

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

PRODUÇÃO DE PADRÕES PARA ANÁLISE ESPECTROMÉTRICA POR
EMISSÃO ÓPTICA DE UMA LIGA DE AÇO AISI/SAE 1020

Feliciane Andrade Brehm

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

1999

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

PRODUÇÃO DE PADRÕES PARA ANÁLISE ESPECTROMÉTRICA POR
EMISSÃO ÓPTICA DE UMA LIGA DE AÇO AISI/SAE 1020

Feliciane Andrade Brehm

Química

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título em Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia da Transformação

Porto Alegre

1999

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Metalurgia da Transformação e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de pós-Graduação

Orientador: Prof. Dr. Marlos Dias Diehl

Co-orientador: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Celso Camilo Moro

Dr. Carlos A. M. Moraes

Dra Magda B. Galant Fraçois

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGEM

Ao meu pai, minha mãe e meu irmão.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Marlos Dias Diehl (in memoriam) e ao Prof. Dr. Nestor Cezar Heck, pela orientação, dedicação e esforço pessoal.

Aos Prof. Dr Antônio Cezar Faria Vilela e ao Prof. Dr Ricardo Torres pelo apoio, incentivo e atenção dispensada.

À Gerda Aços Finos Piratini pela confecção dos padrões e disponibilidade do seu corpo técnico e a todas as empresas integrantes do grupo analítico pela participação, disposição de seu corpo técnico, especialmente ao Sr. Pedro Erni Albert e sua equipe do laboratório químico.

À CAPES e à FAPERGS pelo apoio financeiro

Aos meus pais e meu irmão por estarem sempre junto a mim, e por me ensinarem o verdadeiro significado da palavra “amor”.

Ao Miguel Angelo D’Agostin pela parceria, dedicação, paciência e amizade, sem os quais a realização deste trabalho certamente teria sido bem mais árdua. Pelo incentivo em todos os momentos, especialmente naqueles onde tudo parecia dar errado.

Ao Alexandre Folle de Menezes pelo carinho, auxílio e dedicação justamente na etapa final deste trabalho, que certamente foi a fase mais crítica.

À Cintia Cristiane Muniz Petry pelo exemplo, amizade e apoio, sempre presentes, apesar da distância.

À Leila Ferreira Zettermann e Suzana Lancelote de Freitas pela parceria, amizade e auxílio.

Ao Cândido Norberto Postinger pelo exemplo profissional, apoio e amizade prestados durante toda a realização deste trabalho.

Aos bolsistas Rafael Meinke, Elton Pinto e Carlos Eduardo Wild pelo apoio e dedicação.

Aos colegas do Laboratório de Siderurgia, Laboratório de Soldagem e Técnicas Conexas e Laboratório de Fundição desta Universidade pela cooperação e atenção dispensada.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Sumário

Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos e Siglas.....	viii
Resumo	ix
Abstract.....	x
1 Introdução e Objetivos.....	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Espectrometria de Emissão Óptica	3
2.1.1 Princípio de Funcionamento	3
2.1.2 Técnica analítica	10
2.1.3 Preparação da amostra	11
2.1.4 Vantagens e desvantagens do método	12
2.2 Materiais de referência para espectrometria de emissão óptica.....	12
3 Materiais e Métodos	18
3.1 Metodologia para confecção da amostra	18
3.2 Metodologia analítica da amostra.....	22
3.3 Análise metalográfica	28
4 Resultados e Discussão.....	30
4.1 Análise Química	30
4.2 Análise Metalográfica.....	35
5 Conclusões.....	40
6 Sugestões Para Trabalhos Futuros	41
Referências Bibliográficas.....	42

Lista de Figuras

Figura 1 - Aparato espectral de prisma.....	4
Figura 2 - Transição eletrônica ocorrida no átomo, provocada, nesse caso, por um centelhamento.....	6
Figura 3 - Aparelho espectral de Rowland	8
Figura 4 - Espectrógrafo de prisma.....	9
Figura 5 - Desenho esquemático do processo de lingotamento contínuo.....	18
Figura 6 - Cortes na barra tratada termo-mecanicamente.....	21
Figura 7 - Barra cortada de onde foram retirados os discos	21
Figura 8 - Fluxograma da metodologia de confecção das amostras	22
Figura 9 - Espectrômetro de emissão óptica marca Spectro modelo Spectrolab localizado no Laboratório de Fundição da UFRGS	23
Figura 10 - Resultados % teor manganês	32
Figura 11 - Resultados % teor enxofre	32
Figura 12 - Resultados % teor carbono.....	32
Figura 13 - Resultados % teor silício.....	32
Figura 14 - Resultados % teor cobre.....	32
Figura 15 - Resultados % teor alumínio	32
Figura 16 - Resultados % teor fósforo	32
Figura 17 - Resultados % teor níquel	32
Figura 18 - Resultados % teor estanho	33
Figura 19 - Resultados % teor cromo	33
Figura 20 - Resultados % teor molibdênio	33
Figura 21 - Amostra 1A - Região central	36
Figura 22 - Amostra 2C - Borda amostra	36
Figura 23 - Amostra 3E - Borda amostra.....	36
Figura 24 - Amostra 1B - Região central.....	36
Figura 25 - Amostra 2D – Região central.....	36
Figura 26 - Amostra 3F - Região central	36
Figura 27 - Amostra 4G – Borda amostra	37
Figura 28 - Amostra 4H – Borda amostra	37
Figura 29 - Amostra 1A, análise metalográfica da região da borda da amostra. Aumento 200X. Ataque Nital 2%.	38
Figura 30 - Amostra 2D, análise metalográfica da região da borda da amostra. Aumento 200X. Ataque Nital 2%.	38
Figura 31 - Amostra 1A, análise metalográfica da região da borda da amostra. Aumento 1000X. Ataque Nital 2%.	39

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Condição de medição para cada elemento e sua faixa de calibração no espectrômetro emissão óptica marca Spectro modelo Spectrolab.....	24
Tabela 2 - Composição química para um aço AISI/SAE 1020 (Metals Handbook, 1990),	24
Tabela 3 - Resultados analíticos por elemento (% massa) obtidos no fluorescência de RX	26
Tabela 4 - Elementos que poderão ser certificados (% massa).....	30
Tabela 5 - Elementos que não poderão ser certificados.....	35

Lista de Símbolos e Siglas

λ - Comprimento de onda

σ - Desvio Padrão

\varnothing - Diâmetro

AISI – American Iron and Steel Institute

ASTM – American Society for Testing Materials

BIPM – Bureau International des Poids et Mesures

CAPES – Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

FAPERGS – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

ISO – International Organization for Standardization

LI – Limite inferior

LS – Limite superior

MR - Material de Referência

MRC – Material de Referência Certificado

NBS – National Bureau of Standards

OIML – Organização Internacional de Metrologia Legal

PPGEM - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais

RX – Raios-X

SAE – Society of Automotive Engineers

Resumo

A composição química dos aços é de fundamental importância para suas propriedades mecânico-metalúrgicas.

Durante o processo de fabricação de ligas metálicas, faz-se normalmente uso do espectrômetro de emissão óptica para a determinação da composição química. Este equipamento é capaz de fornecer uma análise multielementar em um intervalo de tempo muito pequeno, permitindo, assim, possíveis correções necessárias para obtenção da composição química final desejada antes do vazamento.

Esta ferramenta tem como princípio de funcionamento a análise comparativa, necessitando de materiais de referência, também chamados padrões, para sua recalibração. A principal característica destes materiais de referência é sua homogeneidade em termos de composição química e física.

O presente trabalho tem a finalidade de analisar a metodologia adotada para produzir padrão de referência de um aço AISI/SAE 1020 através de um programa interlaboratorial.

As amostras foram obtidas por meio de um tarugo proveniente de um processo de lingotamento contínuo, que foi tratado termo-mecanicamente por processos de laminação, forjamento e usinagem antes da obtenção das amostras propriamente ditas. Após uma análise prévia da superfície das amostras, estas foram distribuídas aos integrantes do grupo analítico e analisadas nos espectrômetros de emissão óptica existentes nos seus próprios laboratórios.

Foi realizada, ainda, uma análise metalográfica da superfície das amostras para que fosse verificada a homogeneidade microestrutural das amostras.

O tratamento estatístico dos dados, baseado na norma ISO Guide 35, e a análise metalográfica comprovam que é possível certificar tecnicamente os teores dos elementos carbono, silício, manganês, fósforo, enxofre, cromo, níquel, molibdênio, alumínio, estanho e cobre nos materiais de referência.

Abstract

The chemical composition of steel is extremely important for its mechanical and metallurgical properties.

During the processing of metallic alloys, an optical emission spectrometer is used to determine the chemical composition. This equipment is able to give a multielementar analysis in a very short time interval, enabling corrections that may be necessary to obtain the final chemical composition of the casting.

The working principle of this tool is the comparative analysis that needs standards, also called reference materials for its calibration. The main characteristic of these reference materials is their homogeneity in terms of physical and chemical properties.

The present work aims to analyze the methodology adopted to produce the reference pattern of an AISI/SAE 1020 steel, through an interlaboratorial program.

The samples were obtained from billets, which were produced via continuous casting process. Before obtaining samples the billets passed through rolling, forging and machining processes. After a previous analysis of the sample surface, the samples were distributed to the members of the analytical group, who analyzed them on the optical emission spectrometers from their own laboratories.

Furthermore, a microstructure analysis of the sample surface was carried out to verify the microstructural homogeneity of the samples.

The data statistic treatment, based on the ISO Guide 35 standard, and the microstructure analysis prove that it is possible to certify, technically, the content of the elements carbon, silicon, manganese, phosphorous, sulfur, chromium, nickel, molybdenum, aluminum, tin, copper in the reference materials.

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Espectrômetros de emissão óptica são usados para controle químico há mais ou menos 20 anos em usinas siderúrgicas. Trata-se de um equipamento capaz de realizar análises químicas multielementares em curto espaço de tempo, possibilitando assim a correção da composição da corrida antes do vazamento da mesma. Esse aparelho, como toda a análise instrumental, tem por base a análise comparativa. A precisão dessas análises depende em grande parte do material de referência, também chamado padrão, utilizado na recalibração desse aparelho.

Estes materiais de referência são pouco disponíveis no mercado brasileiro, sendo fabricados somente pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas localizado na USP em São Paulo. Esse instituto possui dois tipos de padrões para aço utilizados para espectrometria de emissão óptica. A pouca disponibilidade destes padrões e, principalmente, a oportunidade de comparar resultados obtidos na rotina do laboratório, motivou este trabalho.

Para testar sua homogeneidade química, um dos requisitos básicos exigidos para um material deste tipo, formou-se um grupo analítico composto por oito laboratórios que dispõem de espectrômetro de emissão óptica em suas instalações.

Para cada componente do grupo foi distribuído uma fração do padrão (fisicamente, uma peça no formato de disco) no qual foram realizadas as análises. Posteriormente, foi realizada uma análise metalográfica para verificação da homogeneidade microestrutural das amostras.

O trabalho proposto tem as seguintes finalidades:

- Produzir um material de referência para análise por espectrometria de emissão óptica de um aço AISI/SAE 1020;
- organizar um programa interlaboratorial, onde foi executado o processo analítico das amostras;
- obter resultados analíticos para a realização do tratamento estatístico dos dados,
- comprovar a homogeneidade química e microestrutural das amostras.

Este trabalho é composto de uma revisão bibliográfica subdividida em duas partes: a primeira trata do princípio de funcionamento da técnica analítica, do preparo de amostras e das vantagens e desvantagens do método analítico de espectrometria de emissão óptica. A segunda parte trata de materiais de referência (padrões) para espectrometria de emissão óptica, sua importância, principais conceitos e normas técnicas que regem o procedimento para a obtenção desses materiais de referência.

Em seguida são apresentados os materiais e métodos onde é descrita a metodologia para obtenção e análise das amostras.

No capítulo resultados e discussões são apresentados os resultados obtidos, tratamento estatístico destes dados e discussão dos mesmos.

Finalmente, são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros que poderão ser realizados nesta mesma linha de pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A indústria metal-mecânica necessita de dados precisos sobre a composição química dos seus produtos. Com esta informação, é possível garantir a qualidade dos materiais por ela produzidos.

Para a avaliação da composição química se faz necessário o uso de técnicas analíticas comumente usadas para este fim. Estas técnicas devem fornecer resultados rápidos e eficientes com o menor custo possível, levando-se em conta a facilidade de preparação da amostra e a rapidez da análise, para que os resultados sejam fornecidos quase que imediatamente, possibilitando, assim, correções da carga a fim de obter a liga desejada.

A espectrometria de emissão óptica é uma das técnicas que vêm sendo utilizadas pelos laboratórios de controle de qualidade de indústrias siderúrgicas e fundições para controle de qualidade dos produtos produzidos pelas mesmas.

2.1 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA

2.1.1 Princípio de Funcionamento

Antes de apresentar esta técnica, que tem como princípio de funcionamento os fenômenos ocorridos nos átomos constituintes de um material quando expostos a uma fonte de excitação, alguns conceitos importantes serão apresentados para melhor compreensão.

No século 17, o inglês Isaac Newton descobriu que a luz do sol é dividida em vários constituintes quando atravessa um prisma. Estes constituintes são as cores espectrais (cores do arco-íris). Após passar esses constituintes por um segundo prisma, ele obteve, novamente, a luz branca.

Newton supôs que a luz é uma radiação corpuscular. Seu contemporâneo, Christian Huygens, entretanto, pensou na luz como um fenômeno ondulatório (similar às ondas do som). Desde a descoberta das ondas eletromagnéticas pelo alemão Heinrich Hertz (por volta de 1887), sabe-se que a luz é uma pequena porção do espectro eletromagnético. Com esta descoberta, a teoria de Huygens foi comprovada. Por exemplo, a possibilidade de dividir a luz em seus constituintes com uma rede de difração óptica requer uma natureza ondulatória da luz. Todavia, a opinião de Newton também foi comprovada. O efeito

fotoelétrico que é usado para medir a luz com um fotomultiplicador pode servir como exemplo. Este efeito presume que a luz consiste de partículas, sua energia sendo reciprocamente proporcional ao comprimento de onda. Por esta descoberta, Albert Einstein foi agraciado com o Prêmio Nobel de Física em 1921.

Portanto, a luz tem uma natureza dual. Ela se comporta como uma onda, mas ao mesmo tempo como uma partícula.

A divisão da luz em seus constituintes como ilustrado na Figura 1 (comprimentos de onda) com um prisma se baseia no fato de que a velocidade da luz no vidro depende do seu comprimento de onda. Luz azul (comprimento de onda de aproximadamente 450 nm) é difratada para um ângulo maior do que a luz vermelha (comprimento de onda de aproximadamente 750 nm)

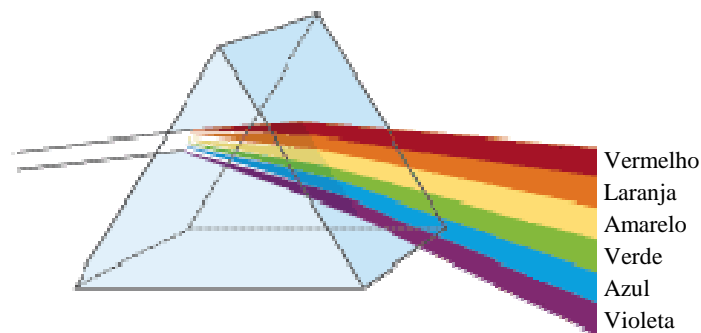


Figura 1 - Aparato espectral de prisma

Fonte: Copyright © 1994, 1995 Compton's NewMedia, Inc. All Rights Reserved

Em Heidelberg, os alemães Robert Wilhelm Bunsen e Gustav Robert Kirchoff examinaram a ocorrência sistemática de linhas espectrais em chamas. Eles observaram que as linhas eram devidas aos processos que ocorrem ao nível dos átomos. Átomos de diferentes elementos químicos emitem diferentes linhas espectrais, e a ocorrência de certas linhas pode servir como prova para a presença de certos elementos. Ao publicarem este estudo em 1860, lançavam a base para a análise espectral.

Uma chama simples produz uma temperatura muito baixa para evaporação e excitação de muitos elementos, sendo observadas portanto, poucas linhas espectrais. Com um arco elétrico ou centelha, contudo, todos os elementos são evaporados e excitados.

Depois da descoberta de que as linhas espectrais eram devidas a fenômenos ocorridos nos átomos quando expostos a alguma fonte de excitação, medições dos comprimentos de onda das linhas observadas foram iniciadas.

O átomo é constituído de um núcleo circundado por elétrons. Todo elemento tem um número específico de elétrons que estão associados a um número atômico, os elétrons constituindo uma estrutura única para cada elemento. Os elétrons ocupam orbitais onde há maior ou menor probabilidade de encontrá-los. A energia mais baixa corresponde à estrutura mais estável, a qual é chamada de “estado fundamental”. O estado fundamental é a configuração orbital normal do átomo. Se uma energia de magnitude conveniente é aplicada ao átomo, tal energia será absorvida pelo átomo, através da promoção de elétrons para posições de energia superiores. Desta forma, o átomo ficará em uma forma menos estável, ou seja, estará em um “estado excitado”. Cessada essa energia, o átomo retornará espontaneamente e rapidamente ao estado fundamental. O elétron promovido retornará à sua posição inicial, estável, e energia radiante equivalente à quantidade de energia inicialmente absorvida será emitida. É interessante salientar que o primeiro passo, a excitação, é forçada através do fornecimento de energia, enquanto o segundo passo, envolvendo emissão da radiação, ocorre espontaneamente (Sebera, 1968).

O comprimento de onda da energia radiante emitida (λ) está diretamente relacionada à transição eletrônica que ocorreu. Como cada elemento tem uma estrutura eletrônica única, o comprimento de onda de uma radiação emitida é uma propriedade única e característica de cada elemento individual.

Na Figura 2 pode-se observar a representação esquemática desta transição eletrônica que nesse caso, é provocada por uma centelha, que é acontece no espaço entre a amostra e o eletrodo chamado gap analítico.

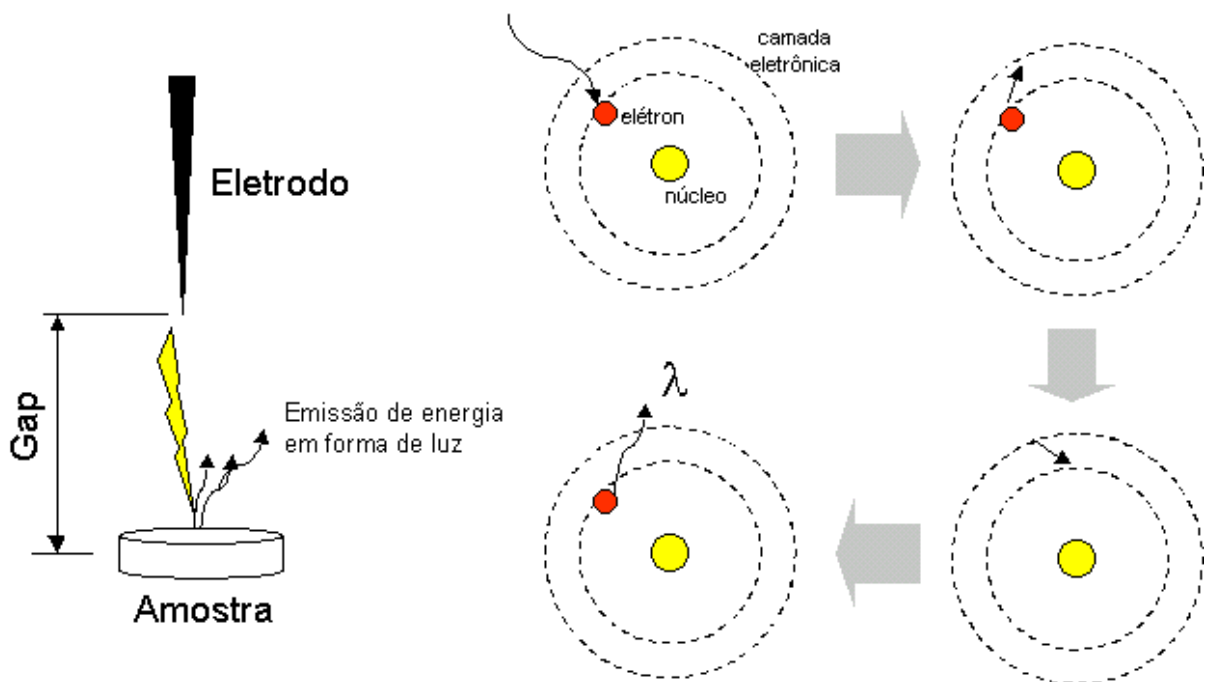


Figura 2 - Transição eletrônica ocorrida no átomo, provocada, nesse caso, por um centelhamento.

Foi descoberto que a maioria das linhas espectrais está na faixa ultravioleta do espectro, próximo a faixa do visível. Prismas e lentes de quartzo são utilizados para evitar a absorção da radiação ultravioleta que ocorre nos prismas e lentes de vidro.

Radiação com comprimento de onda menor do que 200 nm é absorvida por oxigênio e vapor d'água. Para ser capaz de examinar tais comprimentos de onda, o espectrógrafo deve ser evacuado e a radiação deve ser guiada através de um gás inerte (por exemplo, nitrogênio ou argônio) da fonte de um espectrógrafo.

Os primeiros espectros obtidos foram observados apenas visualmente. Para que fossem fotografados, uma chapa fotográfica foi fixada na imagem plana do aparato espectral, tornando-se assim um espectrógrafo.

A introdução da fotografia à análise espectral e a avaliação fotométrica via caracterização fotográfica (curvas de densidade) garantem análises químicas quantitativas seguras. Walter Gerlach pode ser especialmente lembrado neste aspecto. Em 1930, ele postulou que, para uma análise quantitativa, a razão de intensidades de duas linhas espectrais de dois elementos químicos diferentes é representada como uma função da razão das concentrações destes elementos em uma amostra. Esta sentença foi comprovada. Hoje, a

técnica de usar razões de intensidades chamada padrão interno é usada extensivamente para análises aperfeiçoadas.

Normalmente, a luz viaja em linhas retas. Todavia, se a luz é limitada por uma abertura cujo diâmetro é de um tamanho similar ao comprimento de onda, o fenômeno de difração ocorre. Atrás da abertura a luz se espalha em todas as direções; a abertura se torna o centro de uma onda elementar. Quando há duas aberturas do mesmo tipo juntas, duas ondas elementares interferentes ocorrem. Se um pico da primeira onda coincide com um pico da segunda onda no mesmo local, as duas ondas se amplificam. Mas se um pico da primeira onda coincide com um mínimo da segunda onda, as ondas se anulam. Um paradoxo ocorre: luz + luz = escuridão. Este fenômeno é chamado de interferência destrutiva.

Além da limitação da luz por aberturas circulares, ela também pode ser limitada por fendas muito estreitas. Se um grande número de tais fendas é montado com um espaçamento regular, resulta uma rede de difração. Em 1821, o alemão Joseph Von Fraunhofer construiu a primeira rede de difração pela ranhura de fendas paralelas em uma chapa de vidro (300 fendas por mm). Pela primeira vez, foi possível medir os comprimentos de onda absolutos de linhas espectrais. A rede de Fraunhofer é uma rede de transmissão. Atualmente, na maioria dos casos, são usadas redes de reflexão. Estas redes são produzidas por ranhuras em um espelho. É possível produzir redes com 3600 ranhuras por mm (em época mais recentes por um processo holográfico).

Em um prisma, radiação de onda curta é difratada para ângulos maiores do que radiação de comprimento de onda mais longo. O oposto é verdadeiro para uma rede: quanto maior o comprimento de onda, maior o ângulo de difração. Para focar a imagem da fenda de entrada em um espectrógrafo com uma grade plana, são usados espelhos côncavos.

O espectro característico forma a base para a análise qualitativa elementar e a medida da intensidade das linhas emitidas forma a base para a análise quantitativa elementar.

Rowland (1882) descobriu que era possível difratar luz e focar a fenda ao mesmo tempo pelo uso de uma grade em um espelho côncavo. A Figura 3 ilustra tal espectrógrafo de um modo simplificado. A rede e a fenda estão situadas na circunferência de um círculo (o círculo de Rowland), cujo diâmetro é igual ao raio de curvatura da rede. As imagens projetadas (linhas espectrais) também convergem na circunferência do círculo. A rede, então, é o único elemento óptico no aparato espectral. A importância da descoberta de Rowland pode

ser provada com o fato de que hoje são usados quase que exclusivamente espectrômetros de rede côncava.

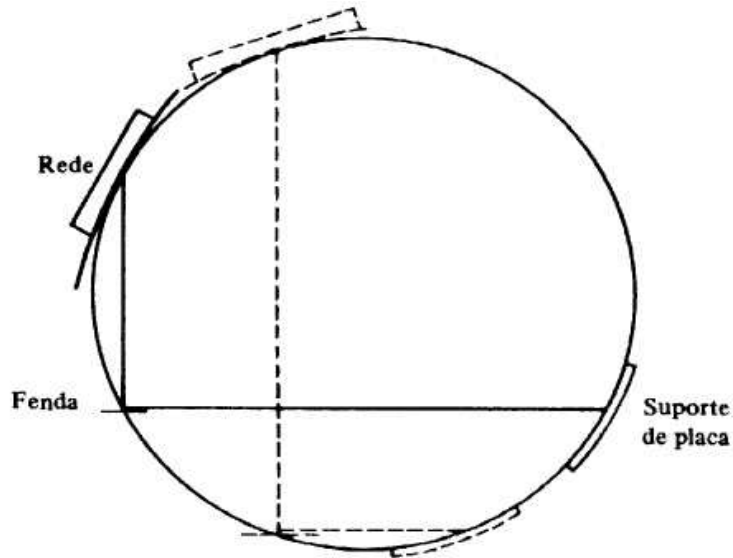


Figura 3 - Aparelho espectral de Rowland

Fonte Ohlweiler, 1981

Freqüentemente, os métodos fotográficos não apresentam precisão analítica adequada, além de serem muito demorados. Para obter resultados confiáveis e agilizar os resultados analíticos, foram desenvolvidos fotomultiplicadores capazes de amplificar a corrente produzida por um fotocátodo por fatores de 1.000 a 1.000.000, carregando um capacitor em fração segundos.

Espectrômetros são espectrógrafos que medem a intensidade das linhas espectrais fotoeletricamente usando fotomultiplicadores.

A Figura 4 ilustra a trajetória dos raios em um espectrógrafo de prisma. A luz entra no aparato pela esquerda através de uma fenda de entrada de cerca de 1 mm de altura e 0,01 mm de largura. A fenda está situada no plano focal de uma lente colimadora. Um grupo de raios paralelos emerge desta lente. De acordo com o comprimento de onda, a luz é difratada diferentemente no prisma. Para cada comprimento de onda, uma segunda lente causa uma imagem da fenda no plano focal.

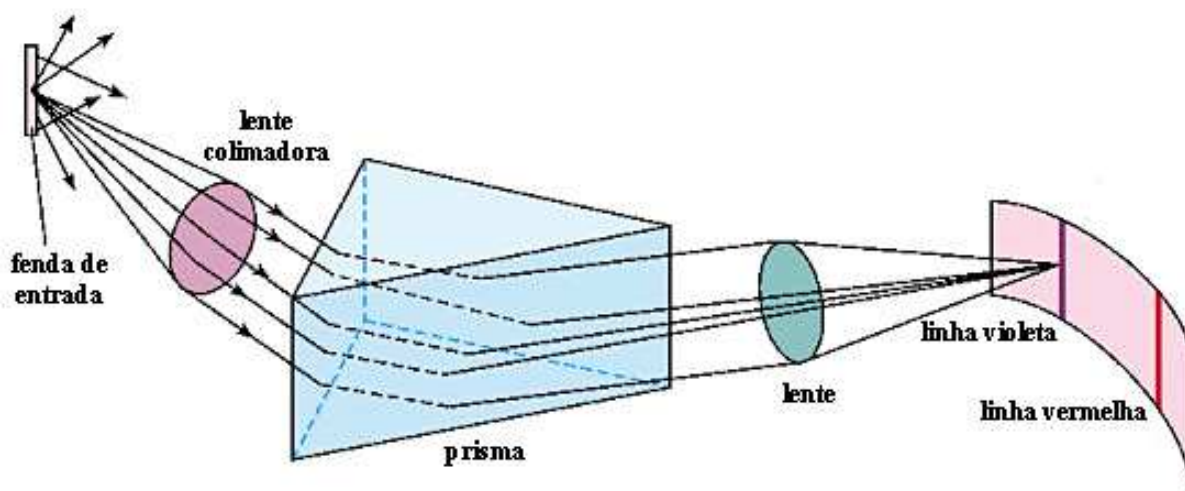


Figura 4 - Espectrógrafo de prisma

Fonte: Copyright © 1994, 1995 Compton's NewMedia, Inc. All Rights Reserved

Espectrógrafos podem ser usados universalmente, já o espectrômetro é constituído para realizar tarefas pré-determinadas (Laffolie,1997),por exemplo, análises de aços. As linhas que são importantes para a análise (linhas de análise) são selecionadas dos espectros dos elementos a serem analisados. A posição no círculo de Rowland onde as linhas espectrais aparecem são calculadas de acordo com a equação da rede (uma equação para descrever a difração em função do comprimento de onda). Fendas de saída iguais as de entrada deixam passar somente as linhas analíticas de interesse são posicionadas nestes lugares. Atrás de cada fenda de saída um fotomultiplicador está situado. As correntes carregam capacitores. As voltagens dos capacitores são valores espectrométricos que são transformados em resultados analíticos por funções analíticas complexas.

Farnsworth (1992) indica que a espectrometria de emissão óptica é usada para a determinação de elementos e elementos traços em diversos tipos de amostras e também para análise qualitativa elementar.

Na análise por espectrometria de emissão óptica, a ferramenta utilizada é o espectrômetro de emissão óptica. Trata-se de um equipamento capaz de realizar análises químicas multielementares em um curto espaço de tempo (Thomsen, 1997). Neste aparelho, a excitação da amostra se dá no espaçamento (*gap*) entre o eletrodo e a amostra. A passagem de eletricidade através do *gap* fornece a energia necessária para excitar os átomos da amostra, ou

seja, os elétrons são excitados, sendo promovidos para uma camada mais energética. Cessando a fonte de excitação, os elétrons voltam à camada energética original, emitindo energia em forma de luz e com determinado comprimento de onda, dando origem ao espectro característico de um elemento. O comprimento de onda identifica o elemento detectado, e a intensidade da linha espectral emitida, a quantidade do elemento presente na amostra.

Para que os elétrons sejam excitados, faz-se uso de uma fonte energética, que no caso do espectrômetro de emissão óptica é uma centelha elétrica. As funções desta fonte são:

- a) fornecer a energia necessária para volatilizar a amostra e converter os elementos em átomos ou íons monoatômicos isolados;
- b) suprir energia suficiente para promover a excitação eletrônica de espécies atômicas ou iônicas.

No começo, sistemas de espectrômetros eram muito caros e só eram usados em laboratórios de grandes empresas. Devido ao rápido desenvolvimento, especialmente as redes de difração, os constituintes de um espectrômetro têm se tornado menores, melhores e menos dispendiosos. Atualmente, também existem espectrômetros móveis e portáteis que podem ser usados para análises rápidas na planta da indústria, junto ao forno. A identificação espectrométrica de uma liga metálica leva cerca de 30 segundos.

O passo mais recente no desenvolvimento de espectrômetros de emissão óptica tem sido o uso de computadores. Desde meados dos anos 60, computadores tem sido usados para a recepção dos valores espectrométricos e a transformação destes valores em resultados analíticos. Então, o tempo de análise é reduzido. Mais importante, contudo, é o fato de que erros humanos em avaliação dos dados são reduzidos. Ao lado da recepção dos valores e avaliação, os computadores são usados para o controle do espectrômetro, para a checagem das funções do sistema, e para a transferência de dados para sistemas externos.

2.1.2 Técnica analítica

Laffolie (1997) cita que uma amostra metálica consiste de um elemento base B e de elementos de liga A_1 , A_2 , A_3 . Numa amostra de aço, o ferro é o elemento base e os elementos de liga são carbono, silício, manganês, cromo e outros. As concentrações dos elementos são C_B , C_{A1} , C_{A2} , C_{A3} .

Como já mencionado, a análise qualitativa é realizada através da identificação do comprimento de onda (λ) característico emitido por cada elemento ao cessar a excitação da amostra. Para a análise quantitativa, é necessário um tratamento matemático dos dados lidos pelos fotomultiplicadores.

Para tanto, a relação da concentração do elemento de liga e a concentração do elemento base são funções da intensidade da linha emitida por ambos.

2.1.3 Preparação da amostra

Ohlweiler (1981) cita que uma das maiores vantagens da espectrometria de emissão óptica é a rapidez analítica do método.

O preparo de amostras metálicas é simples, podendo ser repetido várias vezes, durante uma mesma corrida, até que a composição química final desejada seja obtida.

Neste método, uma superfície preparada da amostra serve como eletrodo; o segundo eletrodo é um bastão metálico ou de grafite. A área atingida pela centelha varia de alguns milímetros a cerca de um centímetro de diâmetro e, normalmente, a análise é repetida sobre outra porção da superfície. No caso dos aços, esta deve ser plana, livre de inclusões, lixada por uma lixa de grana (80 e 120), e livre de óxidos ou sujidade causada pelo manuseio.

A quantidade de material vaporizada é pequena. A técnica é aplicada a amostras retiradas do metal em fusão. Quando o molde em que a amostra é recebida assegura uma rápida solidificação, obtém-se uma peça homogênea com granulação fina. Então, a pequena superfície atingida pela centelha pode ser considerada como tendo composição química representativa da amostra. Quando isso não ocorre, é necessário analisar a amostra em diferentes pontos. Quando o material não é homogêneo, uma composição aproximada é obtida, tomando-se a média dos resultados obtidos em vários pontos selecionados. De qualquer forma, essa técnica não é recomendada para materiais não homogêneos.

Como somente uma pequena parte da superfície da amostra é danificada, esse método é considerado não destrutivo, pois não é necessária a digestão da amostra para realizar o procedimento analítico.

2.1.4 Vantagens e desvantagens do método

Hildon e Allen (1971) citam como principais vantagens da espectrometria de emissão óptica a análise multielementar de metais e suas ligas, rapidez analítica, simplicidade operacional e sensibilidade.

Farnsworth (1992) cita como principal desvantagem a amostra ter que ser sólida e condutora de eletricidade, o que segundo Laffolie (1997) pode ser solucionado moendo-se a amostra não condutora, adicionando-se pó de grafite e finalmente prensando-a em uma superfície condutora. Por se tratar de um método analítico comparativo, padrões se fazem necessários para a calibração e acompanhamento do desempenho analítico do aparelho.

2.2 MATERIAIS DE REFERÊNCIA PARA ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA

Para efetuar análises químicas podem ser usados dois métodos: o primário e o secundário.

O método primário tem a mais alta qualidade metrológica. O seu procedimento pode ser completamente descrito e entendido e o estabelecimento completo da incerteza pode ser descrito em termos do próprio método, cujos resultados, portanto, são aceitos sem referência a um padrão da grandeza que está sendo medida (Silva, 1999).

Os métodos primários são:

- Gravimetria;
- Titulometria;
- Coulometria
- Diluição isotópica/ Espectroscopia de massa;
- Abaixamento de ponto de congelamento.

A espectroscopia de emissão óptica, assim como toda a química analítica instrumental, tem por base a análise comparativa (Gast, 1986) sendo, portanto, considerado um método secundário onde é necessária a comparação de um resultado com um outro material.

O principal problema do método quantitativo por centelhamento é o grande número de variáveis que afetam a intensidade de uma linha alcançando a fotomultiplicadora. A maioria das variáveis que estão associadas com a excitação são difíceis ou impossíveis de

serem controladas completamente. Para compensar seus efeitos, geralmente é empregado um padrão interno.

Um padrão interno é um elemento incorporado com uma concentração fixa em cada amostra e padrão. A relação da intensidade relativa de uma linha do elemento analisado com aquela bem próxima à linha do padrão serve como um parâmetro analítico.

Geralmente, existe uma proporcionalidade direta entre esta relação e a concentração do elemento analisado. Ocasionalmente, entretanto, a relação não é linear; mas a curva resultante pode ainda ser empregada para a determinação de concentrações.

Existem alguns critérios para a escolha de um padrão interno:

- não ser um analito (elemento que se quer analisar na amostra);
- sua concentração nas amostras e nos padrões ser sempre a mesma.;
- suas propriedades físicas e químicas serem o mais similar possível às daquelas do elemento que está sendo determinado; somente sob estas circunstâncias o padrão interno irá fornecer uma compensação adequada para as variáveis associadas à volatilização;
- deve ter uma linha de emissão que possua aproximadamente a mesma energia de excitação do elemento que está sendo determinado, sendo então as duas linhas similarmente afetadas por flutuações de temperatura na fonte;
- energias de ionização do padrão interno e do elemento de interesse devem ser similares para assegurar que ambos tenham a mesma relação de distribuição átomos/íons na fonte;
- as linhas do padrão e do elemento analisado devem ser similares em intensidade e devem estar na mesma região espectral para fornecer compensação adequada para as variáveis da emulsão (ou diferenças na resposta do detector com espectrômetros fotoelétricos).

Raramente é possível encontrar uma linha que vá de encontro a todos estes critérios e cautela é exigida, particularmente, quando o mesmo padrão interno é usado para determinação de vários elementos.

A introdução de uma determinada quantidade de um padrão interno é raramente possível com amostras metálicas. Ao invés disso, o principal elemento da amostra é escolhido e supõe-se que sua concentração seja essencialmente invariante. Por exemplo, na análise

quantitativa dos constituintes secundários do aço, o ferro deve ser empregado como padrão interno.

Para amostras em pó, o padrão interno é algumas vezes introduzido como um sólido. Quantidades medidas da amostra em grãos finos e do padrão interno são completamente misturadas anteriormente à excitação.

Estes critérios mencionados fornecem guias teóricos para a seleção de um padrão interno. Apesar disso, a verificação experimental da efetividade de um elemento particular e da linha escolhida é necessária. Estes experimentos envolvem a determinação dos efeitos da variação em tempos de excitação, temperatura da fonte e desenvolvimento de procedimentos nas intensidades relativas das linhas do padrão interno e do analisado.

Adicionalmente à escolha de um padrão interno, a fase mais crítica no desenvolvimento de um método quantitativo de emissão envolve a preparação ou aquisição de um grande número de amostras padrão (materiais de referência) para as quais curvas de calibração são preparadas. Para uma grande precisão, os padrões devem estar o mais próximo possível da composição química e forma física das amostras; sua preparação sempre requer um grande consumo de tempo e esforço, que pode ser justificado economicamente somente se um grande número de análises é realizado.

Em algumas ocasiões, os padrões podem ser sintetizados de substâncias químicas puras. Padrões para análise de ligas devem ser preparados pela fusão conjunta de quantidades determinadas dos elementos puros. Outro método comum envolve análise química de uma série de amostras típicas abrangendo um raio de concentrações esperadas dos elementos de interesse. Vários padrões são então escolhidos com base nestes resultados.

Os materiais de referência podem ser de dois tipos: material de referência certificado (MRC) ou material de referência (MR).

A norma ISO GUIDE 30 (1992) cita MRC como material de referência, acompanhado por um certificado, com um ou mais valores de propriedade certificados por um procedimento que estabelece sua rastreabilidade à obtenção exata da unidade na qual os valores da propriedade são expressos, e cada valor certificado é acompanhado por uma incerteza para um nível de confiança estabelecido.

A mesma norma cita MR como material ou substância que tem um ou mais valores de propriedades que são suficientemente homogêneos e bem estabelecidos para ser

usado na calibração de um aparelho, na avaliação de um método de medição ou atribuição de valores a materiais. Estes possuem como aplicações:

- calibração de instrumentos;
- validação de metodologias;
- atribuição de valores a materiais;
- estabelecimento de rastreabilidade.

A organização internacional para padronização (BIPM, IEC, ISO, OIML, 1984) define rastreabilidade como a propriedade do resultado de uma medição ou do valor de um padrão estar relacionada a referências estabelecidas, usualmente padrões nacionais e internacionais, através de uma cadeia de comparações ininterruptas, todos com incertezas estabelecidas.

Para viabilizar a confecção e testar a homogeneidade dos materiais de referências, existem normas que possuem diversas finalidades. Estas são:

ISO Guide 30: 1992 - Termos e definições utilizadas em materiais de referência, especialmente nos certificados que acompanham os padrões.

ISO Guide 31: 1981 - Conteúdo do certificado que acompanha o material de referência, ou seja, as informações que devem constar em um certificado de material de referência.

ISO Guide 32: 1997 - Recomendações para a calibração de parâmetros associados a análises químicas e testes de materiais usando material de referência.

ISO Guide 33: 1989 - Recomendações para o uso de materiais de referência: formas de utilização.

ISO Guide 34: 1996 - Guia para o produto de materiais de referência, isto é, requerimentos necessários ao atendimento do sistema da qualidade quanto a instalações, armazenagem, ações pós-distribuição, planejamento, etc.

ISO Guide 35: 1989 - Princípios gerais estatísticos para a certificação de materiais de referência, desde a obtenção da matéria prima até o produto final certificado, incluindo a parte estatística de tratamento de dados.

Lee (1999), cita três maneiras de certificação de um material de referência:

1. Medição efetuada por apenas um laboratório utilizando um método primário;

2. Medição efetuada por um mesmo laboratório utilizando dois ou mais métodos referendados;
3. Medição efetuada por diversos laboratórios competentes, através de um programa interlaboratorial, usando métodos de exatidão comprovada.

Para que o terceiro procedimento seja adotado, se faz necessária a implementação de um programa interlaboratorial, que pode ser definido como uma série de medições de uma ou mais propriedades, realizadas independentemente por um grupo de laboratórios, em amostras de um dado material (Silva, 1999).

Os principais objetivos são:

- estabelecimento de incertezas;
- certificação de materiais de referência;
- indicador de desempenho;
- avaliação de metodologias;
- identificação da necessidade de treinamento;
- promoção de ações corretivas.

O grupo formado por este programa interlaboratorial é chamado grupo analítico e cada integrante é denominado colaborador - organização pública ou privada tecnicamente competente para caracterizar uma ou mais propriedades de um material – cuja participação pode ser voluntária ou contratual (ISO Guide 34, 1996).

Após a formação do grupo analítico faz-se a escolha do material a ser produzido e também qual dos integrantes será o seu produtor.

Segundo a norma ISO Guide 34 (1996) produtor de materiais de referência é um órgão tecnicamente competente capaz de produzir os mesmos de acordo com as ISO Guides 31 e 35. No caso da formação de um grupo analítico, normalmente, um dos integrantes ou algum laboratório que tenha interesse especial em MR de um material o produz com a maior homogeneidade possível e o doa para que seja testado.

Após definir o material a ser analisado, o grupo analítico define quais propriedades serão comparadas, *key comparisons*. No caso da espectrometria de emissão óptica, quais os elementos e concentrações que serão testados na amostra em questão.

Um integrante é escolhido como laboratório piloto, agindo como centralizador dos resultados e responsável pela preparação e distribuição do protocolo que determina os métodos analíticos que serão utilizados e comparados.

As amostras são enviadas e são realizadas as medições. Os integrantes do grupo analítico enviam os resultados ao laboratório piloto, que trata os dados, prepara e distribui um relatório preliminar. As possíveis discrepâncias são informadas ao grupo e, ao integrante responsável pelos dados discrepantes, é solicitado que repita novamente o procedimento analítico.

Um segundo relatório é preparado com valores e incertezas e, após aprovado pelo grupo analítico, passa ao novo estágio, que é a certificação do material, para que se torne um material de referência certificado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 METODOLOGIA PARA CONFEÇÃO DA AMOSTRA

Os padrões foram confeccionados através de um processo de lingotamento contínuo na empresa Gerdau Aços Finos Piratini a qual foi escolhida como produtora do material de referência a ser testado.

O processo de lingotamento contínuo tem a função de converter aço líquido (ou outro metal) em produtos sólidos semi-acabados, como placas ou tarugos. A Figura 5 ilustra a seqüência de operações envolvidas no processo de lingotamento.

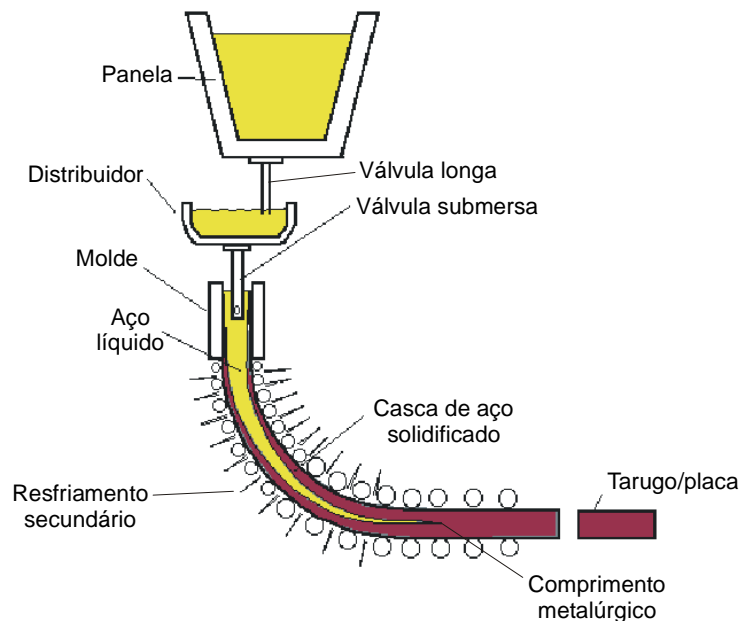


Figura 5 - Desenho esquemático do processo de lingotamento contínuo

Fonte: http://bgtibm1.me.uiuc.edu/introduction/images/fig1_cc_process.gif

Os principais componentes de uma máquina de lingotamento contínuo são: a panela, o distribuidor e o molde. O aço líquido é transferido do forno para a panela, que é posicionada no topo da máquina de lingotamento. Na panela, são ajustadas a temperatura e a composição química do aço.

Da panela, o aço é vazado para o distribuidor, cuja função primária é funcionar como reservatório intermediário de forma a permitir que uma panela alimente diversos moldes simultaneamente. Outra função dos distribuidores é favorecer a flotação de produtos de desoxidação; e como a flotação é favorecida por um maior tempo de residência do metal no distribuidor, isto também tem contribuído para o aumento do tamanho dos distribuidores e a utilização de dispositivos, tais como barragens, para criar um fluxo favorável de metal. Mais informações sobre este item pode ser encontrado em Wollmann (1999).

O distribuidor permite que se alimente de forma suave e constante os moldes posicionados abaixo. O molde, que é de cobre refrigerado a água, pode ser considerado a parte primordial do equipamento. No seu interior, o aço líquido começa a se solidificar em contato com as paredes frias, formando uma casca sólida, sendo continuamente extraído pela sua parte inferior. Ele é mantido num movimento oscilatório para não permitir a aderência do aço às suas paredes (Solidificação, 1993).

Para que a solidificação prossiga abaixo do molde, é necessário que o calor continue sendo extraído de forma eficiente. Como a casca sólida ainda é fina, e portanto o fluxo de calor é elevado, é prática normal a utilização de *sprays* de água para manter a temperatura da casca na faixa desejada.. Esta região de *sprays* é chamada de resfriamento secundário. Esta refrigeração continua até que o fluxo de calor decresça ao ponto em que apenas a perda por radiação mantenha a temperatura em níveis aceitáveis. O veio continua a descer pela máquina até a sua solidificação total tracionada por rolos extratores (Solidificação, 1993).

Após a completa solidificação, o veio é cortado em comprimentos adequados por meio de um dispositivo de corte que se mova de forma síncrona com o mesmo. Os métodos normalmente empregados são tesouras e maçaricos.

No lingotamento de aços especiais, o aço da panela/distribuidor e do distribuidor/molde é vazado através de um tubo refratário. Este tubo, comumente chamado de válvula longa (panela/distribuidor) e válvula submersa (distribuidor/molde), é destinado ao controle de fluxo do fluido e prevenção da reoxidação do aço (Silva, 1997).

Os processos de transferência de massa e fenômenos de fluxo na panela, distribuidor e molde têm um efeito significativo na qualidade dos tarugos/placas por duas razões. A primeira, durante o vazamento do aço de um recipiente para outro, a menos que

medidas preventivas sejam tomadas, o aço entra em contato com o ar. O resultado é a reoxidação do metal e a formação de grandes inclusões, as quais podem permanecer no aço e, assim, comprometer as propriedades mecânicas do produto final. A segunda, fenômenos de fluxo em recipiente afetam ambos, a temperatura e o comportamento das inclusões. Para o controle do fluxo na máquina de lingotamento, modelos físicos têm sido construídos e utilizados para projetar moldes, distribuidores, placas e válvulas de vazamento (Silva, 1997).

Um tarugo com 140 mm de lado, proveniente deste sistema, foi o ponto de partida para a confecção das amostras. A corrida escolhida para este fim foi uma de alta qualidade, tomando-se o cuidado de retirar um tarugo do meio da corrida, evitando, assim, possíveis contaminações ou diferenças na distribuição dos elementos químicos na liga, que podem acontecer mais freqüentemente no início e no final do processo.

Esse tarugo passou então por um processo de laminação. A barra resultante foi cortada ao meio, originando duas com diâmetro de 101,6 mm e comprimento de 500 mm, cada uma.

As duas barras foram forjadas até alcançarem um diâmetro de 50 mm, seção transversal circular, e um comprimento de 1900 mm. Após, foram usinadas até o diâmetro de 45 mm, mantendo o mesmo comprimento.

Esse processamento termo-mecânico teve como objetivo minimizar possíveis heterogeneidades na composição química das amostras resultantes .

Uma das barras foi armazenada para ser usada como contra prova no caso de dúvidas em relação a algum resultado analítico. A outra foi cortada em seções de 400 mm de comprimento, com um desponte de aproximadamente 200 mm (Figura 6).

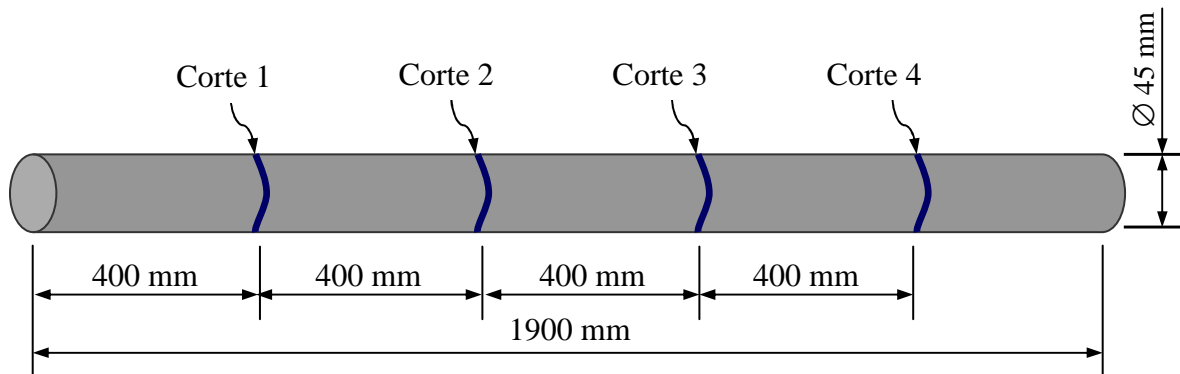


Figura 6 - Cortes na barra tratada termo-mecanicamente

De cada uma dessas seções foram cortados dois discos de cada extremidade (Figura 7), sendo que de um deles foram feitas limalhas para que fosse enviado junto com o disco para os componentes do grupo analítico, para serem analisadas por via úmida, caso necessário.

Estas limalhas também foram produzidas na Gerdau Aços Finos Piratini (produtora do material de referência) para só então serem distribuídas ao grupo analítico. Este procedimento foi adotado para evitar ao máximo qualquer tipo de contaminação e variação no método de preparo das amostras, garantindo assim, homogeneidade das mesmas.

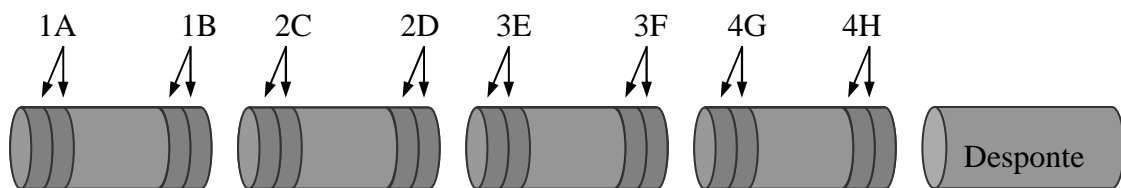


Figura 7 - Barra cortada de onde foram retirados os discos

O fluxograma esquemático da metodologia empregada para a confecção das amostras é mostrado na Figura 8.

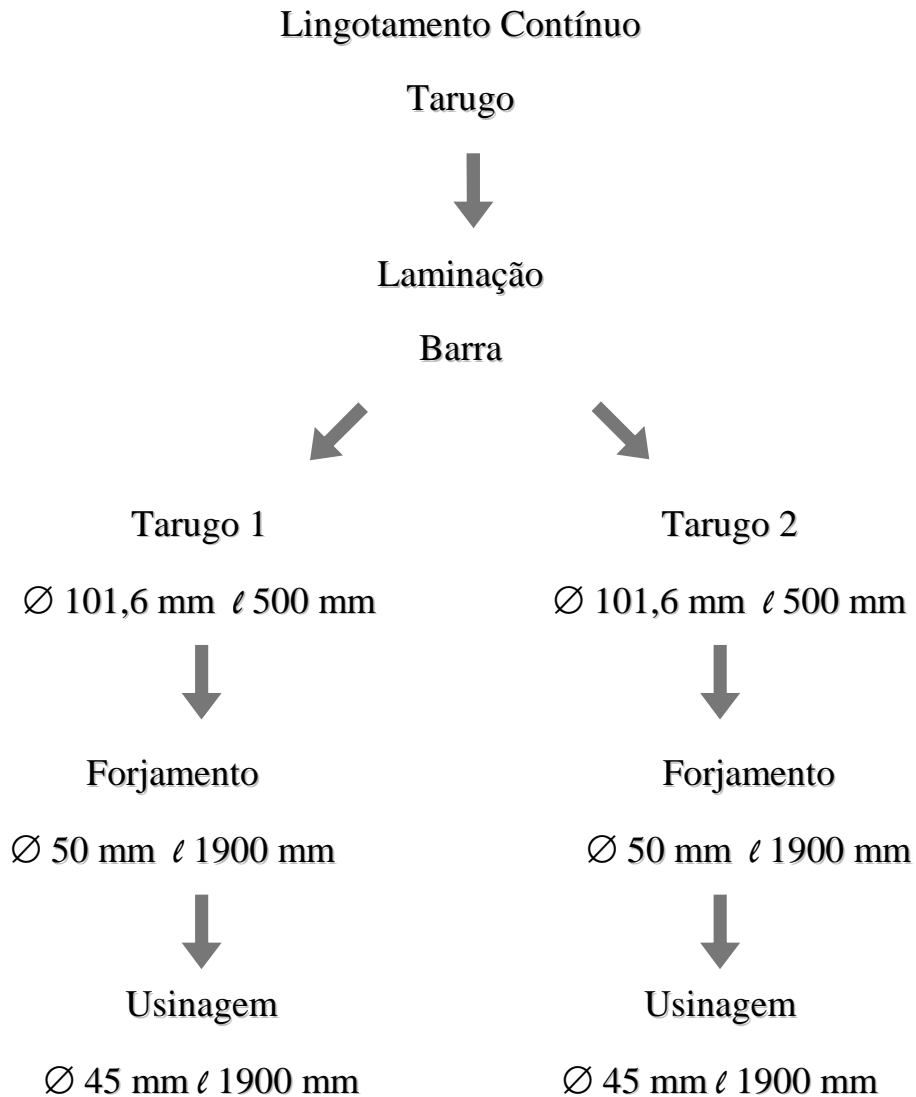


Figura 8 - Fluxograma da metodologia de confecção das amostras

3.2 METODOLOGIA ANALÍTICA DA AMOSTRA

Um grupo analítico (ISO Guide 34, 1996) formado por 08 laboratórios foi constituído para se determinar a composição química dos elementos químicos escolhidos e, com isto, simultaneamente, se constatar ou não a homogeneidade do material. Estes laboratórios possuem espectrômetros de emissão óptica de diversas marcas e com diversos softwares de programação.

Cada laboratório, ao adquirir seu aparelho, programa o mesmo para melhor adequação às suas necessidades. Isto significa que cada componente do grupo possui um programa diferente capaz de analisar a liga em questão.

O Laboratório de Fundição da UFRGS foi escolhido como laboratório piloto. Sua função, além de realizar análise espectrométrica das amostras de aço, é centralizar a recepção dos resultados obtidos pelas análises do restante do grupo analítico, tratar estatisticamente os dados e manter todos os componentes informados sobre o andamento do trabalho. Neste laboratório o aparelho utilizado é da marca Spectro modelo Spectrolab representado na Figura 9.



Figura 9 - Espectrômetro de emissão óptica marca Spectro modelo Spectrolab localizado no Laboratório de Fundição da UFRGS

Como mencionado anteriormente os aparelhos encontrados nos laboratórios integrantes do grupo possuem características diferentes. Para exemplificar, estas características são citadas na Tabela 1, e referem-se ao aparelho localizado no Laboratório de Fundição da UFRGS.

Tabela 1 - Condição de medição para cada elemento e sua faixa de calibração no espectrômetro emissão óptica marca Spectro modelo Spectrolab

Símbolo	Faixa calibração (%)	Comp. onda (nm)	Cond. medição
C	0,00150 - 4,30	193,092	Centelha
Si	0,0100 - 3,50	288,160	Centelha
Mn	0,00020 - 2,20	293,306	Centelha
Mn	2,00 - 12,00	263,817	Centelha
P	0,00200 - 0,100	178,287	Centelha
S	0,00200 - 0,200	180,731	Centelha
Cr	0,0100 - 30,00	597,838	Centelha
Mo	0,00500 - 3,00	281,615	Centelha
Ni	0,0100 - 4,50	352,454	Centelha
Ni	4,00 - 17,00	376,946	Centelha
Ni	16,50 - 40,00	376,946	Centelha
Al	0,00100 - 1,00	394,403	Centelha
Cu	0,200 - 2,00	510,554	Centelha
Cu	0,0100 - 0,250	510,554	Arco
Ti	0,00500 - 1,00	337,280	Centelha
Pb	0,00200 - 0,0300	405,782	Arco
Sn	0,00200 - 0,100	189,989	Centelha

O aço AISI/SAE 1020 (Tabela 2) foi escolhido por consenso entre o grupo analítico, por se tratar de uma liga comum e que todos possuíam condições de analisar em seus espectrômetros de emissão óptica.

Tabela 2 - Composição química para um aço AISI/SAE 1020 (Metals Handbook, 1990),

elementos	C	Mn	P máx	S máx
% massa	0,18-0,23	0,30-0,60	0,040	0,050

O grupo analítico foi composto pelos seguintes laboratórios e contém os seguintes aparelhos respectivamente:

- Andreas Stihl Motosserras Ltda

Espectrômetro de emissão óptica marca Spectro modelo Spectrolab nº de série 6436/94

Bases analisadas: alumínio, cobalto, cobre, ferro, magnésio.

- Electro Aço Altona S.A.

Espectrômetro de emissão óptica marca Spectro modelo Spectrolab S nº de série 3259/90

Bases analisadas: alumínio, cobre, ferro, níquel.

- Gerdau Aços Finos Piratini

Espectrômetro de emissão óptica marca ARL 3560 AES nº de série 5459.

Base Analisada: ferro.

- Hidrojet Equipamentos Hidráulicos Ltda

Espectrômetro de emissão óptica marca Spectro modelo Spectrolab nº de série 3412/90

Base Analisada: ferro.

- Indústria de Electro-Aços Plangg S.A.

Espectrômetro de emissão óptica marca Spectro modelo Spectrolab nº de série 2338/89

Bases Analisadas: ferro.

- Indústria Hahnz Ferrabrás Ltda

Espectrômetro de emissão óptica marca Spectro modelo Spectrolab nº de série 0968/86

Bases Analisadas: alumínio, ferro.

- Laboratório de Fundição da UFRGS

Espectrômetro de emissão óptica marca Spectro modelo Spectrolab nº de série 8708/97

Bases Analisadas: alumínio, cobre, ferro.

- Metalúrgica Ecoplam Ltda.

Espectrômetro de emissão óptica marca Spectro modelo Spectrolab nº de série 2311/89

Base analisada: ferro.

Dentre os objetivos deste grupo analítico pode-se citar:

- comprovação da homogeneidade das amostras de aço AISI/SAE 1020 confeccionadas;
- integração dos constituintes do grupo analítico;
- testes da precisão de seu aparelho bem como de sua metodologia analítica.

As amostras confeccionadas foram submetidas a análise em um aparelho de Fluorescência de RX marca RX-Philips, modelo simultâneo 2600, tendo como característica o fato de dar três giros completos na superfície da amostra num tempo de integração de trinta segundos.

O objetivo desta análise foi comprovar a homogeneidade superficial das amostras (ao mesmo tempo, transversal da barra), para só então serem distribuídas ao grupo analítico.

Os resultados da análise inicial (Tabela 3) foram satisfatórios, sendo distribuída uma amostra em forma de disco e outra em forma de limalhas para cada constituinte do grupo analítico.

Tabela 3 - Resultados analíticos por elemento (% massa) obtidos no fluorescência de RX

Amos.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Al	Ni	V	Mo
1A	0,203	0,220	0,340	0,021	0,005	0,080	0,210	0,027	0,110	0,001	0,010
1B	0,204	0,220	0,340	0,021	0,005	0,080	0,210	0,027	0,110	0,001	0,010
2C	0,203	0,220	0,340	0,021	0,005	0,080	0,210	0,027	0,110	0,001	0,010
2D	0,202	0,220	0,340	0,020	0,005	0,080	0,210	0,027	0,110	0,001	0,010
3E	0,205	0,220	0,340	0,021	0,005	0,080	0,210	0,027	0,110	0,001	0,010
3F	0,206	0,220	0,340	0,021	0,006	0,080	0,210	0,027	0,110	0,001	0,010
4G	0,206	0,220	0,340	0,022	0,005	0,080	0,210	0,027	0,110	0,001	0,010
4H	0,206	0,220	0,340	0,021	0,005	0,080	0,210	0,027	0,110	0,001	0,010

A amostra em forma de disco, para ser analisada por espectrometria de emissão óptica, e as limalhas, caso houvesse necessidade de confirmar algum resultado através de análise por via úmida.

Juntamente com as amostras foi enviado um roteiro a ser seguido com as seguintes recomendações:

- 1- Para cada elemento, escolher um método de análise, que apresente elevada precisão e exatidão. Aplicar um segundo procedimento quando os resultados forem úteis para a certificação, ou se por qualquer outro motivo houver uma real necessidade.
- 2- Efetuar paralelamente seis determinações para cada elemento, adotando um mesmo procedimento de análise.
- 3- No caso das limalhas, preparar duas provas em branco que contenham todos os reagentes utilizados no ensaio.
- 4- Analisar, paralelamente, pelo menos um padrão primário (NBS, IPT, BCS, etc.) em duplicata, que irá atuar como controle. O padrão escolhido deve ter composição similar à da amostra.
- 5- Avaliar os resultados obtidos para o padrão primário da seguinte maneira: calcular a média aritmética dos

resultados $\bar{x} = (x_1 + x_2) / 2$ e comparar com aqueles constantes no Certificado de Análises: o resultado médio deve situar-se entre os valores extremos.

- 6- Enviar por escrito ao Laboratório de Fundição da UFRGS os resultados obtidos para cada elemento, indicando claramente o método analítico empregado. Acrescentar, ainda, os nomes dos colaboradores, para serem citados no Certificado de Análises.

Foi solicitado, ainda, que as amostras fossem preparadas como habitualmente para análise em espectrômetro de emissão óptica, ou seja, lixadas em lixadeira de cinta ou disco com granulometria 80 ou 120, deixando a superfície o mais plana possível, livre de depósitos causados por formação de camadas de óxidos ou manuseio.

Uma primeira série de análises foi realizada. Sempre que possível, o procedimento analítico em cada laboratório foi acompanhado. Os resultados foram enviados para o Laboratório de Fundição da UFRGS para que a análise estatística dos dados fosse realizada.

Após uma análise preliminar, foram observadas discrepâncias entre resultados de alguns componentes do grupo analítico. Estas informações foram repassadas a cada componente, a quem foi solicitada uma nova seqüência de análises juntamente com a informação da faixa que deveria ser analisada para que fossem usados padrões adequados para a recalibração dos respectivos aparelhos, já que na primeira bateria analítica a única informação recebida pelos laboratórios foi que se tratava de um aço AISI/SAE 1020.

Após a segunda bateria analítica as discrepâncias foram sanadas. Os dados foram tratados novamente. Uma reunião foi realizada entre os componentes do grupo analítico, onde foi reforçada a idéia que deveria ser realizada uma análise metalográfica para comprovar a homogeneidade microestrutural. Para tanto, as amostras foram enviadas ao Laboratório de Fundição da UFRGS para preparação e realização da análise metalográfica.

3.3 ANÁLISE METALOGRAFICA

A preparação das amostras para o exame metalográfico foi executada sem as etapas iniciais de corte e embutimento das amostras pois, se fosse comprovada a sua

homogeneidade, estas não poderiam mais ser usadas para a análise espectrométrica. Então, as amostras foram lixadas e polidas, seguindo os procedimentos usuais para estes passos.

Para a identificação de fases e comprovação da homogeneidade, as amostras foram atacadas com reativo Nital (2%).

A região das amostras analisadas metalograficamente foram: bordas e região central.

O tamanho de grão foi determinado por comparação segundo a norma ASTM E 112/96.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE QUÍMICA

Os resultados obtidos para os elementos analisados: carbono, silício, manganês, fósforo, enxofre, cromo, cobre, alumínio, níquel, estanho e molibdênio, através das baterias de análises realizadas pelo grupo analítico nos respectivos espectrômetros de emissão óptica, encontram-se na Tabela 4.

O tratamento estatístico dos dados foi baseado na norma ISO Guide 35 (1989). Os limites dos valores médios correspondem ao nível de 95% de confiança.

Após o tratamento estatístico dos dados, foi concluído que os elementos contidos na Tabela 4 poderão ser certificados, já que os dados obtidos estão de acordo com as exigências da norma usada para o mesmo.

Tabela 4 - Elementos que poderão ser certificados (% massa)

Anal.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Al	Ni	Sn	Mo
1	0,196	0,210	0,334	0,0185	0,0043	0,080	0,171	0,0210	0,095	0,0088	0,010
2	0,201	0,211	0,337	0,0193	0,0050	0,081	0,190	0,0230	0,098	0,0098	0,011
3	0,201	0,221	0,340	0,0203	0,0051	0,081	0,194	0,0259	0,104	0,0110	0,011
4	0,203	0,222	0,342	0,0208	0,0053	0,082	0,195	0,0261	0,110	0,0117	0,013
5	0,206	0,224	0,344	0,0210	0,0054	0,083	0,201	0,0265	0,112	0,0117	0,013
6	0,208	0,229	0,348	0,0222	0,0054	0,084	0,207	0,0275	0,113	0,0131	0,014
7	0,216	0,232	0,351	0,0225	0,0061	0,085	0,215	0,0290	0,114	0,0140	0,014
8	0,222	0,252	0,397	0,0245	0,0094	0,088	0,215	NA	NA	NA	<0,010
Média	0,207	0,225	0,342	0,0211	0,0052	0,083	0,199	0,0256	0,107	0,0114	0,012
σ	0,0086	0,0133	0,0060	0,0019	0,0005	0,0026	0,0146	0,0027	0,0077	0,0018	0,0016
L.S.	0,214	0,236	0,348	0,0227	0,0057	0,085	0,211	0,0278	0,113	0,0129	0,014
L.I.	0,199	0,214	0,338	0,0195	0,0047	0,081	0,186	0,0233	0,100	0,0099	0,011

NA Elemento não analisado

LS Limite superior

LI Limite inferior

Valores em negrito: *outliers*

Na Tabela 4 estão dispostos os resultados analíticos médios por elemento obtidos pelo grupo analítico. Estes estão dispostos em ordem crescente, portanto o número da análise não corresponde aos dados de um único laboratório. Eles foram ordenados desta forma para evitar que fossem feitas comparações entre todos os resultados obtidos por um único laboratório e, também por serem apresentados desta maneira nos certificados internacionais mais recentes que acompanham os padrões. Quando detectada alguma discrepância, informou-se ao laboratório responsável pela análise que esta se encontrava fora da faixa, a fim de que verificasse o seu resultado e, se necessário, repetisse a análise para o elemento em questão.

A média apresentada na Tabela 4 refere-se à média aritmética entre os valores médios em percentual de massa fornecidos pelos integrantes do grupo analítico para cada elemento.

O símbolo σ corresponde ao desvio padrão amostral entre os valores medidos e calculados. Significa um parâmetro que mede a dispersão dos resultados.

De acordo com a norma (ASTM E 876, 1994), a distribuição matemática de *t* de *student* foi usada devido ao fato de se conhecer o desvio padrão amostral ao invés do desvio padrão populacional.

O limite superior (LS) e o limite inferior (LI) correspondem ao intervalo de confiança das medidas, que se refere à faixa de valores dentro da qual deve ficar localizado o valor de referência que, nesse caso, é o valor médio (Meyer, 1973).

Em aço baixo carbono AISI/SAE 1020 (Metals Handbook, 1990), os elementos que necessitam maior controle são carbono, manganês, fósforo e enxofre. Observando-se a tabela 1, nota-se que estes elementos foram analisados por todos os componentes do grupo analítico, possibilitando, assim, o tratamento estatístico dos dados.

As figuras abaixo (Figura 10 a Figura 20) representam os gráficos dos resultados médios das análises para cada elemento fornecidos pelos laboratórios. Neste caso, os resultados não foram ordenados em ordem crescente, evitando, assim, que todos os gráficos resultassem em uma reta crescente, o que impossibilitaria a constatação de um erro sistemático.

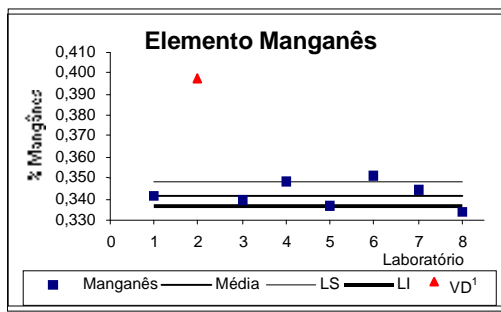


Figura 10 - Resultados % teor manganês

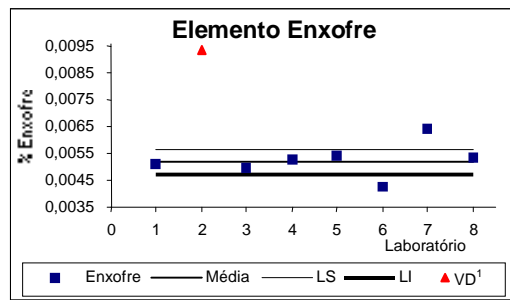


Figura 11 - Resultados % teor enxofre

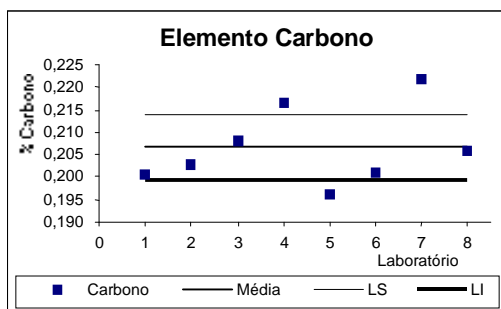


Figura 12 - Resultados % teor carbono

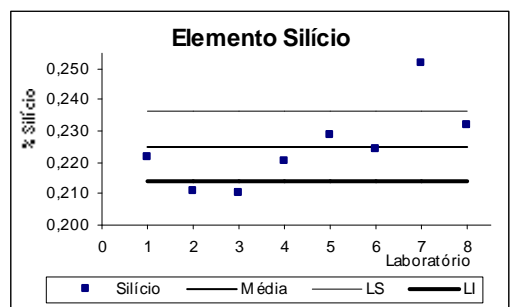


Figura 13 - Resultados % teor silício

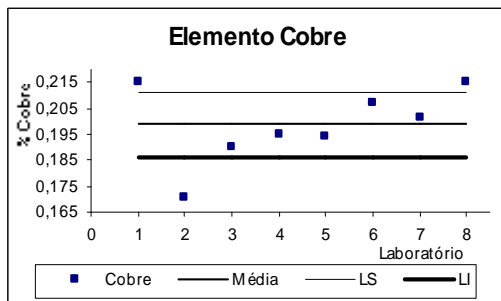


Figura 14 - Resultados % teor cobre

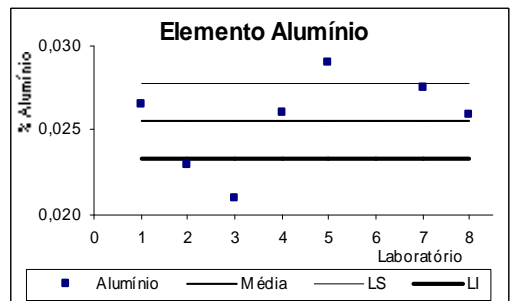


Figura 15 - Resultados % teor alumínio

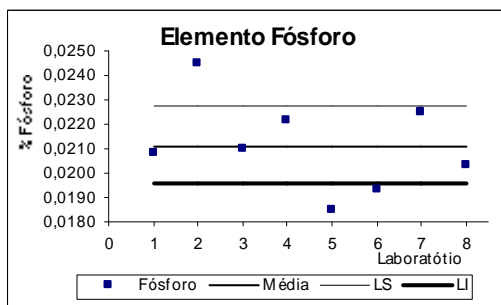


Figura 16 - Resultados % teor fósforo

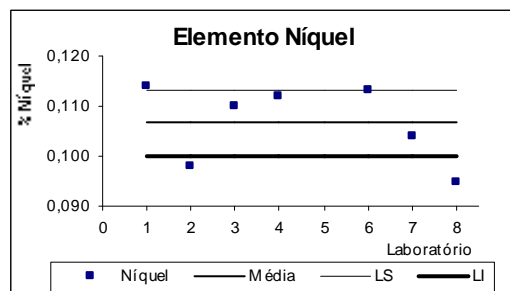


Figura 17 - Resultados % teor níquel

VD outlier

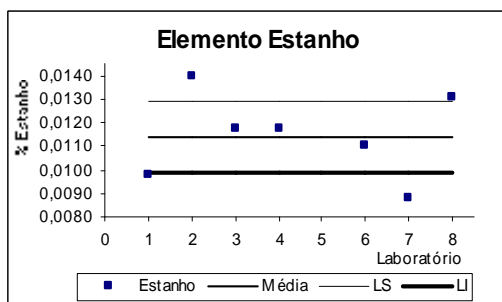


Figura 18 - Resultados % teor estanho

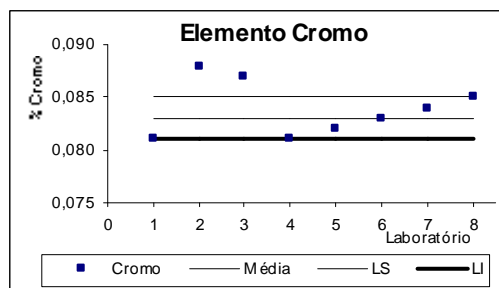


Figura 19 - Resultados % teor cromo

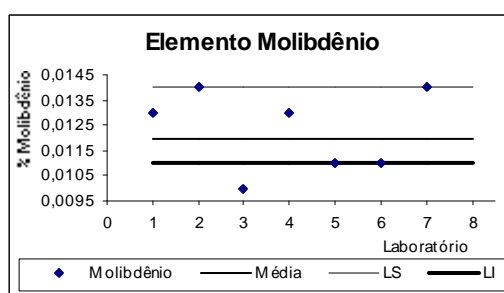


Figura 20 - Resultados % teor molibdênio

Analisando os gráficos, podemos observar que as flutuações ocorrem de maneira diferente para cada integrante do grupo analítico, portanto não foi constatado erro sistemático em nenhum dos laboratórios integrantes do grupo analítico. Este seria observado se, por exemplo, um determinado laboratório encontrasse um valor mais alto para todos os valores lidos de concentrações de todos os elementos em relação aos outros integrantes do grupo analítico.

Em todos os gráficos são observados valores que se encontram fora do limite de confiança; isto não significa que estes valores não entraram no tratamento estatístico dos dados, eles apenas seriam descartados pelo analista na rotina do laboratório de verificação da calibração do seu aparelho, já que estariam fora do limite de confiança expresso no certificado do material de referência.

Para os gráficos dos elementos químicos alumínio, níquel, estanho e molibdênio, observamos que foram usados somente as leituras de sete laboratórios integrantes do grupo analítico. Isto se deve ao fato de um dos laboratórios não possuir canal analítico para este

elemento (alumínio, níquel ou estanho), ou devido ao fato do valor encontrar-se fora da faixa lida pelo aparelho (molibdênio).

Os gráficos representados pelas Figura 10 e Figura 11 respectivamente, mostram os resultados obtidos para os elementos manganês e enxofre. Nota-se que estes gráficos fornecem resultados somente para sete laboratórios integrantes do grupo analítico. Um dos valores fornecido para cada elemento, representado pelo símbolo ▲ e sigla VD (valor desvio), foi considerado *outlier*. Segundo Wonnacott, 1980, *outliers*² são observações tão afastadas do resto da amostra que não devem ser consideradas, ou, pelo menos, devem sofrer alguma modificação. Podem ocorrer, como nesse caso, em função de um erro operacional, na calibração do aparelho ou ainda na preparação da amostra.

Para assegurarmos que todos os valores considerados no tratamento estatístico dos dados foram usados corretamente, a norma ISO GUIDE 35 sugere que se aplique este teste a todos os valores. Este teste foi aplicado em todos os elementos químicos analisados e somente o manganês e o enxofre foram considerados *outliers* e, portanto, desconsiderados no cálculo da média aritmética dos mesmos, e conseqüentemente no restante dos cálculos.

Após o tratamento estatístico dos dados obtidos através da análise química, concluiu-se que os elementos carbono, silício, manganês, fósforo, enxofre, cromo, alumínio, níquel, estanho e molibdênio apresentam-se distribuídos homogêaneamente nas amostras e, ainda, que estas possuem rastreabilidade (Silva, 1999), sendo possível utilizá-las como materiais de referência (ISO GUIDE 30,1992).

Os resultados obtidos para os elementos analisados: cobalto, vanádio, titânio e nióbio, encontram-se na Tabela 5.

² *Outlier* é o termo usado em toda bibliografia especializada em análise estatística de dados por isso esse termo foi mantido neste trabalho.

Tabela 5 - Elementos que não poderão ser certificados

Análises	Co	V	Ti	Nb
1	<0,001	<0,0010	<0,0010	<0,0017
2	0,002	<0,0050	<0,0020	<0,0050
3	0,006	<0,0050	<0,0050	0,0018
4	0,007	<0,0100	<0,0100	0,0038
5	NA	0,0036	0,0050	0,0050
6	NA	0,0045	0,0002	NA
7	NA	NA	0,0017	NA
8	NA	NA	0,003	NA
Média	0,005	0,0041	0,0025	0,0035
σ	0,0026	0,0006	0,002	0,0016
Lim. Sup.	**	**	**	**
Lim. Inf.	**	**	**	**

NA Elemento não analisado

Para estes elementos: cobalto, cuja média é 0,005 %; vanádio, cuja média é 0,0041 %; titânio, cuja média é 0,0025 %; nióbio, cuja média é 0,0035 %, não foram calculados os limites de confiança. Havia um número muito pequeno de resultados fornecidos para estes elementos. A norma usada para o tratamento de dados sugere um número mínimo de quatro ensaios para cada elemento e, no caso destes, não foi possível usar o número mínimo de dados.

Esse reduzido número de dados atribui-se ao fato desses elementos serem considerados apenas como traços nesta liga, não sendo analisados por alguns espectrômetros, ou por estarem fora da faixa analítica do aparelho, ou o aparelho não possuir canal para analisar os elementos em questão.

4.2 ANÁLISE METALOGRAFICA

As figuras abaixo (Figura 21 a Figura 28), representam os resultados obtidos na análise metalográfica com um aumento de 100X e ataque com Nital 2%.

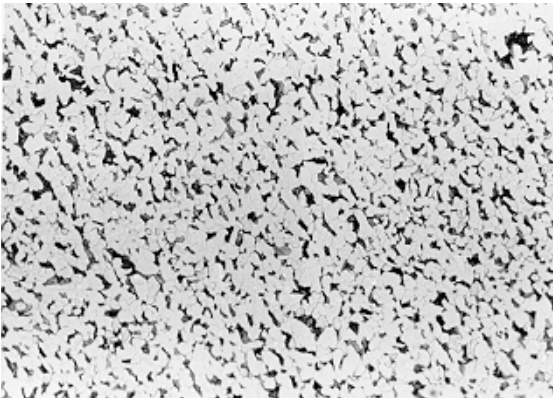


Figura 21 - Amostra 1A - Região central

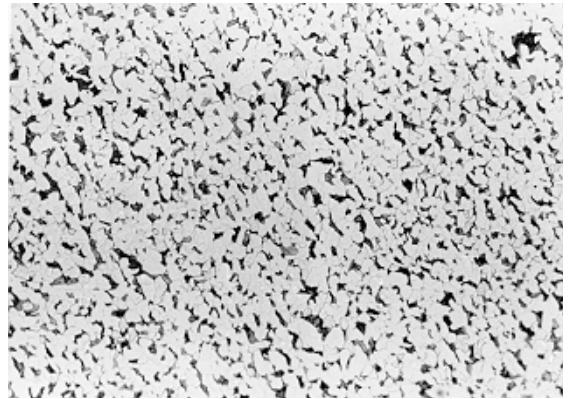


Figura 24 - Amostra 1B - Região central

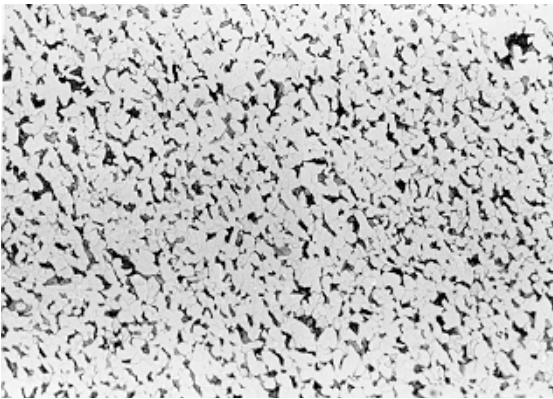


Figura 22 - Amostra 2C - Borda amostra

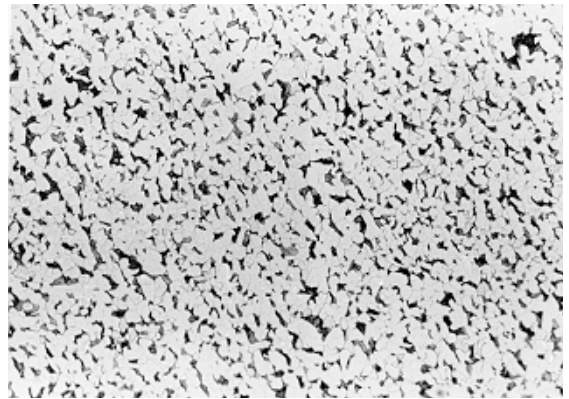


Figura 25 - Amostra 2D - Região central

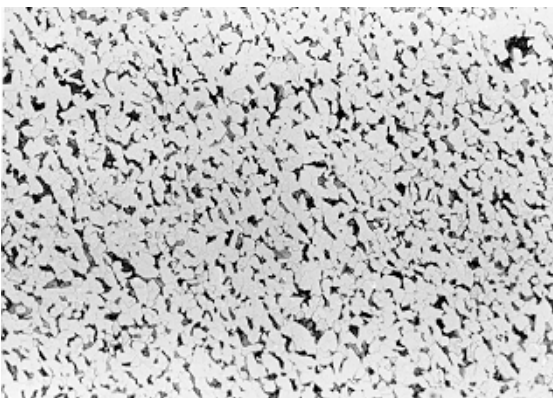


Figura 23 - Amostra 3E - Borda amostra

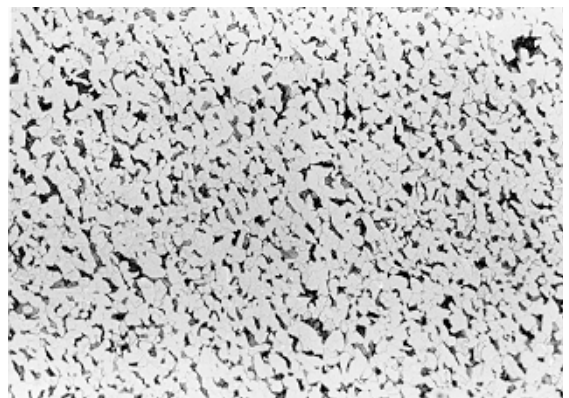


Figura 26 - Amostra 3F - Região central

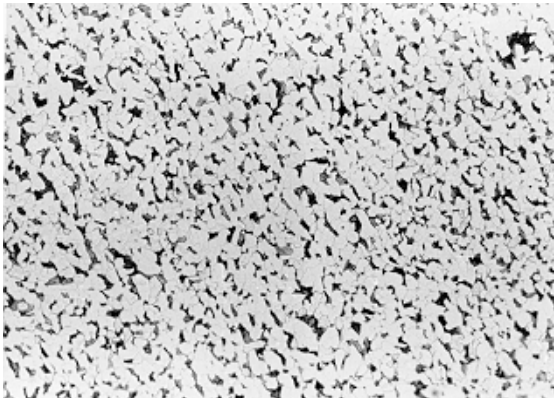


Figura 27 - Amostra 4G – Borda amostra

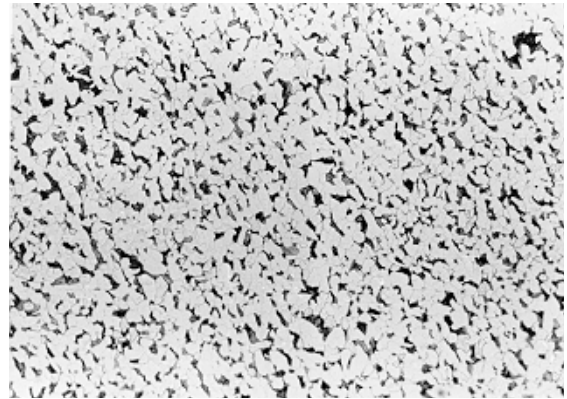


Figura 28 - Amostra 4H – Borda amostra

Analisando-se as regiões fotografadas das amostras 1A, 1B, 2C, 2D, 3E, 3F, 4G, 4H, região central e borda, com um aumento de 100X, nota-se uma distribuição homogênea da microestrutura, ou seja, distribuição homogênea da perlita e da ferrita.

O tamanho de grão ASTM E 112/81 é nº 8, o que significa, que o tamanho dos grãos de perlita existentes na microestruturuta variam entre 0,3 e 0,5 μm . Após a laminação, forjamento e usinagem das amostras, uma microestrutura refinada era esperada.

Não foram observadas inclusões nas amostras analisadas. Para que a formação de inclusões influenciasse os resultados da análise química, seriam necessárias que estas tivessem um tamanho grande, o que não foi constatado na análise metalográfica. Num aço AISI/SAE 1020, a quantidade de elementos de liga, por exemplo, enxofre, para formar sulfetos, é muito pequeno para a formação dos mesmos. No caso de terem sido constatadas pequenas inclusões, estas não iriam afetar o resultado da análise espectrométrica, pois a área marcada pelo centelhamento (entre 5mm e 10mm de diâmetro) para vaporização dos átomos (Ohlweiler, 1981) é grande em relação a área analisada pelo microscópio, que é de aproximadamente 1,5mm de diâmetro.

Através da análise metalográfica das amostras com um aumento de 100X, verifica-se a existência de homogeneidade microestrutural.

Com o aumento de 200x objetivou-se mostrar a homogeneidade do tamanho dos grãos.

Após a análise metalográfica de todas as amostras com o aumento de 200X, aqui representadas pela amostras 1A (Figura 29) e 2D (Figura 30), verifica-se uma homogeneidade na distribuição e no tamanho do grão da amostra.

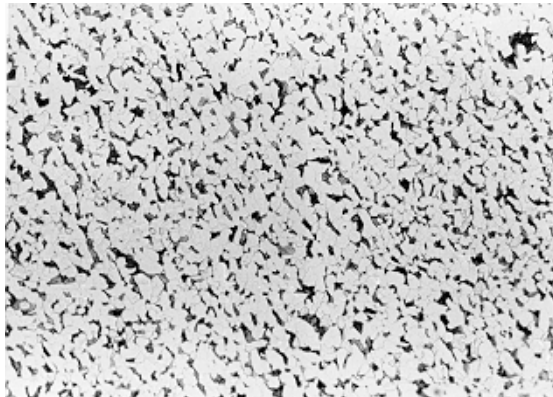


Figura 29 - Amostra 1A, análise metalográfica da região da borda da amostra. Aumento 200X. Ataque Nital 2%.

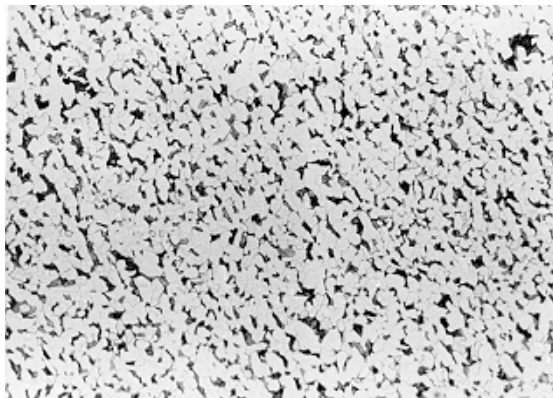


Figura 30 - Amostra 2D, análise metalográfica da região da borda da amostra. Aumento 200X. Ataque Nital 2%.

Com o aumento de 1000X objetivou-se mostrar a textura lamelar da perlita, constituída por finas lamelas justapostas de cementita e ferrita.

Pela análise metalográfica das amostras, aqui representada na Figura 31, pela amostra 1 A, verifica-se a existência de lamelas de perlita bem refinadas.

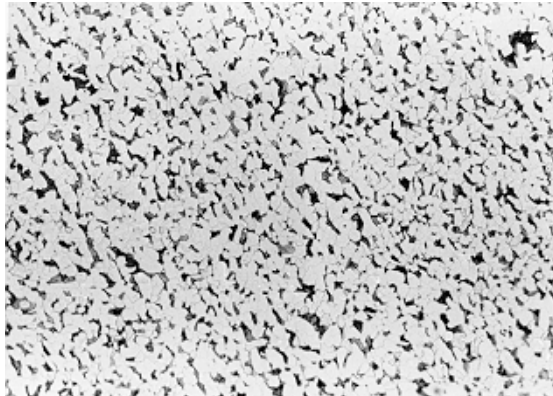


Figura 31 - Amostra 1A, análise metalográfica da região da borda da amostra. Aumento 1000X. Ataque Nital 2%.

Após a avaliação da análise metalográfica conclui-se que as amostras possuem homogeneidade quanto à microestrutura, ou seja, são homogêneas segundo a distribuição da ferrita e perlita existentes nas mesmas. Trata-se de uma microestrutura refinada e livre de inclusões que pudessem inviabilizar o uso das amostras como materiais de referência para análise por espectrometria de emissão óptica.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste estudo, podem ser citadas as seguintes conclusões:

- O objetivo de se formar um programa interlaboratorial, com laboratórios de empresas de diversas cidades do Estado do Rio grande do Sul e uma localizada no estado de Santa Catarina, dispostos a abrir seu setor de controle de qualidade e discutir sobre a precisão de seu método analítico e do seu equipamento através de uma comparação dos resultados, foi atingido.
- A análise química das amostras realizadas em vários aparelhos de espectrometria de emissão óptica comprovam homogeneidade química superficial da distribuição dos elementos químicos nas amostras.
- O tratamento estatístico dos dados baseado na norma ISO Guide 35 comprova que é possível certificar, tecnicamente, os elementos carbono, silício, manganês, fósforo, enxofre, cromo, níquel, molibdênio, alumínio, estanho e cobre.
- O tamanho de grão ASTM E 112/96 é nº 8. O que comprova a obtenção de uma microestrutura refinada após a laminação, forjamento e usinagem das amostras.
- Após a avaliação da análise metalográfica, conclui-se que as amostras possuem homogeneidade quanto à microestrutura, ou seja, são homogêneas segundo a distribuição da ferrita e perlita existentes nas mesmas. Trata-se de uma microestrutura refinada e livre de inclusões que pudessem inviabilizar o uso das amostras como materiais de referência para análise por espectrometria de emissão óptica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de aprofundar e complementar os estudos realizados neste trabalho, outros procedimentos experimentais poderiam ser feitos. Abaixo encontra-se um exemplo de estudos complementares.

- Analisar todas as amostras em todos os componentes do grupo analítico a fim de acrescentar ao tratamento estatístico dos dados mais uma variável: possíveis diferenças entre medidas na composição química de uma mesma amostra.

Referências Bibliográficas

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Practice for Dealing With Outlying Observations:** Designation E 178. NY;1994. p.91-107.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size:** Designation E 112. NY;1996. p.229-251.
- CURSO DE SOLIDIFICAÇÃO DA GERDAU, 1993, Gerdau S.A. 185p.
- FARNSWORTH, PAUL B. Optical Emission Spectroscopy. In: METALS HANDBOOK, **Materials Characterization.** 10.ed. Ohio: American Society for Metals, 1992. V.10, p.21-30.
- GAST, R. **Selecting the Right Spectrometer: Alternatives For the Iron Foundry,** p.243-256.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Calibration in analytical chemistry and use certified reference materials:** ISO Guide 32. Geneva, 1997.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Certification of reference materials – general and statistical principles:** ISO Guide 35. Geneva, 1989.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Contents of certificates of reference materials:** ISO Guide 31. Geneva, 1981.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Quality system guideline for the production of reference materials:** ISO Guide 34. Geneva, 1996. 17p.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Terms and definitions used in connection with reference materials:** ISO Guide 30. Geneva, 1992.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Uses of certified reference materials:** ISO Guide 33. Geneva, 1989.

- LAFFOLIE, H. **Optical emission spectral analysis – A short introduction and a historical survey.** Massachusetts: Spectro Analytical Instruments GMBH, 1997.
- LEE, TSAI SOI MUI. **Rastreabilidade de padrões químicos.** IN: ENCONTRO DE LABORATÓRIOS DE ANÁLISES AMBIENTAIS, II, 1999, Porto Alegre.
- M..A..HILDON ; W.J. ALLEN, **Analyst**, 1971, V.96, p.480.
- METALS HANDBOOK, **Properties and selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys.** 10.ed. Ohio: American Society for Metals, 1990. V.1, p.183.
- MEYER, Paul L. **Probabilidade;** Aplicação à Estatística. 1.ed. Rio de Janeiro:Ao Livro Técnico S.A., 1973. 296p.
- OHLWEILER, Otto Alcides. **Fundamentos de análise instrumental.** Rio de Janeiro:Livros Técnicos e Científicos, 1981. 490p.
- SEBERA, DONALD K. **Estrutura eletrônica e ligação química.** São Paulo: Polígono, 1968. 315p. Tabelas, gráficos e diagramas.
- SILVA, L.G. **Modelamento físico no distribuidor do lingotamento contínuo.** Porto Alegre, 1997. 153p. Dissertação de Mestrado em Engenharia (Metalurgia Extrativa)- Escola de Engenharia, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- SILVA, VERA MARIA L. P. A. **Aplicações da metrologia química (MQ).** IN: CONGRESSO SUL AMERICANO DE METROLOGIA, II, 1999.
- SPIEGEL, Murray R. **Estatística.** 3.ed. São Paulo:Makron Books, 1993. 648p. Coleção Schaum.
- THOMSEN, V.; ROBERTS, G & OTTEN, G. **Spectroscopy '97: not just for chemistry anymore, Modern Casting.** 1997 v.87. p.33-41.
- WOLLMANN, A. M. **Estudos de fluxo em um distribuidor de lingotamento contínuo.** Porto Alegre, 1999. 80p. Dissertação de Mestrado em Engenharia (Metalurgia Extrativa)- Escola de Engenharia, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- WONNACOTT, T. H. **Introdução à estatística.** Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 1980. 590p.