h) implantação de controle estatístico do processo de medição para avaliação de dispersão, estabilidade e exatidão dos medidores contínuos de processo..

3. Amostragens

As amostragens foram realizadas por pessoal próprio do setor operacional, no período de 20 a 30/09/06, para os produtos Z-100, Z-180, Z-275, Z-30/30, Z-350, Z-450 e Z-600, buscando-se obter níveis de concentrações incluídos em toda a faixa de medição e de chapas zincadas produzidas.

4. Estampagem dos corpos-de-provas

Conforme esquema mostrado na Figura 4.

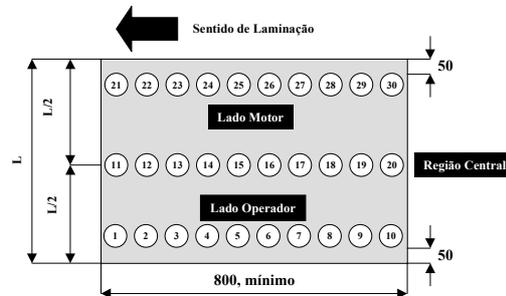


Figura 4 – Locais onde os corpos-de-prova foram estampados

5. Análises químicas

Os corpos-de-provas deverão ter as massas de revestimento de zinco determinadas por gravimetria, conforme especificado na Norma ISO 1460, em sua última edição². Por esse método, os corpos-de-provas com áreas e massas iniciais conhecidas, serão submetidos à decapagem numa solução composta por 3,5 g de hexametilenotetramina, dissolvida em 500 mL de ácido clorídrico concentrado e, finalmente, diluída para 1.000 mL com água destilada. Concluída a decapagem, os corpos-de-provas terão as suas massas finais determinadas e as diferenças de massas final e inicial, divididas pelas áreas superficiais medidas, corresponderão à massa de revestimento de zinco, Os resultados serão expressos em termos inteiros e em gramas por metro quadrado.

6. Cálculos estatísticos

6.1 Avaliação de valores atípicos (outliers)

Essa avaliação foi conduzida para verificar a existência de valores atípicos que não pertençam à mesma distribuição de dados, empregando o método especificado na Norma ASTM E 178 em sua última edição³.

Dos 520 dados medidos, foram desconsiderados apenas os seguintes:

- revestimento Z-100, valor 62 na face superior no lado do motor;
- revestimento Z-180, valores 89 na face inferior no lado do motor e valor 99 na face inferior na região central ;
- revestimento Z-275, valor 147 na face inferior no lado do operador e
- revestimento Z-30/30, valor 28 na face inferior no lado do motor.

6.2 Análise de variância

O objetivo da análise de variância será verificar se as amostras foram retiradas de populações com o mesmo valor de média. Se as médias das amostras forem diferentes entre si, surgirá o questionamento do porquê de tais diferenças e a evidência de que, mesmo sob ótimas condições de controle de processo, existem heterogeneidades significativas na massa de revestimento de zinco, dependendo do local onde as amostras forem retiradas. A seguir, exemplo do tratamento do produto Z-100.

Tabela 4 – Face superior Z-100

| SQ | Entre grupos | Dentro dos Grupos |
|----------------|--------------|-------------------|
| F _o | 422,6688 | 40,78675 |
| F crítico | 10,36289 | |
| Valor-P | 3,36901 | |
| SQ | 0,00049 | |

Tabela 5 – Face inferior Z-100

| SQ | Entre grupos | Dentro dos Grupos |
|----------------|--------------|-------------------|
| F _o | 344,6333 | 33,20741 |
| F crítico | 10,37821 | |
| Valor-P | 3,354131 | |
| SQ | 0,000453 | |

Para a face superior, o valor observado F_o (10,36289) é maior que o valor crítico de F (3,36901), não se podendo aceitar que as amostras foram retiradas de uma população com o mesmo valor de média. Já o Valor-p é o máximo nível de significância que aceitaria a hipótese nula, H₀, de que as amostras foram retiradas de populações com o mesmo valor de média. Como o nível de significância adotado foi de 0,05 (5 %), e o Valor-p obtido foi de 0,00049, então confirma-se que as amostras não foram retiradas de populações com as mesmas médias.

Quanto à face inferior, o valor observado F_o (10,37821) é maior que o valor crítico de F (3,354131), não se podendo aceitar que as amostras foram retiradas de uma população com o mesmo valor de média. O Valor-p é o máximo nível de significância que aceitaria a hipótese nula, H₀, de que as amostras foram retiradas de populações com o mesmo valor de média. Como o nível de significância adotado foi de 0,05 (5 %), e o Valor-p obtido foi de 0,000453, então confirma-se que as amostras não foram retiradas de populações com as mesmas médias. Em última análise, o valor observado F_o mede a variabilidade entre por unidade de variabilidade dentro. De outra forma, o F observado, F_o, mede quantas vezes a variabilidade das médias das amostras é maior que a variabilidade amostral. Neste experimento, demonstra-se que a variabilidade entre os grupos é cerca de 10 vezes maior que a variabilidade das amostras.

Conclui-se, portanto, que em ambas as faces (superior e inferior) a massa de revestimento de zinco varia significativamente e as amostras retiradas de uma mesma seção de corte, apresentam resultados que não permitem afirmar que foram retiradas de populações que apresentassem a mesma média, mesmo sob rígido controle de processo de fabricação.

Em todos os casos estudados não pôde ser comprovado que os corpos-se-prova possam ser retirados de uma mesma região previamente definida devido às heterogeneidades observadas.

6.3 Teste F

O Teste F é um teste de hipóteses utilizado para verificar se as variâncias de duas populações com distribuições normais são diferentes, ou para verificar qual das duas populações com distribuição normal têm mais variabilidade. De outra maneira, conhecidas duas amostras com qualquer tamanho, o Teste F dará condições para determinar se as duas amostras pertencem à mesma população. Na seqüência e como exemplo, o teste aplicado para o produto Z-100.

| Parâmetros | F _o | P-value | F _c |
|--------------------|----------------|----------|----------------|
| Operador Centro | 0,006571 | 9,54E-09 | 0,314575 |
| Centro Motor | 262,5 | 6,46E-09 | 3,388124 |
| Operador Motor | 1,725 | 0,227142 | 3,388124 |

| Parâmetros | F _o | P-value | F _c |
|--------------------|----------------|----------|----------------|
| Operador Centro | 0,00509 | 3,05E-09 | 0,314575 |
| Centro Motor | 110, 5125 | 3,95E-08 | 3,178897 |
| Operador Motor | 0,56 25 | 0,20216 | 0,314575 |

Para a face superior, observaram-se as seguintes situações:

- Operador – Centro = variâncias diferentes. O p-value (0,00000000954) é menor que o nível de significância de 0,05 adotado;
- Centro – Motor = variâncias diferentes. O p-value (0,00000000646) é menor que o nível de significância de 0,05 adotado e
- Operador – Motor = variâncias equivalentes, ou seja, o valor observado de F, F_o (1,725), é menor que o F crítico, F_c (3,388124) e o p-value (0,227142) é maior que o nível de significância adotado (0,05);

A análise conduzida para os dados da face inferior revelou os seguintes pontos:

- Operador – Centro = variâncias diferentes. O p-value (0,00000000305) é menor que o valor de significância adotado (0,05);
- Centro – Motor = variâncias diferentes. O p-value (0,00000000395) é menor que o valor de significância adotado (0,05) e
- Operador – Motor = variâncias diferentes. Embora o p-value de 0,20216 seja maior que o nível de significância adotado, o F observado, F_o (0,5625) é maior que o valor de F crítico, F_c (0,314575), o que rejeita a hipótese nula, H₀, de que houvesse igualdade de variâncias.

Similarmente ao que ocorrera com a análise de variância, o teste F demonstrou que os materiais de referência a serem gerados, não poderão ser retirados de uma região previamente definida, sem que a variabilidade desses locais seja levada em consideração.

6.4 Definição dos locais para a retirada dos corpos-de-provas

Demonstrou-se que a massa de revestimento de zinco apresenta diferenças estatisticamente significativas quanto às médias e variâncias, dependendo do local onde as amostras sejam retiradas, mesmo sob rígido controle do processo de produção.

Assim, os locais recomendados para a retirada dos corpos-de-prova que se tornarão os materiais de referência de trabalho, serão aqueles onde haja a menor dispersão.

Para estimativa dos locais de menor dispersão, deverão ser analisados os coeficientes de variação encontrados, calculados, segundo a seguinte equação:

$$CV, \% = \frac{s}{\bar{X}} \times 100$$

Onde:

CV = coeficiente de variação, expresso em percentagem;

s = desvio padrão, expresso em termos absolutos e

\bar{X} = média aritmética da série de dados.

Os locais onde forem encontrados os menores coeficientes de variação deverão ser eleitos como ideais para as retiradas dos corpos-de-prova. Na seqüência o tratamento que foi dado para o produto Z-100, como exemplificação.

| Tabela 8 – Z-100 Face Superior | | | |
|---------------------------------------|-----------------|---------------|--------------|
| Parâmetro | Operador | Centro | Motor |
| Média | 49 | 61 | 60 |
| Desvio | 1 | 11 | 1 |
| CV | 1,8 | 17,7 | 1,8 |
| Média | 49 | 61 | 60 |

| Tabela 9 – Z-100 Face Inferior | | | |
|---------------------------------------|-----------------|---------------|--------------|
| Parâmetro | Operador | Centro | Motor |
| Média | 54 | 46 | 42 |
| Desvio | 1 | 10 | 1 |
| CV | 1,3 | 21,7 | 2,2 |
| Média | 54 | 46 | 42 |

Para a face superior: tanto o lado do Operador quanto o lado do motor geraram amostras que apresentaram a mesma dispersão. A escolha dependerá do nível de concentração de massa de revestimento de zinco exigida. O local menos indicado para a retirada das amostras será o centro, devido à dispersão significativa encontrada.

Já para a face inferior, também o local mais indicado para a retirada das amostras será o lado do Operador, podendo-se, no entanto optar também pelo lado do motor, porém, essa última alternativa gerará um material de referência com dispersão superior ao material proveniente do lado do operador. Identicamente ao lado superior, não seria recomendável a retirada das amostras na região central, devido à elevada dispersão observada.

Assim, baseando-se no menor coeficiente de variação, os locais indicados foram especificados de acordo com a Tabela 10.

Tabela 10 – Locais para estampagem dos corpos-de-provas

| Revestimento | Face Superior | | Face Inferior | |
|--------------|---------------|-------------------|---------------|----------|
| | CV (%) | Local | CV (%) | Local |
| Z-100 | 1,8 1,8 | Operador Motor | 1,3 | Operador |
| Z-180 | 1,0 | Centro | 1,1 | Motor |
| Z-275 | 0,9 | Operador | 0,8 | Operador |
| Z-30/30 | 1,4 | Motor | 3,7 | Centro |
| Z-350 | 1,9 | Centro | 0,9 | Motor |
| Z-450 | 0,8 | Operador | 1,5 | Centro |
| Z-600 | 0,9 | Motor | 1,3 | Motor |

6.5 Validação do local para a retirada definitiva dos corpos de prova

Os corpos-de-prova foram retirados nas chapas metálicas restantes que foram coletadas em conjunto com aquelas empregadas no estudo estatístico da seção 6.4 e os materiais de referência a serem certificados nas posições 5 e 6, conforme esquemas mostrados nas Figuras 5, 6 e 7.

Considerando-se o sentido de laminação, os corpos-de-prova para a geração dos materiais de referência foram fabricados com comprimento e largura de 100 mm.

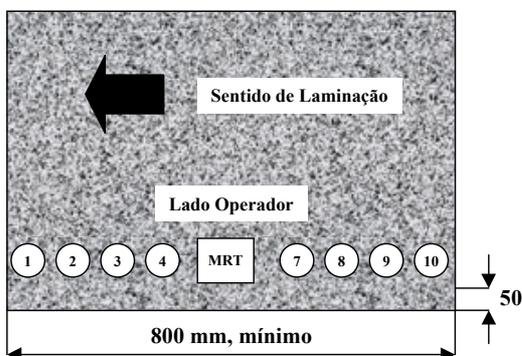


Figura 5 – CP do Lado Operador

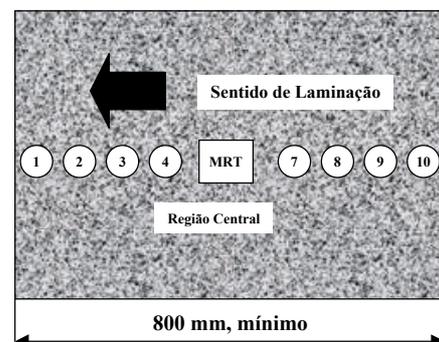


Figura 6 – CP Região Central

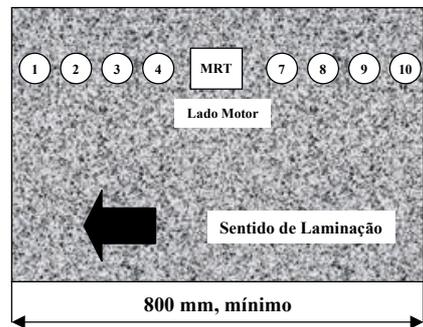


Figura 7 – CP Lado Motor

Todos os corpos de prova foram cuidadosamente identificados, pois existem variações significativas entre as massas de revestimento das faces superior e inferior. Desse modo, foi fortemente recomendável que a estampagem fosse acompanhada pela Supervisão do Laboratório em todos os estágios de preparação. É imprescindível que, após a estampagem de cada um desses corpos-de-prova, fosse imediatamente feita a identificação.

6.6 Análises químicas

Foram realizadas nos 8 corpos-de-prova circulares obtidos, empregando a mesma metodologia e um mesmo Operador de Laboratório, preferencialmente num mesmo dia e empregando a mesma solução de decapagem.

Os resultados foram lançados em planilha do MS Excel, informando a identificação completa, as massas inicial e final dos corpos-de-prova e os cálculos automáticos das massas de revestimento de zinco.

6.7 Certificação

Foi avaliada a existência de dados atípicos, não pertencentes à distribuição, conforme a técnica descrita neste trabalho. Foram calculadas a média aritmética e o desvio padrão das amostras. A média aritmética corresponderá ao valor certificado. Foram informados, ainda, o desvio padrão, o valor da estatística t tabelada e o erro padrão de estimativa.

Os valores certificados estão especificados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores certificados dos materiais de referência

| Produto | Face Superior | | Face Inferior | |
|---------|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|
| | Nº Certificado | Valor (g/m ²) | Nº Certificado | Valor (g/m ²) |
| Z-100 | Z-100-S | 57 ± 1 | Z-100-I | 56 ± 1 |
| Z-180 | Z-180-S | 101 ± 2 | Z-180-I | 71 ± 2 |
| Z-275 | Z-275-S | 131 ± 3 | Z-275-I | 141 ± 2 |
| Z-30/30 | Z-30/30-S | 28 ± 2 | Z-30/30-I | 33 ± 4 |
| Z-350 | Z-350-S | 173 ± 5 | Z-350-I | 158 ± 3 |
| Z-450 | Z-450-S | 256 ± 3 | Z-450-I | 228 ± 3 |
| Z-600 | Z-600-S | 246 ± 2 | Z-600-I | 263 ± 2 |

6.8 Certificados dos materiais de referência

Um certificado, que terá a finalidade de demonstrar os procedimentos, a metodologia empregada e a devida rastreabilidade, foi fornecido, contendo, mas não se limitando, as seguintes informações:

- numeração seqüencial única e inequívoca;
- data de emissão;
- numeração da página e do total de páginas.
- descrição completa da amostragem;
- responsável pelos estudos e preparação dos estudos;
- desenho esquemático do local onde os corpos-de-provas foram retirados, comparando-se os coeficientes de variação encontrados;
- descrição do método de análises químicas empregados, com detalhamento das evidências de calibração e validades da aparelhagem e reagentes;
- base de dados;
- valores de média aritmética, desvio padrão, valor da estatística t usada e o erro padrão de estimativa;
- validade de 1 ano a partir da data de certificação e
- aprovação mínima pelo Supervisor de Laboratórios.

Esses certificados que acompanham os materiais de referência estão sendo mantidos sob controle no Laboratório de Laminados a Quente, a Frio e Zincados da CSN.

6.9 Calibração e ajustes dos medidores contínuos da linha operacional

Realizada em outubro de 2006, esse processo contou com o emprego dos materiais de referência desenvolvidos. Após os ajustes, a incidência de overcoating foi reduzida substancialmente.

6.10 Controle estatístico de processo

Cartas de controle do processo de medição estão sendo implantadas para fins de avaliação estatística de dispersão, médias e tendências, de modo a permitir demonstrar que os medidores contínuos operam dentro da mais alta confiabilidade.

6.11 Conclusões

- A aplicação de métodos estatísticos foi fundamental para a obtenção de materiais de referência com boa confiabilidade e menor dispersão;
- A utilização de materiais de referência obtidos à partir de amostras extraídas da própria linha permitiu maior precisão na calibração do medidor de espessura de revestimento – material de referência com a mesma composição química de revestimento;
- A obtenção de material de referência com baixa dispersão de resultados auxiliou na implantação de um sistema de controle de revestimento de zinco contínuo na própria linha de zincagem, contribuindo para o aprimoramento do processo e a redução do consumo de zinco (overcoating).

7. Referências

- [1] - ABNT NBR 7008-03 – Chapas e bobinas de aço revestidas com zinco ou com liga zinco-ferro pelo processo contínuo de imersão a quente – Especificação ;
- [2] – ISO 1460:1992 - Metallic coatings -- Hot dip galvanized coatings on ferrous materials -- Gravimetric determination of the mass per unit area;
- [3] – ASTM E 178-02 – Standard Practice for Dealing with outlying Observations.