

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ – UNIFEI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE MATERIAIS – MESTRADO PROFISSIONAL

ESTUDO DA VIABILIDADE DE OBTENÇÃO DE MATERIAL DE
REFERÊNCIA INTERNO PARA CONTROLE DE COMPOSIÇÃO
QUÍMICA

Autora: Maria de Lourdes Souza da Silva

Orientador: Prof. Dr. Geovani Rodrigues

Co-Orientadora: Profa. Dra. Lucilene de Oliveira Rodrigues

Itajubá, 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ – UNIFEI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE MATERIAIS – MESTRADO PROFISSIONAL

ESTUDO DA VIABILIDADE DE OBTENÇÃO DE MATERIAL DE
REFERÊNCIA INTERNO PARA CONTROLE DE COMPOSIÇÃO
QUÍMICA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais Mestrado Profissional, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Geovani Rodrigues
Prof^a. Dra. Lucilene de Oliveira Rodrigues,

Itajubá, 2016

DEDICATÓRIA

Ao meu melhor amigo Gigi, que na sua simplicidade mostrou caminhos a seguir.

AGRADECIMENTOS

A meu querido DEUS! Pai Supremo! Senhor de todas as coisas e de minha vida.

A minha mãe Ocarina e minha filha Barbara.

Ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. Geovani Rodrigues pela competência, amizade, paciência e oportunidade de realizar este trabalho.

À minha co-orientadora, Profa. Dra. Lucilene de Oliveira Rodrigues por aceitar e me socorrer, nas dúvidas.

A meu orientador na empresa Engenheiro José Olinto Noronha.

Aos funcionários e colegas do Laboratório Metalográfico em especial Renato Aluísio Cortez e Ernesto Dias pela ajuda nas análises.

À empresa produtora de anéis por permitir o desenvolvimento deste projeto, pela doação do material estudado e pelos anos de parceria.

Aos amigos do departamento de qualidade Engenheiro Alexandre Cândido, André Ribeiro, Raysa de Souza Andrade e Nilberto Donizeti Fernandes, Micheli Cristina Nunes e Daniel Alberto.

Aos amigos da Fundação: Antônio Fermino, Ari Rodrigues, João Belchior, José Claudio Ribeiro, Pedro Ricardo, Ronaldo (AAMAI), Valdinei de Toledo e toda da equipe de Fusão, Centrifugação e Laboratórios.

EPÍGRAFE

O Senhor é meu pastor e nada me faltará... (Salmo 23)

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar um MRI, com microestrutura formada pelas fases martensita e cementita, observando requisitos das normas ISO GUIA 34, ISO GUIA 35 e ISO GUIA 80. A escolha desta microestrutura foi necessária por que este MRI será utilizado para verificação da manutenção de calibração do espectrômetro óptico que será utilizado para verificação da composição química de anéis de ferro fundido cinzento com microestrutura com matriz similar a microestrutura do MRI produzido. A composição química é uma característica importante a ser controlada no processo de fusão de ferro fundido. Este controle pode ser realizado pela técnica de espectrometria óptica, que necessita de uma perfeita calibração para obtenção de resultados confiáveis. Na calibração destes equipamentos utilizam-se os Materiais de Referência Certificados (MRC) que garantem a perfeita calibração do equipamento. Periodicamente a calibração é verificada utilizando-se Material de Referência Interno (MRI), que além de atender toda análise composicional de um produto específico, reduz o custo de calibração. A condição para utilização do MRI é que este apresente característica similar ao produto que está sendo analisado pela espectrometria óptica. Os MRC's apresentam um elevado custo e muitas vezes não atendem a composição química ou características para um processo em específico, sendo necessária aquisição de vários MRC's. O material para produção do MRI foi solidificado em molde metálico e após solidificação foi caracterizado quanto a sua composição química e quanto a sua microestrutura. Estas caracterizações foram realizadas utilizando as técnicas de espectrometria óptica e metalografia qualitativa. Os resultados mostraram que pela técnica utilizada foi possível a produção do MRI que atende os requisitos das normas específicas. Observou-se que tanto a microestrutura quanto a composição química atendem as diretrizes destas normas o que permitiu a utilização destes MRI's na manutenção da calibração de espectrômetro óptico, para análises químicas em anéis de ferro fundido martensíticos.

Palavras-chave: Material de Referência, calibração do equipamento.

ABSTRACT

This study aimed to the production and characterization an MRI with microstructure formed by martensite and cementite phases, observing the requirements of ISO GUIDE 34, ISO GUIDE 35 and ISO GUIDE 80. The selection of this microstructure was necessary why this MRI will be used in the verification of calibration maintenance the optical spectrometer, that will be used to check the chemical composition of gray cast iron rings, with microstructure similar to the matrix of microstructure produced MRI. The chemical composition is an important characteristic to be controlled in the iron melting process. This control can be realized by optical spectrometry technique, which requires a perfect calibration to obtain reliable results. The calibration of these equipment are used the Certified Reference Materials (CRM) which ensures its perfect calibration. Periodically, the calibration must be verified by using Internal Reference Material (IRM), which can meet all compositional analysis of a specific product, reduces the calibration cost. The condition for use of MRI is that it presents similar characteristics to the product being analyzed by optical spectrometry. The MRC's have a high cost and sometimes do not meet the chemical composition or characteristics for a specific process, requiring the acquisition of several MRC's. The material for the production of MRI was solidified in metal former and then characterized as to their chemical composition and microstructure. These characterizations were performed using optical spectroscopy and qualitative metallography techniques. The results showed that the technique has been possible to produce to produce MRI that meets the specific standards. It was observed that both the microstructure as the chemical composition to meet standards guidelines which allowed the use of these MRI's in the calibration maintenance the optical spectrometer, for the chemical analyzes of martensitic cast iron rings.

Keywords:Reference Materials, calibration of equipment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Diagrama Fe-Fe ₃ C.	11
Figura 02 - Ferro fundido branco eutético.	14
Figura 03 - Ferro fundido branco hipoeutético.	14
Figura 04 - Ferro fundido branco hipereutético.	15
Figura 05 - Ferro fundido cinzento hipoeutetóide.	16
Figura 06 - Ferro fundido cinzento hipereutetóide.	17
Figura 07 - Ferro fundido cinzento eutetóide.	18
Figura 08 - (a) Grafita tipo A, com orientação aleatória. (b). Grafita tipo B, com disposição radial em torno do núcleo com aspecto eutético. (c). Grafita tipo C, disposição da grafita grande e quase reta. (d). Grafita tipo D, veios pequenos e curto espaço interdendrítico morfologia de eutético. (e) Grafita tipo E, veios com orientação segundo espaço interdendrítico.	19
Figura 09 - Ferro fundido cinzento, veios de grafita e esteadita e perlita.	20
Figura 10 - Ferro fundido cinzento, perlita, ferrita, grafita em veios e esteadita.	20
Figura 11 - Ferro fundido cinzento hipereutético, coquilhado e fundo de ledeburita	21
Figura 12 - Ferro fundido cinzento hipoeutético, coquilhado, ledeburita, vestígios de dendritas de perlita	21
Figura 13 - Espectrômetro ótico THERMO SCIENTIFIC, modelo 3460 FAA.	22
Figura 14 - Processo de excitação do átomo, espectrômetro ótico marca THERMOSCIENTIFIC, modelo 3460 FAA.	23
Figura 15 - Câmara de análise do espectrômetro ótico marca THERMO SCIENTIFIC, modelo 3460 FAA.	24
Figura 16 - Etapas para produção de um material de referência certificado.	31
Figura 17 - Sequência de etapas para produção de MRI.	35
Figura 18. Material de retorno.	40
Figura 19 - Montagem da carga em forno de indução.	41
Figura 20 - Material em processo de fusão.	41
Figura 21 - (a) Transporte de Metal líquido para amostra. (b) Solidificação do Metal para amostra.	41
Figura 22 - Preparação da amostra para análise química, por retificação.	42

Figura 23 - Amostra para análise química.	42
Figura 24 - Molde metálico, duas entradas e duas saídas de água. LOTE 1	43
Figura 25. Molde metálico, quatro entradas e quatro saídas de água LOTE 2.	44
Figura 26 - a) Metal solidificado, b) Amostra bruta após extração do molde.	44
Figura 27 - Amostras em bruto antes da preparação.	45
Figura 28 - Preparação da superfície na retifica HERZOG.	45
Figura 29 - Secção da amostra depois da retirada do corpo de prova para análise de metalografia.	46
Figura 30 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 01.	49
Figura 31 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 02.	50
Figura 32 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 03.	50
Figura 33 - Fotomicrografia da amostra MART 01. Ataque de Nital 3%.	51
Figura 34 - Fotomicrografia da amostra MART 02. Ataque de Nital 3%.	51
Figura 35 - Fotomicrografia da amostra MART 01. Ataque de Nital 3%.	52
Figura 36 - Lingotes de material retirado da carga metálica.	54
Figura 37 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 04	57
Figura 38 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 05	57
Figura 39 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 06.	58
Figura 40 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 07.	58
Figura 41 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 08.	59
Figura 42 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 09.	59
Figura 43 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 10.	60
Figura 44 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 11.	60
Figura 45 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 12.	61
Figura 46 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 13.	61
Figura 47 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 14.	62
Figura 48 - IC índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 15.	62
Figura 49 - Fotomicrografia da amostra MART 05. Ataque de Nital 3%.	63
Figura 50 - Fotomicrografia da amostra MART 06. Ataque de Nital 3%.	63
Figura 51 - Fotomicrografia da amostra MART 06. Ataque de Nital 3%.	64
Figura 52 - Fotomicrografia da amostra MART 07. Ataque de Nital 3%.	64
Figura 53 - Fotomicrografia da amostra MART 08. Ataque de Nital 3%.	64
Figura 54 - Fotomicrografia da amostra MART 09. Ataque de Nital 3%.	65

Figura 55 - Fotomicrografia da amostra MART 10. Ataque de Nital 3%.	65
Figura 56 - Fotomicrografia da amostra MART 11. Ataque de Nital 3%.	65
Figura 57- Fotomicrografia da amostra MART 12. Ataque de Nital 3%.	66
Figura 58 - Fotomicrografia da amostra MART 13. Ataque de Nital 3%.	66
Figura 59 - Fotomicrografia da amostra MART 14. Ataque de Nital 3%.	66
Figura 60 - Fotomicrografia da amostra MART 15. Ataque de Nital 3%.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Características das microestruturas de ferros fundidos hipoeutéticos, eutéticos e hipereutéticos.	12
Tabela 02 - Ferros fundidos com suas características estruturais.	13
Tabela 03 - Tipos e Associação de grafitas.	19
Tabela 04 - Interferência de elemento químico na espectrometria óptica.	24
Tabela 05 - Composição da carga metálica para fusão de ferro fundido cinzento.	39
Tabela 06 - Especificação de composição química para preparação de MRI.	39
Tabela 07 - Composição química do metal antes da fusão das amostras/padrão.	47
Tabela 08 - Relação de MRC, utilizado na calibração do espectrômetro óptico.	48
Tabela 09 - Composição química da amostra MART 01.	40
Tabela 10 - Composição química da amostra MART 02.	49
Tabela 11 - Composição química da amostra MART 03.	50
Tabela 12 - Especificação de composição química para preparação de MRI. Lote 2	53
Tabela 13 - Composição química do metal antes da fusão das amostras/padrão.	53
Tabela 14 - Composição química da carga após ajuste para da fusão das amostras/padrão.	55
Tabela 15 - Composição química do corpo de prova MART 04.	56
Tabela 16 - Composição química do corpo de prova MART 05.	57
Tabela 17 - Composição química do corpo de prova MART 06.	57
Tabela 18 - Composição química do corpo de prova MART 07.	58
Tabela 19 - Composição química do corpo de prova MART 08.	58
Tabela 20 - Composição química do corpo de prova MART 09.	59
Tabela 21 - Composição química do corpo de prova MART 10.	59
Tabela 22 - Composição química do corpo de prova MART 11.	60
Tabela 23 - Composição química do corpo de prova MART 12.	60
Tabela 24 - Composição química do corpo de prova MART 13.	61
Tabela 25 - Composição química do corpo de prova MART 14.	61
Tabela 26 - Composição química do corpo de prova MART 15.	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO/JUSTIFICATIVA	6
2	OBJETIVO	7
3	REVISÃO DE LITERATURA	7
3.1	Ferro Fundido	7
3.2	Característica do Ferro Fundido	7
3.3	Efeito da Taxa de Resfriamento e Composição Química no Modo de Solidificação:	8
3.3.1	Ferro Fundido Branco	13
3.3.2	Grafitas	18
3.4	Espectrometria Ótica	22
3.4.1	Calibração dos Espectrômetros Ópticos	25
3.5	Materiais de Referência	25
3.5.1	Categorias dos Materiais de Referência	25
3.5.2	Tipos de Materiais de Referência	26
4	MATERIAIS E METÓDOS	38
4.1	Introdução	38
4.2	Montagem da Carga para Fusão do Anel	38
4.2.1	Material de Retorno	39
4.2.2	Reaproveitamento da Sucata	40
4.2.3	Fusão da Carga	40
4.2.4	Análise Química do Banho Metálico	41
4.2.5	Solidificação das Amostras do Material de Referência Interno	43
4.2.6	Preparação das Amostras	45
4.2.7	Análise Química	46
5	RESULTADOS e DISCUSSÃO	47
5.1	Fusão das Amostras – Lote Um	47
5.1.1	Análise Química das Amostras MART 01 a MART 03	49

5.1.2	Avaliação Microestrutural das Amostras do Lote Um, por Microscopia Óptica	51
5.1.3	Conclusão Para Amostras do Lote Um	52
5.2	Fusão das Amostras – Lote Dois	53
5.2.1	Análise Química do Banho Metálico	53
5.2.2	Microestrutura das Amostras do Lote Dois	62
5.2.3	Conclusão dos Resultados para Amostras do – Lote Dois.	67
6	CONCLUSÃO	68
7	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.	69

FICHA CATALOGRÁFICA

SILVA, Maria de Lourdes Souza

Estudo da viabilidade de Obtenção de Material de Referência Interno para Controle de Composição Química/ Maria de Lourdes Souza - Itajubá: UNIFEI 2016

82 p

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Itajubá, 2016

Orientador: Professor Doutor Geovani Rodrigues

- I. Material de Referência, calibração, equipamento.
- II. Silva, Maria de Lourdes Souza
- III. Universidade Federal de Engenharia de Itajubá - UNIFEI
- IV. Título

1 INTRODUÇÃO/JUSTIFICATIVA

No processo de fusão de ligas metálicas ferrosas ou não ferrosas, a composição química é uma característica importante a ser controlada. O controle da composição química necessita de equipamentos rigidamente calibrados. As calibrações são realizadas utilizando-se materiais de referência (MR's) e apresentam alto custo.

Os materiais de Referência (MR's) são materiais ou substâncias que tem um ou mais valores de propriedade, suficientemente homogêneos e bem estabelecidos para serem aplicados na calibração de aparelho, avaliação de método de medição ou na atribuição de valores a materiais (ISO GUIA 33, item 2.3, APUTISO GUIA 30.2002). Dentre estes materiais os mais utilizados são os Materiais de Referência Certificados (MRC's) e o Materiais de Referência Internos (MRI's).

Os (MRC's), são materiais de referências (MR's), acompanhados por um documento denominado, certificado, que indica um ou mais valores de propriedades. Estes materiais são certificados por procedimentos normalizados e permite à obtenção exata da unidade na qual os valores das propriedades são expressos, cada valor certificado é acompanhado por uma incerteza e um nível de confiança estabelecido (ISO GUIA 33, 2002; GUIA 30,2002; ISO IEC 17025, 2006).

As normas, procedimentos e métodos de ensaios para caracterizar MRC's, são descritos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), tais como: ISO GUIA 31, 2004;ISO GUIA 32, 2000;ISO GUIA 33,2002;ISO GUIA 34,2004; ISO GUIA 35,2012;ISO/IEC GUIA 43-1. 1999. Essas normas ou instruções definem parâmetros como: escolha de material a ser caracterizado, procedimento, planejamento e certificação de materiais e outros (ISO GUIA 33, 2002).

Os (MRC's) disponíveis no mercado nem sempre atendem, na totalidade, a um processo específico, torna-se necessário à aquisição de um maior número destes materiais, aumentando o custo de calibração e adequação ao uso de equipamentos. Devido à dificuldade em atender os diversos tipos de processo, diversidades de produtos e atividades nas indústrias, recomenda-se que estes sejam substituídos por materiais de referência interno (MRI's). Os (MRI's) são materiais similares ao produto a ser analisado e certificado através de validação de método, aplicando normas oficiais, artigos e análises comparativas com (MRC's), que apresentem evidências objetivas, de que determinados requisitos são preenchidos para um dado uso intencional (ISO/IEC 17025, 2006).

O desenvolvimento deste trabalho consiste em produzir e caracterizar um MRI para a verificação diária da calibração de um espectrômetro óptico utilizado em análises de composição química de anéis de ferro fundido martensíticos, implicando na redução de custo na aquisição de MRC's. Para que o material produzido possa ser utilizado com MRI, ele deve apresentar índice de confiabilidade acima de 95%, calculado entre os valores de incerteza de medição e intervalo de confiança, esses obtidos na leitura de concentração da composição química, (ISO GUIDE 35, 2012). Adicionalmente, deve apresentar microestrutura semelhante ao produto a ser analisado pela espectrometria óptica (ISO IEC 17025, 2006), no caso, anéis de ferro fundido com estrutura formada pelas fases martensita e cementita.

2 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo a produção e a caracterização de um material de referência interno (MRI), com microestrutura formada pelas fases martensita e cementita em uma matriz de ferro fundido cinzento, visando a redução de custo na calibração de espectrômetros ópticos.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Ferro Fundido

Os ferros fundidos são, basicamente, ligas do sistema ternário Fe-C-Si, contendo teores de carbono acima de 2,11%. O que difere dos aços que apresenta teores de carbono abaixo desta especificação. Sua microestrutura apresenta parte do carbono sob a forma de grafita (carbono livre) ou de cementita (Fe_3C).

3.2 Característica do Ferro Fundido

Os ferros fundidos caracterizam-se pela facilidade de fusão, dúctil e difícil nas operações de conformação mecânica. A microestrutura é definida na etapa de resfriamento e é

esta microestrutura a responsável pelas propriedades mecânicas finais. Por exemplo: Quando o carbono se encontra na forma de grafita (carbono livre), o ferro fundido apresenta baixa dureza, baixa resistência mecânica e boa usinabilidade. Se o carbono está na forma de cementita (Fe_3C) apresenta dureza elevada, alta resistência mecânica, ao desgaste e baixa tenacidade (MOREIRA et.al.; 2015; CHIAVERINI 1996).

A formação da microestrutura ocorre à medida que o material está solidificando. Na solidificação, a maior proporção de carbono precipita na forma de grafita e ou cementita, após a solidificação incorpora-se a fase austenita em equilíbrio, mas à medida que ocorre o resfriamento a concentração de carbono da austenita diminui. Nos ferros fundidos convencionais a austenita decompõe-se em perlita à temperatura eutetóide. No entanto, em ferros fundidos cinzentos, se a velocidade de resfriamento é suficientemente lenta, forma-se uma matriz ferrítica com o excesso de carbono o qual é depositado sobre a grafita já existente (GONZALEZ et. al.; 2009).

Como aplicação de ferro fundido por muitos anos era limitada por sua baixa ductilidade e tenacidade, surgiu à necessidade de desenvolver novos materiais que apresentassem tenacidade e características de fácil fabricação por fundição, o que levou ao desenvolvimento do ferro fundido maleável. Em 1940 foi desenvolvido o ferro fundido nodular o que possibilitou no aumento da aplicação do ferro fundido. A microestrutura que está relacionada com efeito da dissolução do carbono na fase sólida pode estar presente como cementita (Fe_3C) ou como grafita (COLPAERT, 2008).

Entre os componentes estruturais dos ferros fundidos, a grafita é que determina as características mecânicas e estas características estão relacionadas com os fatores que interferem no processo de fundição de ferros fundidos são: velocidade de resfriamento; composição química e solidificação, estes fatores implicam na formação de diferentes microestruturas.

3.3 Efeito da Taxa de Resfriamento e Composição Química no Modo de Solidificação:

A taxa de resfriamento de um material fundido durante o processo de solidificação está relacionada com a formação de estruturas dendríticas. As dentritas têm seu crescimento lateral limitado pelo crescimento de dentritas vizinhas, e com a formação de pequenos vazios

entre elas. Defeitos encontrados nos ferros fundidos estão diretamente relacionados à precipitação da grafita e tem uma influência no processo de solidificação alterando propriedade e estrutura. Nos ferros fundidos, um resfriamento lento geralmente em moldes de areia favorece a formação de grafita com aspecto escuro, pois a decomposição da cementita em ferro gama e grafita requer certo tempo para se formar, são os ferros fundidos cinzentos. Em moldes metálicos ou coquilhas provocam resfriamento rápido especialmente se forem espessos (COLPAERT, 2008).

Para elevadas taxas de resfriamento, com moldes de secções finas ou nas áreas adjacentes às paredes do molde, não há muito tempo para a decomposição da cementita, de modo que, nenhuma grafitização ocorre e há tendência para formar ferro fundido branco. Produz-se o que se chama na prática de secções coquilhadas. Com as velocidades de resfriamento lentas das secções mais espessas, ocorre a grafitização, mas isso está relacionado ao teor de silício. A estrutura será constituída essencialmente de perlita e grafita. Para resfriamento ainda mais lento e teor de silício mais elevado, a cementita da perlita pode também se decompor parcialmente, originando-se assim a estrutura constituída de veios de grafita, perlita e ferrita (CHIAVERINI, 2002).

Além da taxa de resfriamento, a composição química a concentração dos elementos químicos influenciam na formação de microestruturas e solidificação, altera a temperatura do processo de fusão e está relacionado com suas propriedades. A adição destes elementos se dá com ferro ligas, ligas metálicas e material rico em grafite com alta concentração de carbono, alterando a composição química dos ferros fundidos. Por exemplo, carbono e silício são elementos grafitizantes e estão relacionados com a concentração, quanto mais elevada maior é a probabilidade de formação de grafita, em especial o silício, favorece a decomposição de cementita e aumenta a resistência ao impacto do material. Já fósforo é um elemento que causa fragilidade nos fundidos, sua concentração deve ser baixa e não ultrapassar 1% (ROTHERY, 1978). Em teores normais e baixos age como grafitizante em teores elevados fragiliza o material e atua como estabilizador de cementita. Aumenta a fluidez do metal líquido importante na fusão de peças finas. E é considerado como impureza nos ferros fundidos nodulares. Na obtenção de peças com alta resistência ao desgaste ele é utilizado em elevados teores (COLPAERT, 2008). Outro elemento considerado nocivo, o enxofre pode provocar a formação de sulfeto e fragilizar o material fundido, a adição de manganês reduz a concentração do enxofre, formando sulfeto de manganês (MnS), a ação do manganês também está relacionado com a decomposição da cementita e se apresentar concentração elevada pode

interferir na ação do silício em formar ferro fundido branco (COLPAERT 2008; MELLO et. al. 1992).

Grande parte do carbono presente nos ferros fundidos apresenta-se na forma de estruturas gráficas lamelares tridimensionais e podem apresentar-se em diferentes formas microestruturais, de acordo com a história térmica efetivada nos processos metalúrgicos de conformação (ZUCCINI et. al.; 2006). Em função da complexidade do estudo de ferros fundidos com o uso de diagramas ternários, os pesquisadores do “*Gray ResearchInstitute*” formularam a equação (eq. 1), utilizada para determinação do carbono equivalente (CE) (SOUZA et. al.;1989).

$$CE = C + (Si + P)/3 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

CE = Carbono Equivalente

C = % de carbono na liga;

Si = % de silício na liga;

P = % de fósforo na liga.

A solidificação de uma liga de ferro fundido, com alta concentração de carbono equivalente, elevada concentração de silício e presença de impurezas. Se carbono equivalente apresenta com alta taxa resfriamento e um baixo teor carbono favorece a formação de ferro fundido branco. Com uma taxa de resfriamento baixa ou um alto teor de carbono, favorece-se a formação do ferro fundido cinzento. Durante a solidificação, o carbono precipita na forma de grafita ou cementita. Na solidificação completa, o precipitado é incorporado numa matriz de austenita, que possui uma concentração de carbono de aproximadamente de 2% em peso. Por resfriamento rápido, a concentração de carbono da austenita diminui à medida que mais cementita precipita a partir da solução sólida (YESCAS et. al.; 2009).

A solidificação inicia-se pela formação de pequenos cristais onde o metal atinge o ponto de solidificação. Estes cristais são denominados de núcleo ou centro de cristalização. São as primeiras células cristalinas unitárias, surgem novas partículas sobre elas efetuando a deposição de acordo com a direção preferencial. Essas direções são chamadas de eixos de cristalização, esses eixos, após atingir certo desenvolvimento passam emitir outros e assim por diante até formar uma massa sólida. Em virtude de todo este mecanismo são constituídos

numerosos grãos fortemente unidos e o com orientação cristalográfica independente (CHIAVERINI, 1996).

No caso oposto, isto é, quando a velocidade de resfriamento é baixa, ocorre uma quantidade apreciável de grafitização com a presença do silício, além do aumento da quantidade de ferrita, o que confere ao ferro fundido baixa resistência mecânica e baixa dureza, além de boa usinabilidade (CHIAVERINI, 1996). Neste caso, a porcentagem do silício deve ser controlada. A velocidade de resfriamento também influencia na formação, tipo e tamanho da grafita o que é inclusive padronizado por normas internacionais, como pela norma ASTM A 247.1998.

Na solidificação de ferros fundidos, as microestruturas determinam as propriedades dos materiais e variam conforme composição química e velocidade de resfriamento. Estas microestruturas são encontradas nos diversos tipos de ferro fundido e pode ser observado na Figura 01, diagrama Fe-Fe₃C e nas tabelas 01 e 02.

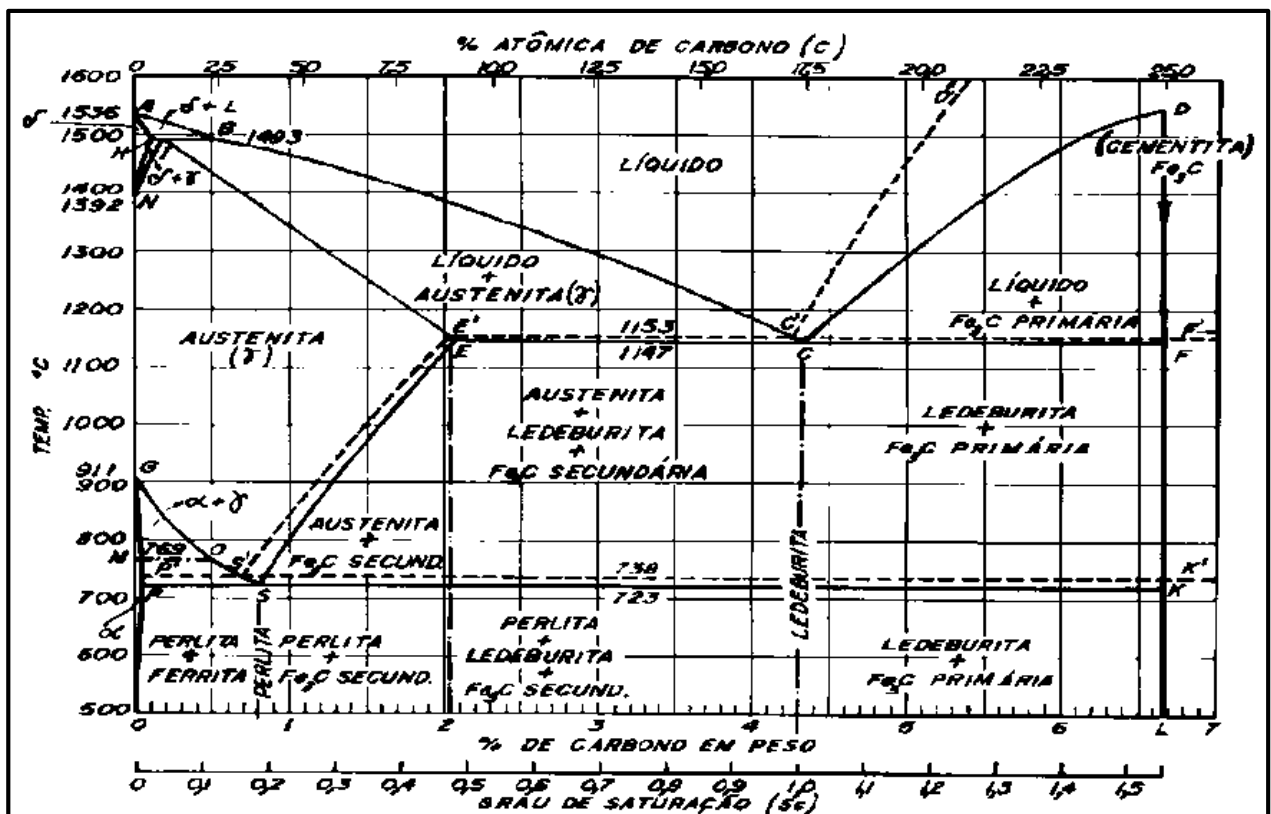


Figura 01 - Diagrama Fe-Fe₃C.

Fonte: (CALLISTER, 2008)

Tabela 01- Características das microestruturas de ferros fundidos hipoeutéticos, eutéticos e hipereutéticos.

Ligas Hipoeutética			
Temperatura	% Carbono	Estado	Estrutura/ Transformação
>1155	< 4,30%	Líquido	Líquido+Austenita
< 1147	< 4,30%	Sólido	Cristais de austenita primária
< 1147	4,30%	Sólido	Austenita formando ledeburita
1147 a 727	< 4,30%	Sólido	Redução do teor do carbono da austenita
< 727	< 4,30%	Sólido	Austenita primária e austenita eutética t em perlita (ferrita + cementita) e ledeburita
Ligas Eutética			
Temperatura	% Carbono	Estado	Estrutura
>1155	4,30%	Líquido	
< 1147	2,11% a 6,7%	Sólido	Transformação eutética da austenita formando ledeburita (austenita e ledeburita)
< 1147		Sólido	Varição da austenita
1147 a 727	4,30%	Sólido	Redução do teor do carbono da austenita
727	4,30%	Sólido	Fase eutética a austenita transformada em perlita (ferrita + cementita) e ledeburita
Ambiente	4,30	Sólido	Sem alteração. Com resfriamento rápido resulta em ferro fundido branco.
Ligas Hipereutética			
Temperatura	% Carbono	Estado	Estrutura
>1155	>4,30%	Líquido	Líquido.
< 1147	> 4,30%	Sólido	Cristais de cementita.
< 1147	4,30%	Sólido	Transformação eutética da austenita formando ledeburita (austenita e ledeburita).
< 727	> 4,30%	Sólido	Transformação da austenita da ledeburita em ferrita e cementita de composição eutetoide.
Ambiente	> 4,30%	Sólido	Sem alteração. Cristais de cementita, uma matriz perlítica (glóbulos de perlita e cementita).

Fonte: CALLISTER (2008).

Tabela 02 - Ferros fundidos com suas características estruturais.

Nome comercial	Fase rica em carbono	Matriz	Estrutura obtida
Ferro Fundido cinzento	Grafita lamelar	Perlita e Ferrita	Solidificação
Ferro fundido Nodular	Grafita nodular (Centrifugação)	Ferrita, perlita	Solidificação ou tratamento térmico
Ferro Vermicular	Grafita vermicular	Ferrita, perlita	Solidificação
Ferro fundido Branco	Cementita	Perlita, martensita	Solidificação ou Tratamento térmico
Ferro fundido maleável	Cementita e grafita esferoidal	Cementita	Tratamento térmico
Ferro fundido mesclado	Combinação de microestrutura	Perlita, Ferrita e Cementita	Solidificação

Fontes: (CALLISTER, 2008; CHIAVERINI, 1996).

3.3.1 Ferro Fundido Branco

O ferro fundido branco é obtido com solidificação rápida e não ocorre à formação de grafita, prevalece à estrutura com presença de cementita (Fe_3C). Caracteriza-se pela extrema dureza e fragilidade o que dificultam operações de usinagem, restringindo sua aplicação. Ideal para processos que exige uma superfície dura e resistente à abrasão com baixa ductilidade, exemplo cilindro laminadores (CALLISTER, 2015; SHACKELFORD, 2011). Apresenta uma superfície, formada no processo de fundição, ao adicionar elementos de liga cromo, molibdênio e níquel formam carbonetos durante a solidificação e no tratamento térmico formam martensita (ASKELAND et.al.. 2008). Três estruturas podem ser encontradas em função de sua composição química: Eutética, hipoeutética e hipereutética.

3.3.1.1 Ferro Fundido Branco Eutético

A solidificação inicia-se abaixo de $1130^{\circ}C$ em liga binária mantendo constante até a que toda massa não solidificar. Após a solidificação apresenta uma microestrutura de cementita, ledeburita e áreas pequenas de perlita em matriz de cementita, conforme observado

na Figura 02. A microestrutura está relacionada com a taxa de resfriamento no início da solidificação (COLPAERT, 2008).

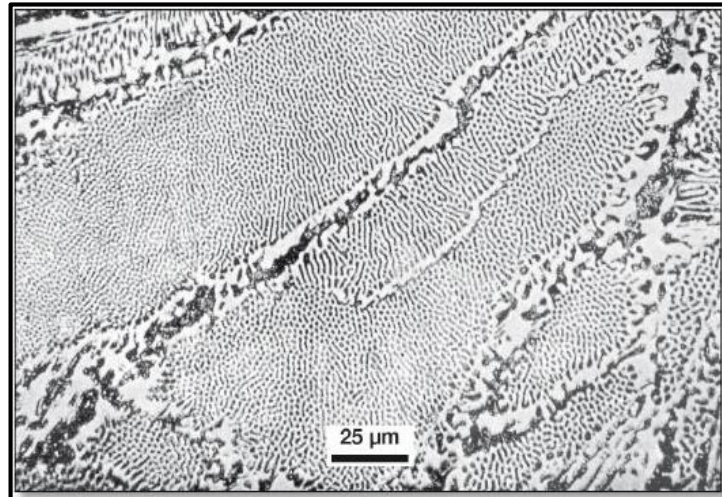


Figura 02 - Ferro fundido branco eutético.

Fonte: CALLISTER (2015).

3.3.1.1.1 Ferro Fundido Branco Hipoeutético.

Na fase inicial da solidificação a partir da fase líquida, ocorrem à presença de austenita em forma de dendritas, ricas em perlitas. Na Figura. 03, a micrografia do ferro fundido branco hipoeutético, a ledeburita transformada entre as dendrias, é composta de cementita e perlita.

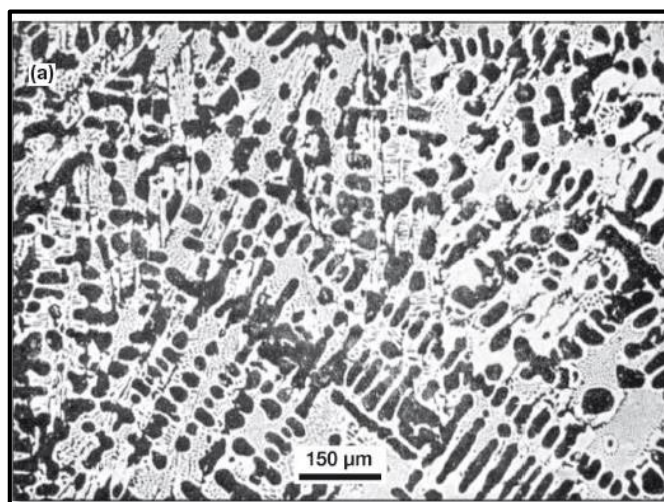


Figura 03 - Ferro fundido branco hipoeutético.

Fonte: CALLISTER (2015).

Como aumento da solidificação, diminui a solubilidade do carbono até o ponto líquido eutético, aumentando assim a fase austenita, que é rica em ledeburita, (austenita e cementita) e redução da fase líquida.

HILLERT e RAO. 2008 propuseram que para formação de ledeburita, a nucleação da placa de cementita, entre as dendritas e ledeburitas, forma placas paralelas de austenita e numa segunda etapa da reação a austenita e a cementita começam a crescer de simultaneamente em forma de bastão (CALLISTER, 2015).

3.3.1.1.2 Ferro Fundido Branco Hipereutético.

No ferro fundido hipereutético raramente ocorre à precipitação da cementita, se ocorrer formação de cementita está permanecerá sem transformação até a solidificação total.

Ao atingir 1130 ° C, o teor de carbono atinge 4,30% (ponto eutético). Após a fase pró eutética forma cristais de cementita, essa não sofre transformação durante o resfriamento até a temperatura ambiente, a ledeburita presente nesta fase pode sofrer alteração, envolvendo a cementita, formando cristais nos ferros fundidos, que podem ser observados na Figura 04 (COLPAERT, 2008).

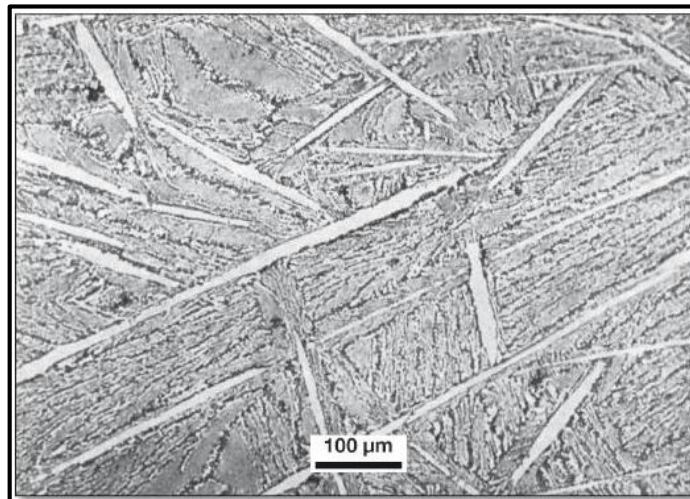


Figura 04 - Ferro fundido branco hipereutético.

Fonte: COLPAERT, (2008)

3.3.1.1.2 Ferro Fundido Cinzento

Nos ferros fundidos convencionais, a austenita se decompõe em perlita à temperatura eutetóide. No entanto, em ferros fundidos cinzentos, se a velocidade de resfriamento é suficientemente lenta, forma uma matriz ferrítica e o excesso de carbono é depositado sobre a grafita já existente. A grafita é tridimensional, com baixa densidade e, ao solidificar apresentam-se livre de porosidade.

A variação de volume e condutividade térmica auxilia o processo de fabricação. O amortecimento de vibração é devido a movimentos entre as grafitas que agem como lubrificante e favorece a usinabilidade e formação de cavaco o que proporciona bom acabamento superficial.

No entanto, as grafitas também atuam como concentradores de tensão, diminuindo a resistência mecânica. A tensão de tração aplicada recomendada é, portanto, apenas um quarto de sua força real à tração (YESCAS et.al.; 2009).

Os ferros fundidos cinzentos podem ser classificados em: hipoeutetóide, eutetóide e hipereutetóide.

3.3.1.1.2.1 Ferro Fundido Cinzento Hipoeutetóide

Sua microestrutura é constituída de ferrita, perlita e grafita com veios de steadita, conforme mostra a Figura 05 (COLPAERT, 2008).

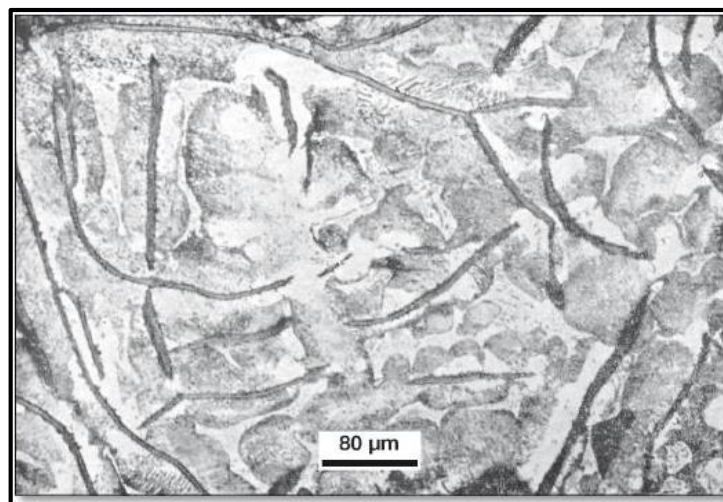


Figura 05 - Ferro fundido cinzento hipoeutetóide.

Fonte: COLPAERT (2008)

3.3.1.1.2.2 Ferro Fundido Cinzento Hipereutetóide

Ocorre à precipitação da grafita na forma de lamelas longas e com ramificação. Quando solidificado apresenta microestrutura semelhante ao ferro fundido cinzento hipoeutetóide, com presença de cementita podendo a ferrita estar ausente. A microestrutura é mostrada na Figura 06 (COLPAERT, 2008).

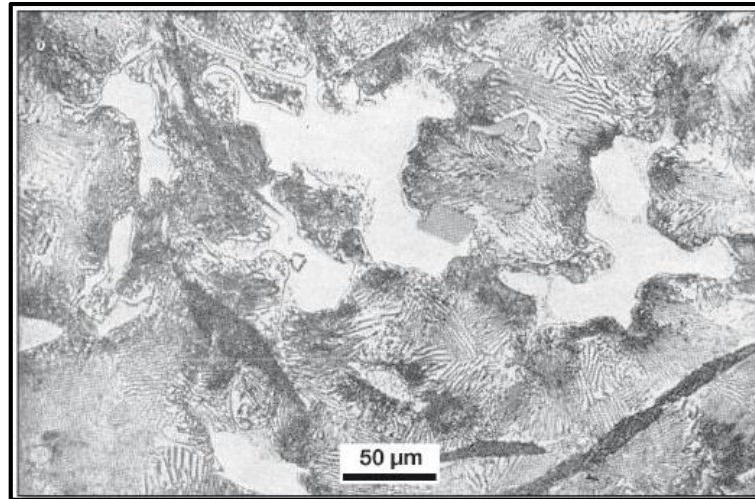


Figura 06 - Ferro fundido cinzento hipereutetóide.

Fonte: COLPAERT (2008)

3.3.1.1.2.3 Ferro Fundido Cinzento Eutetóide

A composição química do ferro fundido cinzento com presença de fósforo ocorre à formação de esteadita, a presença deste elemento e outros elementos considerados impurezas são segregados no metal líquido que ao solidificar formam no contorno das células eutéticas, como observado na Figura 07. O ferro fundido cinzento eutetóide apresenta melhor propriedade mecânica em relação ao ferro fundido cinzento hipoeutetóide e o ferro fundido cinzento hipereutetóide (COLPAERT, 2008).

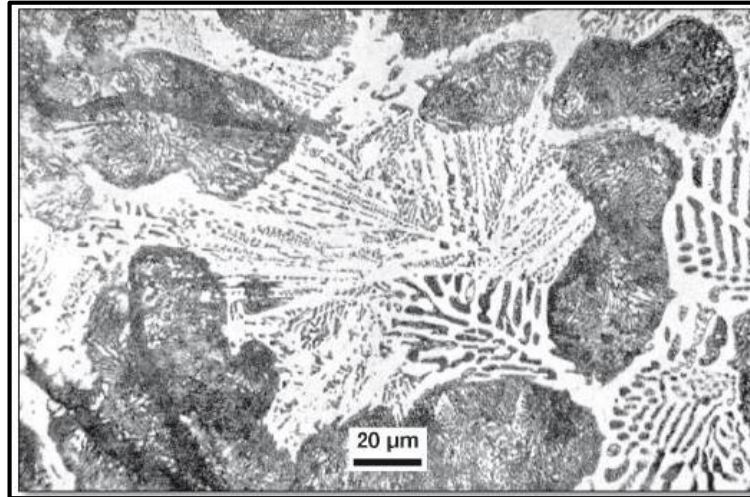


Figura 07 - Ferro fundido cinzento eutetóide.

Fonte: COLPAERT (2008)

3.3.2 Grafitas

A distribuição da grafita e sua morfologia é fundamental nas propriedades dos ferros fundidos e determina as características mecânicas.

Por exemplo, se adicionar o silício, esse tem efeito de estabilizar a grafita e diminuir a solubilidade do carbono, aumenta a temperatura do eutético e aumenta também o campo de estabilidade da grafita, deslocando a composição do líquido para teores menores de carbono. A norma ASTM A-247 e a norma ISO 945, são referências e classificam cinco tipos de grafita segundo, observados na Figura 08 (CHIEVERINI, 2002).

A norma ISO 945.1975, classifica a grafita de ferro fundido, em três categorias distintas, de acordo com sua morfologia, que está relacionado com as propriedades mecânica, elétrica, magnética e térmica e outras.

Na Tabela 03 observa-se a associação dos tipos de grafita com distribuição e propriedades (GOMES et. al.; 2005).

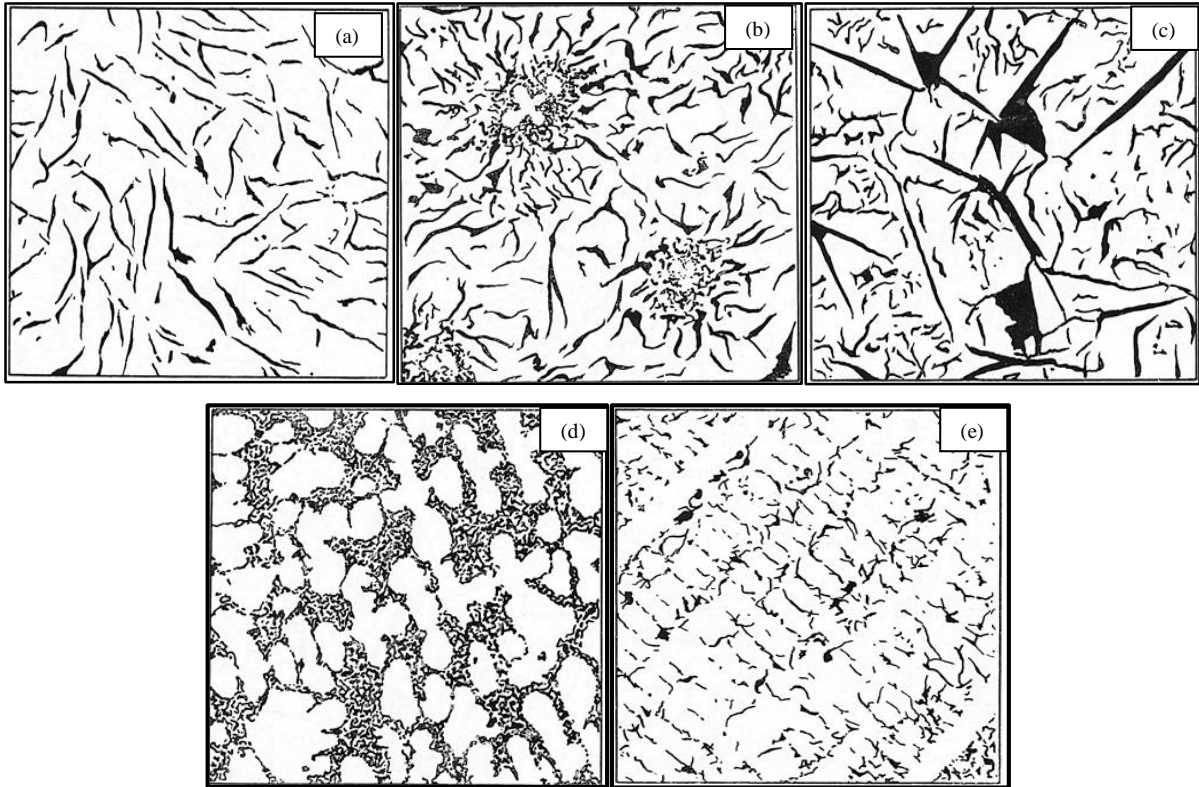


Figura 08 - (a) Grafita tipo A, com orientação aleatória. (b). Grafita tipo B, com disposição radial em torno do núcleo com aspecto eutético. (c). Grafita tipo C, disposição da grafita grande e quase reta. (d). Grafita tipo D, veios pequenos e curto espaço interdendrítico morfologia de eutético. (e) Grafita tipo E, veios com orientação segundo espaço interdendrítico.

Fonte: CHIEVERINI (2002).

Tabela 03 - Tipos e Associação de grafitas.

Tipos de grafitas	Associação
Grafita tipo A	Distribuição aleatória de lamela e tamanho uniforme, boas propriedades mecânicas e aplicação em engenharia.
Grafita tipo B	Baixa nucleação, com células eutéticas maiores e a formação das lamelas inicialmente finas e aumenta a dimensão com o crescimento.
Grafita tipo C	Presente no ferro fundido hipereutéticos.
Grafita tipo D e E	Resfriamento rápido e nucleação insuficiente, aspecto fino,propriedade mecânica, e pode comprometer a formação de microestrutura perlítica.

Fonte: GOMES et. al.; 2005

A formação de grafita está relacionada também com a composição química.

A Figura 09 mostra uma microestrutura de um ferro fundido cinzento com 3,18% de C; 2,50% de Si e 0,62% de P, constituída de veios de grafita e área de esteadita, sobre o fundo de perlita

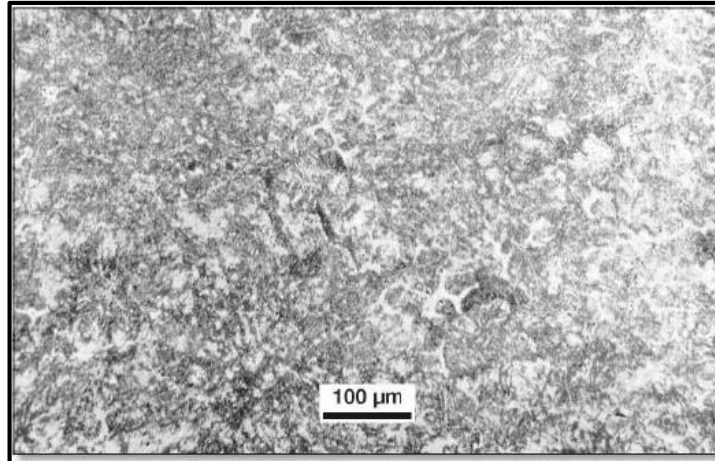


Figura 09 - Ferro fundido cinzento, veios de grafita e esteadita e perlita

Fonte: COLPAERT (2008).

A Figura 10 mostra microestrutura de um ferro fundido hipoeutético com 2,78% de C, 1,82% de Si e 0,48% de P, constituída de perlita, ferrita, grafita em veios e esteadita.

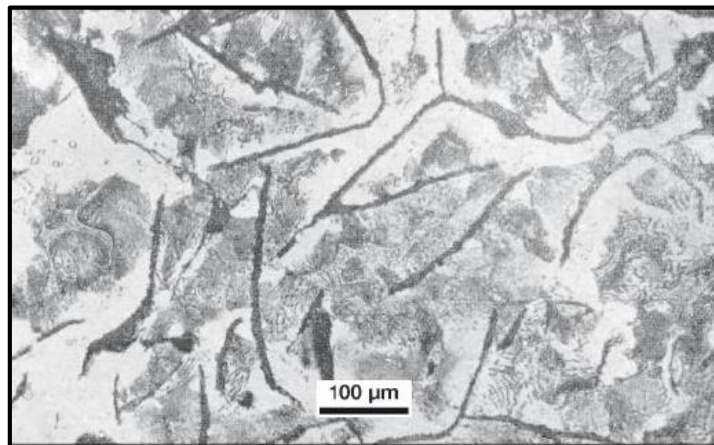


Figura 10 - Ferro fundido cinzento, perlita, ferrita, grafita em veios e esteadita.

Fonte: COLPAERT (2008).

A Figura 11 uma microestrutura ferro fundido cinzento hipereutético, coquilhado (cementita) e fundo de ledeburita na área escura regiões onde se precipitam a grafita.

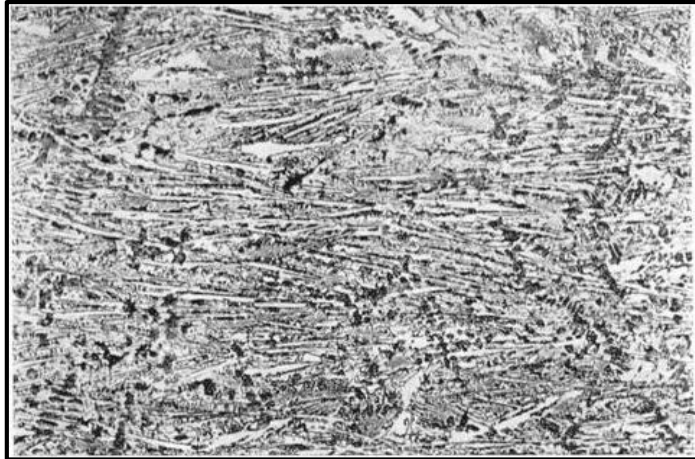


Figura 11 - Ferro fundido cinzento hipereutético, coquilhado e fundo de ledeburita

Fonte: COLPAERT (2008).

A Figura 12 microestrutura de um ferro fundido cinzento com dendritas de ferritas grafita tipo E, perlita e esteadita presente nas regiões interdendríticas.

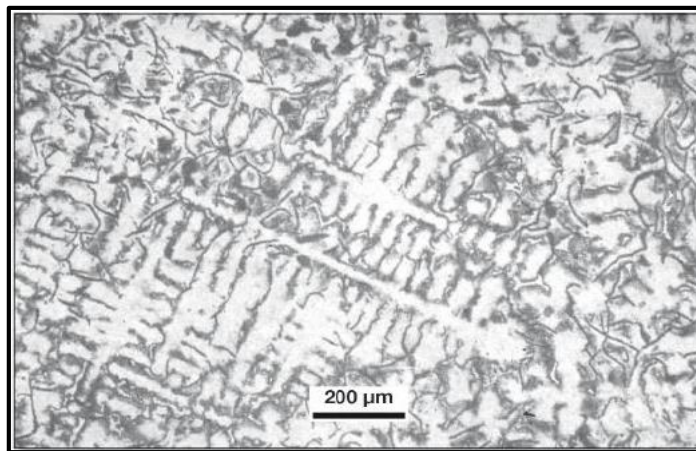


Figura 12 - Ferro fundido cinzento hipoeutético, coquilhado, ledeburita, vestígios de dendritas de perlita

Fonte: COLPAERT (2008).

A boa condutividade térmica da grafita permite a utilização de ferros fundidos em motores e sistema de freios. Como a grafita proporciona amortecimento de vibrações os ferros fundidos, dependendo da aplicação, é mais viável que o aço (COLPAERT, 2008).

3.4 Espectrometria Ótica

A espectrometria ótica é uma das técnicas mais utilizadas na análise da composição química de produtos à base de ferro fundido. Esta técnica utiliza um equipamento denominado de espectrômetro ótico, conforme mostrado na Figura 13.



Figura 13 - Espectrômetro ótico THERMO SCIENTIFIC, modelo 3460 FAA.

Fonte: DAC Instrumentos.

A análise de composição química realizada por espectrometria ótica é uma técnica utilizado na indústria metalúrgica para produção de metais ferrosos e não ferrosos. O equipamento para realização desta análise é um espectrômetro ótico simultâneo. Significa que o instrumento mede a intensidade de várias linhas espectrais, (cada elemento químico tem uma linha espectral), simultaneamente sobre a luz emitida pela amostra quando os átomos que a compõem se excitam por parte de uma fonte energética externa da amostra.

A luz analisada está situada aproximadamente na faixa de comprimento de onda entre 150 a 80 nm, e o sistema de medição completo se baseia então num fenômeno físico que se resume a seguir:

Quando se aplica certa energia a um átomo, alguns dos elétrons mudam sua órbita, e quando estes elétrons retornam a sua órbita inicial, se restabelece uma energia precisa na forma de luz de um determinado comprimento de onda. Isto é um fenômeno atômico, e conseqüentemente não está afetado pela forma cristalina ou química do átomo. A Figura 14, uma interpretação aproximada desta excitação.

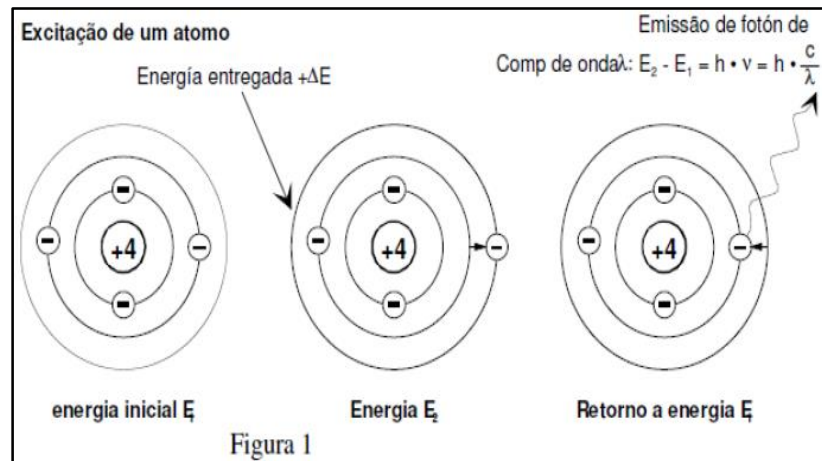


Figura 14 - Processo de excitação do átomo, espectrômetro ótico marca THERMO SCIENTIFIC, modelo 3460 FAA.

Fonte: DAC Instrumentos.

Uma amostra que contenha vários elementos diferentes produzirá então luz composta de comprimentos de onda específicas a cada um destes elementos.

Separando esses comprimentos de onda por meio de um sistema de dispersão, podemos determinar quais elementos estão presentes, com a concentração do elemento considerado representada pela intensidade de cada um desses comprimentos de onda. Medindo essas intensidades luminosas com fotomultiplicadores, e processando a informação obtida a través de um computador, então podemos determinar a concentração do elemento considerado. Instrumento que permite tais análises composto de:

- a) Uma fonte de excitação que fornece energia para as amostras,
- b) Dispositivo dispersor que discrimine os diferentes comprimentos de onda
- c) Sistema eletrônico que mede a intensidade luminosa de cada um dos comprimentos de onda.

Isso significa que o instrumento pode determinar, por exemplo, a quantidade de silício num aço; porém não obterá informação acerca da forma no qual esse silício se encontra.

As amostras são fixadas em câmara de queima (Figura 15), através de um sistema de alimentação com gás argônio, são excitadas por feixe de luz que percorre um eletrodo de tungstênio realizando análise.

A análise por espectrometria ótica, as intensidades do comprimento de onda dos elementos químicos podem ter influências entre eles Na tabela 04, observa-se possíveis interferências (ASTM E-1999, 1999).

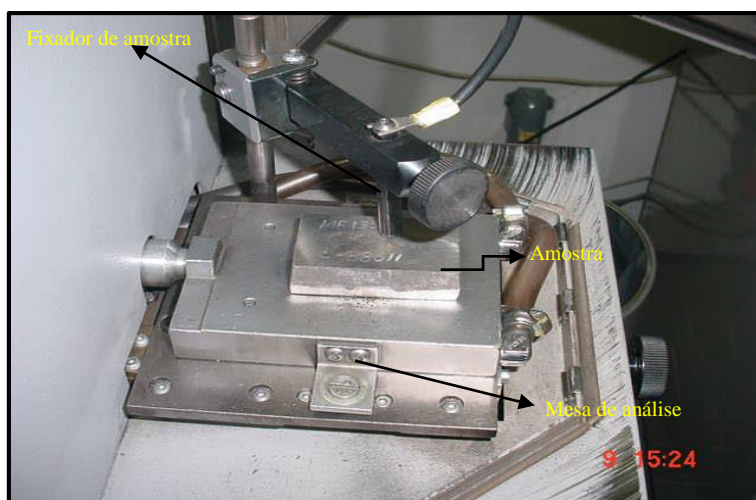


Figura 15 - Câmara de análise do espectrômetro óptico marca THERMO SCIENTIFIC, modelo 3460 FAA.

Fonte: DAC Instrumentos.

Tabela 04 - Interferência de elemento químico na espectrometria óptica.

Elementos	Comprimentos de Onda (nm) /Possíveis Interferências
Carbono	193,093 (Molibdênio Cobre e Enxofre)
Cromo	211,209 (Níquel); 927,4-510,5 (Molibdênio); 221,81 (Vanádio)
Manganês	293,306 (Cromo, Molibdênio e Tungstênio)
Molibdênio	202,03(Níquel); 281,61 (Manganês)
Níquel	243,03-2321,0604-341,4 (Manganês) 524,46 (Manganês e Molibdênio)
Fósforo	178,287 (Manganês, Molibdênio, Cromo e Cobre)
Silício	212,411 (Molibdênio); 251,612 (Cromos e Cobre) -288,12(Molibdênio, Cromo)
Enxofre	180,731 (Manganês, Cromo e Cobre)
Estanho	189,898 (Manganês, Molibdênio e Ferro)
Titânio	334,904 (Cromo); 337,2-334,2 (Ferro)
Vanádio	310,23-311,07 (Níquel)

Fonte: Norma ASTM E – 1999, (1991)

3.4.1 Calibração dos Espectrômetros Ópticos

Os espectrômetros ópticos devem apresentar um rígido programa de calibração utilizando-se de MRC's. Esta calibração deve ser periódica obedecendo a um cronograma e os resultados registrados para controle e rastreabilidade.

O custo da manutenção de calibração é elevado, devido à aquisição de MRC'S. Para calibrar o espectrômetro é necessária uma série de MRC's, que contemple a calibração de todos os elementos requisitados no processo produtivo. Para este espectrômetro é utilizado uma série de aproximadamente 20 MRC's a um custo de aquisição total em torno de \$ 40 mil dólares.

Visando a redução de custo de aquisição de MRC's, uma técnica normalizada é a aplicação de MRI's para avaliação e manutenção da calibração deste equipamento. Utilizando um MRI's, produzido pela empresa, mas que também deve ser caracterizado e certificado, esta calibração sai a um custo próximo de zero. Este MRI como é produzido na própria empresa apresenta as características macroestruturais do material a ser analisado por espectrometria. Desta forma, a utilização de um único MRI é suficiente para a manutenção da calibração do espectrômetro óptico quando este for utilizado para análises de materiais com características semelhantes a este MRI, dispensando a utilização de vários MRC's.

3.5 Materiais de Referência

São materiais ou substâncias, com um ou mais valores de propriedade e são suficientemente homogêneos e utilizados para a calibração de um aparelho, na avaliação de uma medição método ou na atribuição de valores a materiais. Estável com referência especificada, conforme propriedades desenvolvidas, apto para o uso pretendido na medição ou no exame de propriedades nominais (ISO GUIA 32, 2009; CALIS, 1978; POTTS, et.al. 2008; ALBANO, et. al.. 2011; ISO GUIA 30, 1992). Estes são classificados como materiais de referência certificados (MRC's) ou materiais de referência internos (MRI's).

3.5.1 Categorias dos Materiais de Referência

As categorias de materiais de referência foram obtidas de acordo com a consideração das entradas existentes nos catálogos de material de referência de órgãos como: Instituto

Nacional de Ciência e Tecnologia (NIST), Comunidade Européia de Referência (COMAR) e outros órgãos, apresentando características como propriedades de: Massa, comprimento, temperatura, substâncias puras, soluções ou misturas de elevado grau de pureza, são utilizadas na adição em materiais naturais, e podem estar na forma de um gás, um líquido ou um composto puro (NTP 656, 2000).

A finalidade de categorizar é classificar materiais de referência permitindo que os laboratórios de acreditação e produtor de material de referência identifiquem e definamos tipos de materiais ideais para uma aplicação específica (ILAC-G12, 2000). Os MR's são classificados segundo suas aplicações, nas seguintes categorias:

- a) **Composição química:** Substâncias puras, e ou compostos químicos que representam matrizes de amostras, singulares ou com adição de analitos, caracterizados por um ou mais produtos químicos, ou valores de propriedades físico-químicas.
- b) **Propriedades biológicas e clínicas:** Semelhantes à categoria de composição química, diferenciado por uma ou mais característica bioquímica ou valores de propriedade clínicos.
- c) **Propriedades físicas:** Materiais caracterizados por um ou mais valores das propriedades físicas, por exemplo, ponto de fusão, viscosidade, densidade e outros.
- d) **Propriedades de engenharia:** Materiais caracterizados por um ou mais valores de propriedade de engenharia (por exemplo, a dureza, resistência à tração, as características da superfície..etc) (ILAC-G12, 2000).

3.5.2 Tipos de Materiais de Referência

Os materiais de referência, seja MRC ou MRI, têm a finalidade de dar suporte a medições relacionadas à composição química, biológica, clínica, física, propriedades de engenharia e outras áreas como sabor e odor. São encontrados alguns tipos de materiais de referência:

- a) **Substâncias puras:** Caracterizadas para pureza química e/ou traços de impureza.
- b) **Soluções padrão e misturas gasosas:** Frequentemente preparadas gravimetricamente a partir de substâncias puras e usadas para fins de calibração.
- c) **Materiais de referência em matrizes:** Caracterizados para a composição de componentes químicos principais, secundários ou elementos-traço. Tais materiais

podem ser preparados a partir de matrizes contendo os componentes de interesse, ou através da preparação de misturas sintéticas.

- d) **Materiais de referência físico-químicos:** Caracterizados para propriedades tais como ponto de fusão, viscosidade, e densidade óptica.
- e) **Objetos ou artefatos de referência:** Caracterizados para propriedades funcionais tais como sabor, odor, octanagem, ponto de fulgor e dureza. Este tipo também inclui espécimes microscópicos caracterizados para propriedades que vão de tipo de fibra a espécimes microbiológicos (DOQ-CGCRE-016, 2010; EA 4/14, 2003).

3.5.2.1 Materiais de Referência Certificados

Um dos grandes problemas do século passado estava relacionado com o desenvolvimento de novos materiais, o que se tornou um desafio técnico. Estes problemas afetavam principalmente o setor da aeronáutica, automobilístico e naval, que necessitavam de novos materiais. Por ser relevante esta necessidade, os estudos eram frequentemente dirigidos a trabalhos de química analítica onde os materiais como: ferros fundidos nodulares, borracha, liga de alta resistência como as ligas de alumínio, e vidro temperado eram estudados para novas aplicações. Como produtos novos estavam sendo projetados e necessitavam de novas ligas resistentes à corrosão, melhores propriedades mecânicas, outros materiais com melhor qualidade e resistência, surgiram necessidade de materiais de referência e padrões comparativos. Isso fez com que ao longo do século passado ocorresse uma evolução no desenvolvimento de (MRC`s), abrangendo diversas áreas e seguimento da indústria e serviços (CALIS, 1978).

Materiais de Referência Certificados são MR´s acompanhados por relatório ou documento, com um ou mais valores de propriedade, certificado por um procedimento que estabelece sua rastreabilidade à obtenção exata da unidade na qual os valores da propriedade são expressos, com cada valor certificado acompanhado por uma incerteza de medição. *“Parâmetro associado a um resultado de medição e que caracteriza a dispersão de valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mensurando, para um nível de confiança estabelecido”* (ISO GUIA 33, 2002).

Material de referência certificados (MRC) é na metrologia química, equivalentes aos materiais de referência e apresenta um certificado evidenciando parâmetros como à homogeneidade, estrutura, dispersões entre valores e define a qualidade da amostra certificada para uma determinada aplicação. É aplicado como padrões de transferência de medidas físicas

ou química, desde que o usuário tenha confiança na qualidade das amostras que serão definidas (ALVES et. al.; 2002).

Os MRC's que apresentam certificados devem ser usados para dar uma confiança à caracterização física ou química de um material (Cláusula 5.6.2.1.2). (ISO IEC 17025, 2006), requer ainda que MR's sempre que possível, sejam rastreáveis às unidades de medida, do Sistema Internacional SI (APLAC TC 012, 2010).

A rastreabilidade metrológica e a incerteza de medição são conceitos e estão associados, definido como propriedade de um resultado de medição em que o resultado da medição pode estar relacionado com uma referência através de uma cadeia ininterrupta, edocumentada de calibrações, cada um contribuindo para a incerteza de medição e que mostra claramente que só resulta com uma incerteza adequada através de um sistema rastreáveis.

Para realizar a calibração de um equipamento o corpo técnico, tem que observar requisitos e selecionar MRC's que apresentem valores de propriedades caracterizadas por um procedimento válido metrologicamente. Os MRC's utilizados podem então caracterizar calibradores secundários. O item 5.2 da ISO GUIA 33, 2002, define o papel dos MRC's quanto ao armazenamento e transferência de valores. Quando um MRC apresenta valor bem definido de incerteza para uma dada propriedade, este pode ser utilizado como valor de referência para fins de comparação, auxiliando na transferência de medição, e deve ser apropriado para o papel que ele desempenhar. Seus valores de propriedade têm que ser estáveis em caso de transporte, e suficientemente homogêneos dentro de um limite de incerteza, conforme estabelecido na ISO GUIA 31. Esta norma destaca também no item 5.3, quanto à utilização de MRC's para rastreabilidade de medida recomendando aos laboratórios que verifique seus controles, parâmetros e cuidado para garantir suas medições, e que os MRC's sejam semelhantes com a matriz da amostra a ser analisada e que o usuário aplique o mesmo método de análise (ISO GUIA 33, 2002).

A similaridade entre as matrizes são parâmetros importantes para análise de microestrutura, composição química e equipamento calibrado com (MRC). A seleção de um MRC adequado visa alcançar a melhor combinação possível para dois tipos de necessidades:

-Que a propriedade certificada seja conhecida com suficiente confiabilidade; e que a matriz do padrão seja suficientemente similar à das amostras analisadas;

-A incerteza requerida para a calibração, seja compatível (ISO GUIA 32, 2000; KOEBER et. al.; 2010).

Geralmente a demanda por materiais de referência primários excede a oferta em termos de gama de materiais e disponibilidade. É raro ter uma escolha de (MRC) que atenda

todo o processo, e, portanto, o usuário deve escolher o material mais adequado disponível. É importante, portanto, que os usuários entendam quaisquer limitações dos materiais de referência utilizados.

A produção de MRCs envolve os processos de caracterização, homogeneidade e estudo da estabilidade. De acordo com a norma ISO GUIA 35, a caracterização dos MRCs objetiva fornecer o valor de propriedade usando duas principais abordagens: pode ser realizada por um único método ou caracterização por método múltiplo ou em múltiplos laboratórios. O estudo de homogeneidade demonstra se o material selecionado para futuro MRC é suficientemente homogêneo, através da variação dos resultados das diversas análises. O estudo da estabilidade tem como objetivo avaliar o grau de instabilidade do material após a preparação, ou para confirmar sua estabilidade e estabelecer as condições de transporte, assim como as condições de armazenamento (SOUZA et. al.; 2013).

3.5.2.2 Produção de Material de Referência Certificado (MRC)

Requisitos de qualidades devem ser demonstrados pelos laboratórios a fim de fornecer evidências sobre a qualidade de suas operações tanto em envolvimento legais quanto em pesquisa e desenvolvimento visando atender necessidades de suas medições. Para demonstrar formalmente a sua qualidade, o laboratório deve seguir a um padrão de qualidade internacional. Várias normas internacionais ou nacionais foram elaboradas e estão disponíveis e são específicas para aplicação científica ou técnica, como exemplam a série ISO, GLP, EN-45000. A norma ISO 17025 é padronizada para ser aplicada por laboratórios, esta norma descreve as ações planejadas e sistemáticas a serem realizadas para garantir uma confiança adequada de que um produto ou serviço irá satisfazer os requisitos de qualidade exigidos. Em outras palavras, a garantia de qualidade descreve as medidas globais que um laboratório utiliza para garantir a qualidade das suas operações (WOOD et. al.; 2014).

A ISO IEC 17025, item 5.6.3, define que é mandatório que o laboratório deva ter um programa para calibração, utilizando padrões de referência e estes devem ser calibrados por organismos que comprovem a rastreabilidade. O item 5.6.2.1.1 da norma ISO / IEC 17025: 2005 estabelece que o laboratório apresente rastreabilidade de seus próprios padrões de medição e medição instrumentos, pelo Sistema Internacional de Medidas (SI) por meio de um programa de calibrações ou comparações com padrões primários relevantes das unidades de medição. Quando a rastreabilidade das medições de unidades no Sistema Internacional de

Medidas (SI) não é possível ou não apresenta relevância, a utilização de MRC's, métodos ou padrões de consenso são necessárias. (ISO IEC 17025, Item 5.6.2.2.2. 2006).

Para capacitação de um laboratório designado para acreditação e posterior produção de MR's, exige-se muitos requisitos. Para demonstrar esta confiabilidade, organismos internacionais têm preparado uma série de guias para definir estes requisitos. Estes guias têm sido preparados através de organismos como a ISO e REMCO, que aumentam a confiança na produção e certificação dos materiais de referência. (ISO GUIA 34. 2004).

Conforme (LINSINGER et. al.; 2006), a produção de um material de referência é um processo integrado em que todas as fases ou etapas de produção que compreende planejamento, processo avaliação de homogeneidade, estabilização e caracterização como mostrado no fluxograma conforme Figura 16.

O laboratório produtor ou o conjunto de laboratórios utilizados para testar a homogeneidade, a estabilidade ou caracterização de um material de referência, será obrigado a demonstrar competência na execução ou medições que são relevantes no nível de concentração e incertezas. Se o laboratório não possui acreditação, outros fatores devem ser considerados para avaliar o cumprimento requisitos, como por exemplo, desempenho satisfatório em programas de ensaios de proficiência adequados (ILAC-G12, 2000).

A (ILAC-G12, 2000), também define as orientações para os requisitos de gestão e requisitos técnicos para produção de materiais de referência, estas orientações têm a finalidade de avaliar a competência dos produtores de materiais de referência e estabelecer critérios que serão aceitos internacionalmente.

Nos requisitos do sistema de gestão de qualidade, são observados: organização, documentação, controle de contratos dos laboratórios, colaboradores, aquisição de serviços e suprimentos, clientes, controle de materiais não conformes, referências, ação corretiva, ação preventiva, registros, auditorias internas e comentários adicionais de gestão. O Guia (ISO GUIA 34, 2004), descreve que:

“Deve-se reconhecer que um material de referência tem de ser caracterizada principalmente para o nível de precisão necessária para a sua finalidade pretendida, ou seja, adequada incerteza”.

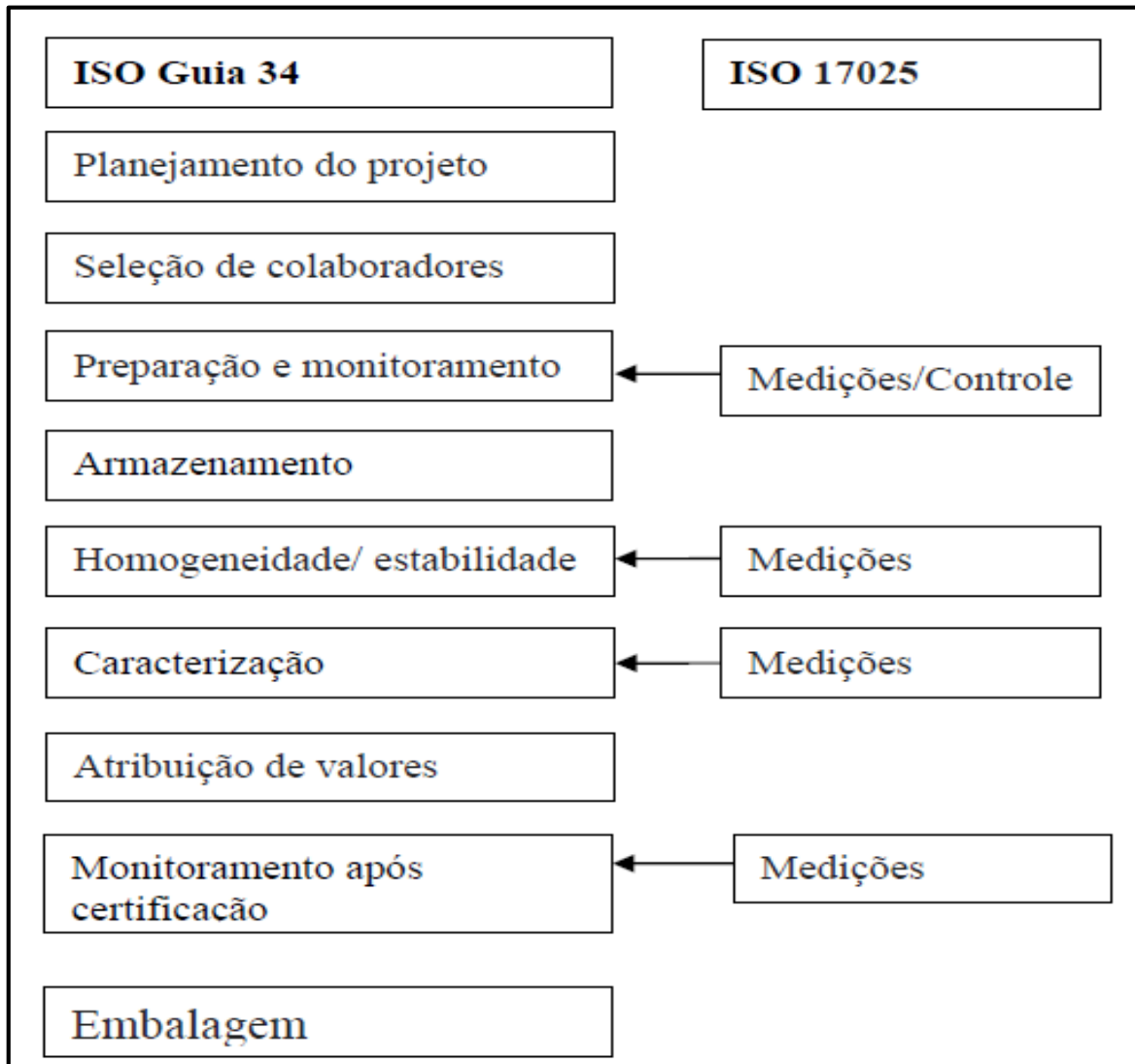


Figura 16 - Etapas para produção de um material de referência certificado.

Fonte:ISO GUIA 34 (2004), ISO GUIA 17025 (2006) e LINSINGER, et.al. (2006).

Por conseguinte, o grau de aplicação de alguns dos requisitos dependerá do nível de precisão exigido para os tipos de materiais de referência produzidos. Espera-se que toda a técnica, critérios tenham sido cumpridos por todos os produtores. Entretanto, a certificação do MR produzido é realizada por um laboratório independente. O resultado pretendido é a comprovação de que as atividades realizadas ou o sistema de avaliação estejam de acordo com as características exigidas. Adicionalmente estes laboratórios vão definir os critérios individuais relevantes para todos os tipos de materiais de referência produzidos, as incertezas e seus valores de propriedade (ILAC-G12, 2000). Nesta certificação deve vir especificado em quais propriedades este MRC pode ser utilizado como referência. No caso da negativa para a utilização deste MRC em determinada propriedade, o laboratório de certificação deve explicar

e justificar essa razão por meio de documentos e relatórios de apoio observando a norma ISO GUIA 31 que abrange a caracterização e certificação (ILAC-G9, 2005). O rigor com o qual a avaliação deve ser conduzida depende da criticidade de medição, o nível do requisito técnico e da expectativa de influência do MRC sobre a validade da medição.

3.5.2.2.1 Produtores de Materiais de Referência Certificados

Entre os produtores de MRC's estão instituições de renome internacional como o National Institute of Standards and Technology (NIST) e programas colaborativos patrocinados por governos, associações de comércio ou associações setoriais semicomerciais como a "American Oil Chemicals Association". A distinção entre institutos governamentais e empresas comerciais está desaparecendo com a privatização de muitos laboratórios nacionais.

O banco de dados do COMAR (International Database for Certified Reference Materials) contém informações sobre mais de 10.000 MR's e MRC's, as quais podem ser acessadas diretamente ou por meio de institutos que oferecem serviço de consultoria. Bases de dados de MR's podem ser consultadas em sites como o da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), e o "Virtual Institute on Reference Materials" (VIRM) projeto financiado pela União Européia, que pretende tornar-se autofinanciável(ENFSI,2002).

No Brasil, os laboratórios da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (DIMCI) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), desenvolvem (MRC's) com objetivo de prover laboratórios nacionais. Os MRC's utilizados na calibração de instrumentos devem atribuir valores às propriedades físicas e químicas aos materiais, validar métodos de medição e garantir a qualidade de processos, fundamentais para assegurar a confiabilidade metrológica. É preparada em conformidade com critérios aceitos internacionalmente estabelecidos norma. ISO GUIA 34, 2004; ASAKAI, 2004 destacam que a necessidade de um maior desenvolvimento intelectual, devido à globalização das atividades industriais e avanço nas áreas em que um grande número substâncias químicas são manipuladas.

3.5.2.3 Material de Referência Interno MRI

Quando não existir MRC adequado, os laboratórios podem utilizar MRI's para avaliação da repetibilidade, precisão e reprodutibilidade de um resultado de medição. Os MRI's não podem ser usados para estabelecer rastreabilidade metrológica ou veracidade de

um resultado de medição, e deve cumprir os requisitos básicos de qualquer material de referência, ou seja, devem ser suficientemente homogêneos e estáveis no que diz respeito às propriedades de interesse. Como a utilização de apenas um MRC pode não atender na totalidade, por exemplo, à aferição de um equipamento ou a verificação de um processo/produto torna-se necessário que as empresas façam a aquisição de vários MRC's, aumentando o custo de calibração e adequação ao uso de equipamentos. Desta forma, uma alternativa é que a empresa produza os seus próprios MRI's, que são materiais similares aos seus produtos fabricados. Os MRI's têm o objetivo de fornecer precisão aos testes de rotina dos laboratórios. Estes MRI's não podem substituir os MRC's, são complementares e aplicados a um processo específico e produzido a partir de referências com os MRCs, observando princípios da ISO GUIA 34, 2004e ISO GUIA 35, 2015 que são essenciais para estabelecer o conceito de rastreabilidade metrológica em uma forma significativa e fornecer confiabilidade no que diz respeito a materiais de referência (IAEA-TEC DOC1350, 2003).

Para o desenvolvimento de um MRI o laboratório ou empresa deve apresentar evidências documentadas de rastreabilidade metrológica e um nível de exatidão que pode ser menor que um MRC, para melhor adequação ao uso. Os MRI's devem ser preparados utilizando procedimentos que garantam sua disponibilidade por vários anos, que evidenciem sua estabilidade, homogeneidade e que apresentem documentos de certificação interna com a incerteza requerida pela calibração. Geralmente o MRI é utilizado verificação de calibração e preservar os MRC's que apresentam um custo elevado e que nem sempre atendem, na íntegra, todas as propriedades necessárias do processo produtivo, obrigando a aquisição de vários MRC's (ISO GUIA 32, 2000). A produção de MRI tem sido proposta como uma ferramenta para preencher o vazio entre a necessidade e a disponibilidade de MRC's e proporcionar uma alternativa de baixo custo produção e preservação de MRC (EMONS et.al.; 2004).

A preparação dos MRI's no controle de qualidade metrológico é uma atividade importante que fornece materiais apropriados a um sistema de medição. Estes materiais não requerem procedimentos de caracterização metrologicamente válidos, podem ser preparados por um técnico de laboratório, entretanto deve apresentar similaridade ao produto processado pela empresa. Deve ser basicamente uma matriz homogênea, estável e que o sistema de medição esteja calibrado e executando as análises ou ensaios como esperado e fornecendo resultados confiáveis. Os MRI's são preparados e caracterizados com base no seu escopo, mas com a combinação dos seguintes fatores:

- Um MRI deve representar, tanto quanto possível, as amostras de rotina, apropriados para o controle de qualidade;

- Um MRI deve ser adequado para complementar um MRC disponível comercialmente;
- Poder ser utilizado quando não encontrar disponível um MRC adequado ao processo;
- Os MRIs são materiais de referência para controle de qualidade e sua caracterização está relacionada a um MRC.

A caracterização dos MRI's são menos exigentes do que a caracterização dos MRC's, a preparação de um MRI deve envolver avaliações de homogeneidade e estabilidade, e proporcionar uma indicação dos valores e propriedades relevantes a sua variação, antes da utilização.

3.5.2.3.1 Preparação de Material de Referência Interno, segundo ISO GUIA 80.

Em 2014, a ISO (International Organization for Standardization) federação mundial de normas e organismos membros da ISO, elaborou a norma ISO GUIA 80 publicada em 2015, a qual deve ser aplicada para orientação e diretrizes na preparação de MRI's. O trabalho de preparação de Normas Internacionais é realizado normalmente através de comitês técnicos da ISO. Os organismos membro, interessado em um determinado assunto para o qual um comitê técnico foi estabelecido e tem o direito de ser representado nesse comitê, membros como: Organizações internacionais, governamentais e não governamentais.

A preparação de um MRI deve envolver avaliações de homogeneidade e estabilidade e uma caracterização do material para proporcionar uma indicação dos seus valores de propriedades correspondentes e a sua variação, antes da sua utilização. Espera-se que as pessoas envolvidas na preparação de MRI tenham algum conhecimento sobre o tipo de material a ser preparado e estar ciente de quaisquer problemas potenciais devido a efeitos de matriz, contaminação, etc. (WOOD et. al.; 2014). Destaca-se que a produção de MRI exige competência técnica e organizacional, para sua preparação é necessário que o laboratório apresente um corpo técnico com conhecimento sobre o material, o processo e a finalidade de aplicação. A Figura 17 (WOOD et. al.; 2014), mostra as etapas envolvidas, referenciadas na ISO GUIA 80 para preparação de um MRI. Os materiais podem ser adquiridos do processo de produção ou disponíveis comercialmente, mas de forma que atendam a especificação dos usuários e em quantidades suficientes para um longo período de tempo. Ao especificar um material candidato a MRI, deve-se observar a similaridade da matriz, medição de propriedade

e os resultados das medições. O MRI deve ser bem caracterizado por aquelas propriedades que são importantes na medição de teste de rotina. As propriedades do MRI deve ser o mais semelhante possível às propriedades das amostras analisadas. Por ser um processo de custo elevado, é relevante que a quantidade de MRI seja fundamental para atender a produção por um longo período de tempo e que mantenha os valores caracterizados estáveis e homogêneos, o que está relacionado com o cuidado no armazenamento.

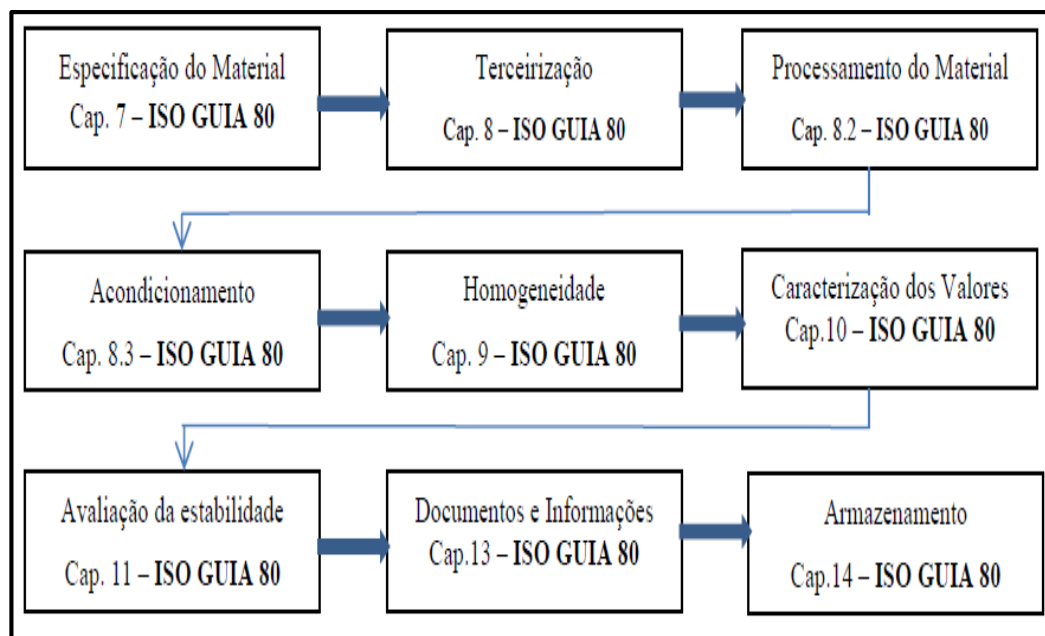


Figura 17 - Sequência de etapas para produção de MRI.

Fonte: ISO GUIA 80 (2015); WOOD et.al. (2014).

3.5.2.3.2 Homogeneidades do Material de Referência Interno

A homogeneidade de um MRI depende de uma compreensão da variação esperada da quantidade de valores utilizada no processo de medição. Para tanto, observar que o nível de heterogeneidade deve resultar em um efeito menor sobre o resultado da medição do que a variação esperada do processo de medição ou deve ser inferior a um valor de critério estabelecido. Um número suficiente de unidades, representativa de todo o lote do MRI deve ser escolhido e analisado quanto às características selecionadas e necessárias. A avaliação estatística dos dados e um teste de homogeneidade podem ser conseguidos usando softwares ou programas de estatísticas. O princípio da norma ISO GUIA 35 recomenda o tratamento estatístico para os dados ou medições no que diz respeito à avaliação estatística dos resultados para a homogeneidade, pois refletem diretamente na variação dos resultados.

As amostras dos MRI's selecionadas devem ser representativas de todo o lote, e o número de unidades é ditado pelo número total de unidades produzidas. Nos estudos sobre o impacto da redução do número de unidades selecionadas para a avaliação da homogeneidade de um MRI concluíram que, em certas circunstâncias, 10 medições analisadas em duplicata são suficientes. Para a preparação de um MRI, por conseguinte, não pode ser prevista a possibilidade de economia de custos, ao reduzir a número de unidades selecionadas para os ensaios de homogeneidade, embora esta deva ser avaliada caso a caso, O ISO GUIA 35 reconhece o fato de que, em algumas circunstâncias, pode não ser viável tecnicamente ou economicamente para determinar a homogeneidade de todas as propriedades de interesse.

3.5.2.3.3 Estabilidade do Material de Referência Interno

Materiais diferentes podem apresentar diferentes tipos de estabilidade, as estabilidades detectadas devem ser avaliadas, tanto nos princípios físicos quanto químicos. Os Guias, ISO GUIA 34 e ISO GUIA35 descrevem as abordagens para a estabilidade de ensaio. É preciso observar se o material será utilizado internamente ou se será transportado, se o material não for transportado para além dos limites em que foi preparado e utilizado. E a necessidade de testes de curto ou em longo prazo para avaliar se não ocorreram danos.

Para a determinação da estabilidade do MRI durante o armazenamento, deve ser realizada a avaliação de todas as propriedades físicas e químicas do material. Normalmente, esta avaliação apresenta custo elevado e consome muito tempo. É necessária uma estabilidade adequada dos MRI's; de modo que os usuários possam ter a certeza de que eles não serão submetidos a qualquer alteração importante, que afete o valor de propriedade, durante o período da sua utilização prevista, que, em alguns casos podem ser por vários anos.

No armazenamento, a escolha cuidadosa do recipiente utilizado para o material pode resolver alguns problemas de estabilidade intrínsecos (por exemplo, sensibilidade ao oxigênio, luz, humidade; susceptibilidade à evaporação de componentes). Alguns materiais (por exemplo, materiais metalúrgicos) são estáveis, desde que mantido em ambientes livres de umidade a fim de evitar o processo de oxidação.

Para MRI's que possam sofrer alteração, os laboratórios devem dispor de procedimentos que descrevem as ações e a serem tomadas e registrá-las, evitando resultado inesperado. Possíveis ações incluem o uso de calibradores, a comparação com materiais de

referência certificados para confirmar quaisquer desvios ou tendências nos resultados dos MRI's.

3.5.2.3.4 Certificação do Material de Referência Interno

Este documento fornece os critérios de qualidade que um material deve cumprir para ser considerado apto para a finalidade de demonstrar que um sistema de medição está em conformidade. Os requisitos deste Guia fornecem diretrizes, informações gerais sobre a preparação de MRI, e tem como público alvo o pessoal do laboratório que conhece a necessidade da aplicação de MRI, em um processo específico, para controle interno de qualidade e manutenção de calibração realizada por MRC'S.

Na certificação de um MRI, os requisitos e procedimento de certificação devem estar harmonizados com os requisitos para a incerteza do valor no MRI e sua rastreabilidade. Ressalta-se que três tópicos devem ser analisados:

- Adequação de (MRC'S) para o desenvolvimento de um MRI;
- Para caracterização de um MRI, utilizar MRC com valores de propriedade rastreáveis;
- Aplicação adequada de um MRC para garantir a rastreabilidade no valor de propriedade do MRI. (KUSELMAN, 2004).

3.5.2.3.5 Documentações do Material de Referência Interno

Os MRI's devem estar identificados quanto à propriedade, instruções de segurança e utilização, tanto na certificação quanto na rotulagem.

A norma ISO GUIA 35 fornece detalhes sobre os requisitos dos conteúdos de certificados e rótulos para os materiais de referência. Estas informações devem estar prontamente disponíveis para o usuário de MRI, como nome e descrição do material, número de referência e ou número do lote, data de elaboração, valor indicativo (s), se aplicável, instruções de armazenamento e informações sobre prazo de validade.

3.5.2.3.6 Armazenamento do Material de Referência Interno

Os MRI's devem ser armazenados em condições que garantam que eles permanecem inalterados. Geralmente, isto implica garantir que os recipientes individuais sejam bem fechados e armazenados longe de ambientes agressivos. Os MRI's, com matrizes em que a estabilidade pode ser considerada duvidosa, tal como matrizes alimentares e soluções aquosas, são recomendáveis que o armazenamento por longo prazo tenha controle de temperatura e monitoramento em intervalos regulares, para assegurar a sua integridade. Para um MRI com propriedade onde estabilidade está mais assegurada, como os solos e metais, o armazenamento em longo prazo pode ser normalmente em temperatura ambiente. (ISO GUIA 80, 2015)

4 MATERIAIS E METÓDOS

4.1 Introdução

O projeto experimental foi realizado em uma empresa produtora de anéis em ferro fundido e seguiu todas as diretrizes de sua linha de produção, exceto no processo de solidificação.

Na etapa de fusão, parâmetros importantes como composição química, temperatura do banho e temperatura de vazamento foram rigorosamente controlados. Nesta etapa coletou-se uma amostra do banho metálico, a qual foi solidificada em coquilha metálica e enviada ao Laboratório para análise da composição química por espectrometria óptica, onde se define a necessidade ou não da correção do banho metálico.

4.2 Montagem da Carga para Fusão do Anel

Para a fusão utilizou-se uma carga metálica usual para a produção de anéis de ferro fundido cinzento, a montagem da composição da carga é composta segundo a Tabela 01.

Tabela 05 - Composição da carga metálica para fusão de ferro fundido cinzento

Material para composição da carga	% (peso)
Material de retorno Ferro Fundido Martensítico	70
Ferro ligas/ Ligas Metálicas	2
Gusa Sólida	11
Carbeto de silício	4
Sucata de aço	12

Esta carga é montada visando à obtenção de amostras solidificadas com a composição química mostrada na Tabela 06.

Tabela 06 - Especificação de composição química para preparação de MRI.

Especificação da Carga Metálica													
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W
Mínimo	2,40	3,40	0,70	0	0	0,80	0,20	0,60	0,80	0	0,40	0,40	0,60
Máximo	3,80	4,00	1,00	0,35	0,15	1,50	0,60	1,50	1,25	0,30	1,00	0,60	1,00

4.2.1 Material de Retorno

No processo de fundição aproximadamente 30% da carga após a solidificação se transforma em produto, no caso anéis de ferro fundido cinzento. Os 70% restante são denominados materiais de retorno, conforme Figura 18, que são materiais que foram solidificados, mas não se transformaram em anéis. Isto ocorre devido aos preenchimentos dos canais e massalotes, que auxiliam na formação dos anéis e evita a formação de defeitos. Estes que são considerados materiais de retorno são reaproveitados, os quais são novamente preparados em trituradores e segregados em baias devidamente identificadas, conforme sua composição química, para posterior utilização.



Figura 18 - Material de retorno.

4.2.2 Reaproveitamento da Sucata

No processo específico para fusão de ferro fundido cinzento ocorre o reaproveitamento de materiais denominados sucatas representam aproximadamente setenta por cento de sua composição, estes materiais são adquiridos de fornecedores ou internamente aproveitando os rejeitos na produção de anéis de aço. Esta sucata é composta de aço baixa liga ou aços que apresenta concentração na química para alguns elementos (cromo, molibdênio..etc) e passam por um processo de inspeção pela técnica de espectrometria óptica para avaliação de análise composição química, inspeção dimensional, e avaliação de superfície que não pode apresentar camada eletrolítica que possa contaminar o banho metálico.

4.2.3 Fusão da Carga

O material foi fundido em fornos de indução com capacidade de fusão de até 3000 kg de metal líquido.

Insumos como material de retorno, ferro gusa e sucata de aço, que compõe a carga são transportados por ponte rolante, com auxílio de um eletro ímã, que fixa estes materiais e os leva até o forno de indução, mostrado na Figura 19.

O carbetto de silício ligas metálicas e ferro ligas são colocados manualmente para acerto da composição química. Depois de formada a carga inicia o processo de aquecimento até chegar à fusão total do metal líquido a uma temperatura de aproximada de 1580°C.

Com a fusão total da carga de metal líquido, conforme observado na Figura 20 faz-se controle da temperatura do metal líquido por pirômetro calibrado, e da composição química por análise de espectrometria ótica no laboratório.



Figura 19 - Montagem da carga em forno de indução.



Figura 20 - Material em processo de fusão.

4.2.4 Análise Química do Banho Metálico

Para análise da composição química, é retirada manualmente parte do metal fundido com auxílio de uma concha refratária.

Na Figura 21 e solidificado, conforme seqüência observada na Figura21(a). O metal é vertido em molde ou coquilha de cobre, conforme Figura 21(b).

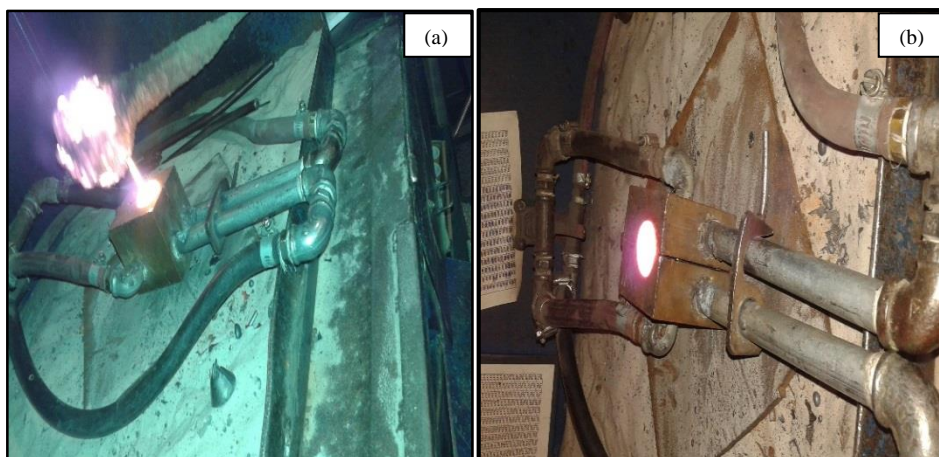


Figura 21- (a) Transporte de Metal líquido para amostra. (b) Solidificação do Metal para amostra.

Após a solidificação a amostra é extraída e enviada ao laboratório para realizar análise prévia da composição química. A superfície da amostra é preparada por processo de retificação, em uma retifica HERZOG, conforme Figura 22.

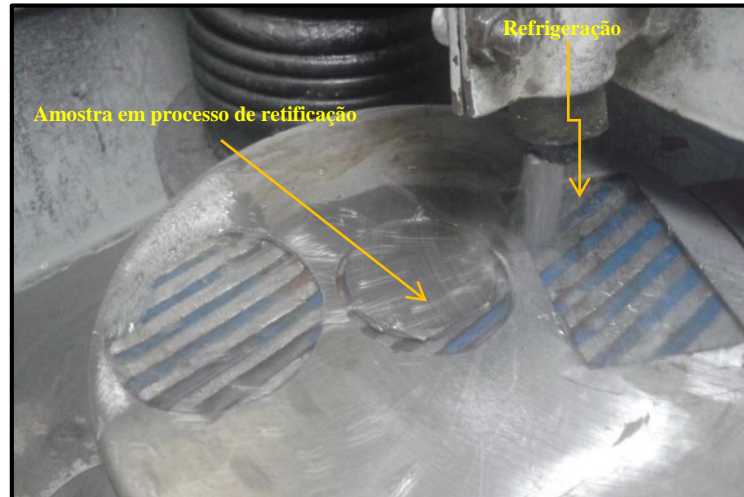


Figura 22 - Preparação da amostra para análise química, por retificação.

Após a preparação da amostra efetua-se a análise da composição química por espectrometria óptica (Figura 23), utilizando um espectrômetro óptico marca THERMO SCIENTIFIC.

Para os elementos carbono e enxofre a análise da composição química, retira-se parte da amostra que é triturada e efetuada pela técnica de combustão.

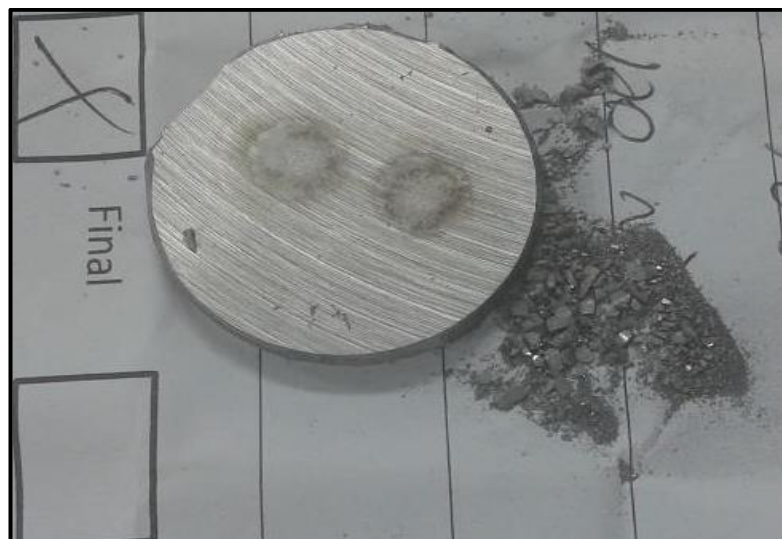


Figura 23 - Amostra para análise química.

Se a composição química não atender a especificação, faz-se a correção do banho metálico, esta correção é calculada por um programa de cálculo de carga partindo dos valores obtidos de cada elemento. O programa informa a quantidade a ser retirada e /ou adicionada a fim de obter a composição desejada. Informado as quantidades e devidas correções, são adicionados ao banho metálico insumos com: Ferro ligas, sucata de aço e outros. Repete o controle de banho, verificando a temperatura e análise da composição química do banho metálico, até obtenção da composição química desejada, para iniciar o processo de solidificação.

4.2.5 Solidificação das Amostras do Material de Referência Interno

Como objetivo de atingir a mesma taxa de resfriamento na solidificação dos anéis de ferro fundido cinzento com microestrutura formada por martensita e cementita, foram utilizados dois moldes com diferentes geometrias.

Para obtenção do primeiro lote, identificado LOTE 1, as amostras foram solidificadas no molde com duas entradas e duas saídas de água conforme Figura 24. Os resultados obtidos das amostras iniciais que se apresentaram como “não conforme”.

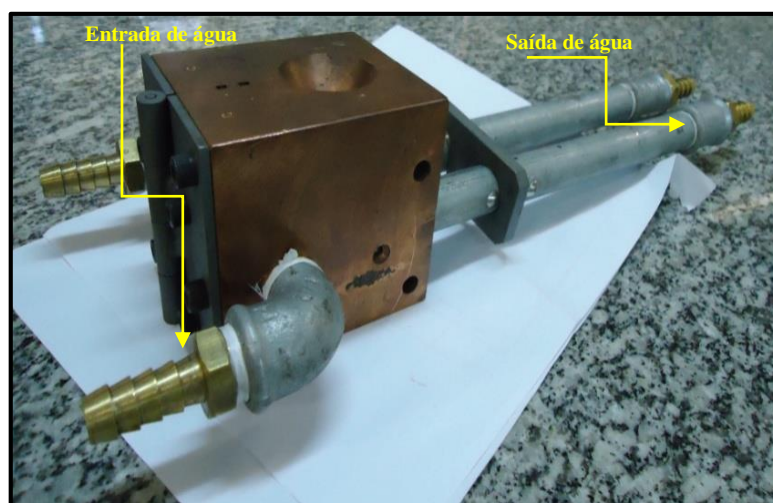


Figura 24 - Molde metálico, duas entradas e duas saídas de água. LOTE 1

Para obtenção do segundo lote, identificado LOTE 2, as amostras foram solidificadas no molde com quatro entradas e quatro saídas de água conforme Figura 25.

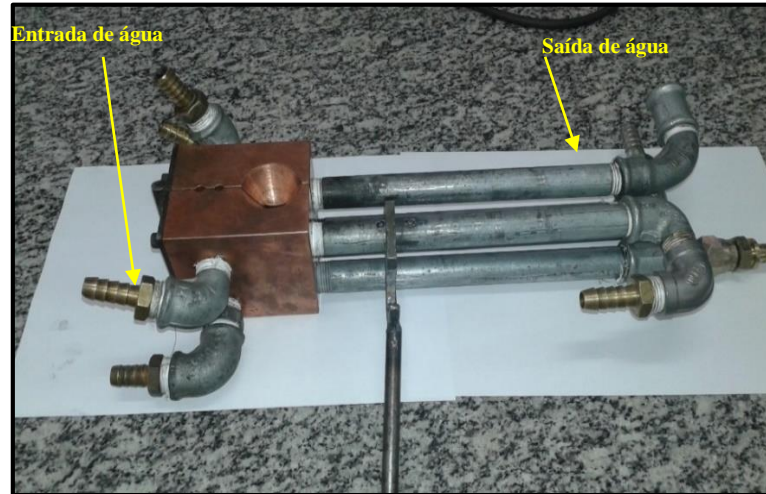


Figura 25 - Molde metálico, quatro entradas e quatro saídas de água LOTE 2.

Como a espessura do MRI produzido é significativamente maior do que a espessura dos anéis de ferro fundidos (produto a ser analisado por espectrometria) tornou-se necessário desenvolvimento de novos moldes, de forma que as taxas de resfriamento fossem iguais. Neste trabalho foram utilizados dois moldes metálicos em cobre e estes moldes são refrigerados por circulação de água. A dimensão final de cada amostra apresentou um diâmetro de 60 mm por 13 mm de altura.

O material no estado líquido retirado do banho metálico e vertido nestes moldes, onde ocorre a solidificação (Figura 26).

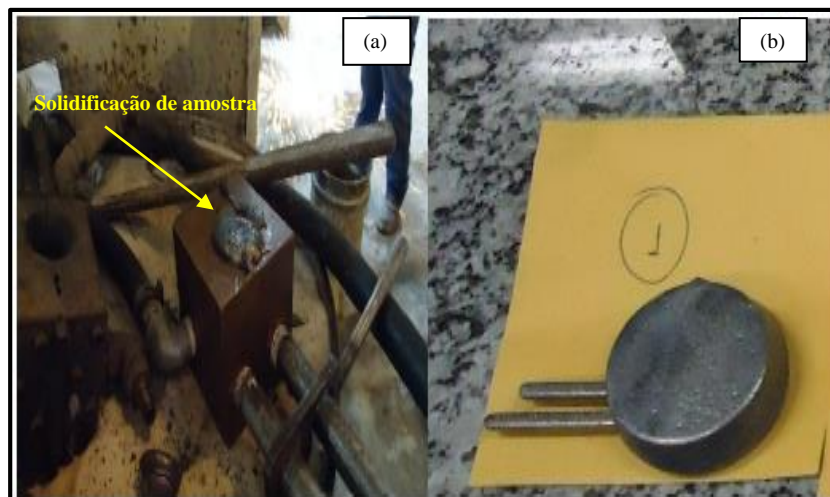


Figura 26 - a) Metal solidificado, b) Amostra bruta após extração do molde.

4.2.6 Preparação das Amostras

Depois de solidificadas e extraídas do molde e passam pelo processo de retificação, Figuras 27 e 28. As amostras foram retificadas utilizando-se uma retifica HERZOG.



Figura 27 - Amostras em bruto antes da preparação.



Figura 28 - Preparação da superfície na retifica HERZOG.

Parte da amostra retificada Figura 29 foi preparada metalograficamente para a análise de microestrutura e o restante da amostra foi enviado para as análises de composição química.

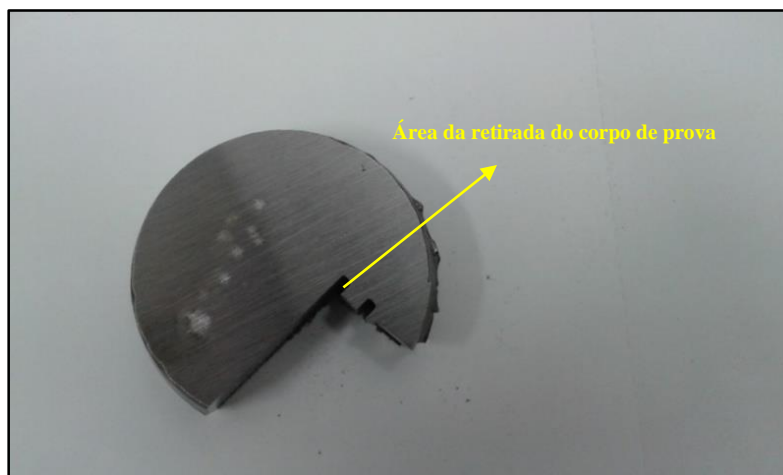


Figura 29 - Secção da amostra depois da retirada do corpo de prova para análise de metalografia.

O processo metalográfico seguiu os procedimentos normais de metalografia. Estas amostras foram lixadas com lixas d'água, com granas de 120, 320, 400 e polidas com pasta de diamantes de 3 μ m na polidora automática modelo ALLIEDE, e finalizando o polimento com solução de alumina, de 0,05 μ m em lixadeira marca STRUERS.

4.2.7 Análise Química

Para análise química foi utilizado um espectrômetro óptico, marca THERMO SCIENTIFIC, modelo 3460 FAA. estas análises as amostras retificadas foram submetidas a um processo de limpeza com água e álcool, para retirada do óleo oriundo do processo de retifica.

4.2.7.1 Caracterização da Microestrutura por Microscopia óptica

Após ataque químico com nital 3% as amostras foram avaliadas quanto à sua microestrutura, utilizando um microscópio ótico marca OLYMPIUS, modelo GX51. Nestas análises foi avaliado se a microestrutura estava livre de grafita e se possuía as fases martensita e cementita (Fe₃C) uniformemente distribuídas na matriz.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo é dividido em duas etapas, a primeira se refere às amostras do “LOTE 1” as quais não deram resultados satisfatórios. Estas amostras apresentaram elementos com índice de confiabilidade abaixo do aceitável (95%), segundo a norma ISO GUIA 35, o que impossibilita o uso desse material (amostra) como material de referência interno (MRI).

Para obtenção de um material com confiabilidade acima de 95%, ou seja, aquele que pode ser utilizado como MRI, segundo a norma ISO GUIA 35, foi necessária alteração da composição química, do molde de solidificação e da temperatura de fusão do banho metálico. Estas amostras são referidas no texto como amostras do “LOTE 2”

5.1 Fusão das Amostras – Lote Um

A Tabela 07 mostra o resultado da análise prévia da composição química dos banhos metálicos, realizada por espectrometria ótica. Observou-se que a composição química dos três banhos metálicos (BM01, BM02 e BM03) analisados estava de acordo com a especificação da Tabela 02.

Tabela 07 - Composição química do metal antes da fusão das amostras/padrão.

Composição Química															
Amostras	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W	Ceq	TF°C
BM 01	2,84	3,61	0,72	0,089	0,073	1,02	0,33	1,05	1,19	0,047	0,52	0,54	0,76	4,04	1421
BM 02	2,84	3,57	0,74	0,085	0,031	1,01	0,33	0,98	1,18	0,049	0,54	0,59	0,77	4,05	1416
BM 03	2,83	3,56	0,82	0,115	0,088	0,99	0,35	1,21	1,23	0,045	0,54	0,52	0,78	4,05	1420

Após a verificação de que os banhos estavam dentro das especificações, de cada banho foi retirada uma amostra, as quais foram identificadas como MART 01, MART 02 e MART 03, referentes aos banhos BM01, BM02 e BM03, respectivamente. A solidificação foi realizada em molde metálico de cobre refrigerado a água, Figura 25. Para realização da análise química o espectrômetro foi calibrado com nove MRC's, como mostrado na Tabela 08. Após a calibração observou-se que o espectrômetro ótico estava muito bem calibrado o que proporcionou a obtenção de resultados confiáveis.

Tabela 08 - Relação de MRC, utilizado na calibração do espectrômetro óptico.

Relação de MRC'S para Calibração do Espectrômetro óptico													
MRC	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	Ti	V	Ni	Nb	W
187 C	0,118	0,588	0,530	0,035	0,013	0,041	3,500	0,563	0,110	0,559	0,085	0,038	0,670
Res.	0,119	0,585	0,527	0,036	0,013	0,043	3,494	0,565	0,115	0,558	0,084	0,038	0,676
Amp.	0,001	0,003	0,003	0,001	0,000	0,002	0,006	0,002	0,005	0,001	0,001	0,000	0,006
D.pd.	0,000707	0,002121	0,002121	0,000707	0,000071	0,001414	0,004243	0,001414	0,003536	0,000707	0,000707	0,000283	0,004243
IC %	99,153	99,490	99,434	97,143	99,231	95,122	99,829	99,645	95,455	99,821	98,824	98,947	99,104
11746	3,480	1,600	0,775	0,174	0,037	1,220	0,375	0,480	0,693	0,230	0,361	0,014	0,153
Res.	3,470	1,590	0,779	0,179	0,036	1,231	0,377	0,482	0,697	0,231	0,363	0,015	0,154
Amp.	0,007071	0,007071	0,002828	0,003536	0,000707	0,007778	0,001414	0,001414	0,002828	0,000707	0,001414	0,000707	0,000707
D.pd.	0,010	0,010	0,004	0,005	0,001	0,011	0,002	0,002	0,004	0,001	0,002	0,001	0,001
IC %	99,713	99,375	99,484	97,126	97,297	99,098	99,467	99,583	99,423	99,565	99,446	92,857	99,346
11748	4,160	0,738	0,765	0,042	0,022	0,502	0,119	1,070	0,466	0,045	0,200	0,120	0,588
Res.	4,150	0,737	0,763	0,043	0,021	0,495	0,119	1,055	0,464	0,043	0,201	0,116	0,581
Amp.	0,010	0,001	0,002	0,001	0,001	0,007	0,000	0,015	0,002	0,002	0,001	0,004	0,007
D.pd.	0,000707	0,001414	0,001414	0,000707	0,000707	0,004950	0,000000	0,010607	0,001414	0,001414	0,000707	0,002828	0,004950
IC %	99,760	99,864	99,739	97,619	95,455	98,606	100,00	98,598	99,571	95,556	99,500	96,667	98,810
20703-2	2,540	4,050	0,551	0,248	0,024	0,275	1,760	0,383	0,184	0,120	0,618	0,458	0,048
Análise	2,528	4,031	0,557	0,251	0,024	0,273	1,768	0,380	0,182	0,124	0,616	0,465	0,049
Amp.	0,003	0,019	0,006	0,003	0,000	0,002	0,008	0,003	0,002	0,004	0,002	0,007	0,001
D.pd.	0,013435	0,004243	0,004243	0,002121	0,000071	0,001414	0,005657	0,002121	0,001414	0,002828	0,001414	0,004950	0,000707
IC %	99,882	99,531	98,911	98,790	99,583	99,273	99,545	99,217	98,913	96,667	99,676	98,472	97,917
20703-3	3,100	3,280	0,819	0,384	0,050	0,357	1,340	0,794	0,353	0,138	0,431	0,351	0,103
Res.	3,110	3,303	0,825	0,382	0,049	0,355	1,339	0,796	0,358	0,140	0,437	0,353	0,101
Amp.	0,010	0,023	0,006	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,005	0,002	0,006	0,002	0,002
D.pd.	0,016263	0,004243	0,004243	0,001414	0,000707	0,001414	0,000707	0,001414	0,003536	0,001414	0,004243	0,001414	0,001414
IC %	99,677	99,299	99,267	99,479	98,000	99,440	99,925	99,748	98,584	98,551	98,608	99,430	98,058
20703-5	3,680	0,972	1,200	0,149	0,004	0,642	0,958	0,817	0,285	0,254	3,330	0,147	0,430
Res.	3,711	0,967	1,199	0,148	0,041	0,644	0,950	0,815	0,287	0,257	3,339	0,148	0,432
Amp.	0,031	0,005	0,001	0,001	0,037	0,002	0,008	0,002	0,002	0,003	0,009	0,001	0,002
D.pd.	0,003536	0,000707	0,000707	0,000707	0,026022	0,001414	0,005657	0,001414	0,001414	0,002121	0,006364	0,000707	0,001414
IC %	99,158	99,486	99,917	99,329	-776,190	99,688	99,165	99,755	99,298	98,819	99,730	99,320	99,535
20703-6	3,770	1,500	1,450	0,294	0,013	0,911	0,581	1,090	0,069	0,123	0,089	0,117	0,485
Res.	3,773	1,496	1,447	0,287	0,011	0,900	0,580	1,079	0,068	0,121	0,091	0,119	0,482
Amp.	0,003	0,004	0,003	0,007	0,002	0,011	0,001	0,011	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003
D.pd.	0,002828	0,002121	0,002121	0,004950	0,001414	0,007778	0,000707	0,007778	0,000707	0,001414	0,001414	0,001414	0,002121
IC	99,920	99,733	99,793	97,619	84,615	98,793	99,828	98,991	98,551	98,374	97,753	98,291	99,381
20703-8	4,150	0,651	2,100	0,024	0,004	1,360				0,791	0,069	0,032	0,850
Res.	4,157	0,664	2,118	0,025	0,004	1,364				0,765	0,072	0,034	0,869
Amp.	0,007	0,013	0,018	0,001	0,000	0,004				0,026	0,003	0,002	0,019
D.pd.	0,009192	0,012728	0,012728	0,000707	0,000071	0,002828				0,018385	0,002121	0,001414	0,013435
IC %	99,831	98,003	99,143	95,833	97,619	99,706				96,713	95,652	93,750	97,765
248	3,460	1,790	0,250	0,058	0,004	0,122	0,057	0,714		0,111	0,193		
Res.	3,457	1,793	0,251	0,059	0,004	0,123	0,056	0,717		0,113	0,195		
Amp.	0,003	0,003	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,003		0,002	0,002		
D.pd.	0,002121	0,000707	0,000707	0,000707	0,000071	0,000707	0,000707	0,002121		0,001414	0,001414		
IC %	99,913	99,832	99,600	98,276	97,619	99,180	98,246	99,580		98,198	98,964		

5.1.1 Análise Química das Amostras MART 01 a MART 03

Em cada corpo de prova foram realizadas 30 análises de composição química para cada elemento. As análises foram realizadas alternando entre as superfícies inferiores e superiores a fim de avaliar a homogeneidade em toda área da amostra, isto é, avaliando o processo de solidificação. As Tabelas 09 a 11 e os gráficos das figuras 31a 33 mostram estes resultados, respectivamente.

Os resultados das Figuras 30 a 32 mostraram que elementos como S, P, Nb, Mn, Ni, V, Ti e Cr estavam abaixo do índice de confiabilidade de 95%, mostrando que estas amostras não têm a qualidade necessária para serem utilizadas como MRI. Observou-se também que a amostra MART 01 apresentou apenas os elementos químicos P, S e Nb abaixo de 95% de confiabilidade.

As amostras MART 02 e MART 03 apresentaram vários elementos químicos abaixo dos 95% de confiabilidade. Para amostra MART 02 foram os elementos químicos Mn, P, S, Ni, V e Nb, para a amostra MART 03 foram os elementos químicos P, S, Cr, Ti, V e Nb.

Tabela 09 - Composição química da amostra MART 01.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W	Ceq
Média	2,863	3,575	0,745	0,091	0,072	1,004	0,332	1,059	1,189	0,048	0,523	0,552	0,758	4,085
Des.Pd	0,02157	0,01972	0,01117	0,00148	0,00372	0,00932	0,00238	0,00851	0,00596	0,00064	0,00569	0,01106	0,00882	0,02498
Variância	0,00047	0,00039	0,00012	0,00000	0,00001	0,00009	0,00001	0,00007	0,00004	0,00000	0,00003	0,00012	0,00008	0,00062
Amplitude	0,084	0,081	0,031	0,006	0,014	0,029	0,009	0,034	0,019	0,002	0,021	0,038	0,030	0,094
IC	97,07%	97,73%	95,84%	93,42%	80,45%	97,11%	97,29%	96,79%	98,40%	95,80%	95,98%	93,12%	96,04%	97,69%

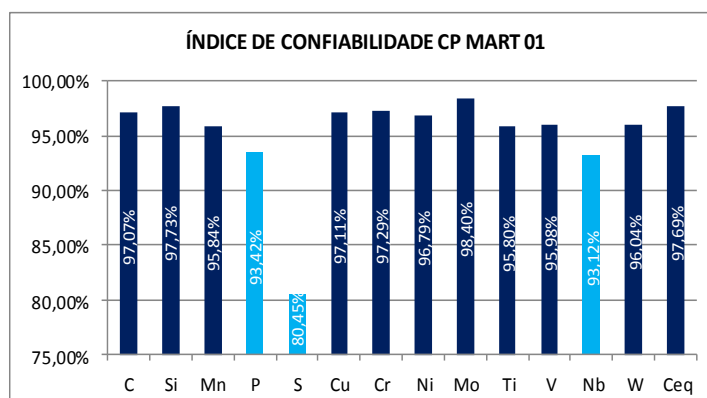


Figura 30 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 01.

Tabela 10 - Composição química da amostra MART 02.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W	Ceq
Média	2,837	3,579	0,753	0,089	0,029	1,003	0,332	1,047	1,184	0,049	0,549	0,577	0,764	4,060
Des.Pd	0,02598	0,01904	0,01274	0,00205	0,00191	0,01043	0,00186	0,03349	0,00931	0,00038	0,01531	0,01674	0,00534	0,02515
Variância	0,00067	0,00036	0,00016	0,00000	0,00000	0,00011	0,00000	0,00112	0,00009	0,00000	0,00023	0,00028	0,00003	0,00063
Amplitude	0,097	0,082	0,038	0,007	0,006	0,035	0,008	0,101	0,039	0,001	0,039	0,045	0,020	0,091
IC	96,58%	97,71%	94,96%	92,12%	79,50%	96,51%	97,59%	90,35%	96,70%	97,95%	92,90%	92,20%	97,38%	97,77%

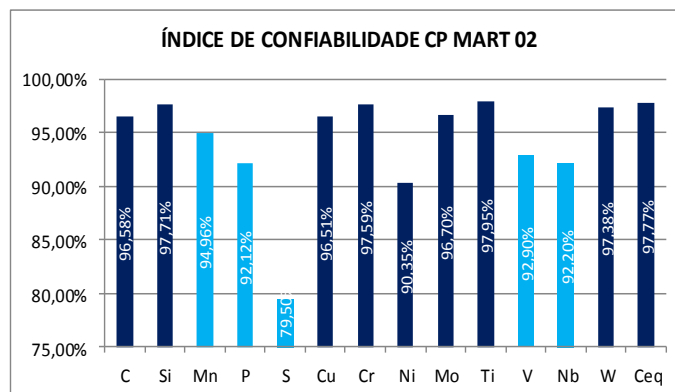


Figura 31 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 02.

Tabela 11 - Composição química da amostra MART 03.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W	Ceq
Média	2,816	3,555	0,806	0,113	0,080	1,004	0,345	1,196	1,227	0,045	0,522	0,507	0,779	4,037
Des.Pd	0,01778	0,0243	0,01106	0,00511	0,00305	0,00981	0,00328	0,01383	0,01268	0,00074	0,01319	0,01149	0,00971	0,02126
Variância	0,00032	0,00059	0,00012	0,00003	0,00001	0,00010	0,00001	0,00019	0,00016	0,00000	0,00017	0,00013	0,00009	0,00045
Amplitude	0,077	0,098	0,030	0,017	0,011	0,044	0,021	0,049	0,047	0,003	0,043	0,038	0,034	0,084
IC	97,27%	97,24%	96,28%	84,94%	86,19%	95,62%	93,92%	95,90%	96,17%	93,30%	91,76%	92,51%	95,63%	97,93%

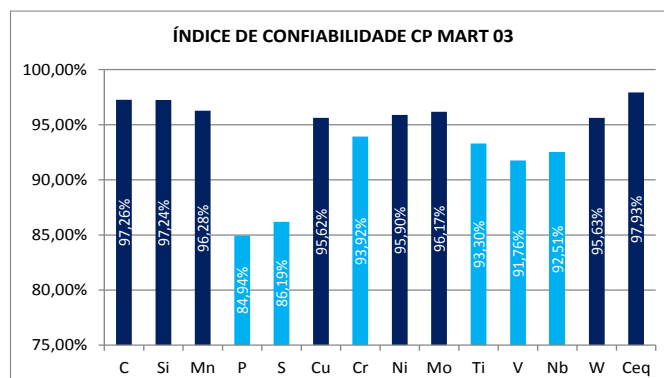


Figura 32 - Índice de confiabilidade elementos químicos da amostra MART 03.

Os resultados das análises químicas deixaram claro que é inviável a utilização deste material como MRI. Entretanto, foi dado prosseguimento no trabalho com relação à análise de microestrutura, principalmente com o objetivo de encontrar uma explicação para esta grande variação na porcentagem dos elementos químicos.

5.1.2 Avaliação Microestrutural das Amostras do Lote Um, por Microscopia Óptica

As Figuras 33 a 35 mostram as microestruturas das amostras MART 01, MART 02, e MART 03, respectivamente.

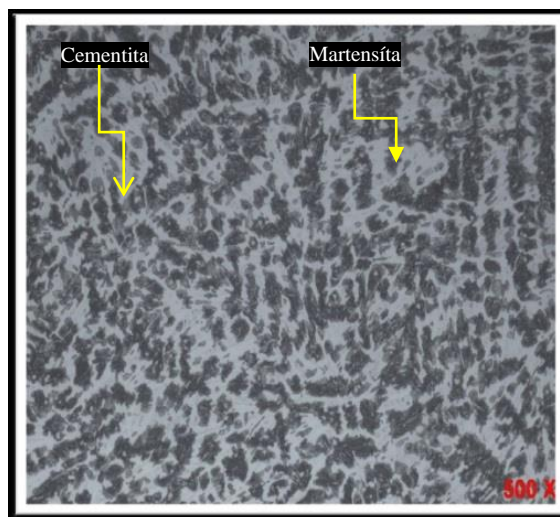


Figura 33 - Fotomicrografia da amostra MART 01. Ataque de Nital 3%.

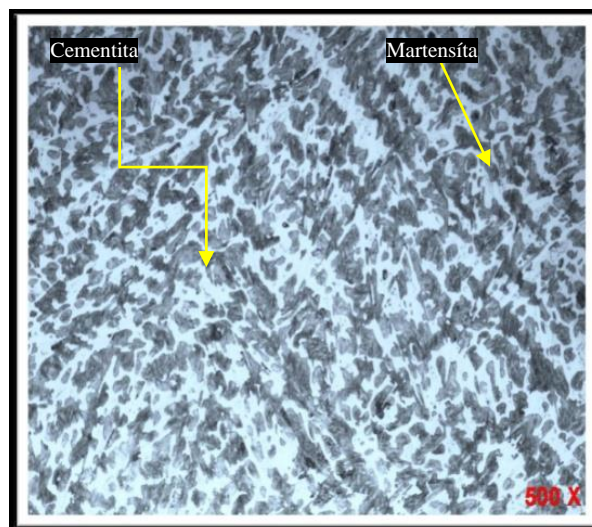


Figura 34 - Fotomicrografia da amostra MART 02. Ataque de Nital 3%.

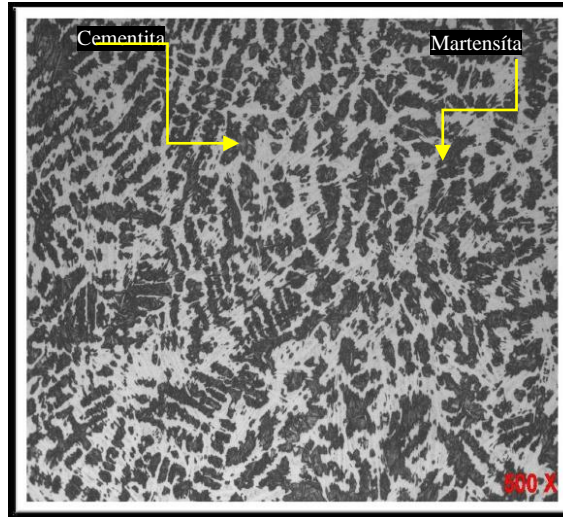


Figura 35 - Fotomicrografia da amostra MART 03. Ataque de Nital 3%.

Observa-se que essas amostras apresentam microestruturas formadas pelas fases cementita (coquilhada) e martensita (matriz), como se esperava. Concluiu-se que apesar das análises químicas mostrarem variações nas porcentagens de vários elementos químicos à microestrutura estava de acordo com a desejada.

5.1.3 Conclusão Para Amostras do Lote Um

A obtenção de índices de confiabilidade para vários elementos químicos, abaixo de 95% inviabiliza a utilização destas amostras como MRI'S. Esta variação composicional está relacionada à alta concentração de silício e cobre e frações de elementos como carbono, cromo, níquel que interferem na decomposição da cementita. Adicionalmente a velocidade de resfriamento e a temperatura do banho também têm forte influência no processo de solidificação. Desta forma, a produção de um novo lote de amostras foi necessária. Estas amostras foram produzidas com alterações na composição química, na temperatura do banho e na geometria do molde metálicos (Figura 25).

5.2 Fusão das Amostras – Lote Dois

A Tabela 12 mostra a nova composição química para as amostras do Lote 2. Observa-se que foi alterada a composição química para os elementos carbono, silício, cobre cromo, níquel e molibdênio, elementos que interferem na decomposição da cementita. Além da alteração da composição química a temperatura do banho metálico ficou entre 1575°C a 1583 °C.

Tabela 12 - Especificação de composição química para preparação de MRI. Lote 2

Especificação de composição química para preparação de MRI													
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W
Mínimo	2,40	3,40	0,70	0	0	0,80	0,20	0,80	0,80	0	0,40	0,40	0,60
Máximo	2,50	3,50	1,00	0,35	0,15	0,90	0,26	0,90	1,25	0,30	1,00	0,60	1,00

5.2.1 Análise Química do Banho Metálico

Após verificação da temperatura do banho, retirou-se uma amostra, com auxílio de uma concha refratária, a qual foi enviada ao laboratório para uma análise prévia da composição química do banho metálico. Resultados obtidos conforme mostrados na Tabela 12.

Tabela 13 - Composição química do metal antes da fusão das amostras/padrão.

Resultado composição química													
CP	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W
Análise	2,756	3,627	0,872	0,105	0,032	0,90	0,28	0,99	0,91	0,070	0,53	0,56	0,756

Observou-se que a porcentagem de silício não estava dentro da faixa especificada na Tabela 12. Desta forma foi necessário fazer o ajuste da composição química do banho.

Como o volume do cadinho trabalha no limite máximo, para a adição de qualquer outro elemento para ajuste da composição química, foi necessária a retirada de um determinado volume de material. Inicialmente é determinada a massa de material que deve ser

retirada. Este cálculo é realizado computacionalmente, utilizando como referência o elemento químico de maior concentração no banho. Os cálculos abaixo mostram a quantidade a ser retirada do banho metálico, conforme (Eq.2). Elemento de maior concentração: Carbono (2,756%)

Eq. 2

$$TL = PF \times \frac{(RO - R. \text{ M\acute{a}ximo})}{RO - (\text{Rendimento A\c{c}o/ Gusa})}$$

TL= Total a retirar
 RO = Resultado obtido
 R M\acute{a}x. = Resultado m\acute{a}ximo desejado
 PF= Peso do forno

$$TL = 2300 \times \frac{(2,756 - 2,50)}{(2,756 - (0,2))} = 230 \text{ kg}$$

Considerando os resultados encontrados foram retirados 230 Kg do metal l\xedquido, os quais foram solidificados na forma de lingotes de aproximadamente 10 Kg, conforme a Figura 36. Estes lingotes s\~ao armazenados e s\~ao utilizados em outra batelada.



Figura 36 - Lingotes de material retirado da carga met\~alica

Depois da retirada de parte da carga a mesma \xe9 novamente completada com sucata de a\c{c}o, ferro liga ou liga met\~alica em quantidades especificadas para o ajuste da composi\c{c}o qu\xedmica desejada.

O c\~alculo da quantidade de cada elemento a ser adicionado \xe9 realizado da seguinte forma ((Eq.3) a (Eq.5).

$$\% F = ((PF - PL) / PF) \text{ (Equação 3)}$$

$$\% F = ((2300 - 230) / 2300) / 100$$

$$\% F = 90\%$$

Eq. 3

Eq. 4

$$DF = (1,0 - \%F)$$

$$DF = (1,0 - 0,9)$$

$$DF = 0,1$$

Eq. 5

$$TLA = \frac{(R.Mín. - ((\%F \times RO) + (DF \times \text{Rendimento Aço/ Gusa})) \times PF}{RL}$$

$$TLA \text{ Si} = 2300 \frac{(3,40 - ((0,1 \times 3,627) + (0,9 \times 0,001)))}{100}$$

F= Porcentagem do forno após lingotado (%)

PL= Peso lingotado

DF= Diferença do forno

R Min= Resultado mínimo desejado

TLA= Total a adicionar após lingotado

$$TLA \text{ Si} = 3,04 \text{ kg}$$

Após a adição do aço e do silício metálico e controle da temperatura do banho (1575° C a 1583°C), uma nova amostra foi retirada para determinação da composição química do banho. Conforme resultados são mostrados na Tabela 14. Observa-se que o banho estava dentro das especificações desejadas conforme Tabela 12.

Tabela 14 - Composição química da carga após ajuste para da fusão das amostras/padrão.

Composição química da carga metálica após ajuste para da fusão													
CP	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W
Análise	2,47	3,431	0,852	0,083	0,021	0,82	0,229	0,97	0,83	0,054	0,499	0,54	0,727

Estando o banho metálico dentro das especificações foram retiradas as 12 amostras denominadas MART 04, MART 05, MART 06, MART 07, MART 08, MART 09, MART 10, MART 11, MART 12, MART 13, MART 14 e MART 15.

A solidificação foi realizada utilizando molde metálico, que sofreu as modificações para melhorar o a taxa de resfriamento. Figura 25.

5.2.1.1 Análise Química das Amostras MART 04 a MART 15

Em cada amostra foram realizadas 30 análises de composição química, para cada elemento químico. De forma a avaliar a homogeneidade do processo de solidificação, as análises químicas foram realizadas alternando entre as superfícies inferiores e superiores a fim de avaliar a homogeneidade em toda área da amostra. Estes resultados são mostrados nas Tabelas 15 a 26 e nos gráficos das Figuras 37 a 48, respectivamente. Salientam-se que para que estes materiais possam ser usados com MRI, o índice de confiabilidade para cada elemento químico deve ser maior que 95%.

Os resultados mostraram que para a grande maioria dos elementos químicos (C, Si, Mn, P, Cu, Cr, Ni, Mo, Ti, V, Nb e W) o índice de confiabilidade foi maior que 95%, mostrando a boa qualidade das amostras produzidas. Entretanto, o único elemento químico que ficou abaixo do índice de confiabilidade foi o enxofre, com valores próximos, mais inferiores a 95% de confiabilidade. Os valores encontrados para o enxofre ficaram próximos à 94,5 % de confiabilidade para as amostras MART 04 a MART 10, MART 14 e MART 15. Aquelas que apresentaram os maiores desvios foram às amostras MART 11, MART 12 e MART 13, com valores próximos a 88,85% de confiabilidade.

Tabela 15 - Composição química da amostra MART 04

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W	Ceq
Média	2,446	3,438	0,845	0,084	0,019	0,858	0,215	0,962	0,842	0,050	0,474	0,521	0,766	3,620
Des.Pd	0,02242	0,0239	0,00819	0,00088	0,00051	0,00796	0,00163	0,0091	0,00982	0,00091	0,00401	0,00679	0,00812	0,0267
Variância	0,00050	0,00057	0,00007	0,00000	0,00000	0,00006	0,00000	0,00008	0,00010	0,00000	0,00002	0,00005	0,00007	0,00071
Amplitude	0,089	0,085	0,039	0,004	0,001	0,034	0,007	0,039	0,042	0,002	0,016	0,026	0,034	0,098
Incerteza	96,36%	97,53%	95,39%	95,26%	94,60%	96,04%	96,75%	95,94%	95,01%	96,01%	96,63%	95,01%	95,56%	97,29%

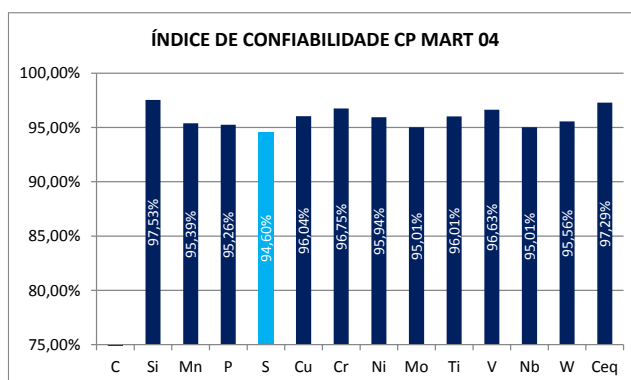


Figura 37 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 04.

Tabela 16 - Composição química da amostra MART 05.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W	Ceq
Média	2,466	3,459	0,853	0,084	0,018	0,853	0,215	0,962	0,842	0,051	0,474	0,520	0,765	3,647
Des.Pd	0,0193	0,01717	0,00623	0,00106	0,00047	0,00843	0,00153	0,00818	0,00935	0,00061	0,00454	0,00589	0,00787	0,02204
Variância	0,00037	0,00029	0,00004	0,00000	0,00000	0,00007	0,00000	0,00007	0,00009	0,00000	0,00002	0,00003	0,00006	0,00049
Amplitude	0,059	0,063	0,023	0,004	0,001	0,038	0,006	0,040	0,037	0,002	0,019	0,023	0,030	0,077
Incerteza	97,59%	98,18%	97,30%	95,22%	94,54%	95,54%	97,22%	95,84%	95,60%	96,05%	95,99%	95,58%	96,08%	97,90%

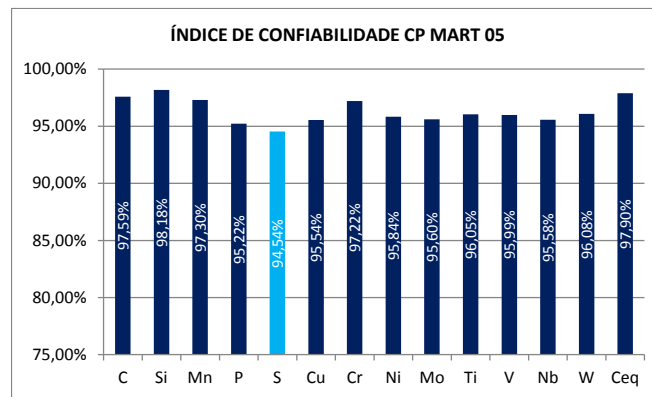


Figura 38 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 05.

Tabela 17 - Composição química da amostra MART 06.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W	Ceq
Média	2,463	3,455	0,854	0,084	0,018	0,850	0,215	0,953	0,840	0,051	0,475	0,523	0,765	3,642
Des.Pd	0,01726	0,01603	0,00437	0,00088	0,0005	0,00481	0,00118	0,00417	0,00732	0,00048	0,00363	0,00284	0,00582	0,01919
Variância	0,00030	0,00026	0,00002	0,00000	0,00000	0,00002	0,00000	0,00002	0,00005	0,00000	0,00001	0,00001	0,00003	0,00037
Amplitude	0,068	0,067	0,019	0,003	0,001	0,016	0,005	0,018	0,036	0,001	0,014	0,013	0,023	0,066
Incerteza	97,24%	98,06%	97,78%	96,41%	94,32%	98,12%	97,67%	98,11%	95,71%	98,05%	97,05%	97,51%	96,99%	98,20%

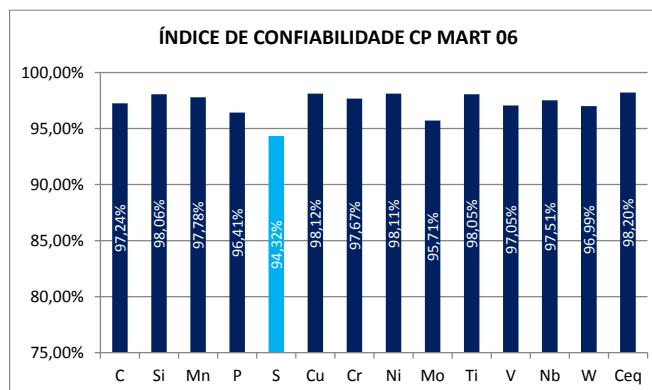


Figura 39 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 06.

Tabela 18 - Composição química da amostra MART 07.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W	Ceq
Média	2,446	3,476	0,851	0,082	0,018	0,849	0,215	0,957	0,840	0,050	0,474	0,516	0,764	3,632
Des.Pd	0,01817	0,02297	0,00444	0,00124	0,00049	0,00766	0,00113	0,00626	0,00756	0,00048	0,00319	0,00447	0,00677	0,02219
Variância	0,00033	0,00053	0,00002	0,00000	0,00000	0,00006	0,00000	0,00004	0,00006	0,00000	0,00001	0,00002	0,00005	0,00049
Amplitude	0,0660	0,0890	0,0160	0,0040	0,0010	0,0310	0,0050	0,0240	0,0320	0,0020	0,0130	0,0150	0,0280	0,090
Incerteza	97,30%	97,44%	98,12%	95,12%	94,53%	96,35%	97,68%	97,49%	96,19%	96,00%	97,25%	97,10%	96,33%	97,53%

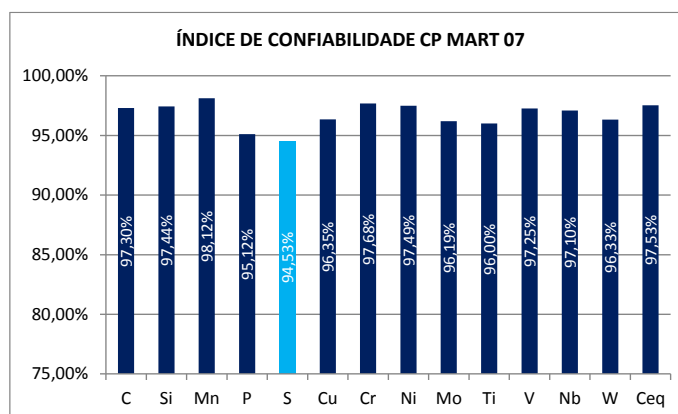


Figura 40 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 07.

Tabela 19 - Composição química da amostra MART 08.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W	Ceq
Média	2,447	3,459	0,854	0,080	0,018	0,851	0,216	0,959	0,841	0,051	0,477	0,525	0,765	3,627
Des.Pd	0,01817	0,01807	0,00437	0,00118	0,00038	0,00686	0,00154	0,00565	0,00662	0,00079	0,00458	0,00750	0,00798	0,01771
Variância	0,00033	0,00033	0,00002	0,00000	0,00000	0,00005	0,00000	0,00003	0,00004	0,00000	0,00002	0,00006	0,00006	0,00031
Amplitude	0,066	0,070	0,016	0,004	0,001	0,028	0,007	0,024	0,025	0,002	0,020	0,026	0,035	0,063
Incerteza	97,30%	97,98%	98,13%	95,01%	94,50%	96,71%	96,76%	97,50%	97,03%	96,09%	95,81%	95,04%	95,42%	98,27%

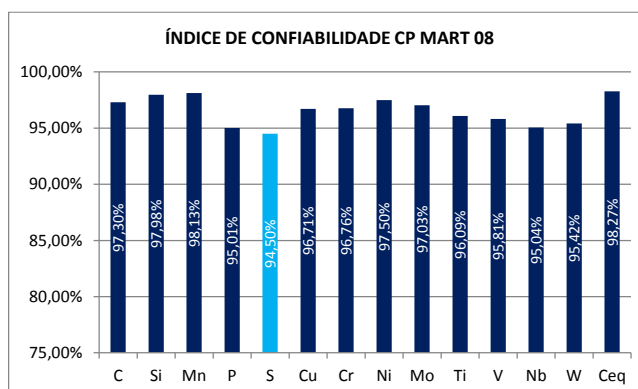


Figura 41 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 08.

Tabela 20 - Composição química da amostra MART 09.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W	Ceq
Média	2,477	3,426	0,846	0,083	0,018	0,848	0,213	0,946	0,818	0,052	0,469	0,515	0,755	3,647
Des.Pd	0,0196	0,01966	0,0057	0,00124	0,00047	0,00676	0,00155	0,0057	0,00732	0,00066	0,00369	0,00425	0,0061	0,01994
Variância	0,00038	0,00039	0,00003	0,00000	0,00000	0,00005	0,00000	0,00003	0,00005	0,00000	0,00001	0,00002	0,00004	0,00040
Amplitude	0,074	0,086	0,025	0,004	0,001	0,027	0,006	0,021	0,030	0,002	0,019	0,019	0,025	0,070
Incerteza	97,01%	97,49%	97,05%	95,20%	94,54%	96,81%	97,18%	97,78%	96,33%	96,15%	95,95%	96,31%	96,69%	98,07%

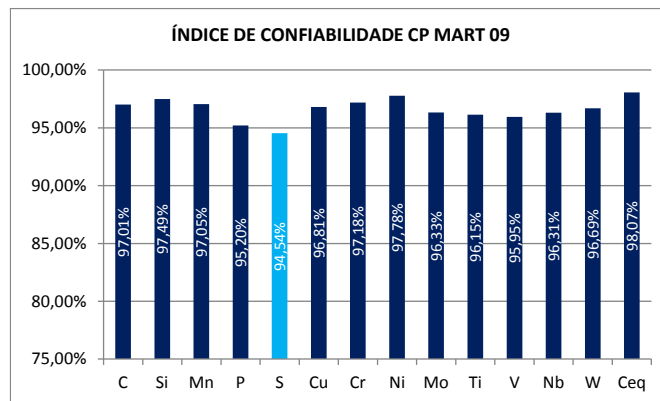


Figura 42 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 09.

Tabela 21 - Composição química da amostra MART 10.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W	Ceq
Média	2,455	3,448	0,846	0,084	0,018	0,848	0,214	0,952	0,833	0,051	0,473	0,523	0,760	3,886
Des.Pd	0,01871	0,01645	0,0047	0,00126	0,0005	0,00812	0,0014	0,00681	0,0081	0,00041	0,00285	0,00404	0,00688	0,02199
Variância	0,00035	0,00027	0,00002	0,00000	0,00000	0,00007	0,00000	0,00005	0,00007	0,00000	0,00001	0,00002	0,00005	0,00048
Amplitude	0,078	0,087	0,022	0,004	0,001	0,036	0,006	0,028	0,030	0,002	0,014	0,020	0,033	0,087
Incerteza	96,82%	97,48%	97,40%	95,24%	94,31%	95,75%	97,19%	97,06%	96,40%	96,08%	97,04%	96,17%	95,66%	97,77%

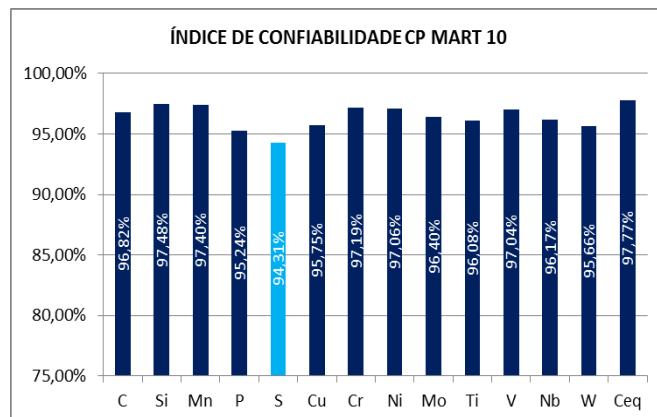


Figura 43 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 10.

Tabela 22 - Composição química da amostra MART 11.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W	Ceq
Média	2,468	3,471	0,854	0,082	0,018	0,848	0,216	0,956	0,837	0,051	0,475	0,522	0,761	3,652
Des.Pd	0,027	0,02402	0,00601	0,00119	0,00065	0,00878	0,00158	0,00679	0,00705	0,0004	0,00438	0,00433	0,007	0,02948
Variância	0,00073	0,00058	0,00004	0,00000	0,00000	0,00008	0,00000	0,00005	0,00005	0,00000	0,00002	0,00002	0,00005	0,00087
Amplitude	0,098	0,089	0,027	0,004	0,002	0,038	0,007	0,028	0,026	0,002	0,018	0,017	0,024	0,124
Incerteza	96,03%	97,44%	96,84%	95,14%	88,79%	95,52%	96,75%	97,07%	96,90%	96,09%	96,21%	96,74%	96,85%	96,60%

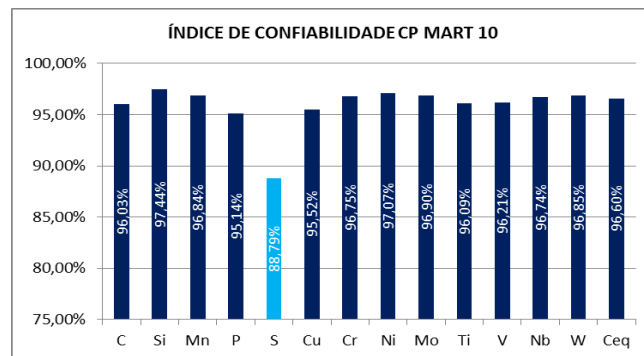


Figura 44 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 11.

Tabela 23 - Composição química da amostra MART 12.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W	Ceq
Média	2,486	3,439	0,854	0,085	0,018	0,846	0,214	0,945	0,830	0,052	0,471	0,516	0,759	3,661
Des.Pd	0,02119	0,01979	0,00539	0,00126	0,00083	0,0075	0,00136	0,00703	0,00586	0,00045	0,00345	0,00397	0,00529	0,02287
Variância	0,000449	0,000392	0,000029	0,000002	0,000001	0,000056	0,000002	0,000049	0,000034	0,000000	0,000012	0,000016	0,000028	0,000523
Amplitude	0,086	0,081	0,023	0,004	0,002	0,039	0,006	0,036	0,022	0,002	0,014	0,016	0,022	0,097
Incerteza	96,54%	97,64%	97,31%	95,29%	88,89%	95,39%	97,20%	96,19%	97,35%	96,16%	97,02%	96,90%	97,10%	97,34%

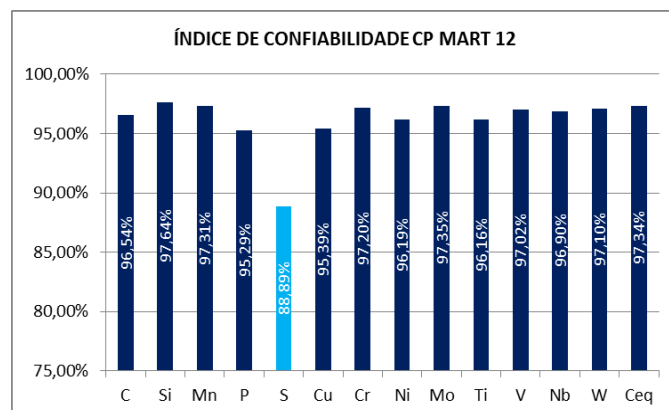


Figura 45 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 12.

Tabela 24 - Composição química da amostra MART 13.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W	Ceq
Média	2,462	3,437	0,849	0,083	0,018	0,853	0,215	0,947	0,830	0,051	0,470	0,517	0,757	3,636
Des.Pd	0,01946	0,02309	0,00625	0,0013	0,00059	0,00588	0,00148	0,00597	0,00689	0,00045	0,0036	0,00415	0,0053	0,02147
Variância	0,00038	0,00053	0,00004	0,00000	0,00000	0,00003	0,00000	0,00004	0,00005	0,00000	0,00001	0,00002	0,00003	0,00046
Amplitude	0,073	0,103	0,024	0,004	0,002	0,027	0,005	0,020	0,024	0,001	0,013	0,017	0,018	0,080
Incerteza	97,04%	97,00%	97,17%	95,18%	88,99%	96,84%	97,67%	97,89%	97,11%	98,05%	97,23%	96,71%	97,62%	97,79%

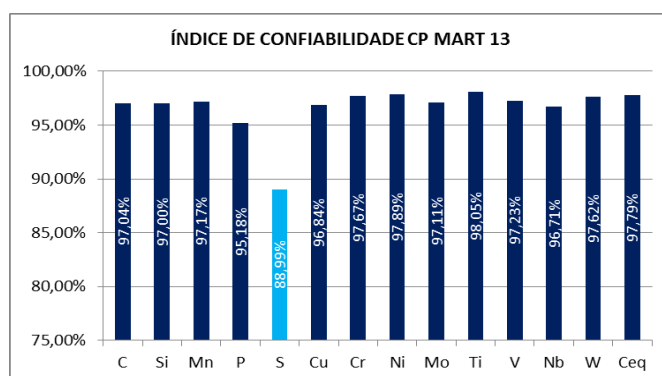


Figura 46-Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 13.

Tabela 25 - Composição química da amostra MART 14.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W	Ceq
Média	2,451	3,448	0,845	0,083	0,018	0,842	0,215	0,947	0,836	0,051	0,475	0,520	0,761	3,628
Des.Pd	0,02035	0,01661	0,00878	0,00105	0,00048	0,00889	0,00257	0,01009	0,00999	0,00051	0,00531	0,00726	0,00575	0,02358
Variância	0,00041	0,00028	0,00008	0,00000	0,00000	0,00008	0,00001	0,00010	0,00010	0,00000	0,00003	0,00005	0,00003	0,00056
Amplitude	0,081	0,074	0,029	0,003	0,001	0,035	0,008	0,037	0,032	0,001	0,018	0,023	0,020	0,095
Incerteza	96,70%	97,85%	96,57%	96,38%	94,34%	95,84%	96,27%	96,09%	96,17%	98,02%	96,21%	95,58%	97,37%	97,38%

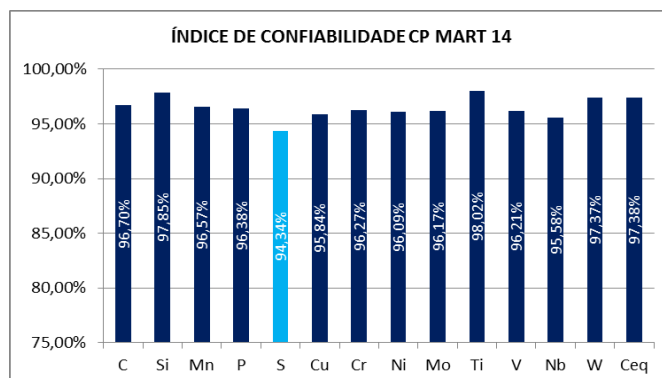


Figura 47 - Índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 14.

Tabela 25 - Composição química da amostra MART 15.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	W	Ceq
Média	2,454	3,441	0,846	0,083	0,019	0,853	0,216	0,955	0,833	0,050	0,473	0,516	0,760	3,629
Des.Pd	0,019383	0,015842	0,00538	0,001391	0,000694	0,006318	0,001379	0,00543	0,006971	0,000509	0,003878	0,004291	0,005541	0,021545
Variância	0,00038	0,00025	0,00003	0,00000	0,00000	0,00004	0,00000	0,00003	0,00005	0,00000	0,00002	0,00002	0,00003	0,00046
Amplitude	0,070	0,070	0,025	0,004	0,002	0,026	0,006	0,026	0,025	0,001	0,013	0,017	0,023	0,085
Média	97,15%	97,97%	97,05%	95,20%	89,26%	96,95%	97,22%	97,28%	97,00%	98,02%	97,25%	96,71%	96,97%	97,67%

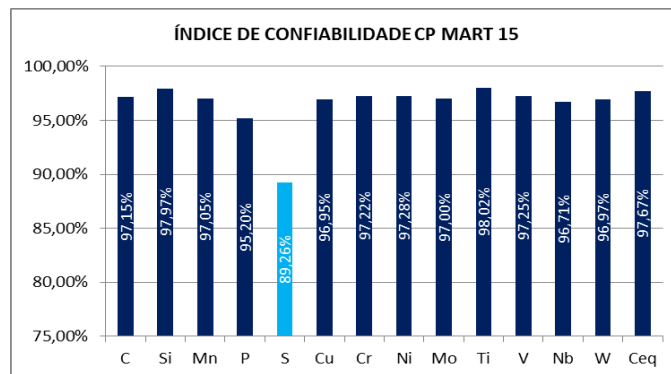


Figura 48 - IC índice de confiabilidade dos elementos químicos da amostra MART 15.

5.2.2 Microestrutura das Amostras do Lote Dois

Além de a composição química ter que alcançar valores de confiabilidade maiores que 95%, a microestrutura dos Materiais de Referência Interna (MRI), utilizados para calibração do espectrômetro, têm que ser semelhante àquelas do produto, ou seja, os anéis de ferro fundido martensítico. Os resultados da caracterização microestrutural por Microscopia Óptica estão demonstrados conforme Figura 49 a 60, respectivamente para as amostras MART 04 a MART 15.

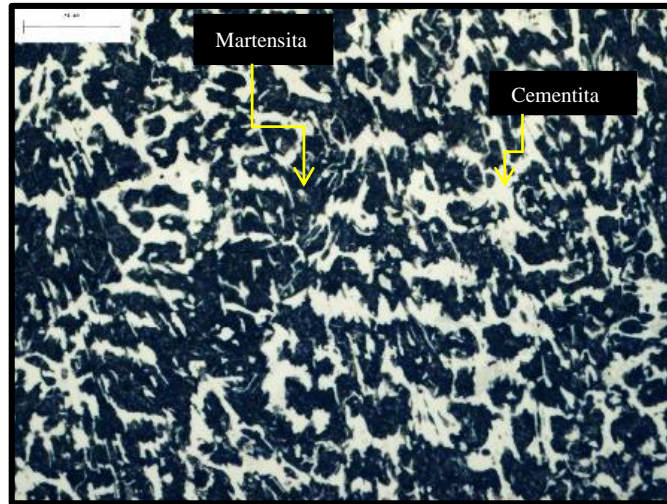


Figura 49 - Fotomicrografia da amostra MART 04. Ataque de Nital 3%.

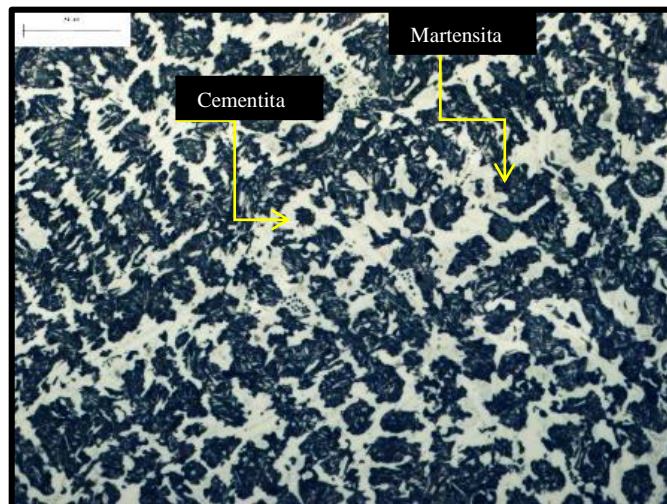


Figura 50 - Fotomicrografia da amostra MART 05. Ataque de Nital 3%.

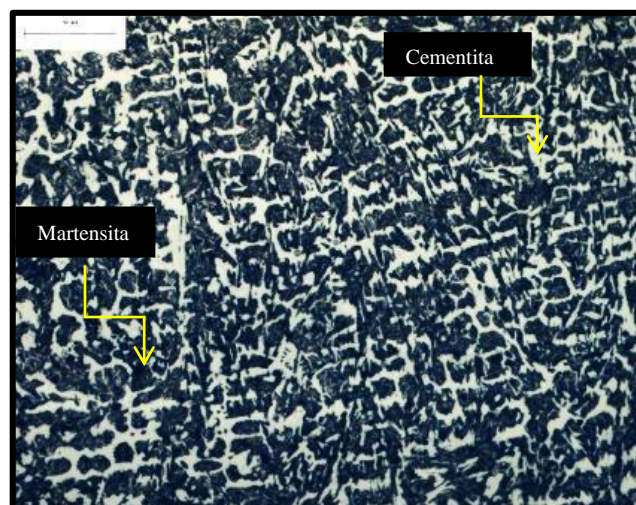


Figura 51 - Fotomicrografia da amostra MART 06. Ataque de Nital 3%.

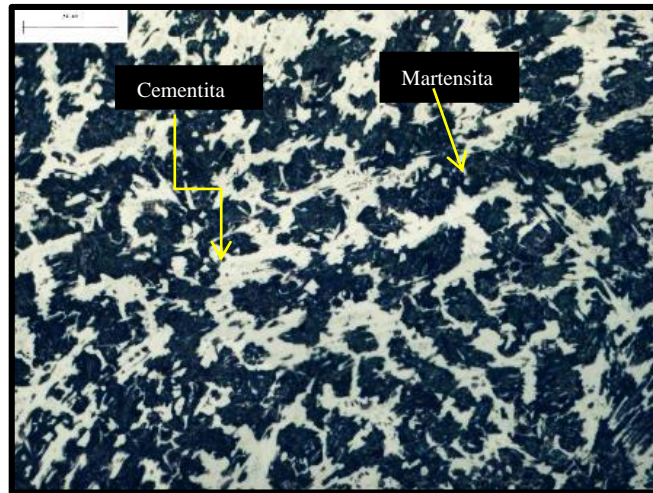


Figura 52 - Fotomicrografia da amostra MART 07. Ataque de Nital 3%.

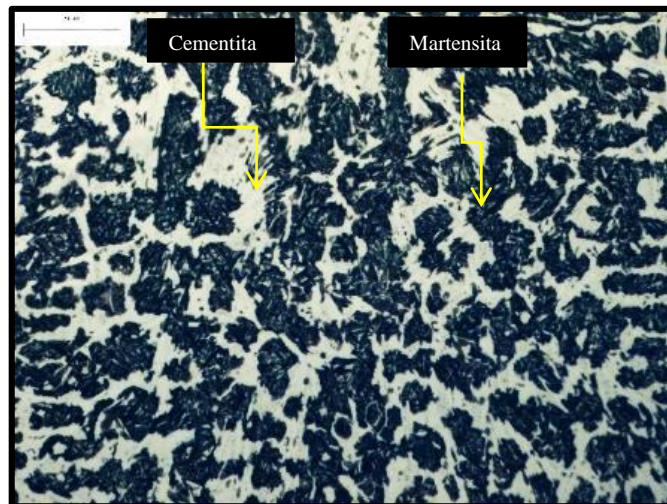


Figura 53 - Fotomicrografia da amostra MART 08. Ataque de Nital 3%.

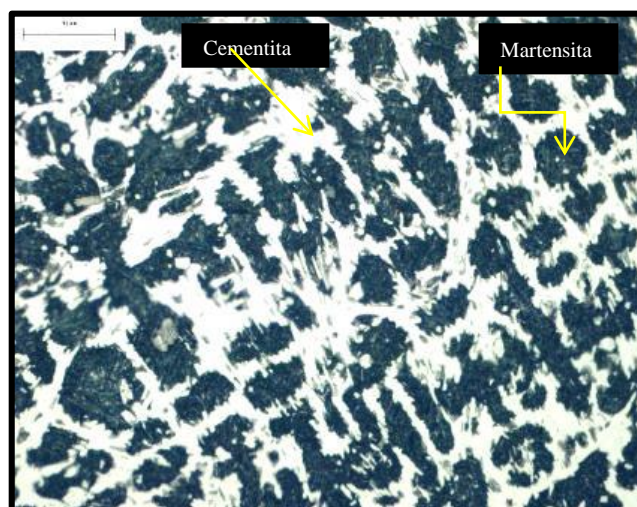


Figura 54 - Fotomicrografia da amostra MART 09. Ataque de Nital 3%.

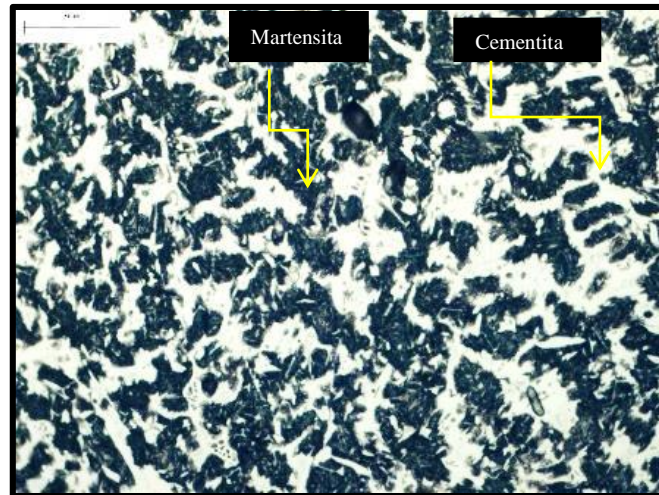


Figura 55 - Fotomicrografia da amostra MART 10. Ataque de Nital 3%.

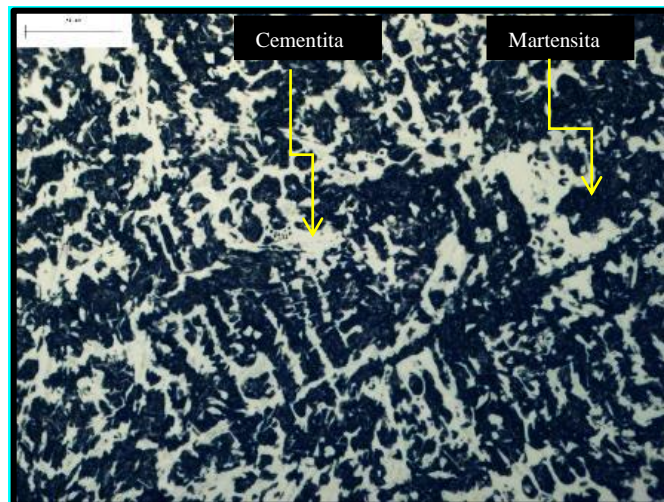


Figura 56 - Fotomicrografia da amostra MART 11. Ataque de Nital 3%.

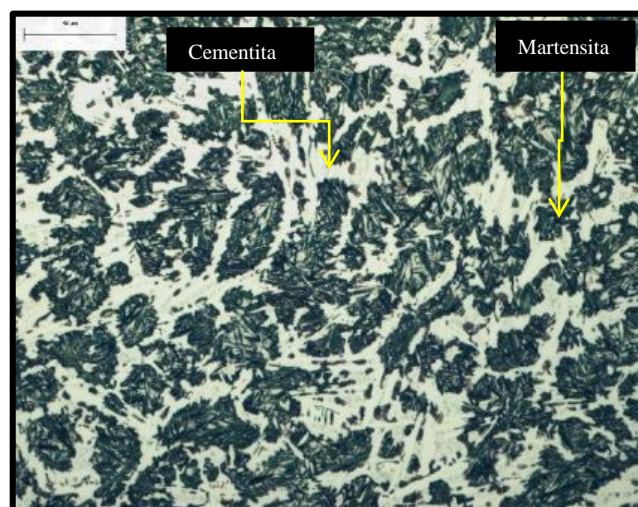


Figura 57- Fotomicrografia da amostra MART 12. Ataque de Nital 3%.

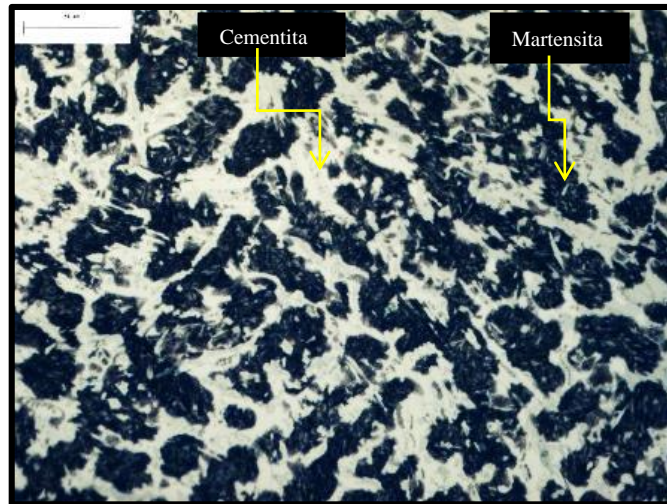


Figura 58 - Fotomicrografia da amostra MART 13. Ataque de Nital 3%.

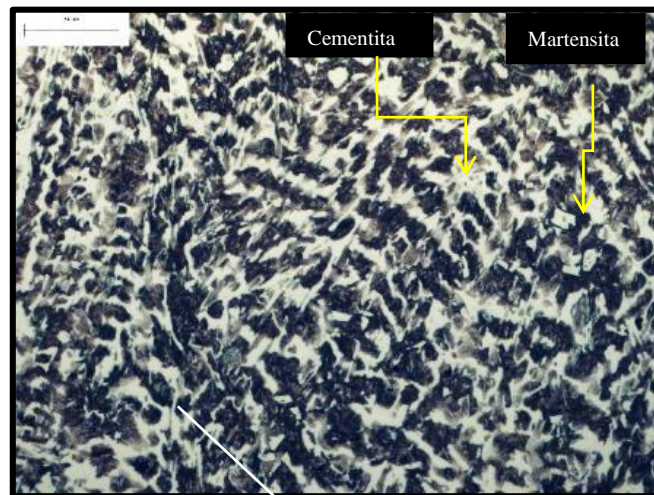


Figura 59 - Fotomicrografia da amostra MART 14. Ataque de Nital 3%.

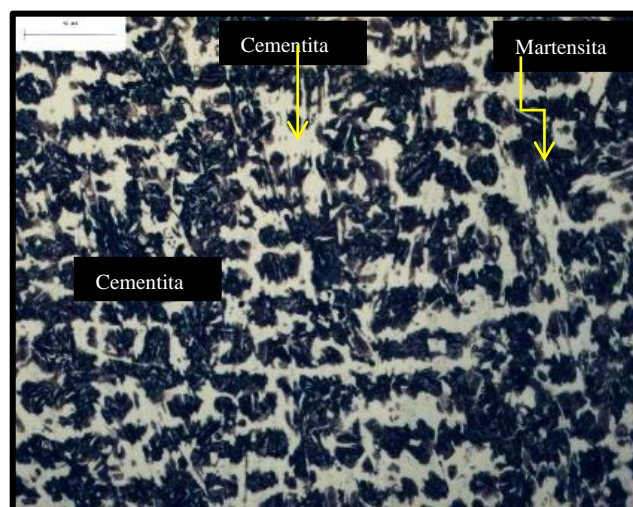


Figura 60 - Fotomicrografia da amostra MART 15. Ataque de Nital 3%.

Os resultados mostraram que, como esperado, todas as amostras são formadas pelas fases cementita (região clara) e martensita (região escura) e possuem microestrutura semelhante ao produto a ser avaliado pela espectrometria óptica, ou seja, microestrutura semelhante à microestrutura dos anéis martensíticos.

5.2.3 Conclusão dos Resultados para Amostras do – Lote Dois.

De acordo com os resultados de composição química e microestrutura, pode-se concluir que estas amostras podem ser utilizadas como Material de Referência Interno (MRI), exceto as amostras MART 11, MART 12 e MART 13 que apresentaram um desvio significativo para o enxofre. Apesar do índice de confiabilidade para o enxofre estar próximo a 94,5%, abaixo do índice de confiabilidade de 95%, nas amostras MART 04 a MART 10 e a amostras MART 14 e MART 15, esta pequena diferença não interfere significativamente na análise da composição final do produto, permitindo a sua utilização como MRI, atendendo aos requisitos da norma ISOGUIDE 80.

6 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que o material produzido atendeu todas as especificações da norma ISSO GUIA 80, ou seja, o material produzido pode ser utilizado como MRI na verificação de calibração do espectrômetro óptico utilizado nas análises de composição química de anéis de ferro fundido martensítico.

Os resultados mostraram que o material produzido apresentou microestrutura semelhante à dos anéis de ferro fundido martensíticos, produto a ser analisado no espectrômetro óptico. Além da microestrutura adequada, o material apresentou índice de confiabilidade acima dos 95% necessários para a sua utilização como MRI, exceto para o elemento enxofre. Mesmo o enxofre estando abaixo do índice de confiabilidade, o desvio foi pequeno, ficou próximo à 94,5%. Esta pequena diferença não impossibilita a utilização deste material como MRI, mesmo para a calibração deste elemento.

As MART 04 a MART 10 e a amostras MART 14 e MART 15, estão sendo utilizados na empresa para manutenção da calibração do espectrômetro óptico, reduzido assim o uso de MRC's, o que diminui significativamente custo de calibração do espectrômetro óptico utilizado na análise de composição química de anéis de ferro fundido martensíticos.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ISO GUIA 30. Termos e definições relacionados com materiais de referência** - Rio de Janeiro: ABNT (2002).

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ISO GUIDE 31. Reference materials contentes of certificates, labels and accompanying documentation.**(2015)

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ISO GUIA 32. Calibração em química analítica e uso de material de referência** - Rio de Janeiro: ABNT (2002).

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ISO GUIA 33. Utilizações de materiais de referência certificados** - Rio de Janeiro: ABNT (2002).

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ISO GUIA 34. Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência** - Rio de Janeiro: ABNT (2004)

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ISO GUIA 35. Certificações de Material de Referência** - Rio de Janeiro: ABNT (2015).

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ISO IEC 17025. Requisitos gerais para competência de laboratório de ensaios e calibração** - Rio de Janeiro: ABNT (2006).

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC GUIA 43-1. Ensaio de proficiência por Comparações Inter laboratoriais**– Parte 1 - Rio de Janeiro: ABNT (2002)

ALBANO, F.M.; RODRIGUES, T.M. **Processo de certificação de materiais de referência. (2011)** - Rede Metrológica RS. Disponível em: www.redemetrológica.com.br. VIII Jornada Analítica.

ALVES, N. P.M.; NOGUEIRA, D. **Metrologia química e a utilização de materiais de referência em medições químicas (2002)**. QUIMLAB – Universidade do Vale do Paraíba, Fone (12) 3949-2000, Disponível em: quimlab@univap.br. (Acesso: 05 04 2012 20 hs).

ASAKAI, T. **The Provision of Reference Materials in Japan**. National Institute of Technology and Evaluation (2004) e-mail: asakai-toshiaki@nite.go.jp

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciências e Engenharia dos Materiais**. (2008)

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **A 247/67. Standard Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Casting**. (1998).

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E-1999. Standard Test Method of Analysis of Cast Iron Using Optical Emission Spectrometry**. (1999)

APLAC TC 012. **Guidelines for Acceptability of Chemical Reference Materials and Commercial Chemicals for Calibration of Equipment - Used In Chemical Testing**. (2010)

CALIS, J.P. 260-57 – **Special Publication Standard Reference Material**. Guide to United States Reference of Material. (1978) – Disponível em: <http://www.nist.gov/publication-portal.cfm>, (Acesso em 06/04/2012).

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia dos materiais uma introdução**. 8ª edição, (2015).

CASOTTI, B. P.; FILHO, E.D. B.; CASTRO, C. **Indústria de fundição: situação atual e perspectivas 2011**.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7ª edição. São Paulo: ABM (Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais) (1996).

CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica**, Segunda edição. (2002)

COLPAERT, H. **Metalurgia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**, 4ª edição, Capítulo 5. (2008)

DOQ-CGCRE-016. **Orientação para a seleção e uso de materiais de referência**. (2010)
INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA. INMETRO – Rio de Janeiro

EA - 4/14. **The selection and use of reference materials**. (2003)

EMONS, H.; LINSINGER T.P.J.; GAWLIK, B.M. - **Reference materials: terminology and use. Can't one see the forest for the trees?** (2004)

ENFSI - EUROPEAN NETWORK OF FORENSIC SCIENCE INSTITUTES DRUGS WORKING GROUP **Guidelines on the use of reference materials in forensic drug analysis**.(2002). <http://www.enfsi.eu/about-enfsi/structure/working-groups/drugs>. (Acesso 05/05/2015)

GOMES, O. F. M.; PACIORNIK, S. **Automatic Classification of Graphite in Cast Iron - Department of Materials Science and Metallurgy, Catholic University of Rio de Janeiro**. (2005)

GONZALEZ, M. A.Y.; BHADSHIA H. K. D. H. **Cast Irons**.(2009). Disponível em:
<http://www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2001/adi/cast.iron.html>. (Acesso:05/04/2012).

GUIDE 80 **Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs)**.
First edition 2014-08-15

ILAC-G9 **Guidelines for the Selection and Use of Reference Materials**. (2005)

ILAC-G12 Guidelines for the Requirements for the Competence of Reference Materials Producers. (2000)

IAEA-TECDOC, 1350. **Development and use of reference materials and quality control materials (2003).** INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). (2003)

ISO 945-1. **Microstructure of cast irons - Part 1: Graphite classification by visual analysis (2008)**

KOEBER, R.; LINSINGER, T. P. J.; EMONS, H. **An approach for more precise statements of metrological traceability on reference material certificates** (2010)

KUSELMAN, I. **Certification of In-house Reference Materials.** National Physical Laboratory of Israel Givat Ram, Jerusalem 91904, Israel
e-mail: ilya.kuselman@moital.gov.il(02.05.2004)

LINSINGER T. P. J.; BERNREUTHER, A.; CORBISIER, P.; DABRIO, M
EMTEBORG, H.; HELD, A.; LAMBERTY, A.; LAPITAJ, G.; RICCI, M.; ROEBBEN, G.; TRAPMANN, S.; EMONS, H. **Accreditation of reference material producers: the example of RM's Reference Materials Unit** (2006)

MANUAL ESPECTROMETRIA PARA USUÁRIOS. Cortesia ArlDacdacsp@bn.com.br.
021-2286-0027 - 011 3605-2138 (2006).

MELLO, G.; CARMO, D. **Correlação entre a Microestrutura e as Propriedades Mecânicas do Ferro Fundido com Grafita Esferoidal SENAI/MG.** (1992).

NTP 656 - **Materiales de referência. Utilización em el laboratório de higiene industrial – Ministério do Trabalho – Ministério de Trabajo Y Assuntos Sociales Espanha** (2000)

MOREIRA, M. F.; G. SUSANA, M.; **Ferros Fundidos.**
www.dalmolim.com.br/educacao/materiais/bibliomat/fofo.pdf - Acesso 07/07/2015 as 16:33hs

POTTS P. J.; HALL, W.; KEYNES, M. **Glossary of Analytical and Metrological Terms from the International Vocabulary of Metrology, Science Deanery.**The Open University, Walton Hall, Milton Keynes, MK7 6AA, UK.).Páginas. 2 3 1 – 2 4 6 (2008)

ROTHERY, W. H. **Estrutura das Ligas de Ferro.** 2a edição – 1978.

SHACKELFORD, JAMES F. **Ciências dos Materiais.**6º Edição,2011.

SOUZA, V. FRAGA, I. C. S.; **Material de Referência Certificado.** XVIII Encontro Nacional de Metrologia e Gestão de Laboratório (2013)

ZUCCHINI, R.R.; HAMA, P.; NORONHA, J. O.; SILVA, L. **Desenvolvimento de ferro fundido cinzento com baixa segregação gráfitica para a preparação de material de referência certificados.** Artigo apresentado na ENQUALAB 2006 – Congresso e feira da qualidade em metrologia – Rede Metrológica do Estado de São Paulo – REMESP (2006).

WOOD, S.; BOTHAS, A. **The new ISO Guide 80: Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs)** (2014)

YESCAS, M. A. G; BHADESHIA, H. K. D. H. **Cast Iron, Submitted by Anonymous on Sat, 10/17/2009 - 08:33**

SITES

www.abifa.com.br.**ABIFA – ASSOCIAÇÃO RASILEIRA DE FUNDIÇÕES**