

## COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE ANÁLISE DE INCLUSÃO NÃO METÁLICA SPARK-DAT, ASCAT E MICROSCÓPIO ÓPTICO NOS AÇOS\*

Sirlene Trugilho Perin Passigatti<sup>1</sup>  
Henrique Silva Furtado<sup>2</sup>  
Charles Alvimar Mendes<sup>3</sup>  
Henrique Severiano de Jesus<sup>4</sup>  
Iran Scarpatti<sup>5</sup>  
Estéfano Aparecido Vieira<sup>6</sup>

### Resumo

O propósito deste trabalho foi comparar os resultados obtidos com as técnicas de análise de inclusão: microscopia óptica, *Automated Steel Cleanliness Analysis Tool* (ASCAT) e espectrometria de emissão óptica (Spark-DAT), a fim de validar a metodologia de análise de inclusões através do software Spark-DAT para a utilização no controle de inclusões durante a fabricação do aço. Essa comparação utilizou amostras do processo produtivo da ArcelorMittal Tubarão, tendo-se como referência a quantidade de inclusões. Foram realizadas amostragens de três tipos de aços de baixa e média liga: ultrabaixo carbono acalmado ao alumínio; ultrabaixo carbono acalmado ao silício; médio carbono acalmado ao alumínio e silício. As amostras foram preparadas pelo método metalográfico convencional e levadas ao microscópio óptico para obtenção de imagens com aumentos de 50X. Posteriormente, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (ASCAT) e espectrometria de emissão óptica (Spark-DAT). Os 3 métodos analisaram a mesma região da amostra, a fim favorecer a correlação entre eles. Os resultados obtidos apontaram uma convergência entre os 3 métodos.

**Palavras-chave:** Inclusões não metálicas; Microscópio eletrônico de varredura; Spark-DAT; Ascacat.

### A COMPARATIVE ANALYSIS OF NON-METALLIC INCLUSIONS USING SPARK-DAT, ASCAT AND OPTICAL MICROSCOPE IN STEELS

#### Abstract

The purpose of this study was to compare the results obtained from differs inclusions analysis techniques: optical microscopy, *Automated Steel Cleanliness Analysis Tool* (ASCAT) and optical emission spectrometry (Spark-DAT) and thus evaluate these systems for the use in inclusions control during steelmaking process. For this study samples provided by ArcelorMittal Tubarão industrial plant have been analyzed using this technique and the amount of inclusions were determined. Therefore, three type of steels with low and medium alloy were studied: Ultra low carbon aluminum killed steel; Ultra low carbon silicon killed steel; medium carbon steel aluminum and silicon killed steel. The samples were prepared by standard metallographic approach and have been taken to the optical microscope to obtain images as well as measurements of the amount of inclusions. Subsequently, the samples have been analyzed by *Automated Steel Cleanliness Analysis Tool* (ASCAT) and optical emission spectrometry (Spark-DAT). The three type of analysis were compared using same area of the samples, in order to insure a better fit. The results obtained have indicated a convergence between these methodologies.

**Keywords:** Non-metallic inclusions, Scanning electronic microscope (SEM), Spark-DAT, Ascacat.

<sup>1</sup> Química, Pesquisadora, ArcelorMittal Tubarão, Vitória, ES.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista, Doutor, ArcelorMittal Tubarão, Vitória, ES.

<sup>3</sup> Engenheiro de Produção, Pesquisador, ArcelorMittal Tubarão, Vitória, ES.

<sup>4</sup> Engenheiro Mecânico, Pesquisador, ArcelorMittal Tubarão, Vitória, ES.

<sup>5</sup> Graduado em Ciências da Computação, Pesquisador, ArcelorMittal Tubarão, Vitória, ES.

<sup>6</sup> Engenheiro Metalurgista, Doutor, Pesquisador, Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, Vitória, ES, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

A formação de inclusões é uma consequência inevitável das reações químicas que ocorrem durante o processo de fabricação dos aços e uma das maiores causas de prejuízo a qualidade destes. Mu et al (2017) [1] aponta que este continua sendo um problema para empresas do ramo siderúrgico. Todos os tipos de aços contêm alguns tipos de inclusões não metálicas, mesmo que em pequenas quantidades. Inclusões não metálicas são impurezas presentes nos aços que alteram suas propriedades, dependendo da quantidade, do tamanho, da morfologia e da composição química das mesmas. Dessa forma, as indústrias siderúrgicas têm procurado reduzir e controlar o nível de inclusões de modo a produzir “aços mais limpos” e, conseqüentemente, mais homogêneos e com melhores propriedades mecânicas.

Pesquisas para desenvolver métodos mais rápidos e precisos para caracterização de inclusões não metálicas presentes nos aços são crescentes, visto a preocupação com a melhoria contínua do controle do processo, bem como com a qualidade. Os métodos de caracterização mais comuns são a microscopia óptica (MO) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) podendo ou não estar associado com sistemas automatizados de contagem e identificação de inclusões.

O método *Automated Steel Cleanliness Analysis Tool* (ASCAT) é um acessório acoplado em um microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS), que possui um sistema baseado em controle automático *Computer Controlled Scanning Electron Microscopy* (CCSEM). Desta forma, a análise de amostras melhora muito porque essa ferramenta permite fazer o controle de qualidade em aços e caracterizar inclusões que foram aprisionadas durante o processo de solidificação de forma rápida e com um aumento significativo dos dados para análise estatística. A análise é realizada de forma automática pelo software que identifica e caracteriza rapidamente as inclusões de aço, mas também pode ser personalizada com base na aplicação necessária.

Outro método de análise de inclusão não metálica automatizado é o sistema Spark-DAT, que consiste em hardware, software e algoritmos instalados em um Espectrômetro de Emissão Óptica. Através desse sistema, juntamente com a análise de composição química do aço, é possível avaliar o tipo, tamanho e quantidade das inclusões também presentes no aço. Seu conceito é inovador, reduzindo o tempo de análise e informando a composição química da inclusão. Embora as técnicas por Spark-DAT e ASCAT tenham objetivos equivalentes, as potencialidades e limitações de cada sistema ainda não são bem conhecidas, assim como não está estabelecido se os dados obtidos pelas duas técnicas são equivalentes, mesmo que parcialmente, o que mostra a relevância científica do presente trabalho.

Segundo Carvalho (1980)[2], Felix (1991)[3] e Gatellier (1995)[4], existem diferentes critérios para a classificação dos tipos de inclusões não-metálicas encontradas nos aços, sendo os mais utilizados referentes: à origem (endógena e exógena), ao tamanho (submicroscópicas, microscópicas e macroscópicas), à morfologia (aglomerado, globulares e morfologia indefinida) e à composição química (óxidos, nitretos, sulfetos ou nitretos, carbonetos, carbonitretos ou mistos). Na tabela 1 temos a classificação química dos tipos de inclusões presentes no aço.

**Tabela 1.** Classificação química dos tipos de inclusões presentes em aços [5].

Classe	Tipo de Inclusão	Descrição
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Inclusão de Alumina
2	CA	Aluminato de Cálcio
3	CA-CaS	Aluminato de Cálcio com Sulfeto de Cálcio
4	Ca-(Ca,Mn)S	Aluminato de Cálcio com Sulfeto de Cálcio-Manganês
5	MgO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Espinélio de Magnésio
6	MnO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Espinélio de Manganês (galaxita)
7	Mn-Silicato	Silicato de Manganês
8	Al-Silicato	Silicato de Alumínio
9	Mn-Al-Silicato	Silicato de Manganês e Alumínio
10	CaO-CaS	Óxido de Cálcio ou Óxido de Cálcio com Sulfeto de Cálcio
11	(Mn,Fe)S	Sulfeto de Manganês e Ferro
12	TiS	Sulfeto de Titânio
13	(Mn,Fe,Ti)S	Sulfeto de Manganês-ferro-titânio
14	CaS	Sulfeto de Cálcio
15	(Mn,Fe,Ca,Ti,Mg)S	Sulfeto de Manganês-ferro-cálcio-titânio-magnésio
16	OS	Oxissulfeto (óxido endógeno com sulfeto)
17	OCN	Oxicarbonitreto
18	OCN-S	Oxicarbonitreto com sulfeto
19	CN	Carbonitreto
20	CN-S	Carbonitreto com sulfeto
21	Exógena+Na	Inclusão exógena contendo sódio
22	Exógena	Inclusão exógena
23	Desconhecida	Partícula não classificada

Em seu estudo, Murta [6] encontrou coerência entre as técnicas Spark-DAT e MEV, quanto a composição química das inclusões detectadas. Ela relata que é possível encontrar nos diagramas de intensidade gerados para as amostras analisadas pelo método Spark-DAT os mesmos elementos químicos encontrados predominantemente no MEV/EDS: Al, O, Ca, S e Mg, os quais foram traduzidos em alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sulfeto de cálcio (CaS) e aluminatos de cálcio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.CaO<sub>y</sub>) puros ou combinados. Apresentou coerência entre a análise quantitativa das amostras através do método Spark-DAT e microscópio óptico, conforme apresentado na tabela 2. Embora no microscópio óptico tenha sido avaliada uma área maior que a do Spark-DAT, em virtude do procedimento exigido pelo Método D, a predominância de inclusões de óxido é observada nos dois métodos. Os resultados obtidos para alumina e sulfeto foram bem semelhantes, ocorrendo uma divergência um pouco maior para a contagem de óxidos.

**Tabela 2.** Comparativo entre os resultados de microscopia óptica e do Spark-DAT.[6]

Amostra	Microscopia óptica				Spark-DAT			
	Sulfeto	Alumina	Silicato	Óxido	Sulfeto	Alumina	Silicato	Óxido
A10	9	3	0	98	6	6	0	18
A11	7	6	0	94	5	3	0	15
A12	4	10	0	84	2	7	0	11
Área média avaliada = 293mm <sup>2</sup>					Área média avaliada = 79 mm <sup>2</sup>			

Quanto ao tamanho das inclusões, a figura 1 mostra os resultados fornecidos pelas técnicas Spark-DAT e MEV. Os resultados encontrados mostram uma distribuição de tamanho deslocada para inclusões pequenas de até aproximadamente 5 µm. Contudo, para a microscopia eletrônica, a maior parte das inclusões presentes possuem tamanhos na faixa de 1 a 3 µm, e para o Spark-DAT na faixa de 1 a 5 µm.

Segundo Murta, essa diferença ocorreu devido o Spark-DAT ser um método de análise volumétrica (analisa a inclusão com uma maior profundidade e não somente em sua superfície). Devido a microscopia ser uma técnica de análise superficial, as inclusões podem ser consideradas menores do que realmente são, caso o corte da amostra seja numa seção superficial. Contudo esta diferença é pouco significativa para impossibilitar a utilização do sistema para aplicação na rotina de produção.

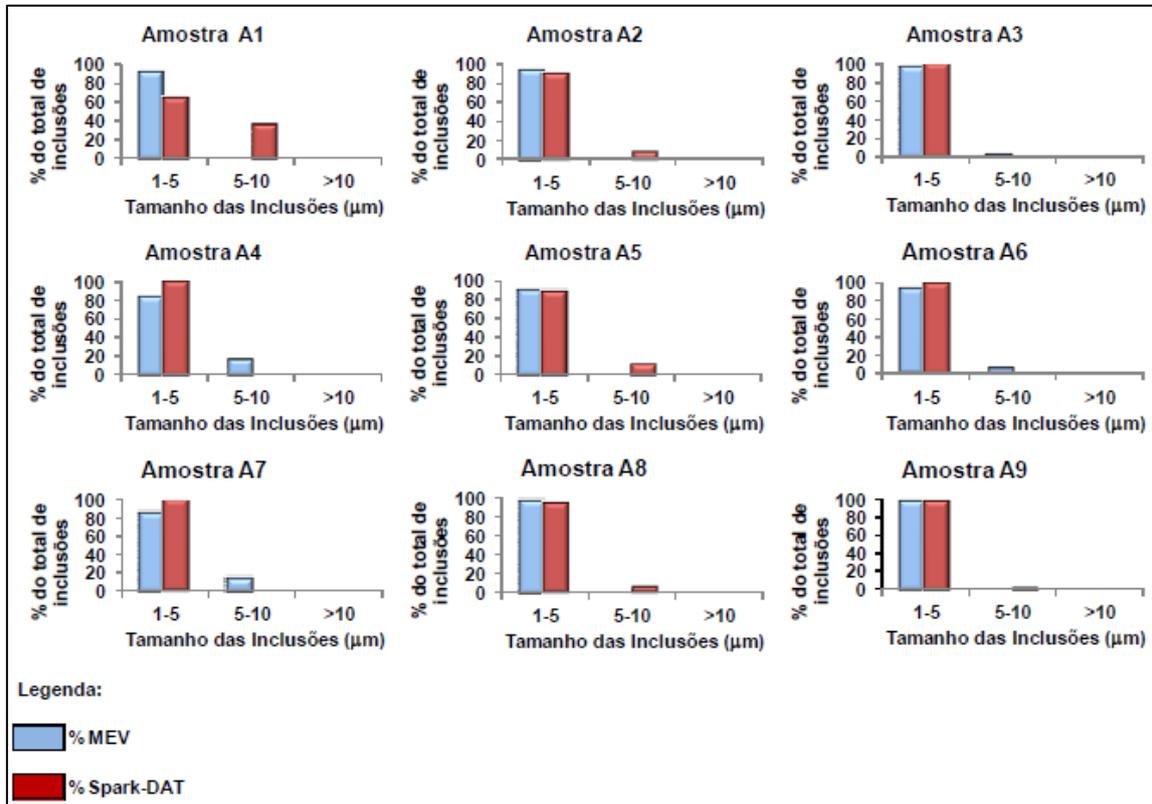


Figura 1. Distribuição de tamanho das inclusões com o MEV e o Spark-DAT.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 2 mostra o fluxograma dos procedimentos adotados para este projeto.



Figura 2. Fluxograma do procedimento experimental.

### 2.1 Definição do tipo de aço

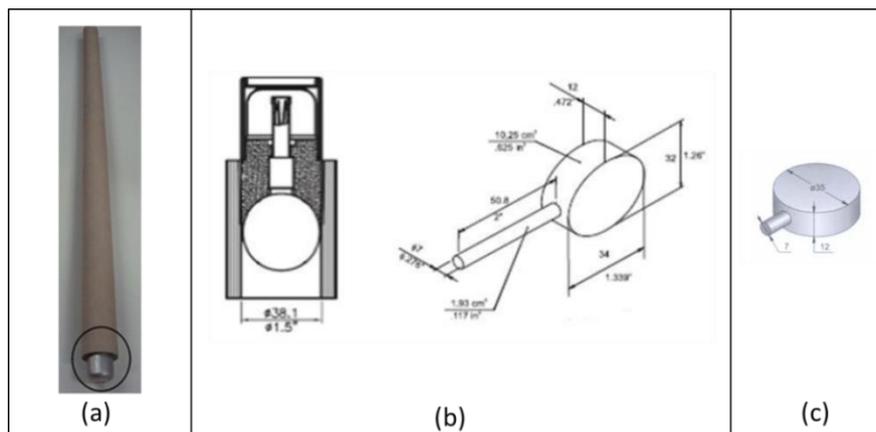
Para o esse estudo foram escolhidos 3 tipos de aço do processo da ArcelorMittal Tubarão, visando a abrangência de um maior número e diferentes tipos de inclusões. Assim, três tipos de aços foram escolhidos: i) aço baixo carbono acalmado ao alumínio; ii) aço médio carbono acalmado ao alumínio; iii) aço ultra baixo carbono acalmado ao silício. Basicamente buscaram-se composições contendo alumínio, cálcio, silício e carbono em níveis diferentes. A Tabela 3 mostra a composição química dos aços.

**Tabela 3.** Composição química do aço utilizado (%).

Tipo	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	O
Aço 1	0.0016	0.0107	0.0960	0.0093	0.0061	0.0711	0.0005	0.0038
Aço 2	0.2280	0.2520	1.2160	0.0160	0.0021	0.0450	0.0016	0.0028
Aço 3	0.0019	0.0567	0.6333	0.0330	0.0057	0.0443	0.0005	0.0039

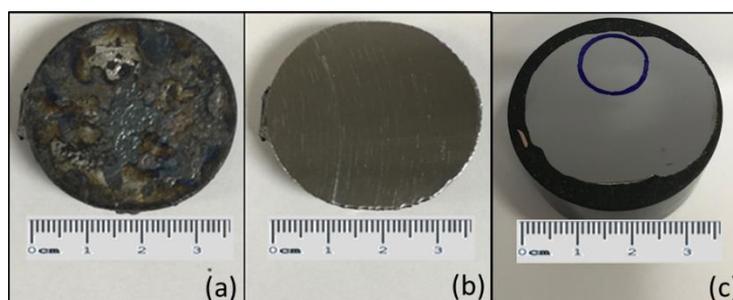
## 2.2 Amostragem e Preparação das amostras

As amostras foram coletadas por meio de amostrador de imersão, tipo *lollypop*, conforme figura 3. Para cada tipo de aço, foram analisadas 6 amostras.



**Figura 3.** Amostrador tipo “Lollipop” utilizado na etapa de coleta de amostras (a) Amostrador (b) Coquilha (c) Amostra Final. Fonte: ArcelorMittal Global R&D / Heraeus

A figura 4 mostra um exemplo de amostra de aço retiradas no distribuidor do lingotamento contínuo e o local delimitado para análise. Como o objetivo do estudo é verificar a equivalência entre os métodos de medição, foi escolhida uma região de 1cm<sup>2</sup> para proceder as medições. A figura 4 mostra o detalhe macroscópico do aço bruto de fusão (figura 4a) após o fresamento (figura 4b) e por fim embutida e polida com a região delimitada para proceder as medições (figura 4c).



**Figura 4.** Amostra de aço retirada (a) bruta de fusão, (b) após fresamento (c) após embutimento.

## 2.3 Procedimento para medição do nível de inclusões

Para proceder a medição do nível de inclusões as amostras foram submetidas a três tipos de técnicas sendo elas: i) microscopia ótica; ii) ASCAT; iii) Spark-DAT. Optou-se pelo uso do Spark-DAT por último porque esta última inutiliza a camada superficial de análise. A seguir é descrito dos procedimentos adotados.

## Análise em Microscópio Óptico

Na área delimitada pelo círculo de 1 cm de diâmetro, apresentado na figura 4(c), foram feitas aquisições de 4 imagens sob um aumento de 50X. A figura 5 mostra um típico exemplo de imagem obtido no Microscópio Óptico LEICA DM LM. As imagens geradas foram salvas pelo software LAS V4.12, que realizou a contagem automática das partículas detectadas. Cada partícula é considerada uma inclusão. Ao final da análise o software gera um relatório com a área analisada, quantidade, área e tamanho de cada inclusão.

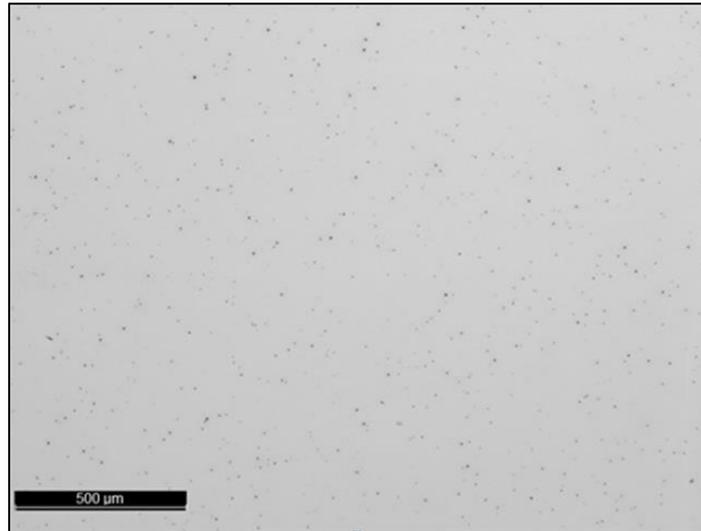


Figura 5. Imagem gerada no software LAS V4.12.

## Análise em ASCAT (*Automated Steel Cleanless Analysis Tool*)

Nesta técnica, a caracterização das inclusões é feita utilizando um microscópio eletrônico de varredura, acoplado a um sistema de microanálise por dispersão de energia (MEV/EDS) tipo JEOL JSM7100F e com ajuda do software ASCAT TESCAN VEGA3. Essa tecnologia fornece índices de avaliação de limpeza de forma automatizada. No campo destacado na figura 4 (c) foi definida uma área de análise de 89,3mm<sup>2</sup> para todas as amostras, conforme figura 6. O software realizou a varredura da superfície classificando os tipos de inclusões, distribuição de tamanhos e quantidade.

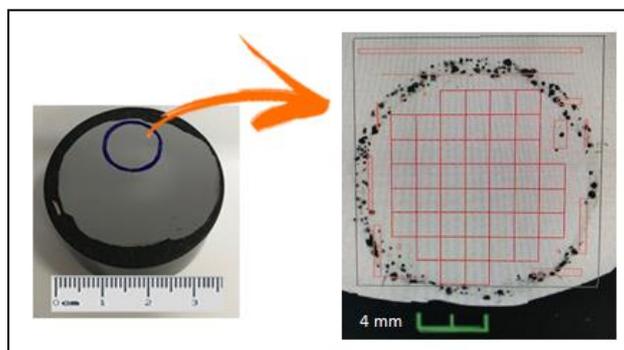


Figura 6. Imagem gerada no software ASCAT TESCAN VEGA3.

## Análise em Spark-DAT

A última etapa de análise na amostra foi realizada no espectrômetro de emissão óptica, onde também foi possível quantificar e qualificar as inclusões. O equipamento neste caso trabalha com o software Spark-DAT, onde são aplicados algoritmos de contagem do número de inclusões por elemento (Picos), de compostos multielementares com até quatro espécies (Composição) e do algoritmo que efetua o cálculo do tamanho das inclusões através da determinação do diâmetro esférico equivalente (QuIC), desenvolvidos pelo fabricante Thermo.

Na análise por Spark-DAT, quando a descarga elétrica é aplicada entre o eletrodo e a amostra, as intensidades originadas por cada centelha são adquiridas separadamente e submetidas a um tratamento matemático especial. O resultado pode ser visto em um diagrama de intensidades como o da figura 7. Se o teor de um elemento em uma região é maior do que a sua concentração na matriz, o resultado é um pico de intensidade. Isto é o que acontece quando a centelha atinge uma área que contém uma inclusão, denominada de picos, como mostra a figura 7.

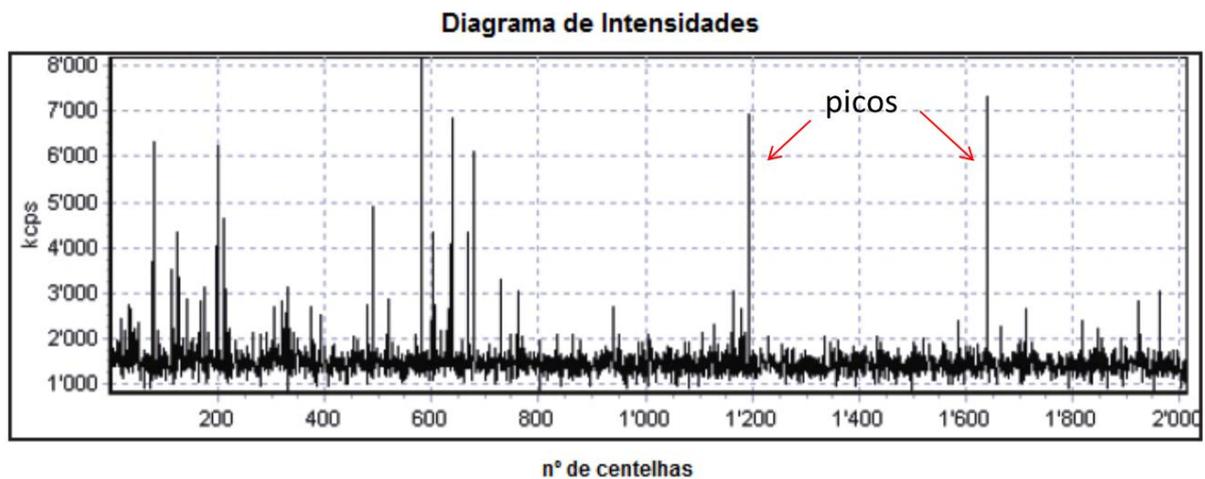
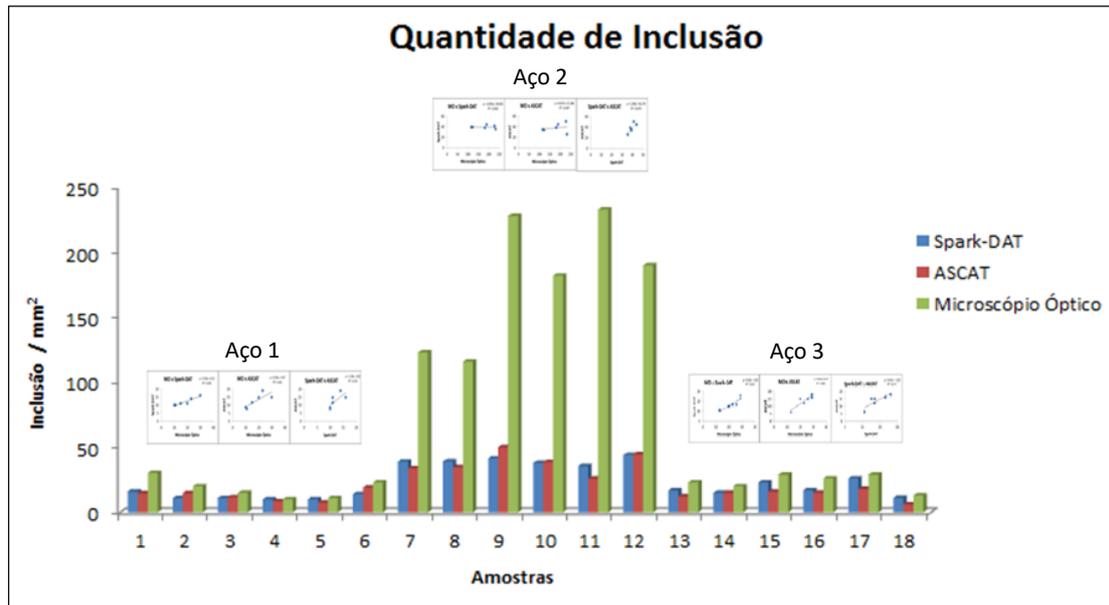


Figura 7. Diagrama de intensidades. [9]

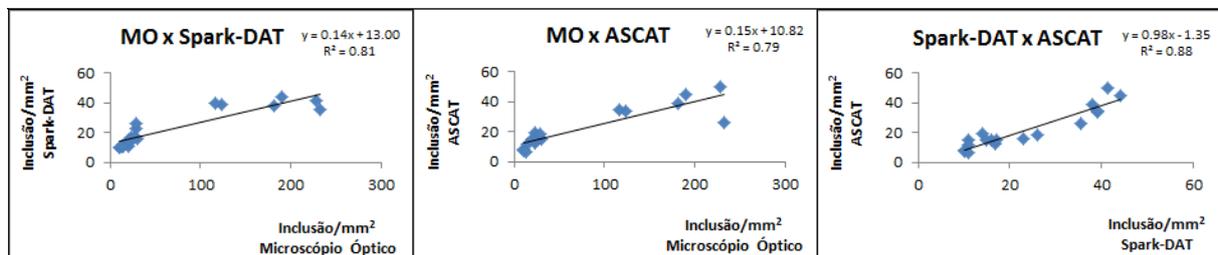
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As metodologias de análise de inclusão Spark-DAT e ASCAT são capazes de listar os componentes das inclusões. Vários tipos de inclusões foram observadas nos aços: sulfetos (CaS, MnS, TiS), óxidos ( $Al_2O_3$ , MgO, CaO, MnO,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ), aluminato de cálcio ( $Al_2O_3 \cdot CaO_y$ ), espinélios ( $Al_2O_3$ -CaO,  $Al_2O_3$ -MgO...). Essas inclusões são encontradas nos aços desoxidados ao alumínio, Murta [6]. Os resultados obtidos nas análises dos 3 tipos de aço estão apresentados na figura 8 na forma de quantidade total de inclusão/ $mm^2$  por metodologia de análise.



**Figura 8.** Quantidade de Inclusão/mm<sup>2</sup> nos 3 tipos de aço.

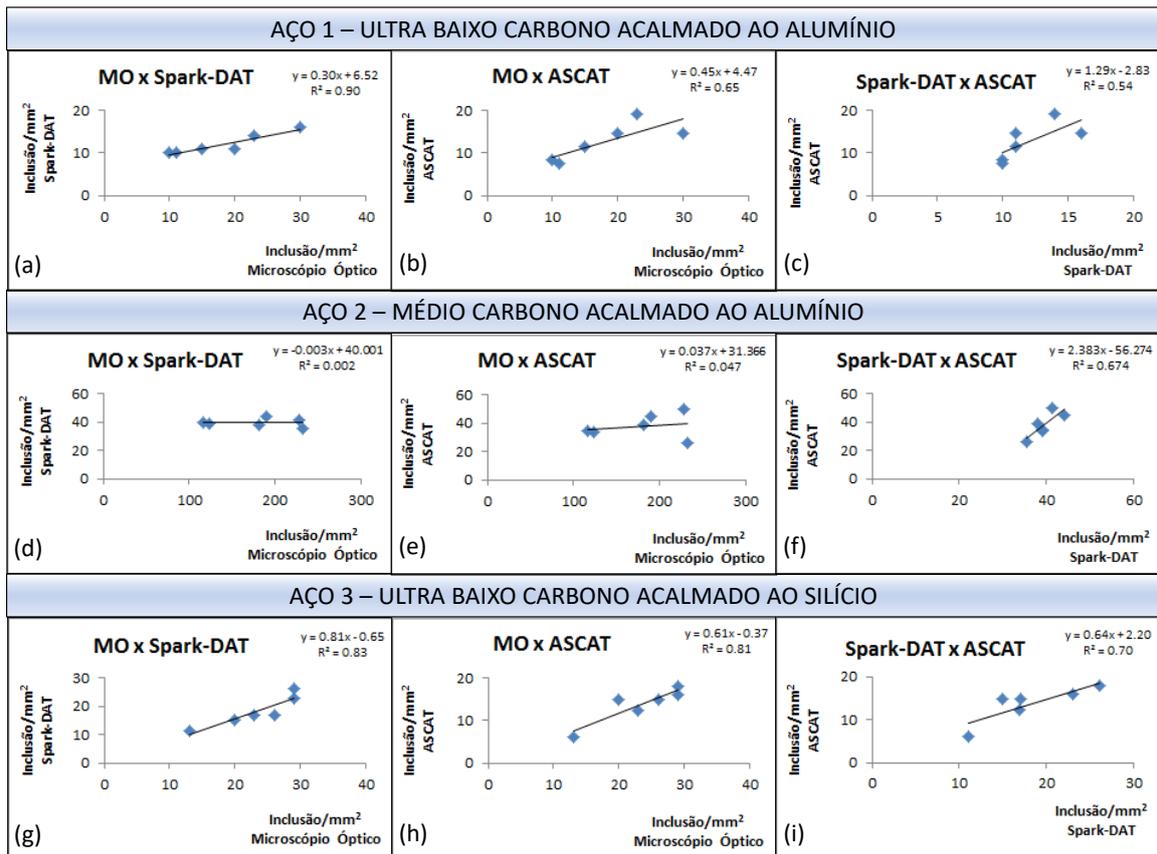
A avaliação dos resultados mostra que as 3 técnicas de medição apresentam semelhança na quantidade de inclusões encontradas para os 3 tipos de aço, exceto para a técnica de análise em microscopia óptica no aço 2. A correlação geral da quantidade de inclusão/mm<sup>2</sup> entre os métodos pode ser observada na figura 9. Este resultado demonstra que, em geral, existe uma coerência entre as técnicas quanto à quantidade das inclusões detectadas.



**Figura 9.** Correlação da quantidade de inclusão/mm<sup>2</sup> entre os métodos MO, Spark-DAT e ASCAT nas amostras analisadas.

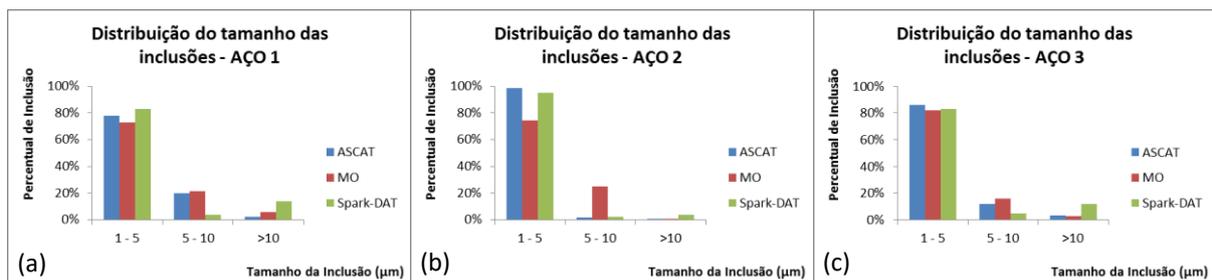
Estratificando a correlação das metodologias nos tipos de aço analisados, como mostrado na figura 10, nota-se que há relação entre todos os métodos e tipos de aço, exceto para as análises do Aço 2 efetuadas no microscópio, figura 10 (d) e (e).

Isso se deve ao fato dessa técnica analisar apenas a imagem e considerar inclusões todas as partículas encontradas. Os Aços 1 e 2 foram submetidos a análise no MEV, sendo detectado uma presença maior de microbolhas no Aço 2, justificando assim a quantidade irreal de inclusões analisadas em microscópio óptico.



**Figura 10.** Correlação da quantidade de inclusão/mm<sup>2</sup> entre os 3 métodos nos 3 tipos de aço.

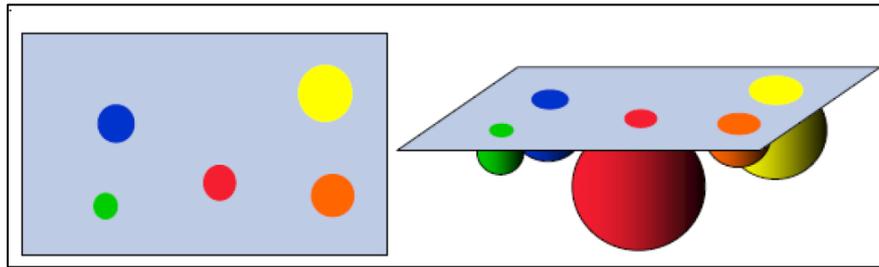
A figura 11 apresenta a distribuição do tamanho das inclusões por tipo de aço. Observa-se que as 3 técnicas de medição apresentam uma distribuição de tamanho deslocada para inclusões pequenas de até aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ . Entretanto, nos tipos de aço 1 e 3, a metodologia Spark-DAT apresenta maior quantidade de inclusões > 10  $\mu\text{m}$  e, no tipo de aço 2, destaca-se uma quantidade maior de inclusões no tamanho de 5 à 10  $\mu\text{m}$  na metodologia de microscopia óptica.



**Figura 11.** Distribuição do tamanho de inclusões por tipo de aço

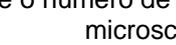
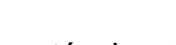
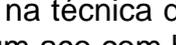
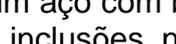
Essa diferença é explicada por Pande et al. [7], o qual afirma que duas ou mais inclusões podem estar sendo removidas em uma única centelha, dando a impressão de que foi encontrada uma única inclusão. Além disso, Spark-DAT é um método de análise de volume, podendo detectar inclusões profundas, tornando o tamanho da inclusão maior do que nas outras técnicas, conforme mostra a figura 12. Bohlen [8] diz que, nas técnicas de análises superficiais, as inclusões podem ser

consideradas menores do que realmente são, caso o corte de amostra se dê em uma seção superficial.



**Figura 12.** Inclusões relatadas como menores que seu tamanho real na microscopia. Böhlen (2011)

Dessa forma, inclusões muito grandes podem originar vários sinais. Por exemplo, quando várias centelhas são necessárias para a extração completa da inclusão, o sistema pode indicar a presença de mais de uma, o que pode ser verificado nos resultados da figura 13, onde há um maior desvio nas proporções médias e grandes em relação a microscopia, mas equivalendo-se na soma total entre elas.

	Volume removido	Superfície da amostra	Contagem de Inclusões		
			Spark-Dat	Técnicas superficiais	Realidade
1			1	1	1
2			1	1	1
3			1	1	1
4			1	0	1
5			1	2	2
6			1	1	2
7			2	0	1

**Figura 13.** Comparativo entre o número de inclusões detectadas pelo Spark-DAT e por técnicas de microscopia. Böhlen (2011)

Com relação à diferença na técnica de microscopia óptica da figura 11 (b), entende-se que, por se tratar de um aço com baixa limpidez, pode haver um elevado nível de dispersão de pequenas inclusões na mesma amostra. Assim, é possível que a contagem de inclusões pela tecnologia Spark-DAT possa ocorrer conforme o item 5 na figura 13, considerando um número de inclusões menor do que o real.

A técnica ASCAT possui uma limitação de contagem de até 3000 inclusões por amostra analisada. Assim, é provável que, em aços mais sujos, possa ser considerado um número final de inclusões menor do que o real. Nesse estudo, relacionamos a quantidade de inclusões / mm<sup>2</sup> nas 3 metodologias. O ASCAT possui critérios pre-definidos para exclusão de partículas que não são consideradas inclusões.

## 4 CONCLUSÃO

Os testes efetuados comprovaram a eficiência da técnica Spark-DAT como uma ferramenta capaz de fornecer informações quanto ao número e tamanho das inclusões presentes nos aços, de forma rápida e confiável.

Quanto ao tamanho das inclusões, observou-se que a metodologia Spark-DAT apresentou uma tendência a informar resultados um pouco maiores que os produzidos pelo ASCAT. Entretanto, não inviabiliza a utilização do método, pois é pouco significativo. Essa técnica possui uma vantagem sobre a técnica de análise superficial, pois permite a análise da inclusão com uma maior profundidade e não somente em sua superfície.

Assim, entende-se que as técnicas Spark-DAT e ASCAT se correlacionam, pois há a seleção da inclusão por composição química e não por contagem de partículas. Pode-se perceber que ambas as técnicas possuem limitações que levam a erros de análise, contudo na maioria das vezes apresentam resultados confiáveis e que podem ser úteis no controle de qualidade durante o processo de fabricação.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Arcelor Mittal Tubarão pelo suporte deste projeto e ao Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Espírito Santo – IFES pelo apoio.

## REFERÊNCIAS

- [1] Mu, W., Dogan, N. & Coley, K.S. Metall and Materi Trans B – 48: 2379. <https://doi.org/10.1007/s11663-017-1027-4>, 2017.
- [2] Carvalho, J. L. R. & Martins, T. B. Formação e Remoção de Micro Inclusões. Companhia Siderúrgica do Vale do Aço, Acesita – Aços Especiais Itabira, Timóteo – MG, pp 1-63, 1980.
- [3] Felix, A. M. Inclusões Não-Metálicas em Aços. Trabalho Apresentado no Curso de Solidificações de Metais – CPGM – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas, Belo Horizonte – MG, p. 1-50, 1991.
- [4] Gatellier, C.; Gaye, H.; Lehmann, J., “Origine des Inclusions dans les Aciers Peu Alliés”, La Revue de Métallurgie-CIT, pp. 541-553, 1995.
- [5] Nuspl, M. et al. Qualitative and quantitative determination of micro-inclusions by automated SEM/EDX analysis. Analytical Bioanalytical Chemistry, vol. 379, n. 4, pp. 640-645, 2004.
- [6] Murta, M. C. J. Análise de inclusões não metálicas em aço por espectrometria de emissão óptica associada ao sistema Spark-DAT. Belo Horizonte, 107p, 2013.
- [7] PANDE M. M.; GUO M.; DUMAREY R.; DEVISSCHER S; BLANPAIN B. Determination of steel cleanliness in ultra low carbon steel by pulse discrimination analysis optical emission spectroscopy technique. ISIJ International. Vol. 51, Nº 11, pp. 1778–1787, 2001.
- [8] BÖHLEN, J. M. Latest Developments in Optical Emission Spectroscopy. In: MEETING SPARK-DAT & AUTOMATION, 2011, Belo Horizonte: Thermo Fisher Scientific, p.71, 2011.
- [9] THERMO FISCHER SCIENTIFIC. *Spark-DAT Option: On-Line Single Spark Analysis: Application Note: 41232*, Ecublens, Suíça, 4p. 2007.