

ANTÓNIO MARIA DE MATOS CHAVES COSTA

Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

ESTUDO DE VALIDAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA TÉCNICA SEM-EDS PARA IDENTIFICAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS EM PARTÍCULAS DE MOTORES DE AVIÃO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa

Março, 2023

ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DA TÉCNICA SEM-EDS PARA IDENTIFICAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS EM PARTÍCULAS DE MOTORES DE AVIÃO

ANTÓNIO MARIA DE MATOS CHAVES COSTA

Mestre/Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Eng.^a Ana Paula Matos,
Suporte técnico do laboratório Físico-Químico
TAP Manutenção e Engenharia

Coorientadores: Prof. Dr. Mário Fernando José Eusébio,
Professor Auxiliar,
NOVA School of Science and Technology

Júri:

Presidente: Rui Manuel Freitas Oliveira,
Professor Associado com Agregação, FCT-NOVA

Vogais: Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca,
Professora Associada, FCT-NOVA,

Ana Paula Matos,
Suporte técnico do laboratório Físico-Químico
TAP Manutenção e Engenharia

Estudo de Otimização da Técnica SEM-EDS para Identificação de Ligas Metálicas em Partículas de Motores de Avião

Copyright © António Maria de Matos Chaves Costa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é fruto de um estágio de 6 meses na TAP Manutenção e Engenharia e fecha o ciclo de formação em Engenharia Química e Bioquímica, iniciado em 2017. É um símbolo que representa o culminar de um percurso de 5 anos que me levaram a conhecer pessoas fantásticas e que me motivaram e tornaram no que sou hoje. A todos muito obrigado.

Gostaria de expressar a minha gratidão aos meus orientadores de estágio e dissertação. Em particular, à Eng.^a Ana Paula Matos pela oportunidade de estágio, além de ter contribuído de forma inestimável para o projeto com sugestões, abordagem prática e o seu conhecimento. Ao Professor Dr. Mário Eusébio que durante os últimos três anos me foi apoiando não só neste trabalho, mas no meu processo académico. Não só como professor, mas agora como amigo, demonstrou sempre à parte do seu companheirismo e exigência característica, um elevado nível de conhecimento técnico e científico, inesgotável disponibilidade e uma postura ética e profissional exemplar. Quero agradecer a toda a equipa do laboratório da TAP M&E: Sílvia, Irene, Ascenso, Samuel e D. Helena por me ajudarem durante todo o período de estágio e se mostrarem sempre disponíveis a transmitir o seu conhecimento e criarem um ambiente de acolhimento transcendente, tornando mais fácil o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos meus pais e família, pilares do meu caminho, obrigado pela vossa paciência inesgotável, noites sem dormir e esforços incansáveis que têm contribuído para a realização dos meus sonhos. Espero que este trabalho vos deixe orgulhosos, tal como me deixam a mim.

Aos meus amigos: Pedro, Maria, Rodrigo, Vasco e Inês que me acompanharam durante toda a faculdade e do qual levo as amizades para a vida. Juntos, transformámos o que poderia ter sido um caminho longo e árduo numa experiência memorável.

A todos, a minha eterna gratidão.

“Não conheço melhor propósito do que cair ao tentar o grande e o impossível. Onde estaria a coragem e a grandeza se o sucesso fosse certo e não houvesse risco, o verdadeiro fracasso está quando nos encolhemos face aos desafios da vida.”

Friedrich Nietzsche
(Sommer-Herbst, 1873)

RESUMO

As partículas metálicas são geradas em motores de aviões como resultado da interação de superfície entre peças móveis ou do contacto com óleo lubrificante. Estas partículas entram no sistema de lubrificação e são recolhidas em bujões magnéticos. As partículas recolhidas são então analisadas no laboratório Físico & Químico da TAP M&E para identificar a liga metálica através da análise SEM-EDS. Com base no estudo realizado em 2018, foi adquirido o aparelho SEM-EDS em substituição do XRF. Foi verificada a viabilidade da técnica, e realizados esforços para otimizar os procedimentos e os métodos de limpeza de preparação das amostras.

Foram analisadas aproximadamente 550 partículas no decorrer dos testes presentes neste trabalho. Os resultados obtidos no estudo de validação e otimização foram bastante positivos com repetibilidade e identificação total das partículas correspondentes a ligas metálicas com tamanhos de até 30µm se: 1) se utilizar fita adesiva J-Lar para fixação de amostras no cartão de partículas; 2) se utilizar álcool etílico como solvente de limpeza; 3) se colocar o pin de alumínio a uma altura de borda de 0,3cm dentro do porta-amostras; 4) se fazer a leitura da superfície mais lisa da partícula; 5) se comparar os valores dos elementos com a tabela atualizada de intervalos de composição química.

Aponta-se uma proposta de rentabilidade para o uso do microscópio ao fornecer análises a clientes externos pelo custo estimado de 125€ por partícula, de maneira a abater os encargos do mesmo, investigações pessoais e gerar um lucro de 5.000€ anuais. Fica também como proposta futura, um software que identifique partículas automaticamente com os valores obtidos da análise em correspondência com a tabela de composição química.

Por fim, ficou demonstrado que a utilização deste equipamento em rotina, por parte do laboratório para identificação de amostras, permite uma melhoria significativa nos procedimentos de análise de causa raiz da presença de partículas nos filtros magnéticos de óleo no motor do avião.

Palavras chave: Identificação de liga metálica, SEM-EDS, limpeza de partículas, repetibilidade

ABSTRACT

Metal particles are generated in aircraft engines as a result of surface interaction between moving parts or contact with lubricating oil. These particles enter the lubrication system and are collected in magnetic plugs. The collected particles are then analyzed in TAP M&E's Physical & Chemical laboratory to identify the metal alloy through SEM-EDS analysis. Based on the study conducted in 2018, the SEM-EDS apparatus was purchased to replace the XRF. The feasibility of the technique was verified, and efforts were made to optimize the procedures and cleaning methods for sample preparation.

Approximately 550 particles were analyzed in the course of the tests present in this thesis. The results obtained in the validation and optimization study were very positive with repeatability and full identification of particles corresponding to metallic alloys with a size bigger than 30 μ m if: 1) using J-Lar adhesive tape to fix samples on the particle card; 2) using ethyl alcohol as a cleaning solvent; 3) placing the aluminum pin at an edge height of 0.3cm inside the sample holder; 4) reading the smoothest surface of the particle; 5) comparing element values with the updated table of chemical composition ranges.

A profitability proposal for the use of the microscope is made by selling analyses to external clients at 125€ per particle, in order to reduce the costs of the microscope, personal investigations, and to generate a profit of 5,000€ per year. A future proposal is also left for a software that identifies particles automatically with the values obtained from the analysis in correspondence with the chemical composition table.

Concluding, it was shown that the use of this equipment in routine, by the laboratory for the identification of particles, allows a significant improvement in the procedures for root cause analysis of the presence of particles in the magnetic filters of the aircraft engine oil.

Keywords: Metal alloy identification, SEM-EDS, particle cleaning, repeatability

ÍNDICE

1	ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO	1
1.1	TAP Air Portugal	1
1.1.1	Visão sobre TAP Manutenção e Engenharia (M&E)	1
1.1.2	Investigação Prévia	2
1.2	Monitorização Técnica e Procedimentos.....	3
1.3	Motivação e Objetivos de Estudo	6
2	ESTADO DA ARTE	9
2.1	Técnica SEM-EDS.....	9
2.1.1	SEM (<i>Scanning Electron Microscopy</i>).....	9
2.1.2	EDS (<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>).....	12
2.2	Evolução da Técnica	15
2.3	Comparação com Outras Técnicas	18
2.3.1	Técnicas de Pré-Tratamento.....	19
2.3.2	Técnicas de Análise	20
2.4	Métodos de Quantificação.....	22
2.5	Outros usos da técnica	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	Equipamento	27
3.2	Preparação das Amostras	29
3.3	Ligas Utilizadas.....	30
3.3.1	Análise de Ligas standard	31
3.3.2	Reformulação da Tabela de ligas	33
3.4	Limites de Detenção Instrumental	33

3.5	Plano de Ação.....	34
4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	35
4.1	Ponderação de Causas-Raiz da Não Identificação de Ligas.....	35
4.2	Validação do Método de Limpeza de Partículas.....	36
4.3	Influência do Porta-Amostras na Identificação das Ligas Metálicas	41
4.4	Influência do Tipo de Fita Cola na Identificação das Ligas Metálicas	42
4.5	Influência da Superfície na Identificação das Ligas Metálicas.....	44
4.6	Influência de Causas-Raiz Sem Ações de Melhoria Associadas.....	46
4.6.1	Tamanho da Partícula na Identificação das Ligas Metálicas	46
4.6.2	Limpeza do Instrumento na Identificação das Ligas Metálicas	48
4.7	Desenvolvimento do Novo Método de Análise	49
4.8	Validação do Procedimento a Implementar	52
4.8.1	Teste Cego de Partículas Analisadas Anteriormente	53
4.8.2	Teste Cego de Novas Partículas	54
4.9	Proposta de Rentabilidade do Instrumento.....	55
5	CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO	57
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
	APÊNDICE A.....	65
	APÊNDICE B	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Espectrómetro do Laboratório Físico-Químico TAP: EDXRF ED2000	2
Figura 1.2 – Corrente de distribuição de óleo em motores de avião	3
Figura 1.3 - Diferentes partículas apanhadas nos bujões magnéticos	4
Figura 1.4 - Diagrama CFM para recolhas de partículas.	5
Figura 1.5 - Demonstração da retirada de partículas M50 e exemplo de cartão de amostra	6
Figura 2.1 - Esquema do interior de um microscópio eletrónico de varrimento.	10
Figura 2.2 - Diagrama representativo da recolha de BSE e de SE pelo detetor ET.	11
Figura 2.3 - Esquema do efeito de aceleração de voltagem na qualidade da imagem.....	12
Figura 2.4 - A geração de raios-X em duas fases	13
Figura 2.5 - Níveis de energia de eletrões e transições raio-X	14
Figura 2.6 - Gráfico dos artigos publicados entre 1970 e 2021 sobre “SEM” e “TEM”	16
Figura 2.7- Modelo de um banho ultrassons.....	19
Figura 2.8 – Comparação de quatro técnicas comuns para análise elementar de amostras	21
Figura 2.9 – Descrição das curvas $\phi\rho z$ através da expressão Gaussiana.	24
Figura 2.10- Número de artigos publicados para SEM-EDS em diferentes campos	26
Figura 3.1 - Microscópio SEM-EDS Phenom ProX.	27
Figura 3.2 - Monitor de identificação dos elementos software Phenom World.....	27
Figura 3.3 - Pinos de alumínio e adesivos de carbono	29
Figura 3.4 – Porta-Amostras utilizado.	29
Figura 3.5 - Banho de Ultrassons Branson 2510.....	30
Figura 3.6 - Fotografia das Ligas Standard analisadas	31
Figura 3.7 – Rolamento de Esferas FWS.....	32
Figura 3.8 - Suporte de entrada da caixa de velocidades FWS de aço 17-4 PH.	32
Figura 3.9 - Diagrama do plano de ação para a otimização da técnica SEM-EDS	34
Figura 4.1 - Diagrama Ishikawa para análises erradas de partículas de motores de avião.	35
Figura 4.2 - Limpeza de partículas AISI 4340 numa caixa de Petri.....	36
Figura 4.3 - Altura controlo do pin de alumínio ao porta-amostra.	41
Figura 4.4 -Diferentes marcas de fitas adesivas.	43
Figura 4.5 - Imagem SEM-EDS de partículas M50 da superfície exterior e interior.....	45
Figura 4.6 - Imagem SEM-EDS de partículas 17-4 PH de Tamanho 1 e 2	47

Figura 4.7 - Esquema de aplicação do método de análise	52
--	----

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição das ligas standard com intervalos de especificação elementar.....	32
Tabela 4.1 - Resultados da limpeza de óleo 30 min (t.a.).....	37
Tabela 4.2 - Resultados da limpeza de óleo 30 min (t.a.) com uso de ultrassons.....	38
Tabela 4.3 - Resultados da limpeza de óleo 5 horas (temperatura 170°C)	39
Tabela 4.4 - Resultados da limpeza de óleo 5 horas (temperatura 300°C) com álcool etílico...	40
Tabela 4.5 - Resultados da influência da altura do pin de alumínio ao porta-amostras.	42
Tabela 4.6 - Resultados da influência das fitas adesivas.	43
Tabela 4.7 - Resultados da influência do tipo de superfície exterior e interior.	45
Tabela 4.8 - Tamanhos de cada amostra consoante o seu tipo (<i>Size1</i> , <i>Size2</i>) e a sua liga.....	47
Tabela 4.9 - Resultados da influência do tamanho consoante o seu tipo (<i>Size1</i> , <i>Size2</i>).	48
Tabela 4.10 - Resultados da influência da sujidade do microscópio	48
Tabela 4.11 - Composição química de ligas metálicas presentes em motores.....	50
Tabela 4.12 - Composição química de ligas metálicas presentes em motores (continuação)...	51
Tabela 4.13 - Resultados do teste cego de partículas analisadas previamente.....	53
Tabela 4.14 - Resultados do teste cego de partículas nunca analisadas.	54

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy (Espectroscopia de Absorção Atômica)
AMS	Aerospace Material Specification (Especificação de Material Aeroespacial)
BSE	Backscattered Electrons (Elétrons Retrodifundidos)
CRT	Cathode Ray Tube (Tubo de Raios Catódicos)
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis (Análise Dispersiva de Energia de Raios-X)
EDXRF	Energy Dispersive X-ray Fluorescence (Dispersão de Energia de Fluorescência Raios-X)
IDL	Instrumental Detection Limit (Limite de Detenção do Instrumento)
keV	kilo elétron-Volt
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Espectroscopia de Plasma Induzida por Laser)
MRO	Maintenance, Repair & Overhaul (Manutenção, Reparo e Revisão)
MS	Mass Spectroscopy (Espectroscopia de Massa)
NAA	Neutron Activation Analysis (Análise por Ativação com Neutrões)

OES	Optical Emission Spectroscopy (Espectroscopia de Emissão Ótica)
PIXE	Particle Induced X-Ray Emission (Emissão de Raios-X Induzidos por Partículas)
SE	Secondary Electrons (Elétrons Secundários)
SDD	Silicon Drift Detector (Detetor de Desvio de Silício)
SEM	Scanning Electron Microscope (Microscópio Eletrônico de Varrimento)
SEM-EDS	Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy (Microscopia Eletrônica de Varrimento-Espectroscopia Dispersiva de Energia)
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry (Espectrometria de Massa de Iões Secundários)
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope (Microscópio Eletrônico de Varrimento por Transmissão)
SRXRF	Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence (Fluorescência de Raios-X por Radiação de Sincrotrão)
TEM	Transmission Electron Microscope (Microscópio Eletrônico de Transmissão)
TXRF	Total Reflection X-Ray Fluorescence (Fluorescência de Reflexão Total de Raios-X)
XRF	X-Ray Fluorescence (Fluorescência de Raio-X)
WDS	Wavelength Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia Dispersiva de Comprimento de Onda)
μ-XRF	Micro X-Ray Fluorescence (Micro Fluorescência de Raio-X)

ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO

1.1 TAP Air Portugal

1.1.1 Visão sobre TAP Manutenção e Engenharia (M&E)

A TAP é criada em Março de 1945 com o nome “Transportes Aéreos Portugueses” e é pioneira na ligação de Portugal ao resto do mundo por mais de 70 anos. Nasceu no país dos exploradores. Cresceu, alterou-se, acompanhou a evolução da aviação e deixou uma marca em eventos históricos.

A companhia aérea é membro da *Star Alliance*, primeira aliança global iniciada por cinco das principais companhias do mundo (*Air Canada*, *Lufthansa*, *Scandinavian Airlines*, *Thai Airways* e *United Airlines*), que é hoje a maior aliança neste setor.

A rede TAP cobre 93 destinos em 36 países diferentes a nível mundial. Operando em média cerca de 2500 voos por semana, dispõe à data de 30 Setembro de 2021 de uma frota de 83 aeronaves entre as quais: A319-100; A320-200; A320 NEO; A321-200; A321 NEO; A330-200; A330-900 [1].

A TAP Manutenção e Engenharia (TAP M&E) é um dos primeiros *Maintenance, Repair & Overhaul* (MROs) do mundo a implementar integralmente, desde 2011, um Sistema de Gestão de Segurança (SMS) em todos os seus processos e atividades, liderando o caminho em várias frentes e colaborando com as várias partes interessadas na promoção da segurança. Os seus serviços obedecem a critérios de excelência, competência e compromisso social, respeitando as normas estatutárias implementadas, de forma a satisfazer as expectativas dos seus clientes, internos e externos, posicionando-se, assim, como parceiro estratégico para o cumprimento dos objetivos de todos os interessados [2].

1.1.2 Investigação Prévia

No ano de 2018 a TAP em conjunto com o aluno Tiago João Almeida Caetano chegou a estudos conclusivos, tendo sido elaborada uma tese com o título *Estudo de Otimização da Técnica XRF para Identificação de Ligas Metálicas em Partículas de Motores*. Esta investigação teve como objetivo melhorar a capacidade de análise do aparelho X-Ray Fluorescence (XRF) para identificar corretamente as diferentes ligas metálicas encontradas nas partículas observadas (Figura 1.1).



Figura 1.1 - Espectrómetro do Laboratório Físico-Químico TAP: EDXRF ED2000 (Exterior e Interior).

Neste estudo, após verificar a adequabilidade da técnica XRF, organizou-se um trabalho de otimização de preparação da amostra e métodos de quantificação do espectrómetro. Apesar de terem sido implementados alguns métodos de otimização (nomeadamente: usar um porta-amostra que não necessite de fita adesiva para afixar a partícula; efetuar uma limpeza das partículas com um solvente; aplicar métodos semi-quantitativos estudados; e identificar as partículas utilizando intervalo de representação), não foi possível atestar a adequabilidade que se pretendia devido a erros nas leituras de alguns elementos e à impossibilidade de abranger tamanhos de partículas inferiores a 200 μm [3].

Com a conclusão da investigação, foi sugerido como alternativa o uso do aparelho e da técnica em causa neste estudo *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy* (SEM-EDS) como solução para remediar os problemas encontrados anteriormente e beneficiar financeiramente caso evite a retirada de apenas um motor para inspeção geral [3]. O aparelho em causa, objeto de estudo, foi mais tarde adquirido pela TAP M&E.

1.2 Monitorização Técnica e Procedimentos

Quando os irmãos *Wright* fizeram o seu primeiro voo em 1903, não existiam técnicos de manutenção de aviação. Com o avançar do tempo e da tecnologia, o transporte aéreo tornou-se cada vez mais usado no nosso dia-a-dia e, como tal a necessidade de segurança e preservação foi-se revelando cada vez mais importante.

A primeira forma de monitorização de óleo em motores de aeronaves era através de pressão, temperatura e quantidade do mesmo. Mais tarde, indicadores eletrónicos foram adicionados para alertar as equipas de manutenção sobre filtros entupidos e outro tipo de sinais. Para além de um menor custo de aquisição, o uso desta monitorização possibilita obter resultados com maior confiança, maior garantia de qualidade e maior segurança do equipamento [4].

No método de análise ao óleo em questão pretende-se averiguar o desgaste dos componentes do motor. Com o decorrer dos voos, e continuo ciclo dos mesmos, os equipamentos do motor vão sofrendo deterioração, havendo depósito de partículas na corrente de lubrificação de óleo (Figura 1.2). Estas partículas, por sua vez, são captadas através de bujões magnéticos, filtros e outro tipo de detetores. Resta então saber se de facto estas partículas apresentam algum tipo de risco imediato ao comportamento da aeronave ou se servem apenas de aviso para uma simples manutenção da mesma [4].

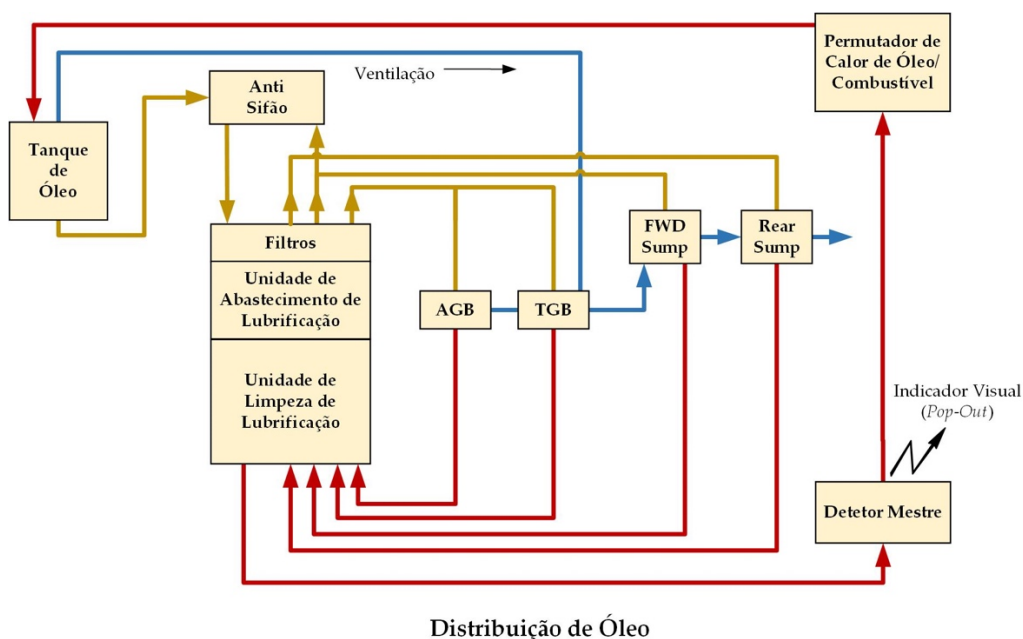


Figura 1.2 – Corrente de distribuição de óleo em motores de avião [5].

A recolha de partículas deve efetuar-se em pontos cruciais do motor que estejam associados a mecanismos cuja falha compromete o funcionamento e integridade do avião. Estes sistemas de monitorização são verificados periodicamente e contêm alertas para a presença de fragmentos. A título de exemplo, nos aviões A340 o sistema envia mensagem de falha para o *cockpit* e nos aviões A320 um sistema de *pop-out* efetua esse alerta (Figura 1.2).

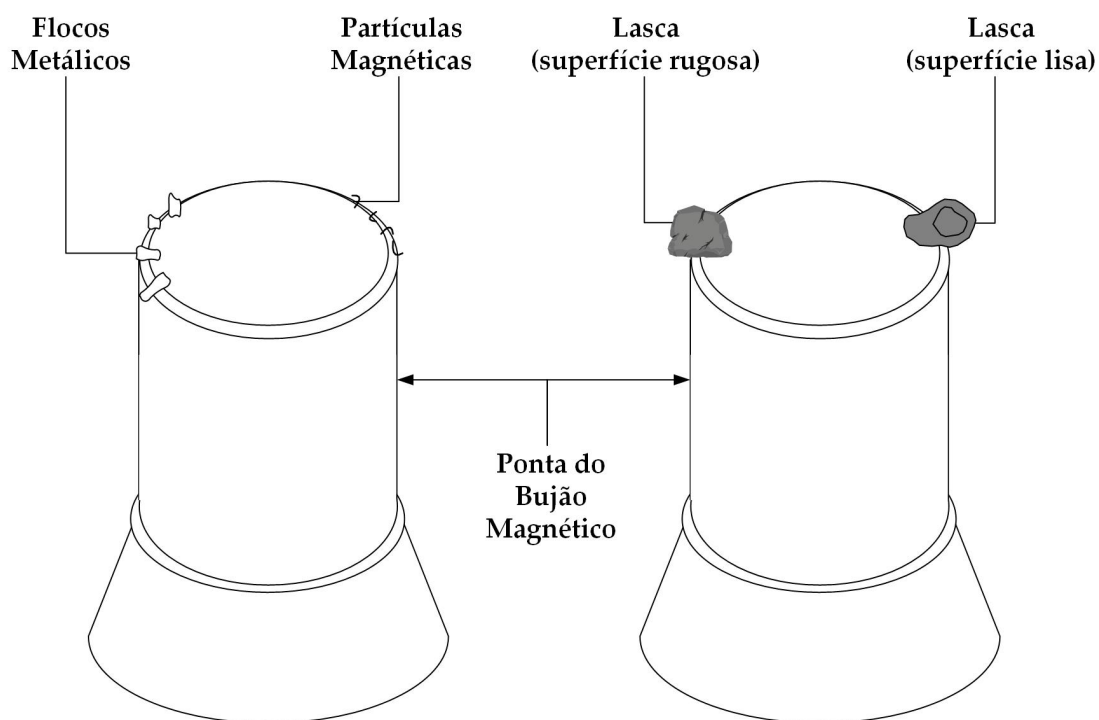


Figura 1.3 - Diferentes partículas apanhadas nos bujões magnéticos [6].

Existe uma avaliação imediata das limalhas quanto à forma, quantidade e tipo de limalha (Figura 1.3). Esta análise pode ser feita em qualquer tipo de ambiente (linha ou hangar) e tem de ser sempre efetuada após a recolha das limalhas. Todos os tipos de sistemas presentes no motor conseguem captar apenas partículas de tamanho acima dos $50\ \mu\text{m}$, caso contrário terá de ser feita uma análise aprofundada ao óleo do mesmo. Revela-se, como tal, importante seguir o procedimento fornecido pelos fabricantes, pois o seu resultado vai ditar a operacionalidade do motor [6].

Este procedimento pode ser repartido em três cenários possíveis, após a avaliação das partículas [6]:

1. Não são necessárias ações adicionais e o motor pode continuar o seu funcionamento normal.

2. Partículas são enviadas para análise laboratorial, o motor continua em funcionamento com devida monitorização enquanto se aguarda os resultados para definir o próximo plano de ação.
3. Parar temporariamente avião até obter os resultados do laboratório.

Todos os cenários descritos anteriormente definem o plano de ação de um Técnico de Manutenção e Engenharia (TMA) e listam-se por ordem crescente do risco que apresentam. Alguns dos fabricantes produzem o seu próprio diagrama de decisão que contem o plano de instruções a seguir, consoante o tamanho de cada partícula. Abaixo apresenta-se o diagrama que a CFM fornece para os motores das aeronaves A320 e A340 [7].

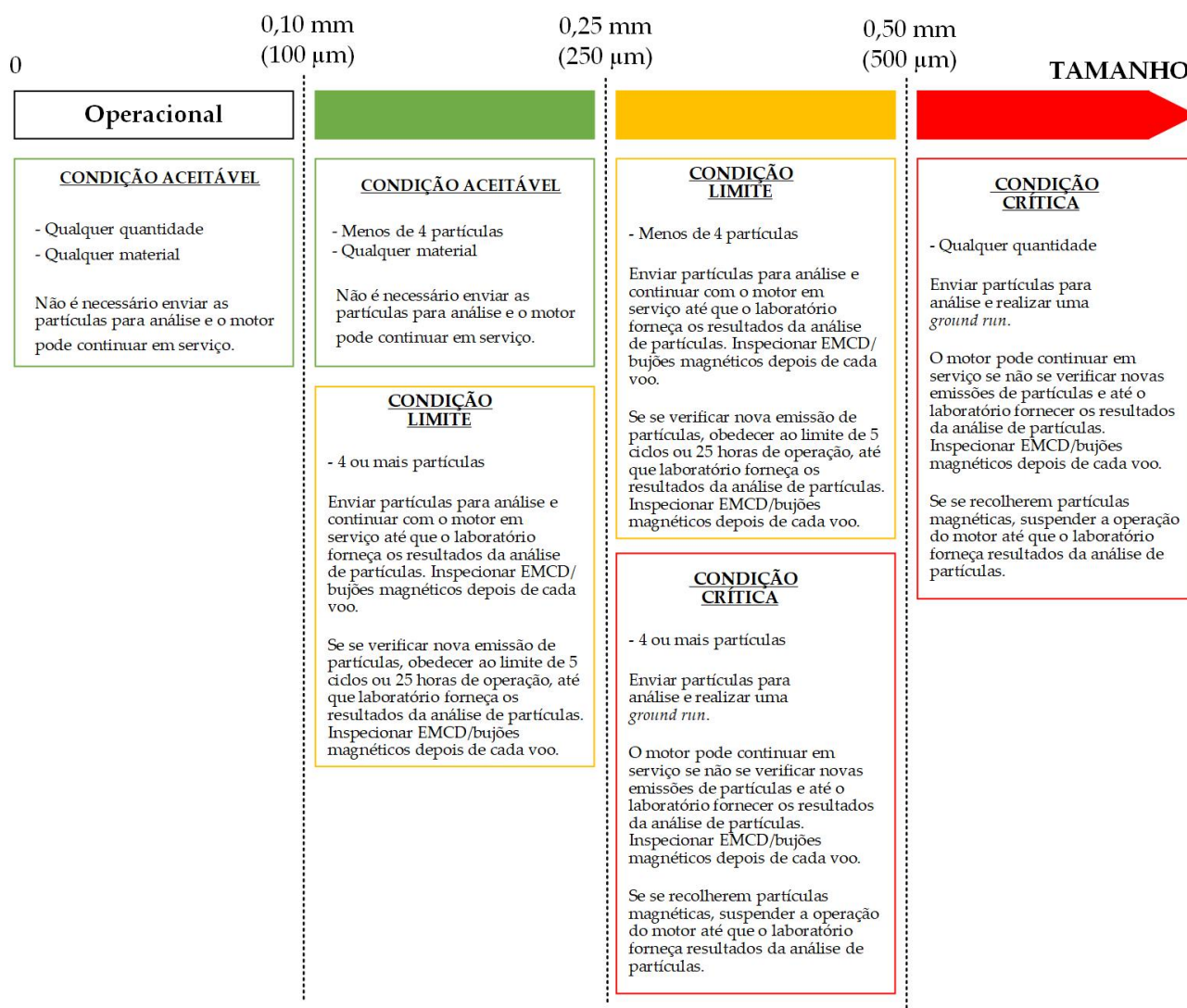


Figura 1.4 - Diagrama CFM para recolhas de partículas [7].

Se for decidido que as partículas precisam de uma análise em laboratório, estas são retiradas com o cuidado de minimizar qualquer tipo de impurezas, utilizando para isso uma pequena porção de fita adesiva (Figura 1.5). Posteriormente, as partículas são lavadas com um solvente e analisadas com o microscópio eletrónico SEM-EDS.

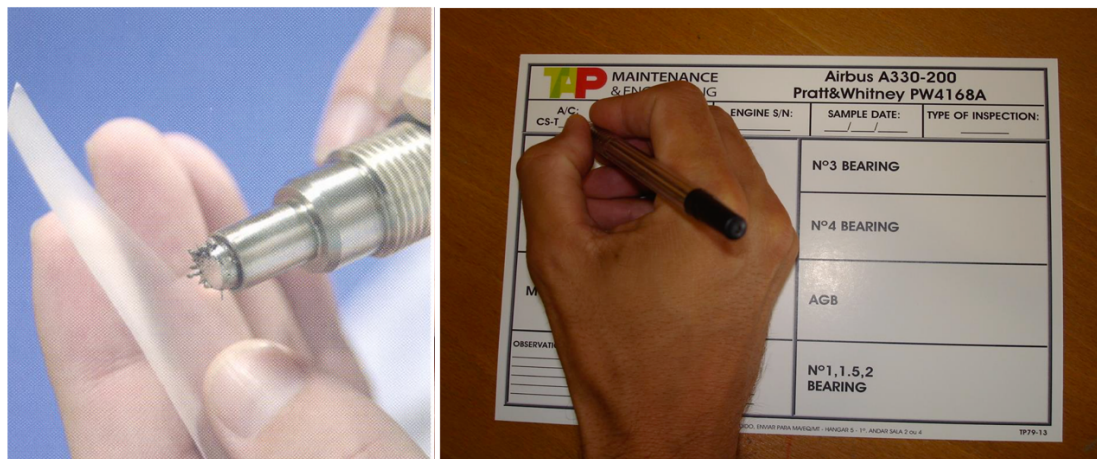


Figura 1.5 - Demonstração da retirada de partículas M50 e exemplo de cartão de amostra [6].

1.3 Motivação e Objetivos de Estudo

O diagnóstico do motor, que na sua génese se baseou em métodos essencialmente empíricos, tem beneficiado dos avanços tecnológicos que proporcionam melhores sensores e dispositivos de monitoração eletrónica e, consequentemente, uma maior fiabilidade dos métodos analíticos e modelagem do motor. A principal motivação deste desenvolvimento é, não surpreendentemente, o custo. A despesa cada vez maior associada ao combustível, à aquisição de motores e peças de reposição, à manutenção e revisão geral contribuem para o custo de um motor durante todo o seu ciclo de vida [8].

Ligas como M50, M50 Nil e AISI 52100 são consideradas de alto risco, tendo de haver retirada imediata do motor do avião para manutenção, o que determina a criticidade das partículas no desempenho dos aparelhos de análise, nomeadamente no que diz respeito ao tipo de liga, morfologia e dimensão. Assim se estabelece que a identificação correta das partículas pode implicar não só um encargo acrescido de trabalho, e consequente aumento de despesa, como um risco para a segurança do próprio avião.

Observando os estudos realizados pelo laboratório TAP entre 2014 e 2018, podemos verificar que o aparelho utilizado previamente para analisar as partículas

apresentou uma identificação inconclusiva das mesmas em cerca de 67% das situações. Apesar de ter sido realizada uma otimização, foi concluída a necessidade do microscópio de varrimento eletrónico (SEM-EDS) para obter os resultados pretendidos [3], o que levou à recente aquisição do microscópio Phenom ProX Generation 5.

A viabilidade financeira da TAP, capital para a sua sustentabilidade, passa necessariamente pela diminuição dos custos operacionais, sem com isso comprometer a segurança dos seus ativos materiais, dos passageiros e operadores. Tal facto implica que algumas das suas principais preocupações sejam a avaliação de desempenho dos seus aparelhos de análise face ao estado da arte atual, os métodos de análise utilizados, os níveis de confiança que apresentam e a capitalização desses mesmos aparelhos. Dando-se como demonstrada a relevância do tema, pretendemos com este trabalho:

- Validar que o recente investimento feito na compra de um novo aparelho permite uma análise de partículas fiável e em linha com os resultados esperados.
- Validar um novo método de limpeza de partículas (capaz de assegurar homogeneidade e consistência nos resultados, ao mesmo tempo que mantém a integridade da partícula).
- Analisar soluções de otimização no procedimento e método de preparação da amostra.
- Fazer uma breve análise financeira, tendo em conta uma rentabilidade estimada.

ESTADO DA ARTE

2.1 Técnica SEM-EDS

2.1.1 SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

Um microscópio eletrônico de varredura (SEM) é um microscópio que usa um feixe de elétrons em vez de luz para realçar pequenos objetos ou características que estão além do alcance do olho humano. O feixe de elétrons usado neste microscópio pode ser lido na superfície de uma amostra para criar imagens que são exibidas num monitor. Este aparelho pode ampliar um objeto até 1 milhão de vezes comparado com o seu tamanho original e pode ver detalhes de até 1 nanómetro.

Devido ao menor comprimento de onda dos elétrons, estes são capazes de mostrar mais detalhes em materiais do que a luz ótica. Permite aos cientistas observar as superfícies submicroscópicas a uma nanoescala para determinar as diferentes propriedades apenas captadas deste modo. Por conseguinte, o SEM é uma ferramenta de caracterização que fornece informação sobre a estrutura da superfície, composição e defeitos dos vários materiais, tornando-se um dos instrumentos mais poderosos e versáteis, usado por cientistas de várias áreas que trabalham numa grande variedade de indústrias [9].

O interior do microscópio dividido nas suas cinco partes mais importantes, o canhão de elétrons, o ânodo, as lentes magnéticas, a amostra e por fim o detetor de elétrons, apresenta-se na figura seguinte (Figura 2.1).

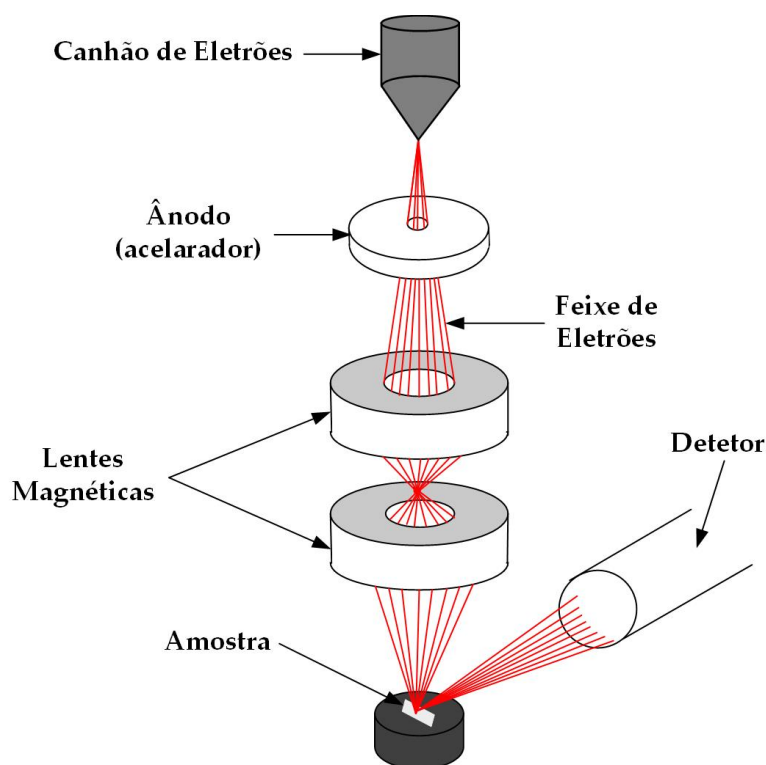


Figura 2.1 - Esquema do interior de um microscópio eletrônico de varrimento.

No topo do microscópio o canhão de elétrons (*electron gun*) produz um feixe de elétrons estável com alta corrente, tamanho de precisão pequeno, energia ajustável e em pequena dispersão. Este feixe é produzido através de aquecimento ou aplicando um campo elétrico forte em certos filamentos. Estes filamentos geralmente são feitos de tungstênio e têm uma ponta muito afiada para que seja emitido um fluxo muito estreito [10].

Ao passar pelo ânodo os elétrons são acelerados na coluna do microscópio. Isto acontece devido ao facto de tanto o ânodo como os elétrons serem carregados negativamente criando então uma força de repulsão que catapulta a sua movimentação. As lentes magnéticas têm por sua vez a função de garantir que o raio do feixe seja muito estreito para atingir a amostra.

Depois dos elétrons entrarem em contacto com a amostra, estes são dispersos e captados por um detetor que vai ler o sinal de cada ponto detetado com diferentes tipos de energia. O uso de diferentes detetores vai fornecer-nos informações distintas acerca da amostra. Por fim, os raios-X, igualmente produzidos pelos elétrons, são usados para descobrir quais os elementos existentes na amostra em teste.

Dentro do detetor, os dois sinais mais frequentemente utilizados para produzir imagens SEM são os eletrões secundários (SE) e os eletrões retrodifundidos (BSE). O detetor padrão Everhart-Thornley (ET)¹ recolhe tanto os eletrões secundários como os retroespalhados, como mostra a Figura 2.2. Tanto os sinais SE como BSE são recolhidos quando é aplicada uma tensão positiva no ecrã do coletor que se situa na frente do corpo do detetor. Com uma voltagem negativa no ecrã do coletor, é capturado um sinal puro de BSE porque os SEs de baixo consumo energético são repelidos. Os eletrões capturados pelo cintilador/fotomultiplicador são então amplificados para exibição no tubo de raios catódicos (CRT) de visualização [10, 11].

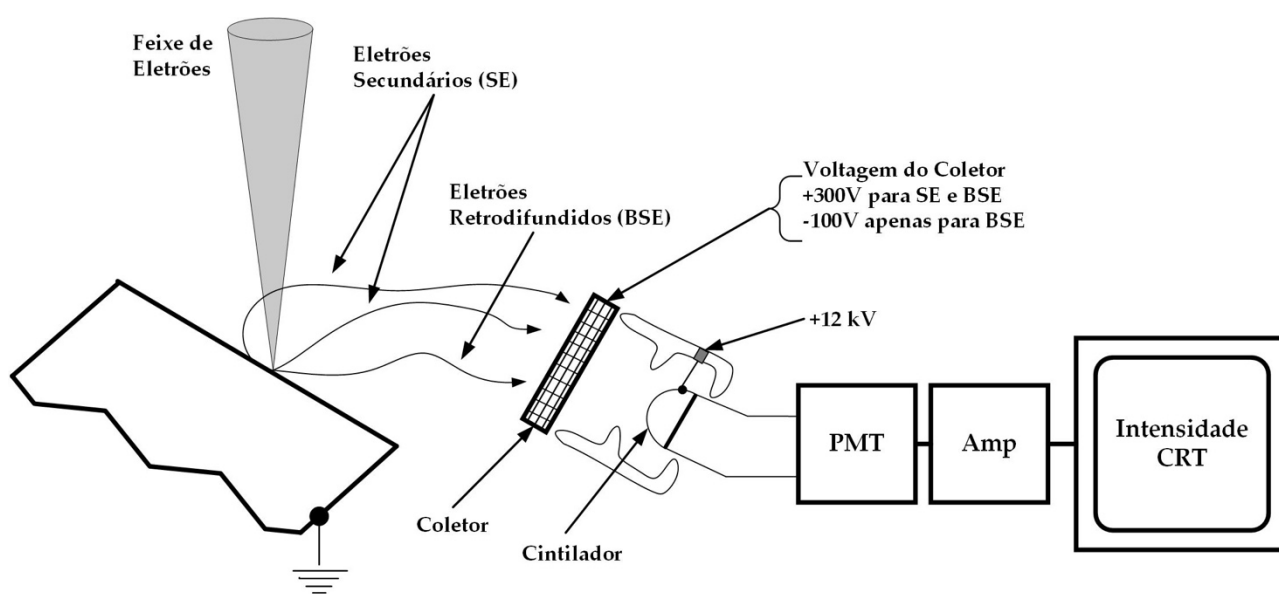


Figura 2.2 - Diagrama representativo da recolha de BSE e de SE pelo detetor ET [11].

Pode-se exercer diferentes intensidades de voltagens na amostra. A tensão acelerada é a diferença de potencial entre o filamento e o ânodo. A magnitude da tensão aceleradora utilizada durante a microscopia vai ter uma relação direta com a extensão das características da superfície, a resolução espacial, o brilho, as irregularidades cromáticas, o volume de interação, o efeito da borda, a acumulação de carga, a contaminação do feixe, e tanto o dano como a força que o sinal analítico de raios-X vai ter. Na Figura 2.3 podemos perceber as vantagens e desvantagens de usar diferentes tipos de voltagem na definição e resolução da imagem [12].

¹ Thomas E. Everhart e Richard F. M. Thornley, publicaram em 1960 o seu desenho para aumentar a eficiência dos detetores de eletrões secundários existentes, adicionando um tubo leve para transportar o sinal de fótons do cintilador dentro da câmara de vácuo do SEM para o fotomultiplicador fora da câmara, criando o detetor mais usado frequentemente.



Figura 2.3 - Esquema do efeito de aceleração de voltagem na qualidade da imagem [12].

É importante realçar que toda a coluna de eletrões precisa de estar sob vácuo. Como todos os componentes de um microscópio eletrónico, a fonte de eletrões é fechada dentro de uma câmara especial para preservar o vácuo e protegê-la de contaminação, vibrações e ruído. Para além de proteger a fonte de eletrões de ser contaminada, o vácuo também permite ao utilizador adquirir uma imagem de alta resolução. Na ausência de vácuo, outros átomos e moléculas podem estar presentes na coluna e interagir com o feixe fazendo com que este seja redirecionado, reduzindo a qualidade da imagem e erros de análise da amostra. A níveis de alto vácuo também se aumenta a eficiência na recolha de eletrões pelos detetores que se encontram na coluna.

2.1.2 EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*)

A Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS, por vezes também chamada EDX ou Análise Dispersiva de Energia por Raios-X) é a ferramenta de análise química mais frequentemente utilizada na análise de falhas². Tem algumas vantagens muito significativas, é utilizado como anexo ao SEM e a sua análise é realizada em minutos. Os espectros são facilmente interpretados e obtém uma boa resolução espacial. Apresenta também algumas limitações como ferramenta de análise, a sua sensibilidade é limitada a concentrações na ordem de 0,1% no volume amostrado e este é relativamente grande em comparação com a espessura de filmes finos semicondutores e partículas submicrónicas. Por fim, é uma análise que fornece

² A análise de falhas é o processo de recolha e análise de dados para determinar a causa de uma falha, muitas vezes com o objetivo de determinar ações de correção ou responsabilidades.

informação estritamente atômica em oposição à molecular.

O processo característico de geração de raios-X (Figura 2.4) é iniciado com a ejeção de um elétron de uma orbital interior para formar um espaço vazio. A partir deste estado excitado, um elétron de orbital superior cai na orbital interior. Um raio-X é gerado com uma energia igual à diferença entre as energias das orbitais de partida e chegada do elétron.

Outras fontes de radiação podem ser utilizadas para gerar o mesmo estado de excitação inicial; por exemplo, os raios-X são utilizados na fluorescência de reflexão total de raio-X (TXRF) para gerar os mesmos tipos de raios característicos [13].

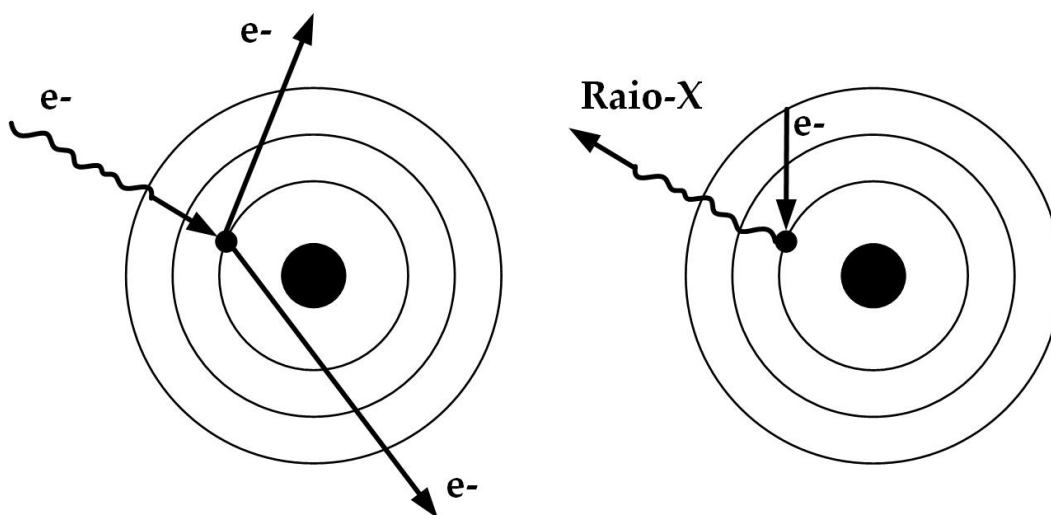


Figura 2.4 - A geração de raios-X em duas fases, liberação da orbital interior (esquerda), preenchimento proveniente de uma orbital superior (direita) [13].

A nomenclatura para os vários raios-X segue o seguinte padrão: os nomes são dados da orbital inicial de onde o elétron é retirado, utilizando K, L, M e N como nomes da orbital; e uma letra grega é utilizada para designar o número de orbitais acima da vaga da qual o elétron substituto cai α , β , γ e δ (Figura 2.5).

Dado que os raios-X característicos têm uma correspondência de energia específica para cada elemento, o elemento pode ser identificado a partir do pico de energia e o conteúdo do elemento no composto pode também ser analisado a partir da intensidade integrada do pico. É importante referir que quando o estado excitado do átomo com um buraco muda para o estado do solo, um elétron de Auger pode ser emitido em vez da característica emissão de raios-X [14]. Em geral, a probabilidade de emissão dos raios-X característicos aumenta com o aumento do número atômico,

enquanto a probabilidade de emissão dos elétrons de Auger diminui complementarmente. Assim a análise EDS é mais útil com elementos pesados, especialmente quando o conteúdo do elemento é pequeno [15].

O Efeito Auger consiste num processo espontâneo em que um átomo com a orbital interior (K) vazia se reajusta a um estado mais estável através da mudança de um ou mais elétrons em vez de irradiar um único fóton de raio-X [16].

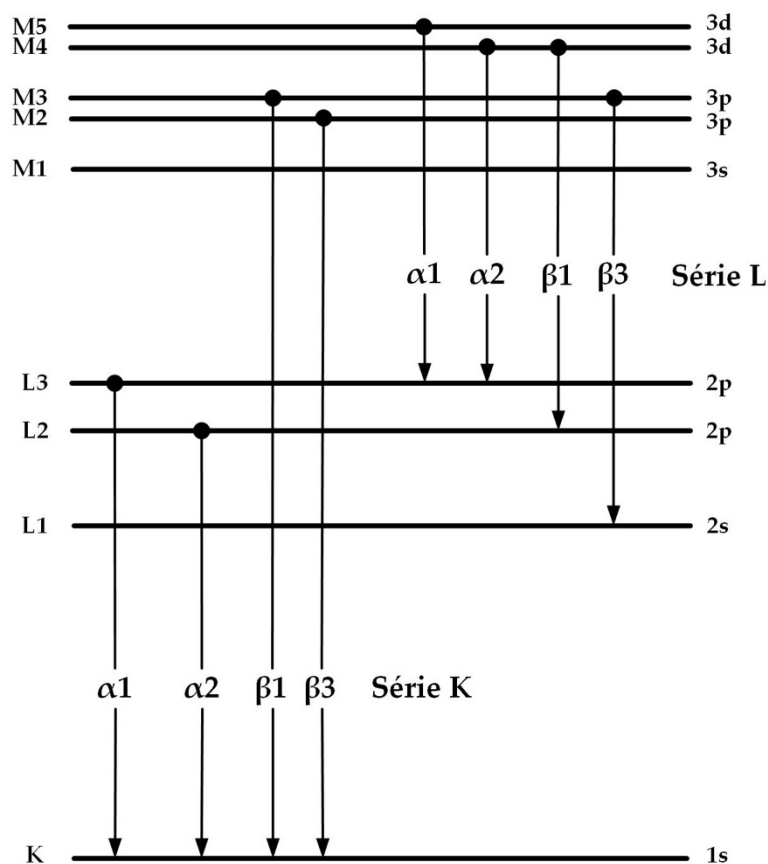


Figura 2.5 - Níveis de energia de elétrons e transições raio-X [15].

A análise em que o feixe de elétrons incidente é parado num ponto de uma amostra e o raio-X da área é detetado chama-se análise de ponto (*point analysis*). O feixe de elétrons pode ser digitalizado na amostra com um sistema de análise e a intensidade específica do raio-X é então medida. Quando o sinal correspondente à intensidade do raio-X característico medido é examinado no CRT, sincronizando-o com o sinal de posição, obtém-se uma intensidade bidimensional. Este modo de observação é chamado método de mapeamento de elementos (*elemental mapping method*) e é bastante

eficaz para analisar a distribuição e identificação do elemento constituinte em duas dimensões [15, 17].

A precisão da composição medida é também afetada pela natureza da amostra. Os raios-X são gerados por qualquer átomo da amostra que esteja suficientemente excitado pelo feixe emitido. Os raios são emitidos em várias direções (isotrópicos), pelo que podem não escapar todos à amostra. A probabilidade de um raio-X conseguir ser detetado e medido, depende da energia, composição, quantidade e densidade do material que tem de passar para chegar ao detetor. Devido a este efeito de absorção do raio-X e efeitos semelhantes, a estimativa precisa da composição da amostra a partir do espectro de emissão de raios-X medido e requer a aplicação de procedimentos de correção quantitativa.

2.2 Evolução da Técnica

A história do SEM e, já agora, de todos os outros instrumentos eletrónicos óticos, deve começar com H.Busch que estudou as trajetórias de partículas carregadas em campos elétricos e magnéticos simétricos no seu eixo. Em 1926, ele mostrou que estes campos podiam atuar como partículas-lente (*lens particle*) e assim criou as bases da ótica a partir de elétrons geométricos (*geometrical electron optics*).

Após esta descoberta, a ideia de um microscópio eletrónico começou a tomar forma e, em Berlim, duas equipas foram criadas para testar esta possibilidade; uma com Knoll e Ruska na *Technische Hochschule*, e outra com Bruche e os seus colaboradores no laboratório A.E.G localizado na Alemanha [18]. Após algumas experimentações ficaram desanimados por perceber que, mesmo com elétrons, um comprimento de onda limitaria a resolução. Mais tarde, descobriram, através da equação de Broglie (Equação 2.1), que os comprimentos de onda dos elétrons eram cinco ordens de magnitude menores do que o comprimento de onda de luz utilizada na microscopia ótica [19].

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (2.1)$$

Onde,

λ = Comprimento de onda de De Broglie (m)

h = Constante de Planck ($h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ J.s)

m = Massa do corpo (kg)

v = Velocidade do corpo (m/s)

Foi então considerado que os microscópios eletrônicos podiam apresentar uma resolução melhor do que os óticos, criando ainda mais vontade de perseguir este estudo.

Em 1932, ambos os investigadores Knoll e Ruska tentaram estimar o limite de resolução do microscópio eletrônico. Assumindo que a fórmula de limite de resolução do microscópio ótico ainda era válida para ondas materiais, substituíram o comprimento de onda da luz pelo comprimento de onda dos elétrons a uma voltagem de 75 kV. Chegaram então a um valor teórico de 0,22 nm, resultado este que seria comprovado experimentalmente 40 anos mais tarde [19]. Apesar de comprovarem que seria possível obter uma resolução superior através de um microscópio eletrônico usando ampliações mais elevadas, ainda existiam alguns limites técnicos que teriam de ser ultrapassados.

Um ano antes em 1931, ambos os cientistas citados anteriormente teriam inventado o microscópio eletrônico de transmissão (TEM). Este microscópio foi construído com três lentes magnéticas, uma das lentes atuava como condensador, e as outras duas lentes como objetiva e projeção que ampliavam a amostra no ecrã de visualização. Foram utilizadas películas metálicas finas e fibras de algodão como primeiras amostras de análise [20].

Tanto o TEM como o SEM foram alvos de muita pesquisa e investigação com o passar dos anos e, apesar de haver um claro aumento no que toca a publicações de ambos, o SEM tem um destaque maior no número de artigos publicados:

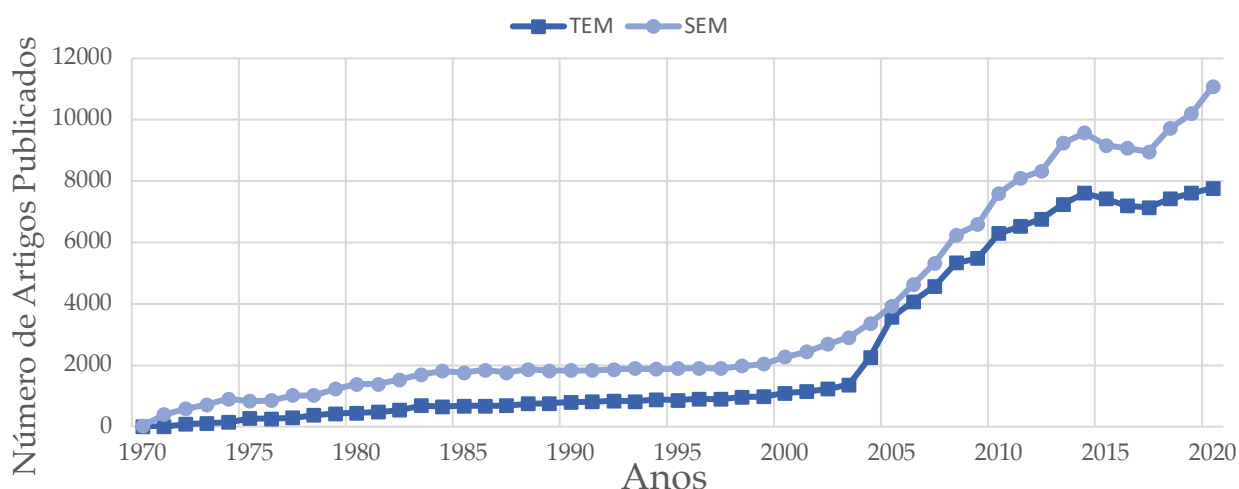


Figura 2.6 - Gráfico dos artigos publicados entre os anos de 1970 e 2021 de acordo com o PubMed com base na pesquisa de artigos "SEM" e "TEM" [21].

O primeiro SEM como o conhecemos hoje, foi descrito e desenvolvido em 1942 por Zworykin, que mostrou que os elétrons secundários forneciam contraste topográfico através do coletor positivamente carregado em relação à amostra. Um dos seus principais avanços foi a utilização de um tubo multiplicador de elétrons como pré-amplificador da corrente emissão dos elétrons secundários [22]. Conseguiu atingir uma resolução de 50nm, que ainda era considerada baixa em comparação com o desempenho do TEM.

Mais tarde Dennis McMullan assumiu continuar o trabalho no SEM, fez uma série de melhorias no sistema ótico de elétrons e melhorou a eficiência da recolha dos elétrons secundários. Conseguiu demonstrar pela primeira vez que era possível formar uma imagem estável utilizando a componente de baixa energia da emissão secundária.

Durante este período de desenvolvimento, os microscopistas em geral não demonstraram praticamente nenhum interesse no instrumento apesar de haver uma procura continua de aplicações para promover o SEM, muitas das quais tentaram e nunca foram publicadas. No entanto, mais tarde foi então publicado o primeiro trabalho em que definiam claramente os campos de utilização deste microscópio (Smith e Oatley 1955) [23].

O passo seguinte foi muito importante nesta investigação pois o detetor de elétrons secundários (SE) teve um grande desenvolvimento ao usar um cintilador para converter elétrons em fótons que, por sua vez, são transmitidos por um tubo de luz em conjunto com um fotomultiplicador. Esta ideia foi continuada por Thornley e a sua pesquisa seria publicada num dos seus artigos mais conhecidos até hoje.

A substituição do multiplicador de elétrons pela nova combinação cintilador/fotomultiplicador aumentou a quantidade de sinal recolhido e resultou numa melhoria na relação do sinal com o ruído. Assim, mecanismos de contraste fracos, como o contraste de voltagem (descoberto por Oatley e Everhart em 1957), poderiam ter sido investigados anteriormente e de uma maneira muito melhor. O termo "contraste de voltagem" nasce da descoberta de que à medida que a voltagem aplicada a uma amostra era alterada, o contraste da imagem mudava [24].

Novos campos de aplicação foram abertos por Gary Stewart que instalou um feixe de iões na câmara do SEM para permitir a emissão iónica das amostras. O trabalho deste feixe foi mais tarde alargado, aperfeiçoado e acrescentado ao

instrumento através de uma lente objetiva magnética para melhorar a resolução. Outro progresso foi alcançado por Haroon Ahmed (teve início em 1959) na modificação do SEM para permitir testes de emissores termiônicos³ a temperaturas superiores a 1000K [25]. Com a sua nomeação em 1960 para a presidente de departamento, o envolvimento direto de Charles Oatley na supervisão dos estudantes desta investigação chegou ao fim e consigo a primeira grande fase da investigação sobre o microscópio eletrónico de varrimento.

O futuro deste microscópio passa cada vez mais por uma abordagem mais precisa e fácil que visa o uso comum de investigação. Um projeto conhecido como *bugscope* é um programa que permite aos estudantes operar um SEM à distância para examinar insetos ou outros animais interessantes. Isto permite aos estudantes aprenderem os princípios dos SEM ao visualizar objetos comuns sem que as suas escolas tenham de suportar os custos associados à compra e manutenção destes instrumentos. Programas educacionais como este são fantásticos para encorajar jovens estudantes a prosseguir carreiras na ciência ou engenharia [22, 26].

Os SEM de bancada são desenvolvidos comercialmente e estão disponíveis para colmatar a lacuna entre os microscópios óticos convencionais e os SEM de alta resolução. O custo reduzido, o funcionamento automático e a ausência de grande preparação de uma amostra nestes SEM torna-os bastante desejáveis para pequenos laboratórios, centros de investigação e escolas.

2.3 Comparação com Outras Técnicas

Um artigo escrito em 2008 com o nome “*Wear Metal Analysis of oils*” combina todas as técnicas comuns de análise de metais desgastados e diferentes métodos de pré-tratamento de amostras de óleo antes da análise [27]. Os métodos de pré-tratamento discutidos são: controlo (sem tratamento), dissolução com solventes orgânicos, incineração, digestão através de micro-ondas, a utilização de óleo emulsões, a utilização de agentes complexantes e a extração de ácidos. As técnicas de medição discutidas são: AAS (Espectroscopia de Absorção Atómica); OES (Espectroscopia de Emissão Ótica); LIBS (Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser); MS (Espectroscopia de Massa); Espectroscopia XRF; ferrografia; microscopia e NAA (Análise por Ativação com Neutrões) [27-32].

³ Efeito termiónico é o aumento do fluxo de eletrões que saem de um metal, conforme a variação de temperatura. Com o aumento da temperatura do metal, há uma maior facilidade para a saída dos eletrões.

2.3.1 Técnicas de Pré-Tratamento

Cada um dos métodos de pré-tratamentos acima elencados e tomados como base tem as suas vantagens e desvantagens e pode ser mais adequado para determinadas situações ou tipos de análise, mas o mais importante será escolher um método que consiga minimizar o máximo de impurezas e ao mesmo tempo não danificar ou destruir a amostra.

Tanto a incineração, a digestão por micro-ondas e extração ácida são processos eficientes, mas podem criar poluição atmosférica e criar resíduos perigosos, ser difícil controlar a temperatura e criar contaminação através de exposição a certos materiais [33]. A utilização de agentes complexantes e óleos de emulsões é um processo rápido, mas pode ser bastante dispendioso, mais complexo e ineficaz. Por fim, o uso de solventes orgânicos (álcoois e cetonas) consegue ser um processo rentável, eficiente e seguro para eliminação de óleo e lubrificantes nas partículas [27, 34].

A utilização de reagentes, óleos muito fortes e abrasivos ou que incorram em tipos de reações perigosas como em algumas das anteriores, não serão muito viáveis devido ao tipo de danos que podem causar nas partículas ao pôr em causa a sua integridade física. É imperativo manter a partícula intacta visto que esta tem de estar apta para poder voltar a ser analisada mais tarde sem qualquer tipo de alterações.

Considerar os benefícios e desvantagens de cada uma destas técnicas de pré-tratamento é importante para determinar qual delas é melhor para a sua aplicação específica. Neste âmbito de análise, os solventes orgânicos são os mais usados devido aos seus benefícios.

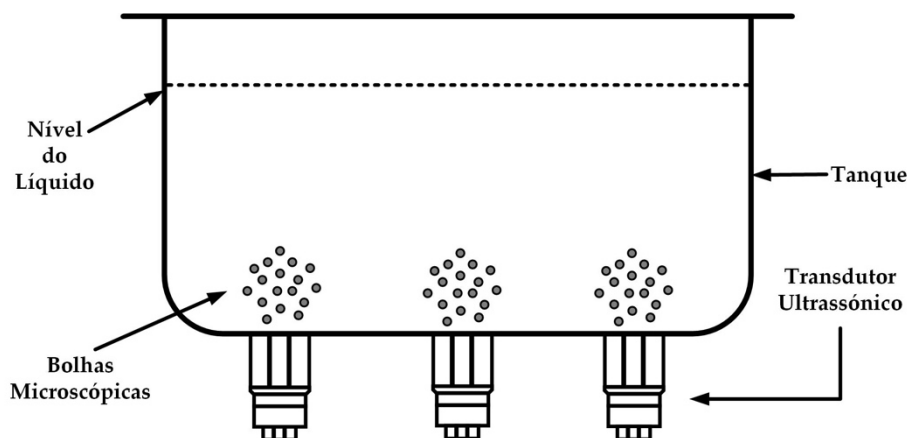


Figura 2.7- Modelo de um banho ultrassons.

Outras das formas de garantir a limpeza das amostras antes da análise é através de banho ultrassons (Figura 2.7). Esta é uma forma eficaz de limpar partículas metálicas pois utiliza ondas sonoras de alta frequência para criar bolhas de cavitação que, por sua vez, atuam como pequenas bolhas de lavagem para remover sujidade, pó, e outros contaminantes das superfícies metálicas. Este processo é rápido, eficiente e rentável, uma vez que não vai requerer produtos químicos ou solventes abrasivos.

Além disto, a limpeza ultrassónica é suficientemente suave para não danificar superfícies delicadas, tornando-a ideal para a limpeza de micropartículas metálicas para análise espectroscópica [35-37]. É um método fiável e seguro comparativamente com os métodos tradicionais de limpeza, uma vez que vai remover uma vasta gama de contaminantes, incluindo sujidade, óleo, gordura e até óxidos, sem danificar o metal subjacente e limpando eficazmente mesmo as partículas mais pequenas.

2.3.2 Técnicas de Análise

Ao escolher os métodos de análise de partículas metálicas, são importantes ter em conta certas características como: tamanho, localização e modo como as partículas são recolhidas. Como as amostras em análise contêm uma estrutura complexa devido à sua morfologia e/ou composição química, requerem procedimentos em que a menor área possível de análise antecipe ou diminua o efeito destas propriedades. Será também importante escolher um método que seja eficiente, rentável e que não cause danos à amostra.

Tanto a técnica LIBS como OES utilizam lasers de alta potência para incidir ou vaporizar amostras, o que pode danificar as partículas. No LIBS, o laser é utilizado para criar um plasma de alta temperatura que é depois analisado para os seus espectros de emissão [38, 39]. Já na OES, por outro lado, é utilizado um laser para vaporizar a amostra e depois medir os espectros de emissão a partir da nova morfologia. Ambas as técnicas podem causar danos significativos nas amostras analisadas devido à incidência do feixe e às altas temperaturas envolvidas, para além disso, as técnicas produzem uma quantidade significativa de poeira e detritos que podem prejudicar ou contaminar a análise [40].

A aplicação das técnicas de NAA e ferrografia também não são viáveis devido a desvantagens relacionadas com custo associados aos procedimentos, tempo, preparação e montagem. Adicionalmente a ferrografia requer um operador altamente treinado uma vez que a interpretação e análise dos dados pode ser complexa, e na

NAA a amostra irradiada permanecerá radioativa durante um longo período após a análise inicial obrigando a protocolos de manipulação e eliminação de material radioativo [41, 42].

O tamanho máximo de partículas que podem ser analisadas por AAS e ICP (Plasma Acoplado Indutivamente; ICP-OES e ICP-MS) é limitado a pequenas partículas que podem ser vaporizadas ou ionizadas, respetivamente [31, 43]. Portanto, as técnicas não são ambas adequadas para analisar partículas de maiores dimensões ($\approx 10\mu m$) e partículas que necessitem uma possível contra-análise [27, 44]. A maior desvantagem da espectroscopia de massa, porém, é na medição de muitos elementos de interesse, como os elementos de transição com massa atômica inferior a 80 onde ocorrem interferências espectrais de massa⁴ que podem afetar a precisão e a exatidão dos resultados [45]. Por fim, é importante denotar que estas técnicas apresentam uma resolução espacial muito baixa pois analisam apenas a totalidade da amostra e não uma área específica.

As vantagens de utilizar XRF, técnica mais utilizada neste campo, para identificar partículas metálicas no óleo incluem a sua precisão, tempo de análise curto e a capacidade de identificar rapidamente múltiplos elementos numa única análise [27, 46]. A principal desvantagem da XRF é a sua sensibilidade limitada a pequenas partículas que podem não ser detetadas [47, 48]. Além disso, a XRF não pode fornecer informação morfológica sobre as partículas ao contrário da SEM-EDS e contém uma resolução espacial limitada (Figura 2.8).

Parâmetros	AAS	ICP	XRF	EDX
Destrutivo	Sim	Sim	Não	Não
Nível de deteção	Extremamente sensível	Bom	Bom mas varia elementos e excitação	Bom
Técnica multi-elementos	Não	Sim	Sim	Sim
Preparação da amostra	Intensiva	Intensiva	Praticamente nenhuma	Praticamente nenhuma
Automatizado	Sim	Sim	Sim	Sim
Custo	Moderado	Alto	Moderado	Alto
Tamanho da amostra	Extremamente baixo	Baixo a moderado	Baixo mas precisão baixa com tamanho	Extremamente baixo
Velocidade da análise	Muito Lento	Rápido	Rápido	Muito Rápido
Efeitos e interferências	Existem mas mas facilmente tratados	Virtualmente nenhum	Existem mas mas facilmente tratados	Virtualmente nenhum
Faixa dinâmica linear	Baixa	Longa	Moderada	Moderada
Precisão	Boa	Alta	Boa	Alta
Exatidão	Alta	Alta	Boa	Alta
Skills do operador	Moderado	Alta	Moderado	Moderado/Baixo
Equipamento disponível em laboratórios	Possível	Muito improvável	Possível	Possível

Figura 2.8 - Comparação de parâmetros importantes de quatro técnicas comuns para análise elementar de amostras de vidro forense [27, 49].

⁴ A interferência espectral de massa na espectrometria de massa (MS) é a presença de iões no espectro de massa que não provêm da amostra de interesse, mas sim de outras fontes. Estas interferências podem ser causadas por fenómenos químicos ou físicos que causam as mesmas proporções ou proporções semelhantes do rácio massa/carga.

Técnicas como TEM, STEM (Microscopia Eletrônica de Varrimento por Transmissão), SIMS (Espectrometria de Massa de Iões Secundários), SRXRF (Fluorescência de Raios-X por Radiação de Sincrotrão), PIXE (Emissão de Raios-X Induzidos por Partículas) são também elegíveis para análise de partículas. Apesar de tudo, todas estas técnicas apresentam alta complexidade na sua operação e equipamentos caros devido ao facto do esforço instrumental ser bastante elevado, criando assim vários inconvenientes [50].

Por último, a comparação entre o SEM-EDS e a μ -XRF (Micro Florescência de Raio-X) mostra que as técnicas divergem na forma como excitam as partículas: na μ -XRF o bombardeamento de elétrons é feito através de raios-X com energias entre 30-50 keV, enquanto que no bombardeamento de elétrons de SEM-EDS são energias entre 2-30 keV [50, 51]. Apesar de haver as suas diferenças, o conjunto dos dois possibilita quantificações bastante concretas como também o estudo morfológico e estrutural das partículas.

2.4 Métodos de Quantificação

Após explorar a preparação das amostras e adequabilidade da técnica, impõem-se algumas considerações sobre os métodos de quantificação e possíveis métodos de correções.

No referente aos métodos de quantificação, é importante referir que esta é, de facto, uma análise quantitativa e, caso siga os devidos protocolos, pode corresponder à WDS (espectroscopia dispersiva de comprimento de onda) para a exatidão e precisão com que as intensidades características dos raios-X são medidas, com uma dose que é mais baixa por um fator de 3-60 em função da configuração do instrumento usado. Quando os protocolos são sujeitos a correções para determinar valores de concentração, os resultados mostram uma distribuição de erros relativos tal que uma estimativa conservadora é que 95% das concentrações se situem dentro de $\pm 5\%$ das concentrações relativas do valor correto [52].

Dependendo não apenas da energia do primeiro elétron, mas também do número atómico e a orbital envolvida na interação, os parâmetros de probabilidade atómicos de ionização, probabilidades de transição e produção de fluorescência têm valores que estão disponíveis em várias compilações na literatura e que estão na base

de um moderno software de quantificação EDS capaz de quantificar a composição elementar com base em cálculos intrínsecos [53].

A análise quantitativa EDS pode ser aplicada com sucesso em várias amostras, desde que o volume analisado tenha uma composição elementar homogênea, a superfície da amostra seja plana e as energias das linhas de raios-X analisadas não sejam abaixo de 1 keV. O padrão internacional ISO 22309:2011 oferece orientação detalhada sobre como esta tarefa analítica deve ser levada a cabo para obter resultados de confiança [53, 54]. Nem sempre se analisam partículas com estas especificações standardizadas, logo são necessárias algumas correções possíveis ao método.

Os métodos de correção em SEM-EDS são padrões para um mapeamento elementar preciso e servem para aumentar a precisão dos dados relativos às perdas de energia. São técnicas importantes de análise de dados que ajudam a determinar com precisão a composição elementar da amostra a ser examinada. Duas das correções mais importantes são chamadas de *ZAF* e *PhiRhoZ*.

No primeiro método considera-se a equação [55-58]:

$$\frac{C_e}{C_{st}} = K \frac{I_e}{I_{st}} \Leftrightarrow \frac{C_e}{C_{st}} = [ZAF] \frac{I_e}{I_{st}} \quad (2.2)$$

Onde a concentração de um elemento (C_e) numa amostra gera uma intensidade raio-X específica. Se a composição standard (C_{st}) for considerada para o elemento (e) podemos então medir o rácio de intensidade ($\frac{I_e}{I_{st}}$) também conhecido como “*k-ratio*” [52, 59]. Como (I_e) representa a intensidade medida da amostra e (I_{st}) é a intensidade standard o (K) vai ser o fator de correção. Este fator, por sua vez, é composto por três efeitos diferentes:

- Z – Número atómico (vai diferenciar na desaceleração dos eletrões primários)
- A – Absorção (absorção dos primeiros característicos raios-X emitidos)
- F – Fluorescência (fluorescência secundária de raios-X gerada por radiação característica)

O procedimento completo de correção foi desenhado principalmente para analisar amostras não biológicas e em massa, e o facto de ser muito complexo requer um computador para realizar os cálculos tal como o método a seguir [60].

Ao contrário do ZAF, que é concebido como um procedimento de correção matriz, o *PhiRhoZ* ($\phi\rho z$) é um modelo geral para o cálculo das intensidades dos raios-X (Figura 2.9). A intensidade emitida e gerada pode ser calculada a partir de um método modificado de expressão gaussiana [61-63]:

$$\phi(\rho z) = \gamma_0 \left[1 - \frac{\gamma_0 - \phi(0)}{\phi(0)} \exp(-\beta\rho z) \right] \exp(-\alpha^2(\rho z^2)) \quad (2.3)$$

Esta equação requer o conhecimento exato dos parâmetros α, β, γ_0 assim como o valor de $\phi(0)$ e o valor de superfície de $\phi(\rho z)$. Este último fator tem sido medido experimentalmente e vários autores publicaram expressões para calcular $\phi(0)$ [64-66].

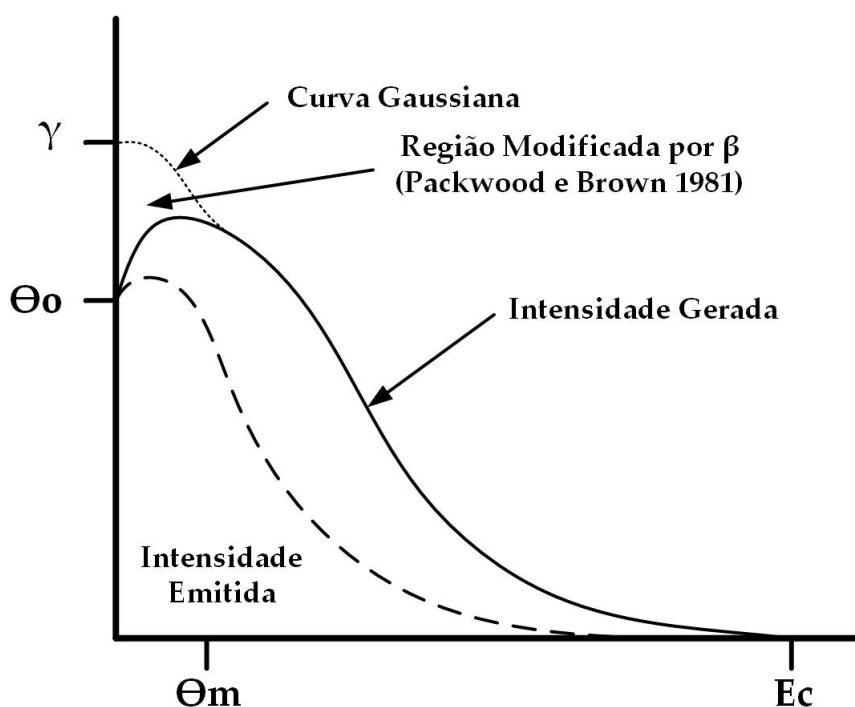


Figura 2.9 – Descrição das curvas $\phi(\rho z)$ através da expressão Gaussiana.

Uma das situações mais difíceis é a medição de elementos leves. O método ZAF falha em Z (número atômico) mais baixos, devido principalmente a:

- a) Incertezas nos coeficientes de absorção a baixo Z
- b) Incerteza em J (potencial médio de ionização) a baixo Z
- c) J pode variar com a ligação química

$\phi(\rho z)$ melhora então as expressões para efeitos Z e faz uma melhor determinação de efeitos de absorção, tornando-se assim, um melhor método de correção para a análise de elementos mais leves.

Quanto à calibração EDS, o fornecedor de cada sistema terá um procedimento recomendado. A estratégia típica de calibração é escolher um material como o cobre (Cu) que fornece (com $E_0 \geq 15$ keV) picos fortemente excitados no intervalo de energia de baixo e alto fotão. Uma boa prática para garantia de qualidade é iniciar cada análise com uma medição de um espectro de Cu (ou outro elemento, por exemplo, magnésio, níquel, etc.) sob as condições definidas pelo utilizador. Este espectro de Cu pode ser comparado com o Cu de referência para confirmar se as condições de medição atuais são idênticas. É importante que este espectro inicial seja sempre guardado como parte do plano de garantia e qualidade [60].

Por fim, é importante ter em conta as características da superfície. Uma superfície lisa permite que os eletrões penetrem mais profundamente na amostra, levando a uma melhor resolução e a uma análise mais precisa. Além disso, uma superfície lisa aumenta a relação sinal/ruído da análise, o que é importante para a obtenção de resultados fiáveis. Caso contrário, há uma maior probabilidade de dispersão de raios-X e eletrões que levam a níveis mais elevados de ruído de fundo⁵ nos espectros EDS [60,67,68]. Uma superfície mais lisa permite então uma quantificação mais precisa dos elementos presentes na amostra uma vez que a análise será mais consistente em toda a superfície.

2.5 Outros usos da técnica

Fechamos este capítulo olhando para as áreas que mais usam a técnica SEM-EDS, verificando como está dividido por vários campos científicos. Existe uma forte investigação nas áreas das ciências e engenharia, mas predominantemente em ciências dos materiais (Figura 2.10) onde é muito usada para analisar a estrutura, composição

⁵ O ruído de fundo nos espectros EDS refere-se à presença de picos espectrais ou contagens que não correspondem a nenhum elemento em particular na amostra a ser analisada.

e propriedades de várias amostras, pois é importante para compreender a distribuição de elementos em diferentes fases, limites e tamanhos.

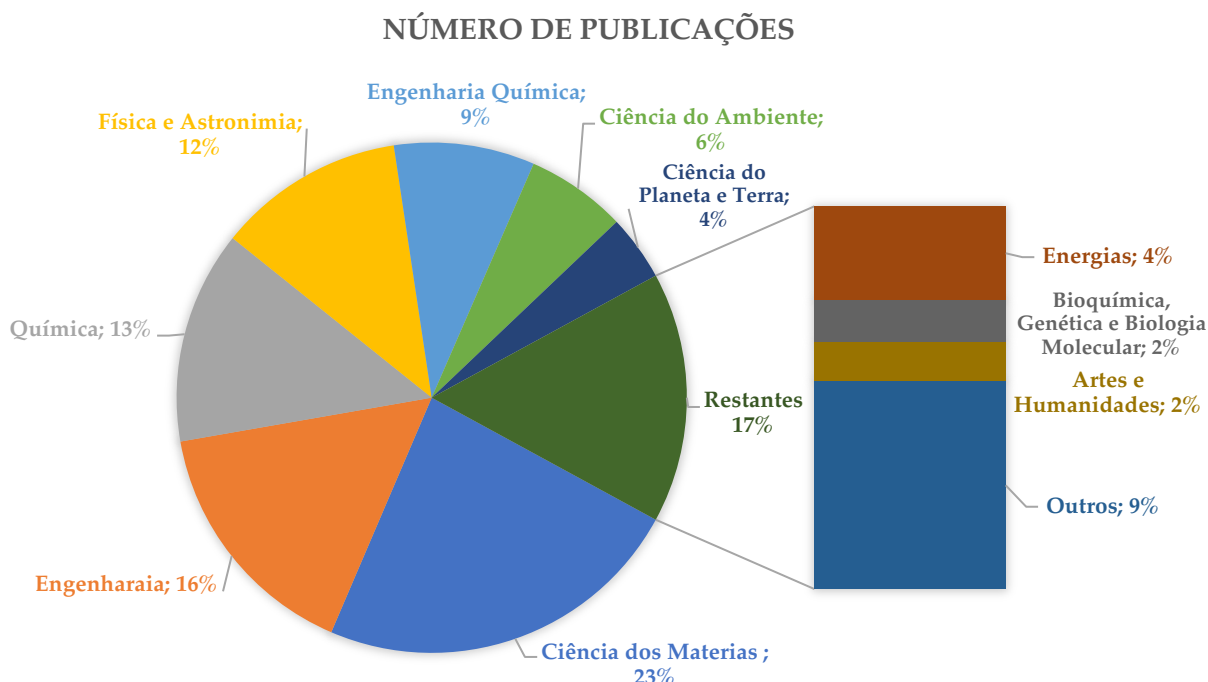


Figura 2.10- Percentagem do número de artigos publicados para SEM-EDS em diferentes campos [69].

SEM-EDS é, efetivamente, uma técnica analítica, versátil e poderosa que tem sido amplamente utilizada numa variedade de áreas. A sua capacidade de fornecer imagens de alta resolução e análise elementar em simultâneo torna-a uma ferramenta valiosa na ciência dos materiais, geologia, biologia, e muitas outras áreas. O uso crescente da técnica pode ser atribuído à sua capacidade de fornecer informações perspicazes e precisas sobre a composição e estrutura dos materiais, levando a uma melhor compreensão das propriedades e comportamentos subjacentes.

Em suma, parece fazer sentido que indústrias como a aeroespacial explorem métodos como este para análise de partículas metálicas, visto que existe uma investigação constante e exponencial desta técnica que aponta para os benefícios do seu uso [70]. Com os avanços da tecnologia e uma maior acessibilidade, a utilização de SEM-EDS continuará provavelmente a crescer e a fornecer informações ainda mais valiosas no futuro, apoiando cada vez mais áreas como esta.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamento

Para a análise das ligas metálicas foi utilizado um microscópio eletrónico de varrimento (Figura 3.1) e um computador para fazer a análise dos elementos através da espectroscopia dispersiva de energia (Figura 3.2). Este sistema SEM-EDS é da marca *PHENOM WORLD* e é o modelo Phenom ProX Generation 5.

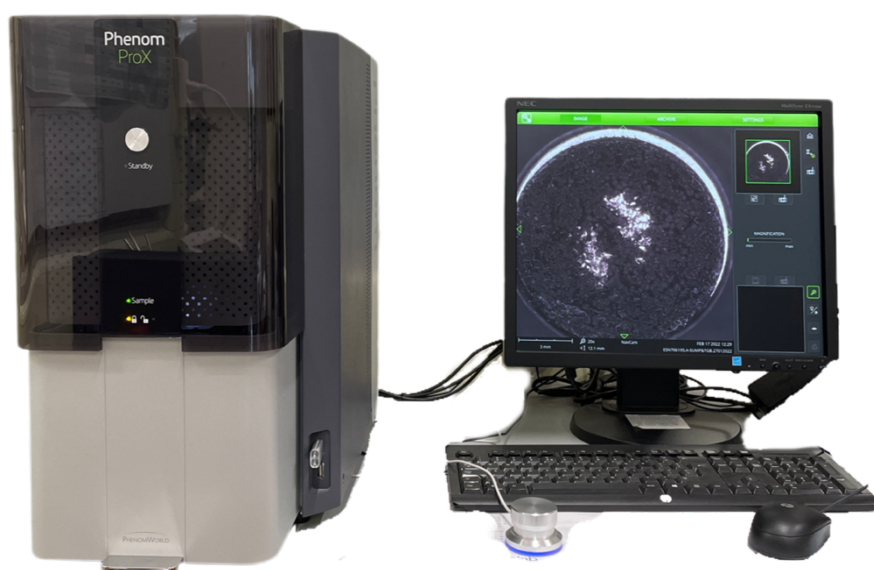


Figura 3.1 - Microscópio SEM-EDS Phenom ProX.



Figura 3.2 - Monitor de identificação dos elementos software Phenom World.

Este é um microscópio bastante versátil e muito moderno. Consegue atingir gamas de ampliação até 150.000x e múltiplas voltagens de aceleração entre 5kV e 10kV para imagens de alta resolução e 15kV para melhores resultados analíticos [71].

Deste equipamento fazem parte componentes principais como [71, 72]:

- Detetor arrefecido termoelectricamente (sem necessidade de nitrogénio líquido) e SSD (detetor de desvio de silício).
- Um pacote de software que permite ao utilizador identificar elementos dentro da amostra através da análise do modo “*spot*” em que todos os resultados são verificados utilizando deconvolução iterativa de remoção de picos. Este software contém um processo intuitivo que ajuda o utilizador a recolher todos os resultados dos raios-X de uma forma organizada e estruturada.
- Alta resolução energética de até 137 eV (eletrão volt).
- Janela de nitreto de silício ultrafino (Si_3N_4) permitindo a deteção de elementos desde o boro (B) ao amerício (Am).
- Um processador capaz de até 300 000 cps (contagens por segundo) de entrada.
- Até 10nm de resolução para os detetores de BSE e 8nm para detetores de SE.

O SEM Phenom ProX Generation 5 vem com todas as características únicas que fizeram dos seus antecessores um sucesso, mas dispõe adicionalmente de apoios isoladores de vibrações, permite o fácil manuseamento das amostras, fornecendo imagens em aproximadamente 30 segundos, e contém um feixe de eletrões de hexaboreto de cério (CeB_6), que oferece um tempo de vida mais longo e uma iluminação mais brilhante do que os filamentos tradicionais de tungsténio (W). Finalmente, este sistema está também equipado com uma bomba de diafragma para garantir que a análise é feita em vácuo e não exista qualquer tipo de contaminação, como referenciado na literatura. Mesmo em condições de baixo vácuo, o brilho deste feixe vai produzir uma qualidade de imagem superior quando se analisa amostras não condutoras.

A nova geração de SEMs mostra claramente o desenvolvimento dos microscópios de bancada, em que o objetivo é disponibilizar imagens e análises em todo o tipo de laboratórios. O compromisso de facilitar o trabalho para que se possa alcançar resultados mais rapidamente é demonstrado na capacidade crescente de instrumentos como este.

3.2 Preparação das Amostras

Para a análise das ligas metálicas, este aparelho vem equipado com um porta-amostras (Figura 3.3), otimizado para obter os melhores resultados de imagem e capaz de acomodar amostras 3D montadas em pinos padrão de alumínio com diâmetro de 12,7mm (Figura 3.4). Estes pinos, por sua vez, vão ser revestidos com um adesivo de dupla face de carbono, são leves, flexíveis e fáceis de manipular, sendo totalmente invisíveis à análise EDS o que os torna uma solução ideal para fixação das mostras (Figura 3.4).



Figura 3.3 – Porta-Amostras utilizado.



Figura 3.4 - Pinos de alumínio e adesivos de carbono

Antes de serem introduzidas no microscópio, as amostras passam por um processo de limpeza com éter de petróleo (benzina) para eliminar gorduras e restos de óleo. As partículas são colocadas numa caixa de Petri e o solvente apolar é adicionado. Por fim, a caixa que as contém é agitada, tendo muito cuidado, devido à pequena dimensão que estas partículas possam ter, para evitar a perda das mesmas. O processo de limpeza termina quando a partícula apresenta um brilho metálico e não contiver restos de impurezas visíveis.

Existe também a possibilidade das amostras serem limpas através de um equipamento de limpeza de ultrassons presente no laboratório da TAP. Este instrumento, da marca *Branson*, modelo 2510 (Figura 3.5), contém transdutores de 40kHz que proporcionam um maior poder de limpeza, com uma frequência de varrimento incorporada que é uniforme ao longo de todo o banho. O aparelho tem um temporizador mecânico e a capacidade de quase 3 litros, com uma escotilha para facilitar o esvaziamento [73]. Quando usado, as partículas com o solvente de limpeza, são inseridas num recipiente fechado que é mergulhado no banho ultrassónico.



Figura 3.5 - Banho de Ultrassons Branson 2510.

Por fim, como as amostras são preparadas fora do porta-amostras e analisadas em alto vácuo, deverão ser bem fixas para que não se soltem durante o processo de análise provocando a contaminação do equipamento. Durante a preparação das amostras a porta do SEM-EDS deverá ser mantida sempre fechada para evitar a entrada e deposição de poeiras na coluna.

3.3 Ligas Utilizadas

A fins de começar a pesquisa e desenvolvimento de novos métodos de análise, bem como para avaliar os limites de detecção do instrumento foram fornecidas inicialmente e analisadas 15 ligas standard para serem medidas com o microscópio.

Apesar de todas estas ligas fazerem parte de componentes das aeronaves nem todas foram usadas para serem feitos todos os testes deste estudo, por conseguinte, através de certos critérios foram escolhidas 3 destas ligas que seriam submetidas a todos os trabalhos e produção de novos métodos durante toda a pesquisa. Critérios estes que tiveram como base e por ordem de importância as seguintes regras:

- 1) Nível de criticidade que a liga apresenta no comportamento da aeronave.
- 2) Abundância com que a liga é remetida para análise.
- 3) Maior presença em componentes do motor do avião.
- 4) Facilidade de acesso e produção de limalhas para análise da liga.

Para identificação das ligas é usada uma tabela com a quantidade que cada elemento deve conter para que a esta esteja dentro da norma. A tabela utilizada na interpretação das quantificações fornecidas pelo *software* está presente no manual do fabricante de motores CFM [74]. Esta tabela apenas tem valores para alguns elementos e não contém amplitude de variação. Apesar de em 2018 ter sido feita uma alteração em que apresenta intervalos de variação de composição mássica foi agora feita uma atualização com novas ligas e intervalos atualizados através de bases de dados e novas normas AMS (Especificação de Material Aeroespacial) (Tabela 3.1).

3.3.1 Análise de Ligas standard

Das 15 ligas iniciais faziam parte limalhas de: 12 tipos de aço (presença maioritária de ferro), 2 tipos de níquel e uma de cobre. Podemos ver então as ligas analisadas na imagem a seguir (Figura 3.6).



Figura 3.6 - Fotografia das Ligas AISI 52100; AISI 4340; 40CDV12; M50; AISI 410; M50 Ni; Z20WC10; JETHETE M152 (Z12CNDV12); AISI 431; 17-4 PH; AISI 321; A286 (Z3NCT25); Hastelloy X; Inco 718; U.B.A. C63000.

No Apêndice A é possível também encontrar os diferentes espectros gerados pelas 15 partículas analisadas e na Tabela 3.1 a composição de cada elemento segundo as normas. Tendo então como base os critérios anteriormente falados e após estas medições standard foram então escolhidas para os testes de investigação desta dissertação as ligas M50, AISI 4340 e 17-4 PH. Estes tipos de aço estão bastante presentes no motor do avião não só nos rolamentos (Figura 3.7) mas também no suporte dos mesmos, válvulas e em partes que executam o fluxo de ar e mecanização do motor (Figura 3.8) [74-78].

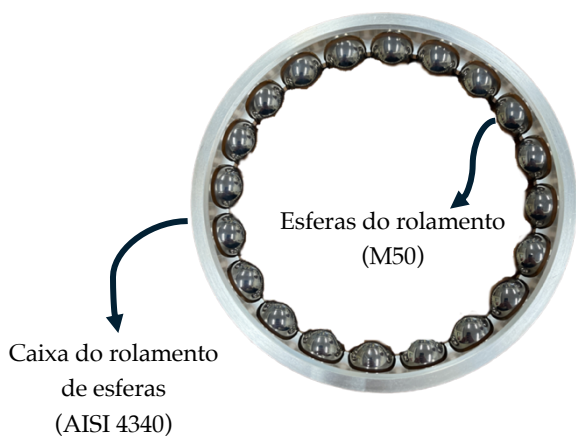


Figura 3.7 – Rolamento de Esferas FWS.



Figura 3.8 - Suporte de entrada da caixa de velocidades FWS de aço 17-4 PH.

Liga	Elementos	Ligas de Aço												Ligas de Níquel		Liga de Cobre
		AISI 52100	AISI 4340	40CDV12	M50	AISI 410 Z12C13	M50 NIL	EZ20WC10 RBD MODIFIED	JETHETE M152 (Z12CNDV12)	Z15CN17	17-4 PH	AISI 321 (Z6CNT18)	Z3NCT25 A286 MODIFIED	HASTELLOY X	INCO 718	U.B.A (C63000)
Fe	Min.	95,61%	94,80%	92,50%	87,90%	82,40%	82,10%	84,10%	80,10%	77,30%	69,00%	63,50%	50,10%	17,00%	11,10%	2,00%
	Máx.	97,30%	96,30%	94,30%	90,60%	88,50%	87,30%	86,70%	84,70%	82,80%	79,00%	73,50%	59,60%	20,00%	24,60%	4,00%
Cu	Min.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,00%	-	-	-	-	76,40%
	Máx.	0,30%	-	-	0,20%	0,50%	0,01%	-	-	-	5,00%	-	-	-	0,30%	84,50%
Zn	Min.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Máx.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,40%
Cr	Min.	1,35%	0,70%	3,00%	3,90%	11,50%	4,00%	2,75%	11,00%	15,00%	15,00%	17,00%	13,50%	20,50%	17,00%	-
	Máx.	1,60%	0,90%	3,50%	4,40%	13,50%	4,50%	3,25%	12,50%	17,00%	17,50%	19,00%	16,00%	23,00%	21,00%	-
Ni	Min.	-	1,65%	-	-	-	3,20%	0,50%	2,00%	2,00%	3,00%	9,00%	24,00%	40,80%	50,00%	4,00%
	Máx.	-	2,00%	0,03%	0,15%	0,75%	3,60%	0,90%	3,00%	3,00%	5,00%	12,00%	27,00%	53,45%	55,00%	6,00%
Ti	Min.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(5(C+N))	1,80%	-	0,65%	-
	Máx.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,70%	2,40%	0,15%	1,15%	-
Al	Min.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20%	8,50%
	Máx.	0,05%	-	-	0,05%	0,05%	-	-	-	-	-	-	0,40%	0,50%	0,80%	11,00%
C	Min.	0,93%	0,38%	0,35%	0,77%	-	0,11%	-	0,08%	0,12%	-	-	-	0,05%	-	-
	Máx.	1,05%	0,43%	0,43%	0,85%	0,15%	0,15%	-	0,15%	0,20%	0,07%	0,08%	0,08%	0,15%	0,08%	-
Si	Min.	0,15%	0,15%	0,15%	0,10%	-	0,10%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Máx.	0,35%	0,35%	0,40%	0,35%	1,00%	0,25%	0,35%	0,35%	1,00%	1,00%	1,00%	0,35%	1,00%	0,35%	0,20%
Mn	Min.	0,25%	0,65%	0,40%	0,10%	-	0,10%	0,20%	0,50%	-	-	-	-	-	-	-
	Máx.	0,45%	0,85%	0,70%	0,35%	1,00%	0,35%	0,40%	0,90%	1,00%	1,00%	2,00%	0,35%	1,00%	0,35%	1,00%
V	Min.	-	-	0,15%	0,90%	-	1,11%	0,35%	0,25%	-	-	-	0,10%	-	-	-
	Máx.	-	-	0,25%	1,10%	-	1,33%	0,50%	0,40%	-	-	-	0,50%	-	-	-
Mo	Min.	-	0,20%	0,80%	4,00%	-	4,00%	-	1,50%	-	-	-	1,00%	8,00%	2,80%	-
	Máx.	0,10%	0,30%	1,10%	4,50%	0,50%	4,50%	-	2,00%	0,50%	0,50%	0,50%	1,50%	10,00%	3,30%	-
Nb	Min.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,75%	-
	Máx.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,50%	-
Co	Min.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00%	-	-
	Máx.	-	-	-	-	-	0,03%	-	-	-	-	-	-	2,25%	1,00%	-
W	Min.	-	-	-	-	-	-	9,50%	-	-	-	-	-	-	-	-
	Máx.	-	-	0,03%	0,25%	-	0,015%	10,00%	-	-	-	-	-	1,00%	-	-
Outro	Máx.	0,06%	0,05%	0,04%	0,03%	0,07%	0,025%	0,01%	0,08%	0,06%	0,05%	0,08%	0,05%	0,03%	0,03%	0,05%
Referências		[75]	[76]	[76]	[76]	[76]	[76]	[74]	[76]	[76]	[76]	[77]	[77]	[76]	[76]	[78]

Tabela 3.1 – Composição das ligas standard utilizadas com intervalos de especificação de elementos [74-78].

3.3.2 Reformulação da Tabela de ligas

Na nova atualização da tabela de especificação de ligas foram adicionados dois tipos de aço (AISI 9310 e 32CDV13) e um tipo de níquel (Hastelloy X), que não constavam originalmente na mesma. Foi também feita uma reorganização das ligas conjugando os diferentes tipos consoante a sua percentagem de Ferro (Fe) de maior percentagem de composição mássica para mínima, deste modo a liga que contém mais desse elemento encontra-se acima e vão consequentemente decrescendo até mudar de tipo (Tabela 4.11 e 4.12). No final, foi reportado ao fabricante de motores que o manual CFM56 continha desatualizações e erros nas composições das ligas após verificação das percentagens de elementos através das normas.

3.4 Limites de Detenção Instrumental

O IDL (Limite de Detecção Instrumental) em espectroscopia de raios-X por dispersão de energia é a concentração mais baixa de um elemento que pode ser detetado de forma fiável usando o instrumento EDS, mas não é necessariamente quantificado. Trata-se de uma medida da sensibilidade do instrumento que é influenciada por vários fatores, incluindo a intensidade da fonte de raios-X, o desempenho dos detetores EDS e as condições de medição. É importante reconhecer que o LDI para EDS é normalmente menor do que para outras técnicas analíticas, como a fluorescência de raios-X (XRF), o que torna a técnica EDS uma ferramenta mais rigorosa para a deteção e análise de elementos numa ampla gama de materiais.

Um método para calcular o LDI foi proposto por Ziebold (1967), que sugeriu [11, 79]:

$$C_{LDI} \geq \frac{3,29\alpha}{\sqrt{(ntI_P \cdot \frac{I_P}{I_B})}} \quad (3.1)$$

Onde,

t = tempo de cada medição (s)

n = número de repetições para cada medida

I_P = Intensidade do pico (cps)

$\frac{I_P}{I_B}$ = Rácio entre intensidade do pico e intensidade do *background* (cps)

α = Relaciona a composição e intensidade do elemento de interesse através da relação empírica de Ziebold e Ogilvie (1964), muitas vezes toma valor de 1

É importante referir que o limite de detenção existe para cada analito e cada liga porque a concentração do analito na liga tem um valor específico. Uma vez que o erro associado à quantificação é desconhecido para cada método e visto que o objetivo não é estimar esse erro, mas sim se a massa quantificada é suficiente para o analista físico-químico atribuí-la ao tipo de liga, decide-se considerar apenas o analito sinalizado para garantir que o elemento está presente na liga e poder associar a faixa de intervalos da especificação da liga.

3.5 Plano de Ação

Para compreender melhor como foi estruturado o estudo de otimização do título desta dissertação, foi feito um diagrama (Figura 3.9) resumindo os principais planos de ação executados.

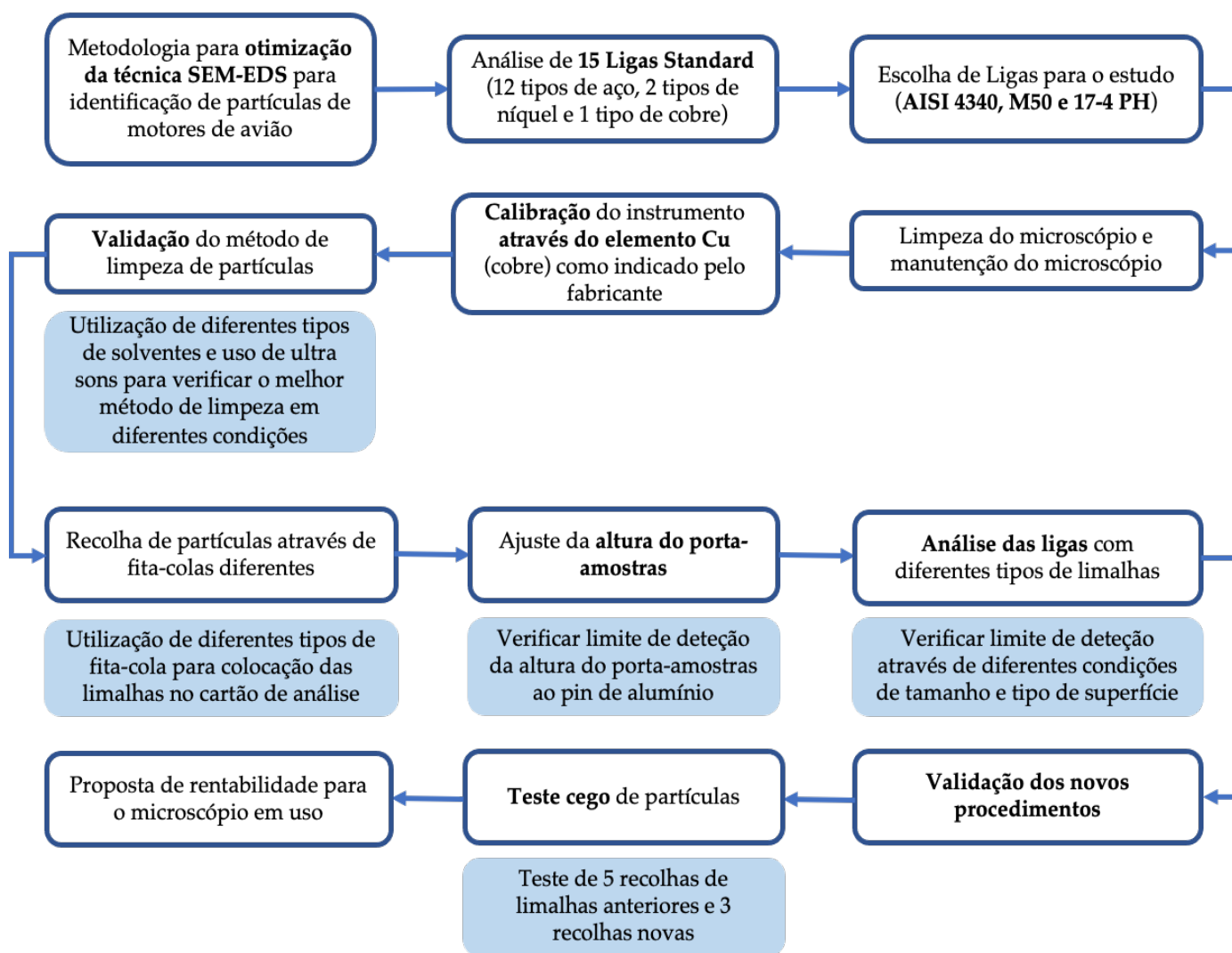


Figura 3.9 - Diagrama do plano de ação para a otimização da técnica SEM-EDS na identificação de partículas de motores de avião.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Ponderação de Causas-Raiz da Não Identificação de Ligas

De forma a interpolar o tema desta dissertação foi feito um levantamento de causa-e-efeito relacionado com o uso da instrumentação, procedimento e métodos de análise. Como tal, foi então construído o diagrama seguinte para uma melhor compreensão (Figura 4.1).

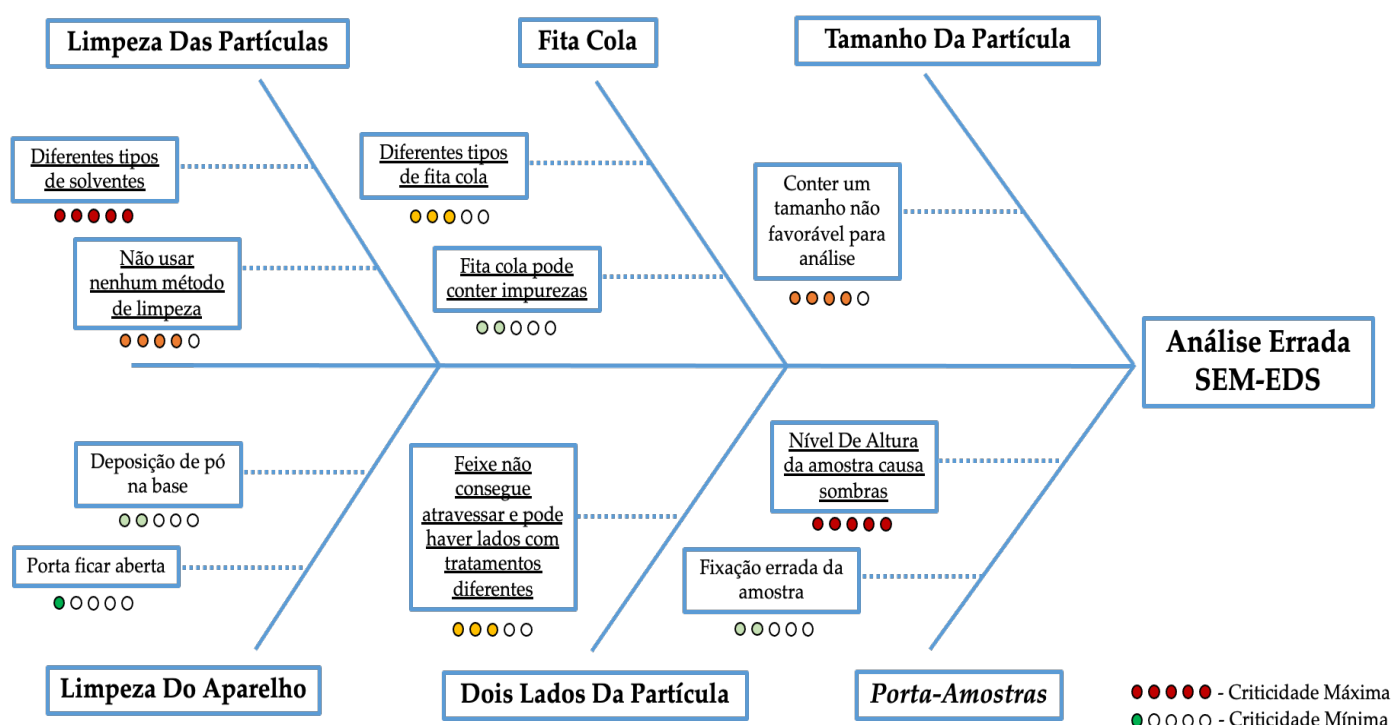


Figura 4.1 - Diagrama Ishikawa para análises erradas em SEM-EDS de partículas de motores de avião.

Neste diagrama podemos encontrar os vários parâmetros que podem influenciar a análise com diferentes níveis de criticidade, desde os que não contribuem para o problema em estudo aos que implicam a inviabilidade da mesma. Pela observação da figura, verifica-se que os parâmetros mais importantes são os métodos

de limpeza, o uso incorreto do porta-amostras e o tamanho de cada partícula em análise. É importante referir que as causa-raiz sublinhadas são apenas aquelas sobre as quais será possível intervir com propostas de ações de melhoria, dentro da técnica analítica SEM-EDS e na execução do procedimento.

Identificadas as potenciais causas, estruturaram-se os resultados desta dissertação em função da procura e implementação de soluções, ações de melhoria e atualização para as mesmas.

4.2 Validação do Método de Limpeza de Partículas

Como explicado anteriormente no procedimento de preparação das amostras, as partículas foram limpas através de éter de petróleo (benzina) dentro de uma caixa de Petri sendo estas agitadas cuidadosamente durante 12 segundos como é indicado pelo protocolo de limpeza de realizado pela TAP M&E (Figura 4.2) [80].

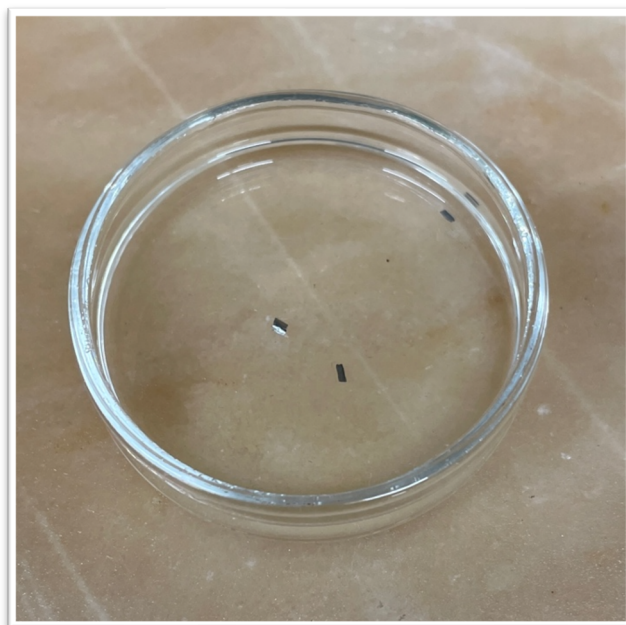


Figura 4.2 - Limpeza de partículas AISI 4340 numa caixa de Petri.

Foi então executada uma bateria de testes num total de 273 partículas individuais para poder averiguar a validade do método, qual o melhor solvente a utilizar neste tipo de limpeza e a influência do aparelho ultrassons, com a intenção de minimizar as causas-raiz associadas a este fator.

Realizou-se uma primeira série de experimentações com o objetivo de investigar o efeito de diferentes solventes na limpeza de partículas de ligas metálicas.

Inicialmente, a avaliação da eficácia dos solventes foi realizada por meio da imersão de três partículas de cada liga metálica em óleo de motor de avião (Mobil Jet Oil II) por 30 minutos a temperatura ambiente, seguido de uma secagem em papel e depois limpeza com cada solvente avaliado. Dos solventes utilizados, fazem parte éter de petróleo, álcool etílico, metanol, hexano, etanol, acetona, tolueno e propanol todos estes presentes no laboratório da TAP M&E. Adicionalmente, uma das partículas foi utilizada como controlo e não foi imersa no óleo, enquanto outra não foi submetida a qualquer tratamento com solvente.

Limpeza Óleo 30min	Liga M50					Liga 17-4 PH							Liga AISI 4340					
	Fe	Cr	Si	V	Mo	Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Mo
Controlo	91,33	4,64	0,68	0,83	2,53	74,84	2,49	17,21	3,54	1,20	0,42	0,30	95,94	0,95	1,39	0,67	0,83	0,23
Sem Limpeza	91,42	4,53	0,83	0,72	2,50	74,34	2,50	16,98	3,54	1,77	0,45	0,42	95,89	0,94	1,41	0,65	0,88	0,25
Éter de Petróleo	91,16	4,59	0,79	0,83	2,63	75,30	2,43	17,05	3,34	1,23	0,45	0,20	95,83	0,96	1,44	0,62	0,90	0,25
Álcool Etilico	91,34	4,68	0,60	0,91	2,48	75,20	2,30	17,37	3,14	1,17	0,56	0,26	95,97	0,91	1,33	0,65	0,88	0,26
Metanol	90,62	4,65	0,86	0,84	3,04	74,88	2,59	16,74	3,72	1,35	0,40	0,32	95,93	0,93	1,42	0,67	0,81	0,24
Hexano	91,37	4,65	0,72	0,79	2,46	75,11	2,38	17,23	3,23	1,20	0,54	0,31	96,17	0,95	1,26	0,49	0,95	0,19
Etanol	91,00	4,55	0,79	0,82	2,85	75,16	2,44	17,15	3,26	1,21	0,57	0,21	95,95	0,91	1,42	0,64	0,89	0,19
Acetona	90,75	4,60	0,88	0,82	2,95	75,08	2,39	16,90	3,40	1,40	0,49	0,34	96,05	0,92	1,39	0,58	0,83	0,23
Tolueno	91,62	4,64	0,61	0,81	2,32	75,32	2,33	17,23	3,18	1,18	0,50	0,26	95,94	0,96	1,45	0,57	0,86	0,21
Propanol	91,40	4,59	0,77	0,76	2,47	75,34	2,27	17,40	3,16	1,06	0,52	0,24	96,13	0,91	1,39	0,53	0,86	0,19

Tabela 4.1 - Resultados da limpeza de óleo 30 min (temperatura ambiente) com diferentes solventes.

Os resultados identificados na Tabela 4.1 correspondem à média das três partículas para cada medição e à percentagem que cada elemento apresenta nessas partículas. Olhando para os valores assinalados a laranja, verificou-se que para a liga M50, a percentagem de elementos de molibdénio (Mo) apresentou uma diferença ligeira de -1% em relação aos valores indicados pela tabela de identificação de ligas, enquanto para a liga 17-4 PH a diferença para o cobre (Cu) foi de -0,5% e para a liga AISI 4340 a diferença para o níquel (Ni) também foi de -0,5%. Além disso, todas as medidas apresentaram uma percentagem mais elevada de sílica, o que justifica a

diminuição dos outros elementos devido possivelmente à presença de impurezas na amostra ou problemas relacionados à homogeneidade e formação da mesma.

No entanto, apesar das diferenças observadas, concluiu-se que a limpeza com qualquer um dos solventes avaliados não teve influência na identificação da liga, pois todas as partículas foram corretamente identificadas para cada medição.

A seguir aos primeiros testes, pretendeu-se averiguar a influência do aparelho ultrassons na identificação das partículas. Como tal, foram repetidas as mesmas medições, mas desta vez, após a secagem da partícula, esta foi posta dentro de um recipiente com o solvente em análise e colocada no banho ultrassons durante 30 segundos (tempo indicado pelo fabricante do aparelho). Apenas de seguida foram analisadas no microscópio SEM-EDS.

Limpeza Óleo 30min com uso de Ultrassons	Liga M50					Liga 17-4 PH							Liga AISI 4340					
	Fe	Cr	Si	V	Mo	Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Mo
Controlo	91,33	4,64	0,68	0,83	2,53	74,84	2,49	17,21	3,54	1,20	0,42	0,30	95,94	0,95	1,39	0,67	0,83	0,23
Sem Limpeza	91,42	4,53	0,83	0,72	2,50	74,34	2,50	16,98	3,54	1,77	0,45	0,42	95,89	0,94	1,41	0,65	0,88	0,25
Éter de Petróleo	91,04	4,60	0,77	0,87	2,71	75,09	2,39	17,08	3,40	1,23	0,59	0,22	95,99	0,95	1,40	0,57	0,89	0,20
Álcool Etílico	91,35	4,65	0,65	0,81	2,54	74,97	2,40	17,31	3,33	1,10	0,60	0,30	96,06	0,90	1,44	0,54	0,88	0,18
Metanol	91,33	4,68	0,67	0,85	2,47	75,18	2,29	17,18	3,21	1,17	0,60	0,37	96,10	0,97	1,45	0,54	0,82	0,13
Hexano	91,36	4,54	0,76	0,81	2,53	74,81	2,46	16,96	3,52	1,32	0,58	0,34	95,95	0,94	1,37	0,64	0,83	0,26
Etanol	91,03	4,57	0,74	0,87	2,78	75,05	2,29	17,02	3,45	1,35	0,48	0,36	95,76	0,95	1,52	0,70	0,82	0,25
Acetona	91,02	4,61	0,82	0,85	2,70	75,12	2,25	17,26	3,17	1,30	0,56	0,33	95,94	0,94	1,45	0,60	0,86	0,22
Tolueno	91,78	4,65	0,63	0,78	2,16	75,00	2,34	17,07	3,41	1,28	0,57	0,34	96,18	0,89	1,24	0,50	0,94	0,25
Propanol	91,22	4,63	0,78	0,76	2,62	75,44	2,14	17,64	2,87	1,00	0,62	0,27	96,03	0,93	1,41	0,56	0,88	0,18

Tabela 4.2 - Resultados da limpeza de óleo 30 min (temperatura ambiente) com diferentes solventes e uso de ultrassons.

Os resultados obtidos na Tabela 4.2 foram semelhantes aos testes anteriores, indicando que as partículas foram identificadas corretamente em todas as ligas

metálicas avaliadas. Foram observadas de maneira semelhante diferenças na percentagem de elementos de molibdénio (Mo) na liga M50, elementos de cobre (Cu) na liga 17-4 PH e elementos de níquel (Ni) na liga AISI 4340, além de um aumento na percentagem de sílica em todas as medidas. Cabe então destacar que a utilização de ultrassons durante o processo de limpeza das partículas não apresentou nenhuma influência significativa sobre os resultados obtidos.

De maneira a replicar o ambiente a que estas ligas são sujeitas durante a operação do avião, nos testes seguintes as partículas foram submersas no mesmo óleo a uma temperatura de 170°C (temperatura média do motor da aeronave) durante 5 horas (tempo médio de funcionamento de ciclo). Em seguida, as amostras foram secas em papel e limpas com os diferentes solventes em avaliação numa placa de Petri.

Limpeza Óleo, 5 horas a 170°C	Liga M50					Liga 17-4 PH							Liga AISI 4340					
	Fe	Cr	Si	V	Mo	Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Mo
Controlo	91,33	4,64	0,68	0,83	2,53	74,84	2,49	17,21	3,54	1,20	0,42	0,30	95,94	0,95	1,39	0,67	0,83	0,23
Sem Limpeza	91,08	4,61	0,75	0,85	2,70	74,83	2,42	17,06	3,43	1,35	0,58	0,32	95,71	0,92	1,43	0,74	0,96	0,24
Éter de Petróleo	90,77	4,60	0,88	0,82	2,92	74,68	2,42	17,63	3,15	1,13	0,70	0,28	95,84	0,92	1,42	0,67	0,89	0,26
Álcool Etílico	91,43	4,56	0,71	0,82	2,47	75,25	2,14	17,61	3,05	1,12	0,68	0,17	95,67	0,94	1,51	0,76	0,84	0,27
Metanol	91,47	4,59	0,67	0,83	2,44	74,93	2,23	17,44	3,18	1,20	0,68	0,34	96,03	0,94	1,38	0,58	0,84	0,24
Hexano	90,42	4,76	0,95	0,86	3,01	74,77	2,39	17,01	3,46	1,39	0,61	0,36	95,87	0,92	1,43	0,70	0,81	0,28
Etanol	91,22	4,67	0,68	0,85	2,57	74,89	2,48	16,90	3,52	1,32	0,55	0,35	95,88	0,94	1,42	0,64	0,85	0,26
Acetona	90,87	4,63	0,82	0,87	2,81	74,67	2,47	17,21	3,41	1,40	0,53	0,32	96,07	0,90	1,34	0,58	0,89	0,24
Tolueno	90,65	4,60	0,94	0,81	3,00	74,93	2,32	17,17	3,34	1,38	0,50	0,35	96,04	0,95	1,37	0,54	0,88	0,22
Propanol	91,18	4,53	0,79	0,79	2,74	75,26	2,25	17,25	3,23	1,26	0,48	0,27	95,95	0,92	1,44	0,58	0,89	0,21

Tabela 4.3 - Resultados da limpeza de óleo 5 horas (temperatura 170°C) com diferentes solventes.

À semelhança dos outros dois ensaios com limpeza de vários solventes os resultados da Tabela 4.3 vão ser muito idênticos na quantidade que cada elemento apresenta nas várias partículas, sendo igualmente capaz de identificar a devida liga para cada amostra apesar destas pequenas diferenças percentuais em alguns elementos vistos anteriormente (molibdénio, cobre, níquel e sílica).

De modo a pôr à prova o método utilizado, foi conduzido um último teste que visou introduzir o mais elevado nível de sujidade possível nas partículas. Para isso, estas foram submetidas, enquanto submersas em óleo, dentro de um reator de gás inerte a condições de temperatura elevada (300°C) durante um período de 5 horas para simular o arranque de um avião, onde em casos extremos, a temperatura pode atingir esta magnitude durante breves minutos e haver uma possível degradação do óleo. Este procedimento foi realizado com auxílio da Professora Maria Bernardo no laboratório do departamento químico na Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT-Nova).

Considerando que os testes realizados anteriormente demonstraram que o uso de solvente não apresentou efeito significativo na limpeza das partículas, optou-se por utilizar o álcool etílico, por ser o menos abrasivo e de menor custo comparativamente com os restantes, para realizar a limpeza das amostras na última série de experimentações. Foi feita então nesta experimentação, uma comparação entre a utilização do álcool etílico e a ausência de limpeza das partículas.

Limpeza Óleo, 5 horas a 300°C		Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	V	Mo
Controlo	Liga M50	91,33		4,64		0,68		0,83	2,53
	Liga 17-4 PH	74,84	2,49	17,21	3,54	1,20	0,42		0,30
	Liga AISI 4340	95,94		0,95	1,39	0,67	0,83		0,23
Sem Limpeza	Liga M50	90,78		4,52		0,87		0,82	3,00
	Liga 17-4 PH	74,60	2,55	17,30	3,47	1,25	0,49		0,34
	Liga AISI 4340	95,08		1,03	1,19	1,24	1,00		0,47
Álcool Etilico	Liga M50	90,71		4,63		0,86		0,86	2,95
	Liga 17-4 PH	74,60	2,59	17,00	3,82	1,18	0,48		0,33
	Liga AISI 4340	95,40		0,93	1,43	0,98	0,87		0,39

Tabela 4.4 - Resultados da limpeza de óleo 5 horas (temperatura 300°C) com Álcool Etilico.

Após os resultados do último teste na Tabela 4.4, demonstrou-se que mesmo sob condições extremas, as medições realizadas não foram afetadas pela utilização de álcool etílico como solvente ou pela ausência de limpeza das partículas, produzindo valores muito idênticos ao controlo, onde em todos os casos os valores percentuais de sílica são um pouco mais elevados e os de molibdénio, cobre e níquel mais baixos que os tabelados para cada liga específica. Contudo, em todos os casos de maneira equivalente aos testes anteriores todas as partículas foram identificadas corretamente.

Apesar de se utilizar uma média das amostras na investigação dos resultados, a análise de cada partícula para todos os testes pode ser encontrada no Apêndice B.

Em resumo, mesmo com um pequeno desvio dos elementos mencionados nas experimentações anteriores, as ligas correspondentes a cada partícula foram identificadas em todos os testes. Assim, pode concluir-se que o método de análise é robusto, que a sujidade das partículas não interfere com a sua análise e não pressupõe influência na identificação das mesmas. No entanto, o processo de limpeza das amostras com o uso de solventes deve ser mantido para evitar danos no microscópio ou leituras incorretas, devendo ser usado álcool etílico por ser o menos abrasivo e o mais barato, comparativamente aos restantes.

4.3 Influência do Porta-Amostras na Identificação das Ligas Metálicas

Nesta etapa, procedeu-se à análise de 45 partículas, com o objetivo de investigar a influência da altura do pin de alumínio em relação ao porta-amostras na medição de cada partícula.

A altura padrão utilizada para o referido procedimento é, normalmente, de 0,3 cm, no entanto, desejou-se avaliar o impacto dessa variação de altura. Para realizar os ensaios, foram selecionadas alturas para o pin de 0,2 cm (mínima possível), 0,3 cm (controlo), 0,5 cm, 0,7 cm e 1 cm (máxima possível).



Figura 4.3 - Altura controlo do pin de alumínio ao porta-amostra.

Destaca-se que o valor mínimo representa a altura mínima possível em que o porta amostras pode estar em relação ao pin de alumínio até poder caber dentro do microscópio, a altura de controlo é a distância entre a borda do porta-amostras e o pin de alumínio (Figura 4.3) e o valor máximo refere-se ao nível mais baixo que o pin pode atingir dentro do porta-amostras, para fins de análise.

Altura do Porta-Amostras		Fe	Cu	Cr	Ni	Al	Si	Mn	V	Mo
Liga M50	Altura (0,2 cm)	90,21		4,59			0,99		0,87	3,36
	Altura (0,3 cm) Controlo	89,92		4,61			1,08		0,90	3,48
	Altura (0,5 cm)	90,22		4,62			0,92		0,86	3,37
	Altura (0,7 cm)	89,91		4,64			1,09		0,85	3,51
	Altura (1 cm)	92,08		2,19		5,74				
Liga 17-4 PH	Altura (0,2 cm)	75,26	2,34	16,66	3,70		1,26	0,49		0,29
	Altura (0,3 cm) Controlo	74,63	2,60	16,72	3,78		1,43	0,42		0,42
	Altura (0,5 cm)	74,76	2,43	16,75	3,73		1,52	0,45		0,36
	Altura (0,7 cm)	74,26	2,86	16,74	4,00		1,42	0,39		0,31
	Altura (1 cm)	76,17	3,94	14,28	5,09		0,53			
Liga AISI 4340	Altura (0,2 cm)	95,90		0,87	1,53		0,66	0,82		0,22
	Altura (0,3 cm) Controlo	95,92		0,94	1,54		0,61	0,80		0,20
	Altura (0,5 cm)	95,74		0,97	1,50		0,82	0,73		0,25
	Altura (0,7 cm)	95,60		0,94	1,71		0,71	0,84		0,19
	Altura (1 cm)	95,04			2,49	2,48				

Tabela 4.5 - Resultados da influência da altura do pin de alumínio ao porta-amostras.

Os resultados obtidos na Tabela 4.5 indicam que para uma altura de 1 cm, as partículas apresentaram níveis elevados de erros e não são identificadas corretamente devido à presença de sombras e ruído na leitura. Adicionalmente, foram identificados valores discrepantes na análise, onde elementos como o alumínio, que não fazem parte de nenhuma das ligas em estudo, foram detetados na leitura de duas delas.

Para as restantes alturas testadas, não foram observados quaisquer desvios na leitura das partículas. Conclui-se, portanto, que, no intervalo de 0,2 cm a 0,7 cm, não há qualquer problema na leitura das amostras, e essa variação de altura não influencia a identificação das ligas. Sugere-se, como tal, a continuação da administração da altura de controlo, a fim de evitar possíveis erros ou ruídos na leitura. Acresce que este intervalo de alturas é o mais fácil de manusear e obter por coincidir com a borda do porta-amostras, o que aumenta a simplicidade e agilidade do processo.

4.4 Influência do Tipo de Fita Cola na Identificação das Ligas Metálicas

Nesta etapa do estudo analisou-se a possível influência das fitas adesivas na colheita de amostras, de forma a minimizar as causas-raiz deste efeito. Esta análise é de extrema importância para determinar se as fitas adesivas introduzem impurezas ou elementos que possam resultar em erros de análise e distorção do espectro.



Figura 4.4 -Diferentes marcas de fitas adesivas.

As fita-colas utilizadas nos testes foram das marcas J-lar, Tesa, Scotch e Permacel (Figura 4.4). Antes dos testes, observou-se que as fitas adesivas Scotch e Permacel apresentavam aderência insuficiente a várias partículas, o que representa um fator importante a ser considerado na escolha do tipo de fita adesiva. No entanto, foram realizados testes de recolha de partículas utilizando todas as diferentes fitas adesivas, seguido da análise das mesmas.

Marcas de Fitas Adesivas		Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	V	Mo
Liga M50	J-Lar	91,61		4,55		0,64	0,07	0,76	2,37
	Permacel	91,44		4,49		0,69	0,11	0,75	2,52
	Scotch	91,22		4,59		0,71	0,05	0,82	2,61
	Tesa	91,50		4,54		0,63	0,12	0,75	2,46
Liga 17-4 PH	J-Lar	75,08	2,45	17,20	3,45	1,12	0,45		0,24
	Permacel	75,17	2,27	17,30	3,14	1,19	0,61		0,33
	Scotch	74,91	2,49	17,21	3,38	1,23	0,48		0,30
	Tesa	75,16	2,35	17,32	3,22	1,14	0,51		0,31
Liga AISI 4340	J-Lar	95,90		0,97	1,38	0,58	0,93		0,24
	Permacel	95,88		0,93	1,41	0,68	0,85		0,25
	Scotch	96,18		0,92	1,34	0,48	0,89		0,19
	Tesa	95,93		0,92	1,42	0,65	0,83		0,24

Tabela 4.6 - Resultados da influência das fitas adesivas.

Neste estudo, foram analisadas 60 partículas distintas, utilizando-se combinações de cinco amostras para cada liga metálica e marca de fita adesiva com o objetivo de verificar a influência de cada marca.

Os resultados obtidos (Tabela 4.6) representam a média das amostras analisadas e não indicaram alterações significativas nos valores dos elementos constituintes das ligas, exceto por pequenos erros percentuais observados (valores sinalizados a laranja) no teor de molibdênio na liga M50, cobre na liga 17-4 PH e níquel na liga AISI 4340. Verificou-se um aumento no conteúdo de silício (sílica), o que justifica a diminuição dos outros elementos, contudo, estes erros não comprometeram a identificação das partículas com a liga correta.

Em conclusão, o tipo de fita adesiva empregado não influencia de maneira determinante a identificação da liga metálica das partículas. Recomenda-se, contudo, a utilização da fita J-Lar, uma vez que esta apresenta uma maior área de contato e aderência às amostras, além de possuir uma superfície transparente que facilita a visibilidade das partículas para futuras coletas e análises.

4.5 Influência da Superfície na Identificação das Ligas Metálicas

Para este subcapítulo realizaram-se uma bateria de análises a 60 partículas de forma a avaliar o impacto que o tipo de superfície da partícula pode ter na identificação dos elementos e futura identificação da mesma.

De modo a minimizar as causas-raiz relacionadas a este efeito é importante perceber que cada partícula contém duas faces, superfície exterior e interior, a que corresponde respectivamente a face lisa (Figura 4.5 imagem esquerda) e face rugosa (Figura 4.5 imagem direita). Será importante verificar ambas as superfícies das partículas pois estas permitem a identificação de possíveis diferenças na distribuição dos elementos químicos entre as faces, contribuindo para a compreensão das propriedades da partícula e possíveis interações com o ambiente ou outros materiais.

A presença de diferentes superfícies neste tipo de partículas pode ser o resultado de diversos fatores relacionados com a origem, formação, processamento e interações. As condições de fabricação e recolha de limalhas, como a taxa de resfriamento, pressão, temperatura e métodos de processamento, podem afetar a morfologia das partículas, resultando em superfícies lisas ou rugosas. Geralmente a superfície exterior apresenta uma face mais lisa pois foi submetida a um polimento

prévio e não houve qualquer tipo de interação posterior à formação, enquanto que a exterior apresenta uma face mais irregular onde normalmente é aplicada a erosão que dá origem à limalha.

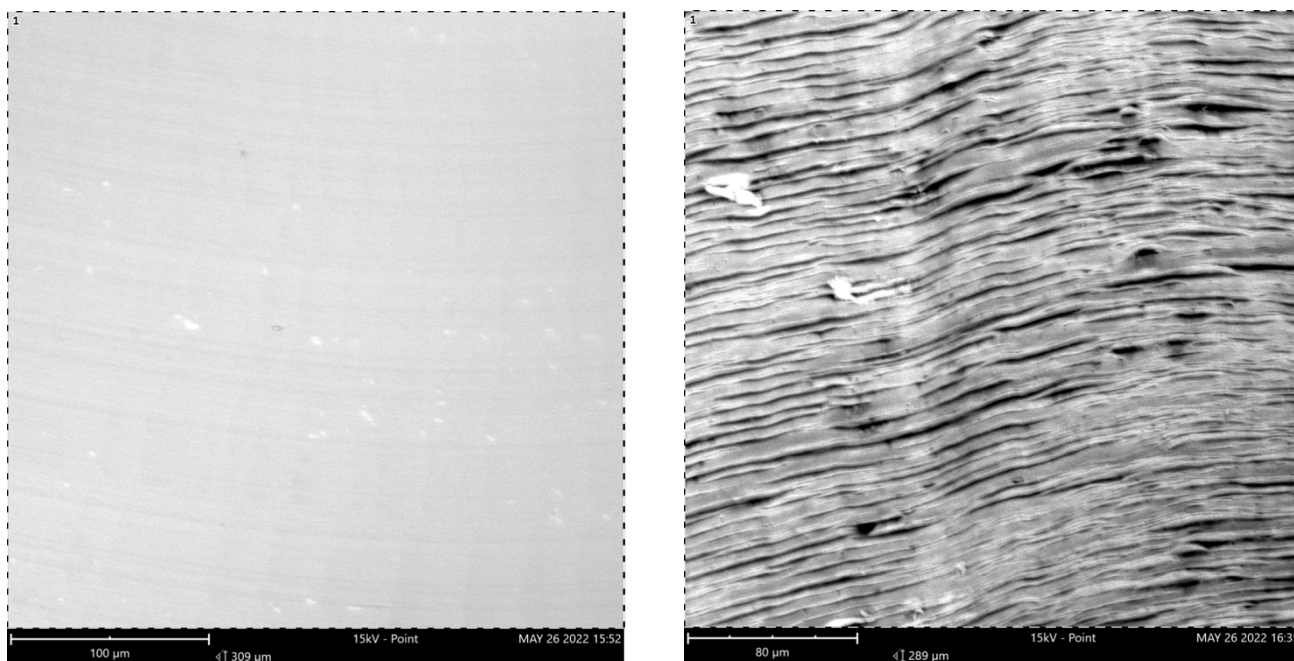


Figura 4.5 - Imagem SEM-EDS de partículas M50 da superfície exterior (esquerda) e superfície interior (direita).

Nesta série de testes foram analisadas 10 partículas de superfície exterior e interior para cada tipo de liga. Os resultados obtidos são os valores de cada elemento numa média das 10 amostras para cada face (Tabela 4.7).

Tipo de Superfície da Partícula		Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	V	Mo
Liga M50	Superfície Exterior	90,93		4,47		0,82	0,06	0,82	2,90
	Superfície Interior	92,28		4,57		0,50	0,10	0,74	1,82
Liga 17-4 PH	Superfície Exterior	74,90	2,53	16,74	3,71	1,35	0,44		0,33
	Superfície Interior	75,57	2,00	17,91	2,72	0,93	0,62		0,26
Liga AISI 4340	Superfície Exterior	95,92		0,94	1,50	0,62	0,82		0,21
	Superfície Interior	96,20		0,92	1,24	0,50	0,94		0,22

Tabela 4.7 - Resultados da influência do tipo de superfície exterior e interior.

Conforme os testes realizados, a análise das superfícies exteriores das partículas demonstrou valores razoáveis para os elementos constituintes, exceto por pequenos erros percentuais no teor de molibdénio na liga M50, cobre na liga 17-4 PH e níquel na liga AISI 4340, atribuíveis ao aumento de sílica. Apesar dessas variações, podemos afirmar que as ligas são identificáveis nestas partículas.

Entretanto, a análise das superfícies interiores revelou erros mais significativos (Tabela 4.7 valores a encarnado), como o aumento de 2% de ferro e a diminuição de 2% de molibdénio na liga M50, a redução de 1% e 0,5% para cobre e níquel, respetivamente, e o aumento de 0,5% de crómio (Cr) na liga 17-4 PH. Além disso, foi observada uma diminuição de 0,5% de níquel na liga AISI 4340. Neste caso, se tomássemos a média dos valores das partículas como um valor absoluto, estas seriam identificadas como similares e não como idênticas. Estes erros podem acontecer devido ao facto da erosão ao aço inicial causar danos à homogeneidade da amostra e à sua estrutura cristalina, o que pode levar a resultados imprecisos caso o feixe não consiga projetar bem na amostra ou resultados inconsistentes durante a análise subsequente.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a superfície das amostras tem influência na análise das partículas e, sempre que possível, deve-se optar pela face mais lisa para a análise das mesmas, visto que é onde se obtêm os resultados mais precisos na identificação das ligas metálicas.

4.6 Influência de Causas-Raiz Sem Ações de Melhoria Associadas

Neste capítulo analisa-se a influência de causas-raiz sem ações de melhoria associadas e são exploradas maneiras de garantir que as causas-raiz sejam abordadas por meio de ações de melhoria eficazes. As causas-raiz avaliadas serão, o efeito que o tamanho da partícula tem na identificação da liga e a sujidade que o aparelho apresenta durante o processo de análise. Apesar de tudo, estas duas causas não são capazes de serem alteradas pois tanto o tamanho das amostras recolhidas como o nível de sujidade no interior do microscópio não são manipuláveis pelo operador.

4.6.1 Tamanho da Partícula na Identificação das Ligas Metálicas

Para atestar a influência do tamanho de uma amostra na identificação da liga procedeu-se a uma análise de 30 partículas divididas entre Tamanho 1 (*Size 1*) e Tamanho 2 (*Size 2*), que respetivamente representaram partículas com intervalos de tamanho de 200-500 μ m (Figura 4.6 esquerda) e 10-200 μ m (Figura 4.6 direita), respetivamente, de largura e altura.

A tabela seguinte (Tabela 4.8) compila os vários tamanhos que cada partícula analisada tinha consoante a sua liga e o tipo de tamanho (1 ou 2).

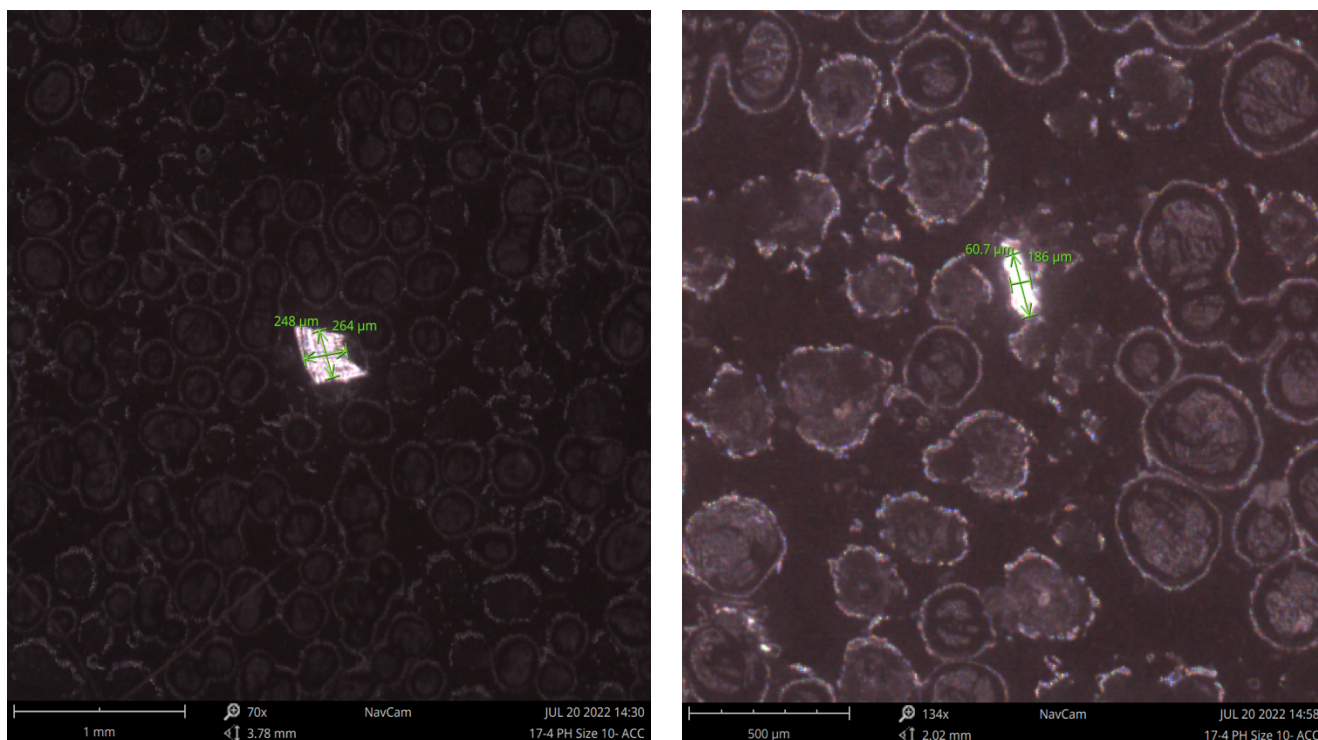


Figura 4.6 - Imagem SEM-EDS de partículas 17-4 PH de Tamanho1 (esquerda) e Tamanho2 (direita).

Tamanho das Partículas		Liga M50		Liga 17-4 PH		Liga AISI 4340	
		Altura (μm)	Largura (μm)	Altura (μm)	Largura (μm)	Altura (μm)	Largura (μm)
Size 1	Partícula 1	288	261	162	255	175	400
	Partícula 2	248	223	320	238	373	90
	Partícula 3	302	209	190	375	420	134
	Partícula 4	262	469	288	330	238	268
	Partícula 5	353	207	228	223	295	202
Size 2	Partícula 6	67	40	102	62	181	67
	Partícula 7	51	180	164	124	109	144
	Partícula 8	30	127	157	196	176	132
	Partícula 9	95	51	150	126	83	160
	Partícula 10	112	90	30	42	156	44

Tabela 4.8 - Tamanhos de cada amostra consoante o seu tipo (*Size1*, *Size2*) e a sua liga.

Após a medição do tamanho de todas as amostras a serem submetidas a testes, procedeu-se à realização das análises de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) individualmente, visando obter a quantificação percentual dos elementos presentes em cada uma das amostras. A Tabela 4.9 mostra a média dos valores obtidos das 5 partículas analisadas para cada tipo de tamanho e liga correspondente.

Tamanho das Partículas		Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	V	Mo
Size 1	Liga M50	91,26		4,49		0,66	0,15	0,90	2,57
	Liga 17-4 PH	74,76	2,34	17,50	3,18	1,19	0,70		0,34
	Liga AISI 4340	95,97		0,92	1,41	0,62	0,89		0,20
Size 2	Liga M50	91,49		4,35		0,73	0,05	0,91	2,48
	Liga 17-4 PH	74,52	2,51	17,01	3,57	1,53	0,54		0,32
	Liga AISI 430	96,13		0,91	1,49	0,57	0,82		0,09

Tabela 4.9 - Resultados da influência do tamanho consoante o seu tipo (Size1, Size2).

Com base nos resultados obtidos nas análises, foram identificados pequenos erros percentuais em relação à presença de molibdénio na liga M50, cobre na liga 17-4 PH e níquel na liga AISI 4340, resultantes do aumento de silício (sílica). É importante destacar que, embora diferentes tamanhos das partículas tenham sido observados nas análises, esse parâmetro não afetou a identificação das ligas em questão. Esta constatação é particularmente relevante, considerando que o aparelho utilizado anteriormente não era capaz de realizar medições abaixo dos 200 μ m, enquanto o aparelho atual mostrou-se bastante preciso nessas medições.

Em conclusão, os resultados obtidos apontam para a identificabilidade das ligas analisadas, apesar de pequenos erros percentuais decorrentes do aumento de silício. Além disso, a falta de influência do tamanho das partículas na identificação das ligas é um aspeto positivo em relação à capacidade do aparelho de realizar medições precisas em diferentes dimensões das amostras.

4.6.2 Limpeza do Instrumento na Identificação das Ligas Metálicas

Para finalizar a série de testes, foi então realizada uma sequência de análises que visa averiguar se a sujidade do microscópio afeta a identificação das partículas. Como tal, foram criados dois cenários em que a porta de abertura do microscópio foi deixada aberta durante 1 e 5 horas de maneira a poder criar deposição de poeira ou impurezas na base de análise do mesmo.

Sujidade do Aparelho		Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	V	Mo
Liga M50	Porta Aberta (1 Hora)	91,30		4,68		0,62		0,83	2,56
	Porta Aberta (5 Horas)	90,87		4,65		0,88		0,81	2,78
Liga 17-4 PH	Porta Aberta (1 Hora)	74,79	2,45	17,24	3,37	1,25	0,56		0,33
	Porta Aberta (5 Horas)	75,13	2,27	17,27	3,27	1,21	0,51		0,33
Liga AISI 4340	Porta Aberta (1 Hora)	95,70		0,94	1,47	0,74	0,91		0,24
	Porta Aberta (5 Horas)	96,00		0,94	1,36	0,59	0,89		0,22

Tabela 4.10 - Resultados da influência da sujidade do microscópio consoante o tempo de exposição.

Considerando os resultados alcançados com a média de valores das várias partículas analisadas (Tabela 4.10), pode verificar-se que apenas os erros mínimos habituais dos testes anteriores foram identificados. Os valores percentuais mais baixos de molibdénio para a liga M50, de cobre para a liga 17-4 PH e níquel para a liga AISI 4340 são justificáveis pela medição mais alta na percentagem de silício, que, de facto, não mudou relativamente aos testes anteriores mesmo quando exposto a mais impurezas. É importante referir que após o período de tempo mais elevado de exposição (5 horas) o microscópio apresentava um nível muito ligeiro de poeiras depositadas na base.

Através destes resultados podemos concluir que, efetivamente, a sujidade do microscópio não influencia a identificação das partículas correspondentes com as suas ligas mesmo quando alguma sujidade seja visível no interior do aparelho, provando mais uma vez que esta é uma análise bastante robusta.

4.7 Desenvolvimento do Novo Método de Análise

Com base em todos os testes realizados anteriormente, conclui-se que a análise de partículas apresentada é altamente perspicaz e precisa, uma vez que em praticamente todos os casos as partículas foram corretamente identificadas com a respetiva liga.

Tendo como fundamento os resultados apresentados, foi estabelecido o método a ser empregado na análise de partículas. Assim, foi elaborado um diagrama explicativo que engloba todos os passos necessários para garantir o sucesso da análise das amostras e a identificação adequada das partículas. Essa metodologia clara e detalhada para a análise de partículas levou em consideração as conclusões obtidas anteriormente, visando proporcionar resultados precisos e fiáveis na identificação de amostras em diferentes ligas e tamanhos. Desse modo, esperava-se que o método proposto proporcionasse resultados mais precisos e confiáveis na identificação de partículas.

Para uma análise precisa e o uso correto do diagrama na análise de amostras foi então estabelecido a estrutura da tabela de ligas standard usada para identificação das mesmas (Tabela 4.11 e 4.12).

Elementos Ligas	Fe		Cu		Zn		Cr		Ni		Ti		Al		C		Si	
	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.
VASCOJET90 (15CDV6)	95,70%	98,60%					0,25%	1,50%							0,12%	0,18%	-	0,20%
AISI 52100	95,61%	97,30%	-	0,30%			1,35%	1,60%					-	0,05%	0,93%	1,05%	0,15%	0,35%
AISI 4340 (E- 40NCD7)	94,80%	96,30%					0,70%	0,90%	1,65%	2,00%					0,38%	0,43%	0,15%	0,35%
30CD12 (GK3)	94,70%	96,10%					2,80%	3,30%	-	0,60%					0,28%	0,35%	-	0,40%
AISI 9315 (16NCD13)	93,30%	95,70%	-	0,30%			1,00%	1,40%	3,00%	3,50%			-	0,05%	0,12%	0,17%	0,15%	0,35%
AISI 9310	93,30%	95,30%					1,00%	1,40%	3%	3,50%					0,07%	0,13%	0,15%	0,35%
32CDV13	92,90%	95,20%					2,80%	3,30%	-	0,30%					0,29%	0,36%	0,10%	0,40%
40CDV12 (GH4)	92,50%	94,30%					3,00%	3,50%	-	0,03%					0,35%	0,43%	0,15%	0,40%
30NCD16	92,25%	94,15%					1,20%	1,50%	3,70%	4,30%					0,25%	0,35%	0,10%	0,40%
35NCD16	91,80%	93,60%					1,60%	2,00%	3,60%	4,10%					0,32%	0,39%	0,10%	0,40%
M50 (E-80DCV40)	87,90%	90,60%	-	0,20%			3,90%	4,40%	-	0,15%			-	0,05%	0,77%	0,85%	0,10%	0,35%
AISI 410 (Z12C13)	82,40%	88,50%	-	0,50%			11,50%	13,50%	-	0,75%			-	0,05%	-	0,15%	-	1,00%
M50NIL (E- 13DCNV40)	82,10%	87,30%	-	0,01%			4,00%	4,50%	3,20%	3,60%					0,11%	0,15%	0,10%	0,25%
EZ20WC10 RBD MODIFIED	84,10%	86,70%					2,75%	3,25%	0,50%	0,90%							-	0,35%
Z180CDW13	84,00%						13,00%								1,70%			
JETHETE M152 (Z12CNDV12)	80,10%	84,70%					11,00%	12,50%	2,00%	3,00%					0,08%	0,15%	-	0,35%
Z15CN17	77,30%	82,80%					15,00%	17,00%	2,00%	3,00%					0,12%	0,20%	-	1,00%
17-4 PH (ZCNU17)	69,00%	79,00%	3,00%	5,00%			15,00%	17,50%	3,00%	5,00%					-	0,07%	-	1,00%
AISI 321 (Z6CNT18)	63,50%	73,50%					17,00%	19,00%	9,00%	12,00%	(5(C+N))	0,70%			-	0,08%	-	1,00%
MARAGING 250 (Z2NKG18-8-5)	65,50%	71,00%					-	0,50%	17,00%	19,00%	0,30%	0,50%	0,05%	0,15%	-	0,03%	-	0,10%
Z3NCT25 (A286 MODIFIED)	50,10%	59,60%					13,50%	16,00%	24,00%	27,00%	1,80%	2,40%	-	0,40%	-	0,08%	-	0,35%
Z6NCT25	48,60%	58,10%					13,50%	16,00%	24,00%	27,00%	1,90%	2,30%	-	0,35%	-	0,08%	0,40%	1,00%
ALNICO5	44,00%	53,00%	3,00%	4,00%					13,00%	16,00%			8,00%	9,00%				
HASTELLOY X (NC22FeD)	17,00%	20,00%					20,50%	23,00%	40,80%	53,45%	-	0,15%	-	0,50%	0,05%	0,15%	-	1,00%
NC19FeNb (INCO 718)	11,10%	24,60%	-	0,30%			17,00%	21,00%	50,00%	55,00%	0,65%	1,15%	0,20%	0,80%	-	0,08%	-	0,35%
UAION BRONZO ALUMINIUM (C63000)	2,00%	4,00%	76,40%	84,50%	-	0,40%			4,00%	6,00%			8,50%	11,00%			-	0,20%
AU2GN	0,90%	1,30%	1,90%	2,70%	-	0,10%			0,90%	1,20%	0,04%	0,10%	92,40%	94,90%			0,10%	0,25%
TA6V	-	0,40%									87,73%	91,00%	5,50%	6,75%	-	0,08%		
AS7G06 AA357	-	0,20%	-	0,20%	-	0,10%					0,04%	0,20%	90,70%	93,00%			6,50%	7,50%
UE9P	-	0,10%	89,80%	93,00%	-	0,20%												

Tabela 4.11 - Composição química de ligas metálicas presentes em motores. Limite máximo de especificação representado por (Máx) e mínimo representado por (Min).

Mn		V		Mg		Mo		Nb		Co		Sn		W		Outro	Referência
Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Máx.	
0,08%	1,10%	0,20%	0,30%			0,80%	1,00%									0,05%	[75]
0,25%	0,45%					-	0,10%									0,06%	[76]
0,65%	0,85%					0,20%	0,30%									0,05%	[76]
0,40%	0,70%					0,30%	0,50%									0,06%	[76]
0,30%	0,60%					0,08%	0,15%									0,04%	[76]
0,40%	0,70%					0,08%	0,15%									0,03%	[76]
0,40%	0,70%	0,15%	0,35%			0,70%	1,20%									0,045%	[76]
0,40%	0,70%	0,15%	0,25%			0,80%	1,10%							-	0,03%	0,04%	[76]
0,20%	0,55%					0,40%	0,60%									0,055%	[76]
0,30%	0,60%					0,25%	0,45%									0,05%	[74]
0,10%	0,35%	0,90%	1,10%			4,00%	4,50%							-	0,25%	0,03%	[76]
-	1,00%					-	0,50%									0,07%	[76]
0,10%	0,35%	1,11%	1,33%			4,00%	4,50%			-	0,03%			-	0,015%	0,025%	[76]
0,20%	0,40%	0,35%	0,50%											9,50%	10,00%	0,01%	[74]
						0,50%								0,50%		0,01%	[74]
0,50%	0,90%	0,25%	0,40%			1,50%	2,00%									0,08%	[76]
-	1,00%					-	0,50%									0,06%	[76]
-	1,00%					-	0,50%									0,05%	[77]
-	2,00%					-	0,50%									0,08%	[77]
-	0,10%					4,60%	5,20%			7,00%	8,50%					0,06%	[76]
-	0,35%	0,10%	0,50%			1,00%	1,50%									0,05%	[75]
1,00%	2,00%	0,10%	0,50%			1,00%	1,50%									0,05%	[76]
								-	1,00%	23,00%	26,00%						[76]
-	1,00%					8,00%	10,00%			1,00%	2,25%			-	1,00%	0,03%	[76]
-	0,35%					2,80%	3,30%	4,75%	5,50%	-	1,00%					0,03%	[76]
-	1,00%															0,05%	[78] - C63000
				1,30%	1,80%											0,05%	[75]
		3,50%	4,50%													0,10%	[75]
-	0,10%			0,40%	0,70%											0,08%	[75]
												7,00%	9,00%			0,35%	[75] - C52100

Tabela 4.12 - Composição química de ligas metálicas presentes em motores. Limite máximo de especificação representado por (Máx) e mínimo representado por (Min) (Continuação).

O Diagrama seguinte (Figura 4.7) representa então os passos a seguir para a execução correta do método de análise:

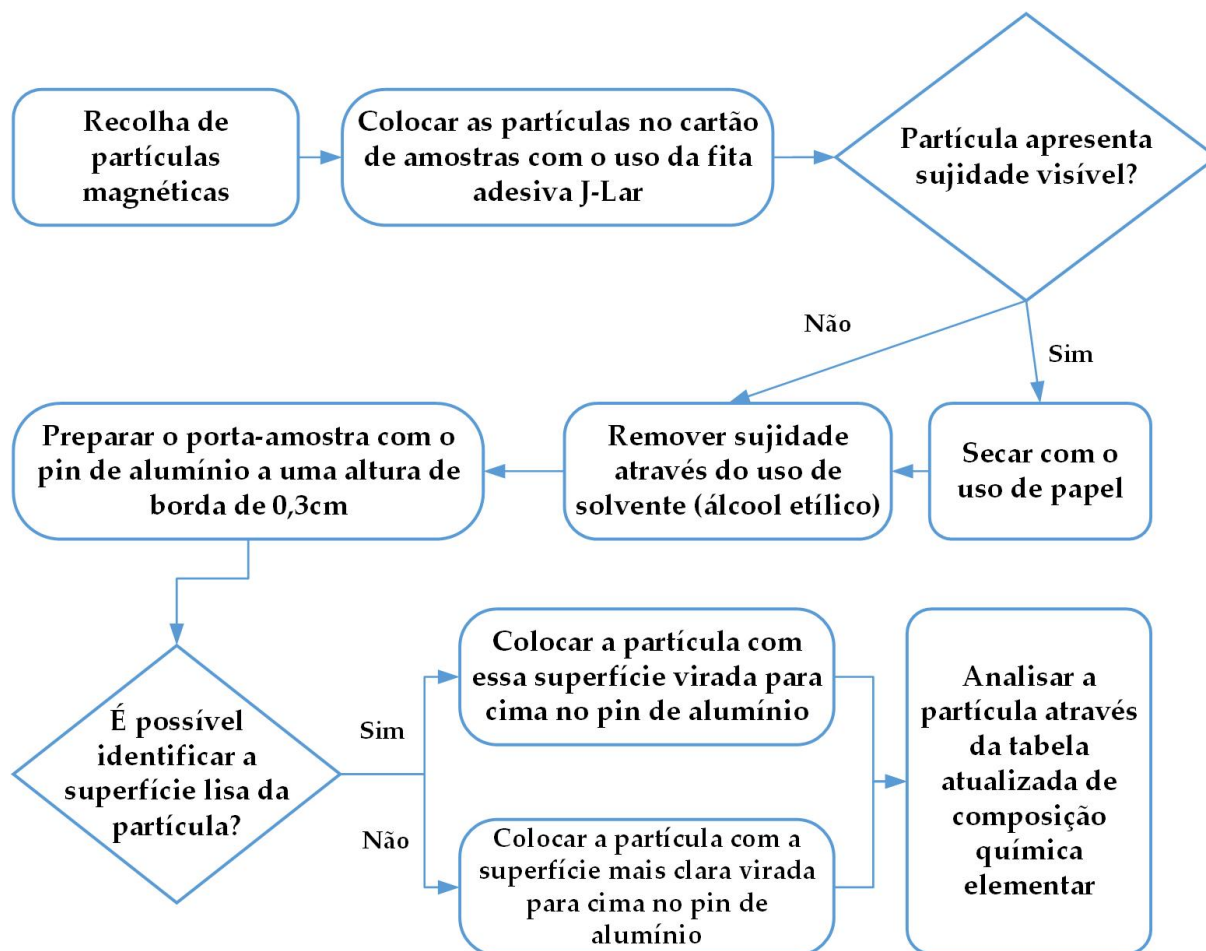


Figura 4.7 - Esquema de aplicação do método de análise para partículas metálicas em motores de avião.

Em suma, seguir os passos descritos no processo de recolha e análise de partículas magnéticas é crucial para garantir a precisão e confiabilidade dos resultados obtidos. Qualquer falha ou erro no processo pode levar a resultados menos exatos, o que pode comprometer a validade da análise, afetar sua interpretação e possível repetibilidade.

4.8 Validação do Procedimento a Implementar

No âmbito desta dissertação, com o intuito de assegurar a efetividade e adequação do novo procedimento a ser implementado para a análise de partículas, tornou-se necessário proceder à validação do método proposto. Como tal, foi realizado um teste cego comparativo, que envolveu a utilização de partículas previamente

analisadas e de novas amostras de partículas, com a intenção de verificar a eficácia do método de análise proposto. Essa abordagem foi adotada com o objetivo de garantir a fiabilidade dos resultados e a adequação do método de análise às novas amostras, além de confirmar a consistência e precisão dos resultados obtidos em amostras previamente analisadas. Desta forma, esperava-se obter um método fiável e eficiente para a análise de partículas, capaz de fornecer resultados exatos e de confiança.

4.8.1 Teste Cego de Partículas Analisadas Anteriormente

Com o objetivo de validar a metodologia empregada para análise de partículas neste estudo, foram realizados testes de comparação envolvendo quatro cartões contendo partículas previamente analisadas. O propósito deste teste foi verificar se as medições feitas anteriormente são coerentes e consistentes, o que é fundamental para garantir a validade dos resultados obtidos e a fiabilidade do método de análise.

Teste Cego de partículas já analisadas		Fe	Cu	Cr	Ni	Al	Si	Mn	V	Mo	Ag
Cartão 1 (731490)	Partícula 1	96,73		1,61			1,10	0,34		0,21	
	Partícula 2	97,11		1,72			0,89	0,28			
	Partícula 3	97,18		1,62			0,93	0,28			
	Partícula 4	97,16		1,61			0,97	0,26			
Cartão 2 (699627)	Partícula 1	67,95		19,09	9,39		1,23	1,75		0,58	
	Partícula 2	82,00		0,80	12,10	1,28	1,16	0,65		0,66	1,35
	Partícula 3	95,21		0,93	1,68		1,16	0,77			0,24
	Partícula 4	67,55		16,93	9,75	1,19	2,05	1,03		1,49	
	Partícula 5	68,58		16,64	9,85	0,93	1,25	1,12		1,64	
	Partícula 6	98,22		0,22			0,97	0,58			
Cartão 3 (779518)	Partícula 1	95,37		1,02	1,62		0,95	0,67		0,37	
	Partícula 2	90,69		4,55			0,86		1,08	2,82	
	Partícula 3	81,67		12,35	3,04		0,89	0,66	0,26	1,13	
Cartão 4 (577613)	Partícula 1	81,56		12,53	2,56		0,94	0,75	0,32	1,35	
	Partícula 2	81,33		12,58	2,72		1,11	0,62	0,29	1,36	
	Partícula 3	81,32		12,70	2,75		0,99	0,60	0,30	1,34	

Tabela 4.13 - Resultados do teste cego de partículas analisadas previamente.

Das 16 partículas analisadas em diversos cartões foi possível apurar conclusões concretas acerca de 14 delas. Na Tabela 4.13 encontram-se os diversos cartões analisados, com o seu número de registo interno por baixo, o número de amostras que cada um continha e os valores medidos para cada uma delas.

Olhando para os resultados obtidos, no cartão 1, as quatro partículas foram identificadas como pertencentes à liga AISI 52100, mesmo havendo um ligeiro

aumento de 0,1% na percentagem de molibdénio e 0,5% de sílica. No cartão 2, a partícula 1 foi identificada como pertencente à liga AISI 321, a partícula 3 como AISI 4340, apesar de conter impurezas de 0,2% de prata (Ag) e as partículas 4 e 5 foram consideradas muito similares à AISI 321 devido a um excesso de 1% em molibdénio e sílica. A partícula 2 não foi identificada como pertencente a nenhuma liga e a partícula 6 foi identificada como ferro puro com algumas impurezas, devido ao alto teor de ferro e à ausência de uma liga com essas características. No cartão 3, a primeira partícula foi identificada como pertencente à liga AISI 4340, a segunda como M50 e a terceira como Jethete M152. Por fim, no cartão 4, as três partículas foram identificadas como Jethete M152, apesar de um desvio de -0,3% de molibdénio em relação à norma.

Realçando o facto de todas estas análises serem iguais às observações feitas anteriormente nestas amostras já analisadas, os resultados obtidos no teste de validação do método de análise de partículas demonstram que este é um método replicável e exato, que fornece resultados precisos e confiáveis na identificação das amostras.

4.8.2 Teste Cego de Novas Partículas

Nesta última etapa teve-se como objetivo analisar partículas nunca examinadas aplicando o novo método em estudo. Consequentemente, foram recebidos três cartões de amostras para serem identificados, num total de 10 partículas retiradas da corrente de óleo de motores em manutenção.

Teste Cego de partículas não analisadas		Fe	Cu	Cr	Ni	Al	Si	Mn	V	Mo	Co
Cartão 1 (774431)	Partícula 1	92,38		1,69	3,91		1,77			0,25	
	Partícula 2	89,85		4,99			0,59	0,27	1,24	3,06	
	Partícula 3	35,77	3,01	3,06	8,16						50,00
Cartão 2 (779643)	Partícula 1	96,65		1,57			0,90	0,60		0,28	
	Partícula 2	82,73		11,46	2,23		0,56	0,72	0,20	2,10	
Cartão 3 (598380)	Partícula 1	76,68	2,38	16,00	3,40		0,39	0,96		0,18	
	Partícula 2	74,49	2,79	15,82	4,13		1,62	0,83		0,33	
	Partícula 3	75,16	2,77	15,90	4,22		1,25	0,69			
	Partícula 4	28,49				67,27	4,25				
	Partícula 5	76,27	2,49	15,85	3,57		0,64	0,99		0,20	

Tabela 4.14 - Resultados do teste cego de partículas nunca analisadas.

Durante as análises realizadas, foram identificadas algumas partículas com pequenos erros percentuais em relação às suas respetivas ligas. Em relação aos resultados na Tabela 4.14, no cartão 1, a primeira partícula foi identificada como

pertencente à liga 35NCD16, apesar de um erro de +1% na percentagem de sílica. A segunda partícula foi identificada como M50, com um erro de -1% de molibdénio e cromo. A última partícula não foi identificada devido à alta concentração de cobalto (Co), que não é encontrado em nenhuma liga. Já no cartão 2, a primeira partícula foi identificada como AISI 52100, e a segunda como Jethete M152, ambas com erros muito reduzidos na percentagem de sílica. Por fim no cartão 3, as partículas 1, 2, 3 e 5 foram todas identificadas como pertencentes à liga 17-4 PH, embora com erros de +0,5% na percentagem de sílica, o que afetou a precisão na medição de cobre (-0,5%). A partícula 4 não pôde ser identificada no último cartão devido à alta presença de alumínio, o que não corresponde a nenhuma liga conhecida em tal quantidade. É importante referir que após a identificação correta da liga M50 no cartão 1 o motor foi condicionado para revisão.

No geral, as análises foram bem-sucedidas e permitiram a identificação de oito das partículas analisadas, apesar dos pequenos erros percentuais encontrados. Esses resultados indicam a eficácia da metodologia adotada na análise de partículas, bem como a necessidade de avaliar a aplicação do método em todo o processo de medição das amostras.

4.9 Proposta de Rentabilidade do Instrumento

O objetivo desta proposta visa em avaliar a rentabilidade do microscópio SEM-EDS presente no laboratório da TAP M&E, com serviço de análise de partículas, tendo como base os custos anuais com o equipamento, o solvente usado, a energia da bomba de vácuo e o funcionamento do microscópio, a operação manual e o preço de homem-hora. A proposta analisou também o preço por análise de partículas necessário para gerar um lucro de 5.000 euros por ano, e o abatimento dos custos gerados pelas análises de interesse próprio. Nesta proposta não se considerou o preço original do microscópio pois pressupõe uma total recuperação do investimento após uma análise correta que permita a não retirada de um avião para manutenção, como visto no estudo de XRF realizado em 2018.

Olhando para os custos anuais, foi feita uma previsão de um total de 99€, que inclui equipamento de análise (pinos e autocolantes 25€/ano), solvente para limpar partículas (4€/ano) tendo em conta o preço de álcool etílico consoante a quantidade estimada de 2L por ano, energia gasta pela bomba de vácuo e funcionamento do microscópio estimada em (70€/ano), e o custo de operação manual e homem/hora (65€/hora) quando solicitado para análise. Para efeitos deste estudo, assumiram-se

como pressupostos que 1. o microscópio só funciona no ato de uma análise; 2. são realizadas três análises de partículas por mês para própria investigação do laboratório, o que acarreta custos adicionais. O custo de manutenção não está incluído nesta proposta porque é fornecido pelo contrato da marca.

Tendo como base a correta análise e tempo de formulação de um relatório completo, o microscópio é capaz de analisar três partículas por hora. Estimou-se que analise, pelo menos, cinco partículas exteriores por mês, o que equivale a 60 partículas por ano. Coube, por conseguinte, determinar o preço a cobrar por partícula analisada para gerar um lucro de 5.000 euros, cobrindo simultaneamente todas as despesas incorridas e calculadas anteriormente.

Para determinar o preço a cobrar por partícula analisada, calculou-se o custo total incorrido na análise de uma partícula, conforme se demonstra de seguida:

$$\text{Custo Total por Partícula} = \frac{(\text{Custo Anual} + \text{Custo de Análise Pessoal})}{\text{Número Total de Partículas Próprias Analisadas por Ano}}$$

$$\text{Custo Total por Partícula} = \frac{(99€ + €(65 \times 3 \times 12))}{(36)}$$

$$\text{Custo total por partícula} = 67,75 €$$

Para gerar um lucro de 5.000 euros, é necessário multiplicar este montante ao número de partículas próprias mais o lucro e dividi-lo pelo número total de partículas exteriores analisadas por ano. Isto pode ser calculado da seguinte forma:

$$\text{Preço por Partícula} = \frac{((\text{Custo Total por Partícula} \times \text{Número de partículas próprias}) + \text{Lucro})}{\text{Número Total de Partículas Exteriores Analisadas por Ano}}$$

$$\text{Preço por Partícula} = \frac{((67,75€ \times 36) + 5000€)}{(60)}$$

$$\text{Preço por Partícula} = 123,98 €$$

Em conclusão, recomenda-se a cobrança de 125€ por partícula analisada para gerar um lucro de 5.000 euros anuais, cobrindo todas as despesas incorridas na análise das partículas, incluindo o custo da análise pessoal. Este preço tem em consideração o custo anual do microscópio, o número de partículas analisadas por ano, o custo da análise pessoal, e o lucro desejado.

CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

Com o passar dos últimos anos e o crescendo progresso dentro da TAP M&E, vê-se a clara importância do investimento em tecnologia que permita a evolução de análises mais robustas e confiáveis no seu laboratório que visam não só assegurar a segurança dos seus equipamentos como também aumentar a rentabilidade dos seus ativos.

Face a isto, com a nova aquisição do microscópio eletrónico de varrimento era importante que este melhorasse nos aspetos que fizeram do seu antecessor um instrumento obsoleto. Como tal, o presente trabalho tem como concluído os principais objetivos: o primeiro de otimização do ensaio SEM-EDS por meio da identificação das causas que podem levar a uma falha na identificação das ligas metálicas e definir ações de melhoria e processamento por meio de desenvolvimento de um método de procedimentos preparatórios das amostras. Visto que algumas causas raiz não podem ser corrigidas dentro da técnica SEM-EDS aplicada a este tipo de análise, o segundo objetivo do trabalho é atestar a adequabilidade desta técnica para análise de partículas de motor.

No decorrer dos testes conduzidos neste estudo, foram analisadas cerca de 550 partículas. Os resultados obtidos durante as fases de validação e otimização foram extremamente favoráveis, demonstrando uma alta repetibilidade e identificação completa das partículas correspondentes a ligas metálicas, com tamanhos muito reduzidos de até $30\mu\text{m}$.

Concluiu-se, para que haja um procedimento correto e uma análise exata das partículas é importante seguir então os seguintes passos:

- 1) Utilização da fita adesiva J-Lar para fixação de amostras no cartão de partículas.
- 2) Utilização de álcool etílico como solvente de limpeza.
- 3) Colocação do pin de alumínio a uma altura de borda de 0,3cm dentro do porta-amostras.

- 4) Fazer a leitura da superfície mais lisa da partícula.
- 5) Comparar os valores dos elementos com a tabela atualizada de intervalos de composição química.

Com estes passos assegurados, comprova-se o poder da técnica utilizada, concluindo que esta é bastante robusta e de fácil repetibilidade. Além disso, conseguiu-se alcançar resultados altamente precisos e identificar a composição química das partículas com um elevado grau de precisão, demonstrando a eficácia e fiabilidade do método SEM-EDS na análise de partículas metálicas em óleos de motor de avião. Estes resultados terão implicações importantes para a manutenção e segurança dos motores das aeronaves, pois permitirão uma deteção e diagnóstico mais precisos de potenciais problemas nos componentes do motor.

Embora os resultados alcançados nesta dissertação sejam promissores, há ainda espaço para o aprimoramento e expansão do trabalho realizado. Sugere-se, começar por explorar a possibilidade de rentabilizar a propriedade do aparelho adquirido através da análise de partículas a clientes externos, fazendo venda de análises com o custo de 125€ por partícula com o intuito de amortizar os gastos anuais das próprias investigações e gerar um lucro de 5.000€ anuais. Outra sugestão para trabalhos futuros inclui o desenvolvimento de um software ou aplicativo capaz de automatizar a comparação entre os valores dos elementos obtidos e a tabela atualizada de intervalos de composição química, otimizando o processo de identificação e reduzindo a margem de erro humano na análise das partículas.

Concluindo, os resultados obtidos nesta dissertação destacam a importância da utilização do equipamento em questão como uma ferramenta essencial para a identificação de partículas e, conseqüentemente, para uma análise mais precisa da causa-raiz da presença dessas partículas nos filtros magnéticos de óleo do motor do avião. Além disso, estes resultados podem ter implicações significativas para a indústria aeronáutica, sugerindo que a incorporação deste equipamento nos procedimentos de rotina pode contribuir para aprimorar a eficiência e segurança das operações de manutenção e inspeção dos motores de aviões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TAP Manutenção e Engenharia, "TAP Fleet - Rev. Setembro 30-2021," (Documento Interno).
- [2] TAP Manutenção e Engenharia, "Quality-Policy", Acedido: Abril. 08, 2022. [Online] Disponível: <https://www.tapme.pt/en/about-us/quality-and-safety>.
- [3] T.J.A. Caetano, "Estudo de Otimização da Técnica XRF para Identificação de Ligas Metálicas em Partículas de Motores", dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2018.
- [4] T. Tauber, "AIR 1828 - A Guide to Gas Turbine Engine Oil System Monitoring," Outubro, 1983. doi: 10.4271/831477.
- [5] Type Training Course of AIRBUS A320 FAM, "CFM56-5A/B A320 FAM ATA 79-Oil," TAP Air Portugal, 2012.
- [6] D. Lopes, M. J. Cardoso, e O. Janty, "Análise de limalhas durante inspeção ao sistema de óleo," Lisboa, Tap Air Portugal, INFOTEC, 2017.
- [7] CFM, "Field Guide for Lubrication System Debris Boeing Programs," Fevereiro, 2018.
- [8] A. J. Volponi, "Gas Turbine Engine Health Management: Past, Present, and Future Trends," J Eng Gas Turbine Power, vol. 136, no. 5, Maio 2014, doi: 10.1115/1.4026126.
- [9] K. D. Vernon-Parry, "Scanning electron microscopy: an introduction," III-Vs Review, vol. 13, no. 4, pp. 40–44, Julho 2000, doi: 10.1016/S0961-1290(00)80006-X.
- [10] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, "Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)," in Scanning Microscopy for Nanotechnology, Nova Iorque, NY: Springer New York, 2006, pp. 1–40. doi: 10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [11] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Nova Iorque, NY: Springer New York, 2018. doi: 10.1007/978-1-4939-6676-9.
- [12] A. Ul-Hamid, A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy. Cham: Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-98482-7.
- [13] P. D. Ngo, "Energy Dispersive Spectroscopy," in Failure Analysis of Integrated Circuits, Boston, MA: Springer US, 1999, pp. 205–215. doi: 10.1007/978-1-4615-4919-2_12.
- [14] M. F. Vitha, R. Klockenkämper, and A. von Bohlen, "A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications Total-Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods Second Edition," New Jersey, 2015.

- [15] D. Shindo and T. Oikawa, "Energy Dispersive X-ray Spectroscopy," in *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*, Tokyo: Springer Japan, 2002, pp. 81–102. doi: 10.1007/978-4-431-66988-3_4.
- [16] P. Auger, "The Auger effect," *Surf Sci*, vol. 48, no. 1, pp. 1–8, Março, 1975, doi: 10.1016/0039-6028(75)90306-4.
- [17] R. Klockenkämper and A. von Bohlen, Eds., *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2014. doi: 10.1002/9781118985953.
- [18] C. W. Oatley, "The early history of the scanning electron microscope," *J Appl Phys*, vol. 53, no. 2, pp. R1–R13, Fevereiro, 1982, doi: 10.1063/1.331666.
- [19] A. Bogner, P.-H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, and C. Gauthier, "A history of scanning electron microscopy developments: Towards 'wet-STEM' imaging," *Micron*, vol. 38, no. 4, pp. 390–401, Junho 2007, doi: 10.1016/j.micron.2006.06.008.
- [20] B. R. Masters, "History of the Electron Microscope in Cell Biology," in *eLS*, Wiley, 2009. doi: 10.1002/9780470015902.a0021539.
- [21] "PubMed", Acedido: Setembro 05, 2022. [Online]. Disponível: <https://pubmed.gov/>.
- [22] O. C. Wells, M. S. Gordon, and L. M. Gignac, "Past, present, and future of backscatter electron (BSE) imaging," *Maio* 2012, p. 837802. doi: 10.1117/12.920001.
- [23] O. C. Wells and D. C. Joy, "The early history and future of the SEM," *Surface and Interface Analysis*, vol. 38, no. 12–13, pp. 1738–1742, Dezembro 2006, doi: 10.1002/sia.2431.
- [24] C. W. Oatley and T. E. Evekhardt, "LIII. The Examination of p-n Junctions with the Scanning Electron Microscope†," *Journal of Electronics and Control*, vol. 2, no. 6, pp. 568–570, Maio 1957, doi: 10.1080/00207215708937060.
- [25] Sir Charles Oatley, *Advances in Imaging Electron Physics*, vol. 133. London: Elsevier Academic Press, 2004.
- [26] Y. Zhu and H. Dürr, "The future of electron microscopy," *Phys Today*, vol. 68, no. 4, pp. 32–38, Abril 2015, doi: 10.1063/PT.3.2747.
- [27] P. Vähöja, I. Välimäki, K. Roppola, T. Kuokkanen, and S. Lahdelma, "Wear Metal Analysis of Oils," *Crit Rev Anal Chem*, vol. 38, no. 2, pp. 67–83, Apr. 2008, doi: 10.1080/10408340701804434.
- [28] K. S. Morley, Marr PWebb, PBerry, AAllison, FMoldovan, GBrown, PHowdle S, "Clean preparation of nanoparticulate metals in porous supports: a supercritical route," *J Mater Chem*, vol. 12, no. 6, pp. 1898–1905, Maio 2002, doi: 10.1039/b111111f.
- [29] R. Grimmig, S. Lindner, P. Gillemot, M. Winkler, and S. Witzleben, "Analyses of used engine oils via atomic spectroscopy – Influence of sample pre-treatment and machine learning for engine type classification and lifetime assessment," *Talanta*, vol. 232, p. 122431, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.talanta.2021.122431.

- [30] P. Vähöja, I. Välimäki, K. Heino, P. Perämäki, and T. Kuokkanen, "Determination of Wear Metals in Lubrication Oils: A Comparison Study of ICP-OES and FAAS," *Analytical Sciences*, vol. 21, no. 11, pp. 1365–1369, Novembro 2005, doi: 10.2116/analsci.21.1365.
- [31] G. Tyler and J. Yvon, "ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared.," *Langjumeau*, França, 2003
- [32] G. W. Gee and D. Or, "2.4 Particle-Size Analysis," 2018, pp. 255–293. doi: 10.2136/ssabookser5.4.c12.
- [33] I. Goncalves, "Determination of metals in used lubricating oils by AAS using emulsified samples," *Talanta*, vol. 47, no. 4, pp. 1033–1042, Setembro 1998, doi: 10.1016/S0039-1140(98)00186-6.
- [34] J. A. Burrows, J. C. Heerdt, and J. B. Willis, "Determination of Wear Metals in Used Lubricating Oils by Atomic Absorption Spectrometry.," *Anal Chem*, vol. 37, no. 4, pp. 579–582, Abril 1965, doi: 10.1021/ac60223a035.
- [35] A. Hassanzadeh, S. A. Sajjady, H. Gholami, S. Amini, and S. G. Özkan, "An Improvement on Selective Separation by Applying Ultrasound to Rougher and Re-Cleaner Stages of Copper Flotation," *Minerals*, vol. 10, no. 7, p. 619, Julho 2020, doi: 10.3390/min10070619.
- [36] S. B. Awad and N. F. Awad, "High Intensity Ultrasonic Cleaning for Particle Removal," in *Particle Adhesion and Removal*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015, pp. 201–241. doi: 10.1002/9781118831571.ch5.
- [37] M. Tanomaru Filho, M. R. Leonardo, K. C. Bonifácio, F. R. Dametto, and L. A. B. Silva, "The use of ultrasound for cleaning the surface of stainless steel and nickel-titanium endodontic instruments," *Int Endod J*, vol. 34, no. 8, pp. 581–585, Dezembro 2001, doi: 10.1046/j.1365-2591.2001.00430.x.
- [38] R. Gaudiuso, M. Dell'Aglio, O. de Pascale, G. S. Senesi, and A. de Giacomo, "Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results," *Sensors*, vol. 10, no. 8, pp. 7434–7468, Agosto 2010, doi: 10.3390/s100807434.
- [39] S. C. Jantzi, V. Motto-Ros, F. Trichard, Y. Markushin, N. Melikechi, and A. de Giacomo, "Sample treatment and preparation for laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, vol. 115, pp. 52–63, Janeiro 2016, doi: 10.1016/j.sab.2015.11.002.
- [40] X. Hou and B. T. Jones, "Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry," in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2000. doi: 10.1002/9780470027318.a5110.
- [41] R. H. Filby and S. D. Olsen, "A comparison of instrumental neutron activation analysis and inductively coupled plasma-mass spectrometry for trace element determination in petroleum geochemistry," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*, vol. 180, no. 2, pp. 285–294, Maio 1994, doi: 10.1007/BF02035917.

- [42] O. Levi and N. Eliaz, "Failure Analysis and Condition Monitoring of an Open-Loop Oil System Using Ferrography," *Tribol Lett*, vol. 36, no. 1, pp. 17–29, Outubro 2009, doi: 10.1007/s11249-009-9454-2.
- [43] D. D. Miller and M. A. Rutzke, "Atomic Absorption Spectroscopy, Atomic Emission Spectroscopy, and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry," 2010, pp. 421–442. doi: 10.1007/978-1-4419-1478-1_24.
- [44] T. Ernst, R. Popp, M. Wolf, and R. van Eldik, "Analysis of eco-relevant elements and noble metals in printed wiring boards using AAS, ICP–AES and EDXRF," *Anal Bioanal Chem*, vol. 375, no. 6, pp. 805–814, Março 2003, doi: 10.1007/s00216-003-1802-8.
- [45] L. Moens, "Applications of mass spectrometry in the trace element analysis of biological materials," *Fresenius J Anal Chem*, vol. 359, no. 4–5, pp. 309–316, Outubro 1997, doi: 10.1007/s002160050579.
- [46] P. O. Vähöja and H. V. S. Pikkarainen, "Trends in industrial oil analysis – a review," *International Journal of Condition Monitoring*, vol. 1, no. 1, pp. 4–10, Junho 2011, doi: 10.1784/204764211798089057.
- [47] R. R. Whitlock, G. R. Humphrey, and D. B. Churchill, "The Path to Affordable Long Term Failure Warning: The XRF-Wear Monitor," 1998.
- [48] T. R. Dittrich and C. R. Cothorn, "Analysis of Trace Metal Particulates in Atmospheric Samples Using X-Ray Fluorescence," *J Air Pollut Control Assoc*, vol. 21, no. 11, pp. 716–719, Novembro 1971, doi: 10.1080/00022470.1971.10469589.
- [49] J. A. Buscaglia, "Elemental analysis of small glass fragments in forensic science," *Anal Chim Acta*, vol. 288, no. 1–2, pp. 17–24, Março 1994, doi: 10.1016/0003-2670(94)85112-3.
- [50] M. Haschke, *Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy*, vol. 55. Cham: Springer International Publishing, 2014. doi: 10.1007/978-3-319-04864-2.
- [51] S. Komatani, T. Aoyama, T. Nakazawa, and K. Tsuji, "Comparison of SEM-EDS, Micro-XRF and Confocal Micro-XRF for Electric Device Analysis," *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, vol. 11, no. 0, pp. 133–137, 2013, doi: 10.1380/ejssnt.2013.133.
- [52] D. E. Newbury and N. W. M. Ritchie, "Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative?" *Scanning*, vol. 35, no. 3, pp. 141–168, Maio 2013, doi: 10.1002/sca.21041.
- [53] V.-D. Hodoroaba, "Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)," in *Characterization of Nanoparticles*, Elsevier, 2020, pp. 397–417. doi: 10.1016/B978-0-12-814182-3.00021-3.
- [54] ISO 22309:2011 Microbeam Analysis—Quantitative Analysis Using Energy-Dispersive Spectrometry (EDS) for Elements with an Atomic Number of 11 (Na) or Above. Geneva, Switzerland: ISO.
- [55] K. J. Krakowiak, W. Wilson, S. James, S. Musso, and F.-J. Ulm, "Inference of the phase-to-mechanical property link via coupled X-ray spectrometry and indentation analysis: Application to cement-based materials," *Cem Concr Res*, vol. 67, pp. 271–285, Janeiro 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.09.001.

- [56] W. A. van Borm and F. C. Adams, "A standardless ZAF correction for semi-quantitative electron probe microanalysis of microscopical particles," *X-Ray Spectrometry*, vol. 20, no. 2, pp. 51–62, Abril 1991, doi: 10.1002/xrs.1300200204.
- [57] C. Merlet, "An accurate computer correction program for quantitative electron probe microanalysis," *Mikrochim Acta*, vol. 114–115, no. 1, pp. 363–376, Dezembro 1994, doi: 10.1007/BF01244563.
- [58] P. Horny, E. Lifshin, H. Campbell, and R. Gauvin, "Development of a New Quantitative X-Ray Microanalysis Method for Electron Microscopy," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 16, no. 6, pp. 821–830, Dezembro 2010, doi: 10.1017/S1431927610094018.
- [59] P. Burdet, S. A. Croxall, and P. A. Midgley, "Enhanced quantification for 3D SEM-EDS: Using the full set of available X-ray lines," *Ultramicroscopy*, vol. 148, pp. 158–167, Janeiro 2015, doi: 10.1016/j.ultramic.2014.10.010.
- [60] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, "Quantitative Analysis: The SEM/EDS Elemental Microanalysis k-ratio Procedure for Bulk Specimens, Step-by-Step," in *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Nova Iorque, NY: Springer New York, 2018, pp. 309–339. doi: 10.1007/978-1-4939-6676-9_20.
- [61] R. H. Packwood and J. D. Brown, "A Gaussian expression to describe $\phi(\rho z)$ curves for quantitative electron probe microanalysis," *X-Ray Spectrometry*, vol. 10, no. 3, pp. 138–146, Julho 1981, doi: 10.1002/xrs.1300100311.
- [62] G. F. Bastin, F. J. J. van Loo, and H. J. M. Heijligers, "Evaluation of the use of Gaussian $\phi(\rho z)$ curves in quantitative electron probe microanalysis: A new optimization," *X-Ray Spectrometry*, vol. 13, no. 2, pp. 91–97, Fevereiro 1984, doi: 10.1002/xrs.1300130211.
- [63] J. Riveros and G. Castellano, "Review of $\phi(\rho z)$ curves in electron probe microanalysis," *X-Ray Spectrometry*, vol. 22, no. 1, pp. 3–10, Janeiro 1993, doi: 10.1002/xrs.1300220103.
- [64] C. Merlet, "An accurate computer correction program for quantitative electron probe microanalysis," *Mikrochim Acta*, vol. 114–115, no. 1, pp. 363–376, Dezembro 1994, doi: 10.1007/BF01244563.
- [65] J. D. Brown and R. H. Packwood, "Quantitative electron probe microanalysis using Gaussian $\phi(\rho z)$ Curves," *X-Ray Spectrometry*, vol. 11, no. 4, pp. 187–193, Outubro 1982, doi: 10.1002/xrs.1300110411.
- [66] C. Merlet, "Quantitative Electron Probe Microanalysis: New Accurate $\Phi(\rho z)$ Description," 1992, pp. 107–115. doi: 10.1007/978-3-7091-6679-6_8.
- [67] P. Burdet, S. A. Croxall, and P. A. Midgley, "Enhanced quantification for 3D SEM-EDS: Using the full set of available X-ray lines," *Ultramicroscopy*, vol. 148, pp. 158–167, Janeiro 2015, doi: 10.1016/j.ultramic.2014.10.010.
- [68] V. Galván Josa, G. Castellano, and S. R. Bertolino, "Quantification by SEM-EDS in uncoated non-conducting samples," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 88, pp. 32–37, Julho 2013, doi: 10.1016/j.radphyschem.2013.03.033.
- [69] "Elsevier - Scopus Database," Acedido: Janeiro 2023, [Online] Disponível: <https://www.scopus.com/results>.

- [70] S. Nasrazadani and S. Hassani, "Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries," in *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry*, Elsevier, 2016, pp. 39–54. doi: 10.1016/B978-0-08-100117-2.00010-8.
- [71] Phenom World, "Specification Sheet | Microscopes Generation 5 Phenom ProX.", Manual de Especificação.
- [72] Phenom World, "Phenom User Manual ProX / Pro / Pure.", Manual do Utilizador.
- [73] Branson, "Branson 2510 UltraSonic Cleaner-Manual.", Manual do Utilizador.
- [74] CFM Technical Staff and CFM, "'CFM56 Turbofan Engine - Spectrometric oil analysis program" in CFM56 - Non-Destructive Test Manual." Maio 2008, Manual de Teste Não-Destrutivo.
- [75] "CuAl10Ni5Fe4, C63000 Datenblatt Metalcor." Acedido: Fevereiro 10, 2022. [Online] Disponível: <https://www.metalcor.de/datenblatt/146/>.
- [76] "Online Materials Information Resource - MatWeb." Acedido: Fevereiro 10, 2022. [Online] Disponível: <https://www.matweb.com/index.aspx>.
- [77] "Structural steel - Special Steel Stockist." Acedido: Fevereiro 10, 2022. [Online] Disponível: http://ccsteels.com/Structural_steel/.
- [78] "Steel grades." Acedido: Fevereiro 10, 2022. [Online] Disponível: <https://virgamet.com/steel-grades>.
- [79] E. Lifshin and R. Gauvin, "Precision and Detection Limits for EDS Analysis in the SEM," *Micros Today*, vol. 11, no. 5, pp. 46–49, Outubro 2003, doi: 10.1017/S1551929500053256.
- [80] "MPS-EFQ 6-113 Análise Elementar de Partículas por Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)", Protocolo de Limpeza TAP M&E, (Documento Interno).

APÊNDICE

Neste Apêndice é possível encontrar os espectros gerados na análise das 15 partículas iniciais (12 aços, 2 ligas de níquel e 1 liga de cobre). As Ligas de aço são compostas por: AISI 52100; AISI 4340; 40CDV12; M50; AISI 410; M50 Nil; Z20WC10; JETHETE M152 (Z12CNDV12); AISI 431; 17-4 PH; AISI 321; A286 (Z3NCT25). As restantes Ligas Hastelloy X e Inco 718 são tipos de níquel e U.B.A. (Union Bronzo Aluminium) C63000 é de um tipo de cobre.

Podemos averiguar através dos gráficos que todas as ligas de aço apresentam picos elevados e bem definidos de ferro (Fe) e a contagem deste elemento vem a diminuir com o seguimento das ligas. Por fim, as ligas de tipo níquel (Ni) e cobre (Cu) apresentam consequentemente altos picos destes mesmo elementos.

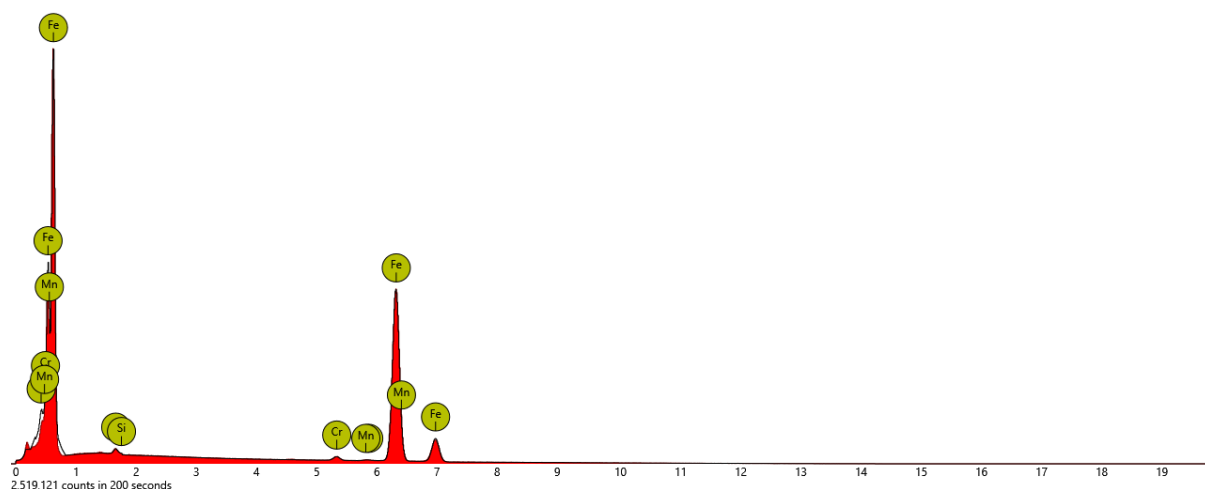


Figura A.1 - Espectro obtido pela análise da limalha de aço AISI 52100. Com eixo esquerdo cps/eV e direito keV.

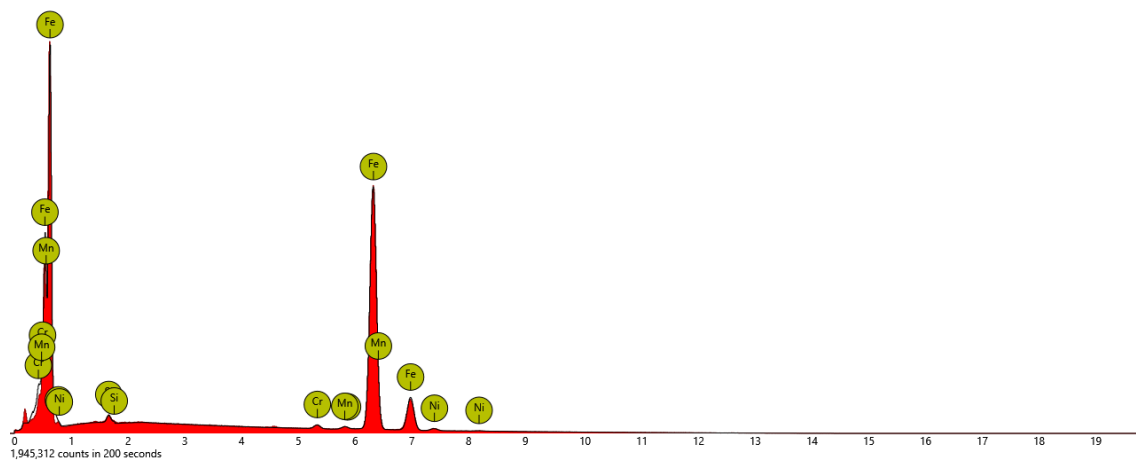


Figura A.2 - Espectro obtido pela análise da limalha de aço AISI 4340. Com eixo esquerdo cps/eV e direito keV.

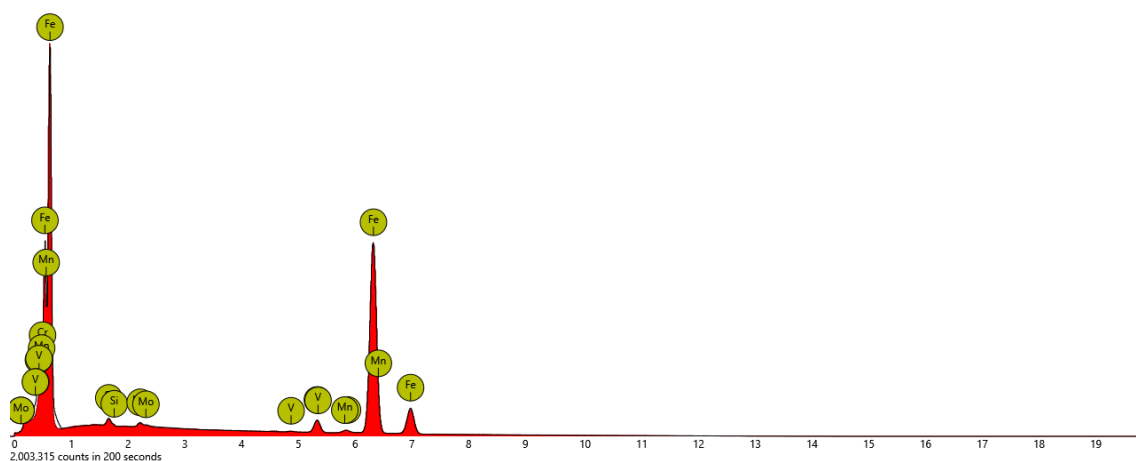


Figura A.3 - Espectro obtido pela análise da limalha de aço 40CDV12. Com eixo esquerdo cps/eV e direito keV.

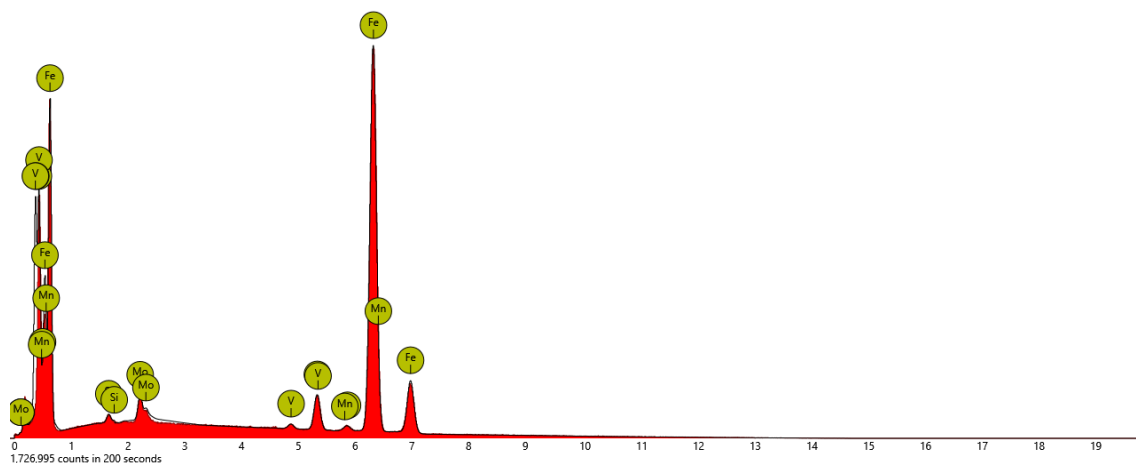


Figura A.4 - Espectro obtido pela análise da limalha de aço M50. Com eixo esquerdo cps/eV e direito keV.

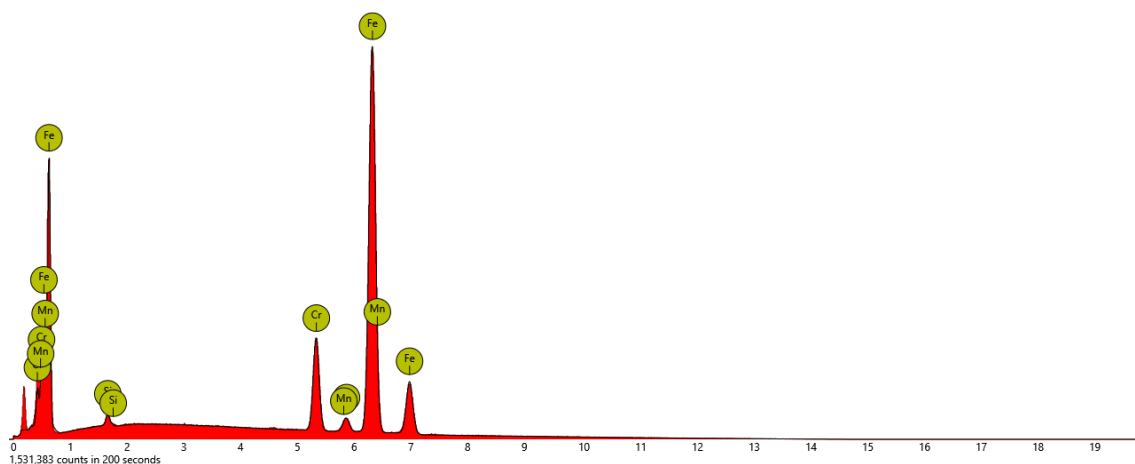


Figura A.5 - Espetro obtido pela análise da limalha de aço AISI 410. Com eixo esquerdo cps/eV e direito keV.

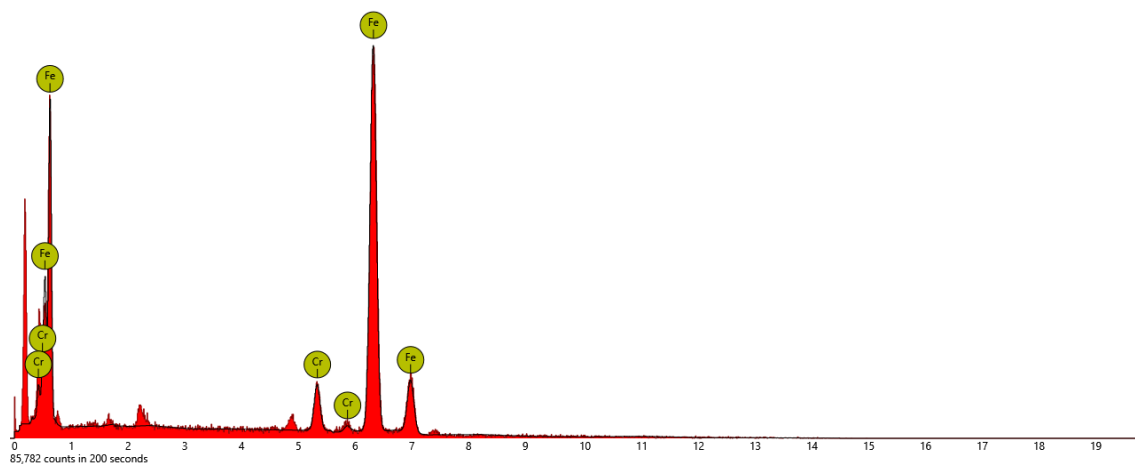


Figura A.6 - Espetro obtido pela análise da limalha de aço M50 Nil. Com eixo esquerdo cps/eV e direito keV.

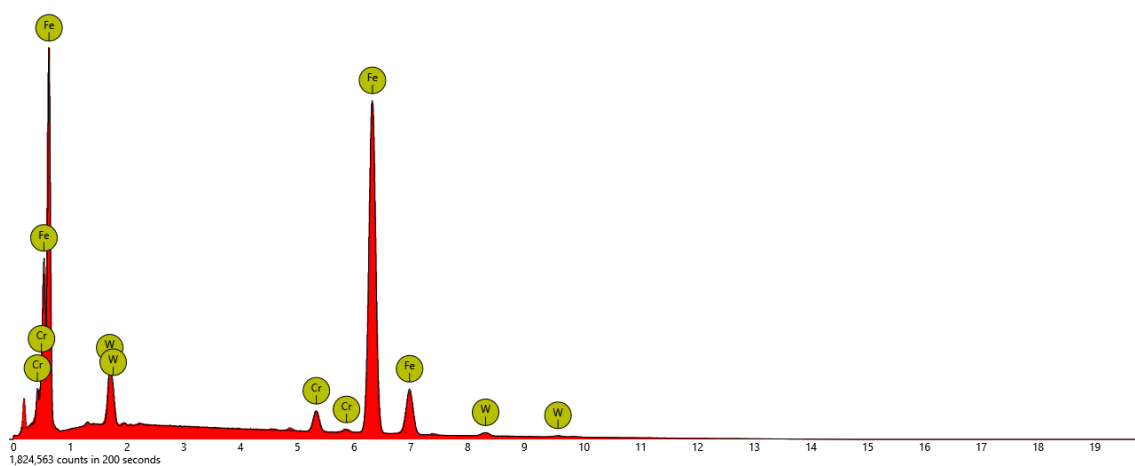


Figura A.7 - Espetro obtido pela análise da limalha de aço Z20WC10. Com eixo esquerdo cps/eV e direito keV.

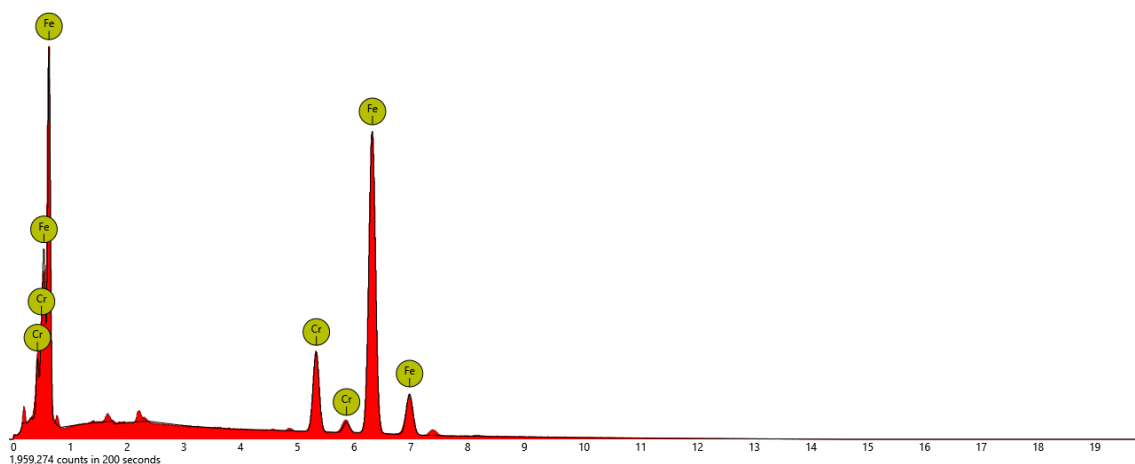


Figura A.8 - Espetro obtido pela análise da limalha de aço JETHETE M152. Com eixo esquerdo cps/eV e direito keV.

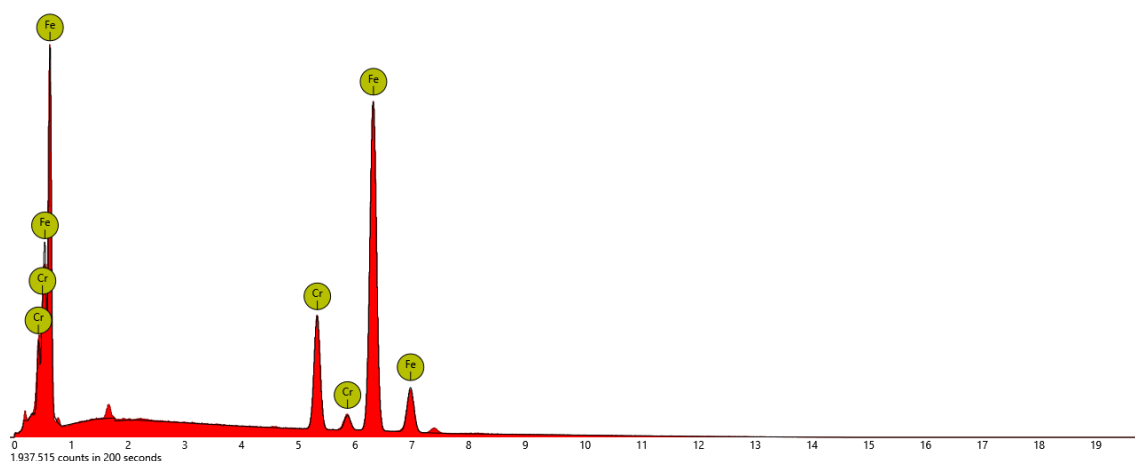


Figura A.9 - Espetro obtido pela análise da limalha de aço AISI 431. Com eixo esquerdo cps/eV e direito keV.

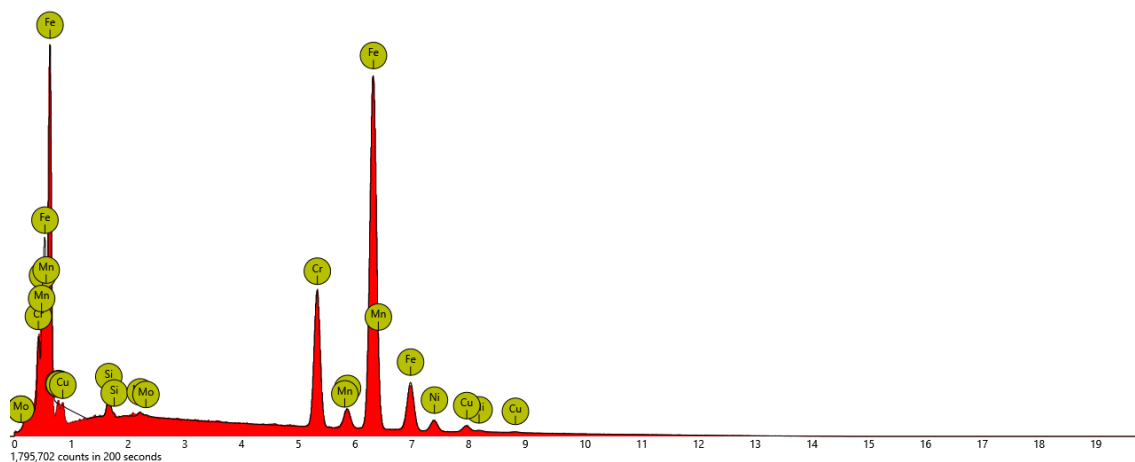


Figura A.10 - Espetro obtido pela análise da limalha de aço 17-4 PH. Com eixo esquerdo cps/eV e direito keV.

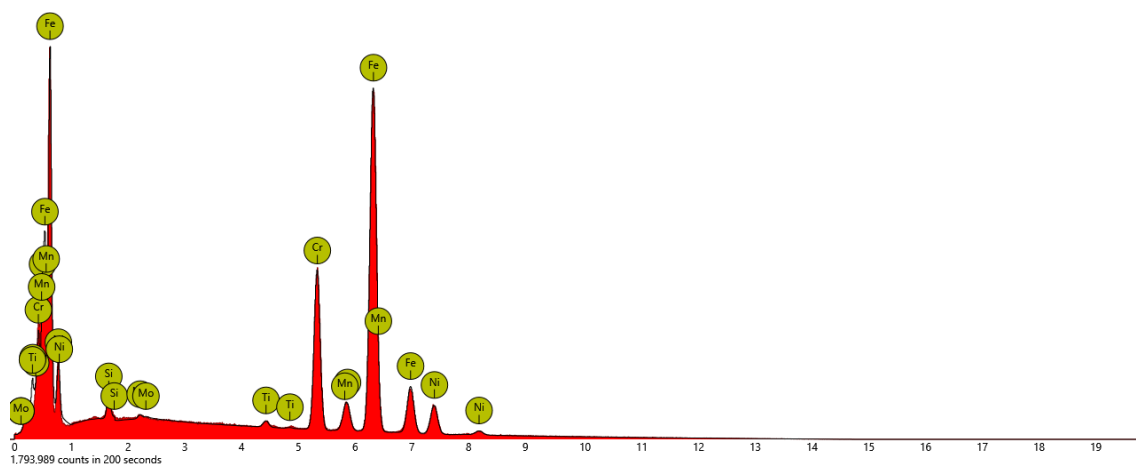


Figura A.11 - Espectro obtido pela análise da limalha de aço AISI 321. Com eixo esquerdo cps/eV e direito keV.

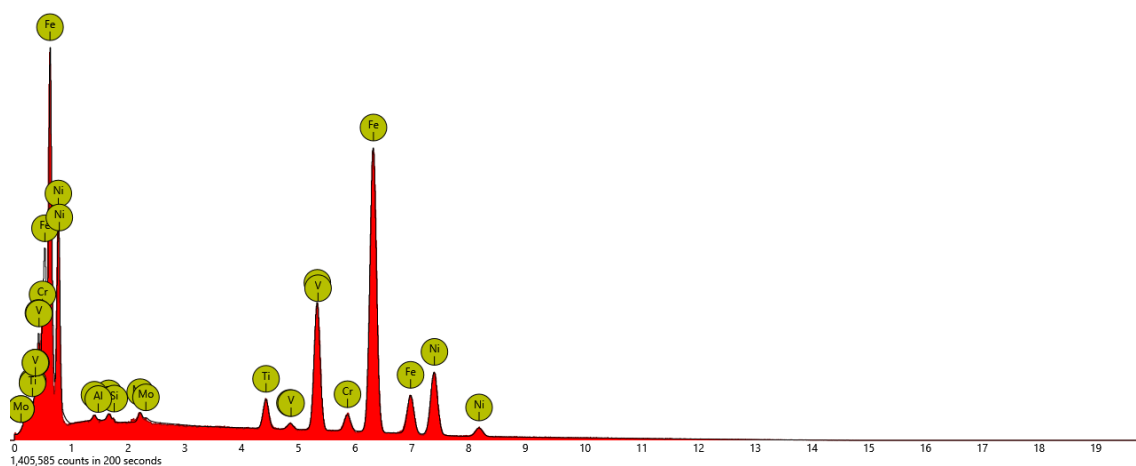


Figura A.12 - Espectro obtido pela análise da limalha de aço Z3NCT25. Com eixo esquerdo cps/eV e direito keV.

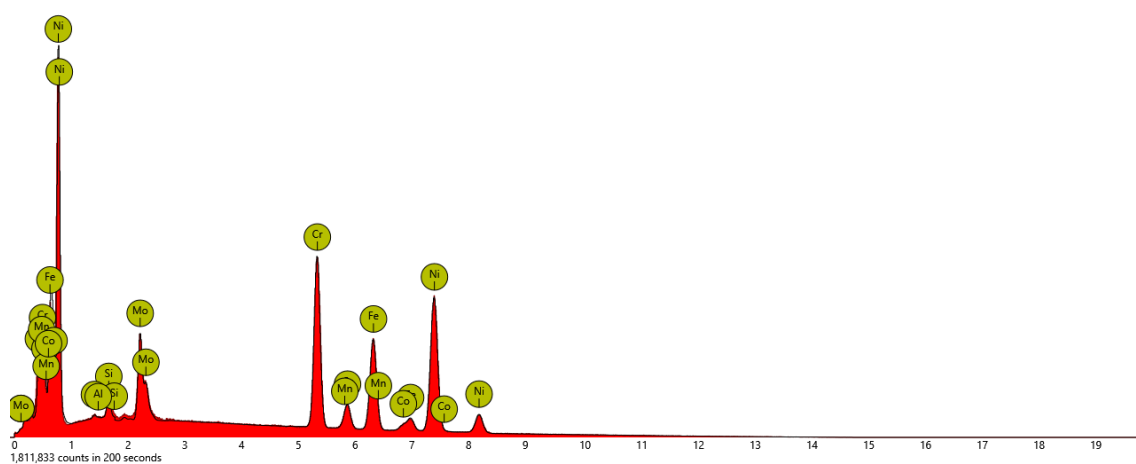


Figura A.13 - Espectro obtido pela análise da limalha de níquel Hastelloy X. Com eixo esquerdo cps/eV e direito keV.



APÊNDICE

O apêndice B presente no final deste estudo apresenta as tabelas originais de análise de partículas submetidas a diferentes tipos de testes. A partir dessas tabelas, é possível ter uma visão mais aprofundada dos resultados obtidos em cada uma das análises realizadas visto que a discussão é feita com uma média destes valores obtidos, permitindo uma análise mais precisa dos dados com os valores individuais de cada partícula.

Cada tabela apresenta os resultados de um teste específico, bem como informações sobre o tamanho das partículas analisadas e outros parâmetros relevantes para a análise. Estas tabelas são uma ferramenta valiosa para futuras pesquisas e estudos relacionados ao tema abordado nesta tese. Estas podem contribuir significativamente para a compreensão dos resultados e para a continuidade das pesquisas na área, sendo uma fonte de informação valiosa para propostas futuras caso seja necessária uma abordagem ainda mais profunda.

Limpeza Óleo 30min		Liga M50					Liga 17-4 PH							Liga AISI 4340					
		Fe	Cr	Si	V	Mo	Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Mo
Sem Limpeza	Partícula 1	91,83	4,58	0,73	0,70	2,17	75,24	2,19	16,81	3,44	1,51	0,46	0,35	95,98	0,93	1,37	0,52	0,98	0,23
	Partícula 2	92,30	4,55	0,59	0,65	1,91	73,11	2,89	17,44	3,65	2,06	0,46	0,40	95,97	0,92	1,44	0,60	0,83	0,24
	Partícula 3	90,12	4,47	1,18	0,82	3,41	74,66	2,43	16,69	3,54	1,75	0,42	0,52	95,71	0,96	1,41	0,82	0,84	0,27
Éter De Petróleo	Partícula 1	90,61	4,58	0,81	0,90	3,10	75,30	2,61	16,74	3,64	1,30	0,41	0,35	95,66	0,97	1,61	0,72	0,79	0,25
	Partícula 2	92,77	4,60	0,42	0,71	1,50	75,11	2,53	16,87	3,48	1,32	0,36	0,34	95,79	0,96	1,48	0,68	0,86	0,22
	Partícula 3	90,11	4,58	1,14	0,87	3,30	75,49	2,15	17,55	2,91	1,06	0,58	0,26	96,05	0,95	1,22	0,46	1,05	0,27
Álcool Etílico	Partícula 1	90,69	4,55	0,73	0,92	3,11	74,87	2,70	16,74	3,56	1,39	0,45	0,29	96,39	0,88	1,04	0,42	1,01	0,26
	Partícula 2	91,99	4,62	0,50	0,78	2,11	75,44	2,07	17,84	2,82	0,98	0,63	0,22	95,90	0,93	1,43	0,72	0,79	0,23
	Partícula 3	91,34	4,86	0,56	1,02	2,22	75,30	2,12	17,52	3,04	1,15	0,60	0,28	95,62	0,92	1,52	0,82	0,85	0,28
Metanol	Partícula 1	91,52	4,76	0,56	0,75	2,41	74,31	2,92	16,76	3,86	1,47	0,36	0,32	95,85	0,95	1,37	0,80	0,75	0,27
	Partícula 2	90,54	4,47	0,92	0,91	3,16	75,05	2,38	16,72	3,68	1,34	0,49	0,33	95,86	0,90	1,53	0,71	0,78	0,22
	Partícula 3	89,79	4,72	1,09	0,86	3,55	75,28	2,47	16,74	3,61	1,24	0,35	0,32	96,07	0,95	1,35	0,49	0,91	0,23
Hexano	Partícula 1	89,99	4,60	1,11	0,89	3,41	75,15	2,38	16,78	3,58	1,32	0,46	0,33	96,39	0,92	1,02	0,37	1,09	0,20
	Partícula 2	91,70	4,71	0,63	0,78	2,17	74,50	2,90	16,60	3,87	1,37	0,38	0,37	95,85	0,96	1,52	0,60	0,86	0,21
	Partícula 3	92,41	4,65	0,42	0,71	1,81	75,67	1,87	18,32	2,24	0,91	0,77	0,22	96,26	0,96	1,24	0,49	0,90	0,15
Etanol	Partícula 1	91,58	4,69	0,59	0,82	2,33	75,88	1,96	18,15	2,24	0,82	0,77	0,18	96,39	0,87	1,16	0,45	0,95	0,18
	Partícula 2	90,63	4,46	1,00	0,82	3,09	74,52	2,87	16,63	3,91	1,32	0,46	0,29	95,68	0,91	1,57	0,80	0,85	0,20
	Partícula 3	90,78	4,51	0,77	0,81	3,13	75,07	2,49	16,68	3,63	1,49	0,49	0,15	95,78	0,95	1,54	0,66	0,88	0,19
Acetona	Partícula 1	91,89	4,70	0,55	0,72	2,15	75,28	2,16	17,47	3,09	1,21	0,51	0,29	95,93	0,94	1,50	0,64	0,79	0,20
	Partícula 2	89,97	4,60	1,07	0,93	3,43	74,89	2,47	16,63	3,51	1,62	0,45	0,42	96,38	0,85	1,17	0,42	0,91	0,27
	Partícula 3	90,39	4,50	1,03	0,80	3,28	75,07	2,54	16,61	3,60	1,37	0,50	0,31	95,84	0,96	1,49	0,69	0,80	0,22
Tolueno	Partícula 1	92,89	4,44	0,37	0,75	1,55	75,13	2,50	16,71	3,58	1,39	0,41	0,28	95,88	0,96	1,52	0,64	0,82	0,19
	Partícula 2	92,07	4,72	0,57	0,76	1,88	75,44	2,12	18,13	2,53	0,89	0,66	0,23	96,10	0,96	1,29	0,49	0,89	0,26
	Partícula 3	89,91	4,75	0,90	0,92	3,52	75,38	2,37	16,84	3,44	1,26	0,42	0,28	95,85	0,96	1,55	0,58	0,88	0,18
Propanol	Partícula 1	91,27	4,58	0,83	0,77	2,55	76,01	1,88	18,08	2,35	0,85	0,66	0,17	96,33	0,92	1,22	0,45	0,90	0,19
	Partícula 2	92,63	4,63	0,46	0,68	1,59	74,65	2,70	16,66	3,95	1,29	0,43	0,31	95,92	0,91	1,53	0,58	0,85	0,21
	Partícula 3	90,30	4,57	1,02	0,82	3,28	75,36	2,23	17,45	3,18	1,05	0,48	0,25	96,14	0,90	1,42	0,55	0,83	0,16

Tabela B.1 - Resultados obtidos da limpeza de óleo 30 min (temperatura ambiente) com diferentes solventes.

Limpeza Óleo 30min com recurso a Ultrassons		Liga M50					Liga 17-4 PH							Liga AISI 4340					
		Fe	Cr	Si	V	Mo	Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Mo
Sem Limpeza	Partícula 1	91,83	4,58	0,73	0,70	2,17	75,24	2,19	16,81	3,44	1,51	0,46	0,35	95,98	0,93	1,37	0,52	0,98	0,23
	Partícula 2	92,30	4,55	0,59	0,65	1,91	73,11	2,89	17,44	3,65	2,06	0,46	0,40	95,97	0,92	1,44	0,60	0,83	0,24
	Partícula 3	90,12	4,47	1,18	0,82	3,41	74,66	2,43	16,69	3,54	1,75	0,42	0,52	95,71	0,96	1,41	0,82	0,84	0,27
Éter De Petróleo	Partícula 1	90,90	4,52	0,76	0,97	2,86	75,24	2,57	16,67	3,56	1,37	0,59	0,35	95,90	0,92	1,56	0,59	0,81	0,22
	Partícula 2	91,79	4,75	0,56	0,81	2,10	75,19	2,08	17,83	3,03	0,98	0,61	0,28	95,78	1,03	1,49	0,60	0,91	0,19
	Partícula 3	90,44	4,54	0,99	0,84	3,18	74,84	2,53	16,74	3,61	1,33	0,57	0,38	96,29	0,91	1,15	0,52	0,94	0,20
Álcool Etílico	Partícula 1	91,16	4,53	0,63	0,83	2,85	74,35	2,79	16,73	3,98	1,36	0,47	0,32	95,82	0,91	1,67	0,60	0,80	0,20
	Partícula 2	92,75	4,79	0,39	0,75	1,32	75,16	2,35	17,21	3,31	1,12	0,58	0,28	96,12	0,89	1,35	0,57	0,89	0,18
	Partícula 3	90,14	4,63	0,92	0,86	3,45	75,39	2,06	18,00	2,69	0,83	0,75	0,29	96,24	0,89	1,30	0,46	0,94	0,17
Metanol	Partícula 1	90,33	4,60	0,98	0,89	3,20	75,62	1,97	18,04	2,46	0,81	0,88	0,22	96,29	0,91	1,51	0,53	0,76	0,19
	Partícula 2	92,00	4,72	0,52	0,84	1,92	74,69	2,49	16,87	3,65	1,47	0,42	0,40	96,17	1,00	1,30	0,44	0,90	0,19
	Partícula 3	91,67	4,71	0,50	0,82	2,30	75,22	2,42	16,62	3,52	1,23	0,51	0,48	95,83	1,01	1,53	0,64	0,80	0,19
Hexano	Partícula 1	90,70	4,54	0,87	0,79	3,10	74,92	2,58	16,58	3,69	1,32	0,62	0,29	95,53	0,91	1,48	0,89	0,77	0,43
	Partícula 2	90,25	4,61	0,96	0,86	3,31	74,85	2,33	17,59	3,16	1,06	0,68	0,33	96,61	0,94	1,05	0,37	0,86	0,16
	Partícula 3	93,13	4,47	0,44	0,77	1,18	74,65	2,48	16,72	3,71	1,59	0,44	0,40	95,71	0,98	1,59	0,65	0,87	0,19
Etanol	Partícula 1	90,62	4,58	0,71	0,98	3,11	74,80	2,44	16,67	3,82	1,42	0,47	0,37	96,07	0,96	1,42	0,47	0,90	0,18
	Partícula 2	91,91	4,59	0,66	0,82	2,01	75,03	2,38	16,83	3,64	1,44	0,38	0,29	95,83	0,94	1,53	0,73	0,76	0,22
	Partícula 3	90,56	4,54	0,86	0,81	3,23	75,31	2,05	17,57	2,88	1,18	0,59	0,43	95,38	0,95	1,60	0,91	0,80	0,36
Acetona	Partícula 1	90,15	4,61	0,99	0,92	3,32	74,96	2,40	16,75	3,52	1,50	0,53	0,33	96,03	0,95	1,47	0,56	0,81	0,17
	Partícula 2	90,18	4,55	1,08	0,88	3,32	74,98	2,26	16,77	3,48	1,58	0,47	0,46	95,67	0,95	1,58	0,66	0,90	0,24
	Partícula 3	92,72	4,66	0,39	0,76	1,47	75,43	2,10	18,27	2,50	0,81	0,68	0,21	96,11	0,93	1,29	0,57	0,87	0,24
Tolueno	Partícula 1	90,38	4,57	0,97	0,84	3,25	74,96	2,28	17,72	2,93	1,15	0,59	0,36	96,06	0,89	1,32	0,41	0,99	0,34
	Partícula 2	92,13	4,76	0,54	0,79	1,79	74,84	2,39	16,78	3,70	1,38	0,59	0,32	95,86	0,90	1,43	0,59	0,92	0,30
	Partícula 3	92,84	4,62	0,39	0,70	1,45	75,19	2,34	16,71	3,59	1,31	0,53	0,33	96,61	0,89	0,98	0,49	0,91	0,12
Propanol	Partícula 1	91,73	4,62	0,61	0,69	2,34	75,48	2,05	18,04	2,68	0,90	0,61	0,24	95,94	0,95	1,52	0,59	0,84	0,16
	Partícula 2	91,61	4,74	0,60	0,85	2,21	74,96	2,47	16,75	3,63	1,32	0,48	0,39	96,49	0,91	1,13	0,47	0,86	0,13
	Partícula 3	90,31	4,52	1,12	0,74	3,32	75,89	1,91	18,14	2,30	0,78	0,78	0,19	95,67	0,94	1,59	0,62	0,93	0,25

Tabela B.2 - Resultados da limpeza de óleo 30 min (temperatura ambiente) com diferentes solventes e uso de ultrassons.

Limpeza Óleo, 5 horas a 170°C		Liga M50					Liga 17-4 PH							Liga AISI 4340					
		Fe	Cr	Si	V	Mo	Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Mo
Sem Limpeza	Partícula 1	89,63	4,74	1,10	0,89	3,63	74,70	2,22	17,61	3,20	1,32	0,61	0,35	95,90	0,93	1,48	0,61	0,91	0,18
	Partícula 2	92,88	4,59	0,33	0,80	1,40	74,75	2,66	16,83	3,50	1,37	0,58	0,31	95,57	0,94	1,46	0,86	0,91	0,25
	Partícula 3	90,72	4,51	0,83	0,87	3,06	75,05	2,39	16,75	3,59	1,37	0,56	0,29	95,65	0,90	1,35	0,75	1,05	0,30
Éter De Petróleo	Partícula 1	90,82	4,52	0,78	0,83	3,05	74,51	2,54	18,10	2,92	0,91	0,81	0,20	95,83	0,92	1,45	0,63	0,87	0,30
	Partícula 2	90,99	4,66	0,97	0,77	2,60	75,61	1,98	18,03	2,52	0,83	0,79	0,24	95,60	0,95	1,53	0,79	0,89	0,25
	Partícula 3	90,49	4,62	0,90	0,87	3,12	73,93	2,73	16,76	4,01	1,66	0,51	0,40	96,10	0,89	1,29	0,59	0,91	0,23
Álcool Etílico	Partícula 1	90,50	4,63	0,90	0,91	3,05	75,65	1,96	17,91	2,77	0,97	0,75		95,97	0,94	1,34	0,63	0,89	0,24
	Partícula 2	90,75	4,60	0,77	0,85	3,02	75,17	2,12	18,10	2,65	1,00	0,75	0,21	95,47	0,95	1,64	0,87	0,81	0,26
	Partícula 3	93,05	4,45	0,45	0,71	1,34	74,92	2,33	16,82	3,73	1,38	0,53	0,29	95,57	0,94	1,55	0,79	0,83	0,32
Metanol	Partícula 1	91,77	4,70	0,57	0,80	2,16	74,59	2,46	17,39	3,37	1,17	0,68	0,33	96,02	0,92	1,33	0,68	0,79	0,26
	Partícula 2	91,86	4,62	0,56	0,81	2,16	74,61	2,37	16,76	3,66	1,59	0,58	0,43	96,18	0,94	1,21	0,48	0,95	0,24
	Partícula 3	90,79	4,44	0,88	0,88	3,00	75,59	1,85	18,17	2,51	0,83	0,79	0,25	95,88	0,95	1,59	0,59	0,78	0,21
Hexano	Partícula 1	91,28	4,81	0,72	0,75	2,44	74,32	2,46	16,72	3,82	1,67	0,57	0,44	95,54	0,94	1,60	0,82	0,83	0,28
	Partícula 2	89,92	4,80	1,05	0,93	3,30	74,93	2,27	17,66	2,87	1,11	0,80	0,36	96,60	0,91	1,11	0,39	0,85	0,15
	Partícula 3	90,05	4,68	1,07	0,89	3,30	75,07	2,44	16,65	3,68	1,40	0,47	0,29	95,46	0,90	1,58	0,90	0,76	0,40
Etanol	Partícula 1	90,83	4,76	0,72	0,84	2,84	75,15	2,35	16,73	3,60	1,37	0,51	0,29	95,47	0,95	1,46	0,95	0,75	0,42
	Partícula 2	91,72	4,76	0,58	0,80	2,14	75,36	2,18	17,42	3,01	1,03	0,66	0,35	96,06	0,97	1,43	0,53	0,83	0,18
	Partícula 3	91,12	4,50	0,74	0,92	2,72	74,15	2,90	16,55	3,94	1,56	0,48	0,42	96,12	0,90	1,38	0,45	0,97	0,18
Acetona	Partícula 1	90,25	4,57	0,89	0,89	3,40	75,31	2,12	17,92	2,68	1,03	0,68	0,27	96,39	0,92	1,09	0,49	0,90	0,22
	Partícula 2	92,30	4,61	0,48	0,77	1,84	74,34	2,67	16,81	3,82	1,62	0,45	0,29	95,90	0,86	1,50	0,74	0,78	0,23
	Partícula 3	90,05	4,71	1,10	0,95	3,20	74,35	2,61	16,91	3,73	1,54	0,45	0,41	95,91	0,91	1,43	0,50	0,98	0,27
Tolueno	Partícula 1	90,21	4,59	1,09	0,77	3,34	74,62	2,49	16,76	3,66	1,59	0,50	0,38	96,28	0,93	1,17	0,39	1,01	0,22
	Partícula 2	91,20	4,67	0,92	0,79	2,42	75,22	1,96	17,96	2,68	1,24	0,61	0,33	95,92	0,95	1,43	0,63	0,89	0,18
	Partícula 3	90,54	4,55	0,80	0,86	3,24	74,94	2,52	16,80	3,68	1,32	0,40	0,34	95,93	0,97	1,51	0,59	0,75	0,25
Propanol	Partícula 1	92,98	4,45	0,33	0,65	1,59	74,89	2,47	16,88	3,67	1,45	0,38	0,26	95,80	0,94	1,44	0,70	0,88	0,23
	Partícula 2	90,66	4,47	0,96	0,79	3,13	75,16	2,37	16,72	3,69	1,41	0,36	0,29	95,94	0,88	1,54	0,58	0,87	0,18
	Partícula 3	89,91	4,68	1,08	0,92	3,51	75,74	1,90	18,16	2,32	0,92	0,71	0,25	96,10	0,95	1,35	0,46	0,92	0,23

Tabela B.3 - Resultados da limpeza de óleo 5 horas (170°C) com diferentes solventes.

Limpeza Óleo, 5horas a 300°C		Sem Limpeza								Álcool Etfílico							
		Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	V	Mo	Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	V	Mo
Liga M50	Partícula 1	91,89		4,30		0,82		0,66	2,33	91,40		4,64		0,79		0,82	2,35
	Partícula 2	90,90		4,70		0,73		0,82	2,85	90,64		4,71		0,81		0,88	2,96
	Partícula 3	90,83		4,50		0,84		0,83	2,99	90,88		4,66		0,72		0,83	2,91
	Partícula 4	90,18		4,55		1,11		0,84	3,32	90,45		4,41		1,04		0,85	3,25
	Partícula 5	90,11		4,57		0,86		0,95	3,50	90,17		4,71		0,95		0,91	3,26
Liga 17-4 PH	Partícula 1	74,42	2,98	16,31	4,06	1,42	0,47		0,35	74,19	2,91	16,88	3,98	1,28	0,45		0,31
	Partícula 2	75,10	2,66	16,68	3,59	1,24	0,38		0,35	75,00	2,66	16,59	3,88	1,14	0,43		0,30
	Partícula 3	74,98	2,49	16,69	3,64	1,42	0,39		0,39	75,10	2,55	16,41	3,91	1,22	0,46		0,35
	Partícula 4	74,32	2,20	18,50	2,88	1,15	0,60		0,34	74,22	2,45	17,50	3,76	1,16	0,52		0,39
	Partícula 5	74,18	2,40	18,30	3,20	1,03	0,63		0,26	74,51	2,39	17,61	3,55	1,10	0,55		0,29
Liga AISI 4340	Partícula 1	94,97		1,14	1,43	1,13	0,90		0,44	95,16		0,91	1,59	1,02	0,91		0,41
	Partícula 2	94,21		1,02	1,23	1,77	1,27		0,50	95,34		0,92	1,75	0,82	0,71		0,46
	Partícula 3	95,01		0,99	1,20	1,23	0,95		0,62	95,37		0,86	1,36	1,10	0,92		0,39
	Partícula 4	95,42		1,04	1,25	1,10	0,84		0,36	95,42		0,95	1,45	1,03	0,81		0,34
	Partícula 5	95,79		0,94	0,82	0,97	1,04		0,44	95,72		1,00	1,01	0,92	0,99		0,36

Tabela B.4 - Resultados da limpeza de óleo 5 horas (300°C) com álcool etílico.

Altura do Porta-Amostras		Liga M50						Liga 17-4 PH						Liga AISI 4340							
		Fe	Cr	Al	Si	V	Mo	Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	Fe	Cr	Ni	Al	Si	Mn	Mo
Altura (0,2 cm)	Partícula 1	90,20	4,58		0,92	0,84	3,47	75,46	2,33	16,50	3,64	1,16	0,56	0,34	95,98	0,88	1,53		0,60	0,81	0,21
	Partícula 2	90,22	4,56		1,03	0,87	3,33	74,98	2,44	16,78	3,81	1,36	0,41	0,23	96,03	0,82	1,54		0,60	0,77	0,24
	Partícula 3	90,20	4,63		1,02	0,89	3,27	75,34	2,25	16,69	3,65	1,27	0,49	0,31	95,68	0,92	1,52		0,79	0,87	0,22
Altura (0,3 cm) Controle	Partícula 1	89,67	4,60		1,18	0,92	3,63	74,63	2,85	16,59	3,99	1,22	0,40	0,33	95,76	0,96	1,65		0,61	0,81	0,21
	Partícula 2	90,17	4,60		0,97	0,94	3,31	74,70	2,50	16,82	3,64	1,54	0,41	0,38	95,90	0,94	1,51		0,67	0,77	0,22
	Partícula 3	89,93	4,62		1,10	0,85	3,49	74,57	2,45	16,74	3,70	1,53	0,46	0,55	96,09	0,92	1,45		0,56	0,81	0,17
Altura (0,5 cm)	Partícula 1	89,68	4,69		1,13	0,90	3,59	75,17	2,27	16,79	3,61	1,40	0,42	0,34	95,90	1,02	1,31		0,79	0,76	0,23
	Partícula 2	90,37	4,69		0,84	0,80	3,31	74,04	2,82	16,69	4,00	1,67	0,38	0,40	95,84	0,91	1,50		0,74	0,74	0,28
	Partícula 3	90,62	4,49		0,80	0,88	3,20	75,08	2,21	16,77	3,57	1,49	0,55	0,33	95,47	0,99	1,69		0,92	0,70	0,24
Altura (0,7 cm)	Partícula 1	89,64	4,63		1,16	0,90	3,67	74,19	2,89	16,72	4,13	1,31	0,45	0,29	95,66	0,98	1,63		0,67	0,86	0,20
	Partícula 2	90,12	4,64		1,02	0,77	3,45	74,53	2,83	16,78	3,76	1,41	0,40	0,29	95,70	0,96	1,57		0,79	0,82	0,16
	Partícula 3	89,97	4,64		1,08	0,89	3,42	95,66		0,98	1,63	0,67	0,86	0,20	95,43	0,88	1,94		0,68	0,85	0,22
Altura (1 cm)	Partícula 1	93,81	2,00	4,20				75,95	4,07	14,28	5,13	0,58			95,57		2,34	2,09			
	Partícula 2	90,34	2,37	7,28				76,41	3,77	14,41	4,92	0,50			94,51		2,63	2,86			
	Partícula 3	erro de leitura						76,15	3,97	14,14	5,22	0,52			erro de leitura						

Tabela B.5 - Resultados da influência da altura do pin de alumínio ao porta-amostras.

Marcas de Fitas Adesivas		Liga M50						Liga 17-4 PH						Liga AISI 4340						
		Fe	Cr	Si	Mn	V	Mo	Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Mo
J-Lar	Partícula 1	92,01	4,50	0,60		0,69	2,20	75,04	2,48	16,76	3,74	1,35	0,37	0,26	96,07	0,97	1,42	0,54	0,81	0,19
	Partícula 2	92,04	4,71	0,48		0,76	2,01	74,91	2,68	16,72	3,89	1,30	0,34	0,16	95,66	1,03	1,38	0,62	1,02	0,28
	Partícula 3	93,27	4,26	0,29	0,33	0,69	1,16	75,49	2,23	17,84	2,83	0,87	0,50	0,23	95,55	1,03	1,63	0,72	0,83	0,23
	Partícula 4	90,02	4,64	1,12		0,83	3,40	74,40	2,87	16,75	4,02	1,29	0,37	0,31	96,35	0,89	0,96	0,34	1,24	0,23
	Partícula 5	90,69	4,65	0,72		0,84	3,10	75,58	2,00	17,92	2,79	0,81	0,67	0,23	95,89	0,92	1,52	0,67	0,74	0,27
Permacel	Partícula 1	91,26	4,58	0,86	0,28	0,71	2,31	75,09	2,45	16,69	3,53	1,26	0,62	0,37	95,93	0,92	1,27	0,66	0,96	0,27
	Partícula 2	91,97	4,24	0,56		0,81	2,42	75,36	2,01	18,08	2,63	0,95	0,74	0,22	95,94	0,89	1,57	0,70	0,74	0,15
	Partícula 3	90,60	4,52	0,80		0,77	3,31	75,58	1,92	18,19	2,51	0,82	0,79	0,20	95,61	0,93	1,39	0,88	0,78	0,41
	Partícula 4	92,76	4,61	0,41		0,64	1,57	74,78	2,44	16,70	3,47	1,64	0,44	0,54	95,67	0,98	1,60	0,64	0,90	0,22
	Partícula 5	90,59	4,50	0,83	0,27	0,81	3,00	75,04	2,54	16,83	3,56	1,28	0,44	0,31	96,25	0,91	1,24	0,53	0,87	0,20
Scotch	Partícula 1	89,86	4,66	1,05		0,88	3,55	74,46	2,65	16,72	3,84	1,54	0,41	0,39	96,23	0,88	1,44	0,46	0,82	0,18
	Partícula 2	91,74	4,67	0,50		0,82	2,27	75,50	2,20	17,88	2,75	0,95	0,52	0,20	95,83	0,95	1,58	0,57	0,83	0,23
	Partícula 3	89,94	4,63	1,08		0,88	3,47	74,65	2,71	16,68	3,95	1,32	0,45	0,23	96,66	0,88	0,96	0,33	0,99	0,19
	Partícula 4	92,05	4,40	0,54	0,25	0,76	2,01	74,76	2,58	17,93	2,81	0,98	0,64	0,30	95,94	0,94	1,47	0,58	0,85	0,22
	Partícula 5	92,49	4,60	0,39		0,75	1,76	75,19	2,33	16,83	3,55	1,34	0,38	0,37	96,22	0,94	1,27	0,48	0,95	0,14
Tesa	Partícula 1	91,16	4,37	0,63	0,29	0,78	2,77	75,56	2,02	17,92	2,64	0,92	0,66	0,29	96,51	0,89	1,09	0,47	0,89	0,15
	Partícula 2	92,07	4,71	0,46	0,32	0,64	1,79	74,40	2,93	16,65	4,01	1,33	0,33	0,34	95,97	0,93	1,45	0,63	0,87	0,14
	Partícula 3	90,40	4,60	0,82		0,92	3,26	75,54	2,15	17,49	2,98	0,99	0,56	0,30	95,93	0,97	1,56	0,64	0,73	0,17
	Partícula 4	90,71	4,57	0,84		0,75	3,13	75,28	2,40	16,76	3,46	1,44	0,33	0,33	95,51	0,83	1,50	0,82	0,86	0,48
	Partícula 5	93,14	4,47	0,38		0,68	1,34	75,02	2,26	17,77	3,02	1,01	0,65	0,28	95,73	0,97	1,51	0,70	0,81	0,28

Tabela B.6 - Resultados da influência das fitas adesivas.

Tipo de Superfície da Partícula		Liga M50						Liga 17-4 PH						Liga AISI 4340						
		Fe	Cr	Si	Mn	V	Mo	Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Mo
Superfície Exterior	Partícula 1	91,31	4,34	0,69		0,81	2,85	74,36	2,87	16,68	3,93	1,40	0,53	0,23	96,02	0,93	1,49	0,60	0,78	0,18
	Partícula 2	90,62	4,63	0,87		0,79	3,08	75,24	2,39	16,81	3,51	1,36	0,41	0,29	95,70	0,99	1,64	0,66	0,82	0,19
	Partícula 3	91,36	4,44	0,67		0,86	2,66	75,02	2,57	16,73	3,61	1,33	0,41	0,34	96,03	0,94	1,35	0,56	0,89	0,24
	Partícula 4	90,50	4,51	0,89		0,91	3,18	75,08	2,39	16,73	3,70	1,29	0,53	0,28	95,85	0,97	1,52	0,62	0,82	0,22
	Partícula 5	90,17	4,56	0,96	0,30	0,81	3,19	74,76	2,66	16,67	3,78	1,35	0,45	0,33	96,05	0,95	1,44	0,63	0,76	0,17
	Partícula 6	90,49	4,49	0,82	0,33	0,72	3,15	75,24	2,28	16,75	3,59	1,35	0,46	0,32	96,12	0,92	1,40	0,58	0,79	0,19
	Partícula 7	90,94	4,45	0,83		0,82	2,97	75,21	2,36	16,70	3,69	1,28	0,47	0,29	95,84	0,91	1,56	0,63	0,84	0,21
	Partícula 8	93,29	4,14	0,33		0,75	1,49	75,22	2,37	16,93	3,52	1,31	0,33	0,32	95,91	0,94	1,57	0,55	0,83	0,19
	Partícula 9	90,30	4,55	1,05		0,88	3,23	74,78	2,57	16,78	3,77	1,27	0,38	0,45	96,04	0,93	1,52	0,53	0,81	0,18
	Partícula 10	90,30	4,57	1,05		0,87	3,20	74,05	2,86	16,61	3,95	1,58	0,47	0,47	95,60	0,93	1,46	0,83	0,83	0,34
Superfície Interior	Partícula 1	92,41	4,47	0,54		0,70	1,87	75,67	2,13	17,69	2,81	0,99	0,51	0,20	96,49	0,91	1,18	0,46	0,82	0,15
	Partícula 2	93,07	4,55	0,37		0,68	1,33	75,07	2,10	18,06	2,80	0,94	0,68	0,35	96,48	0,91	1,14	0,47	0,85	0,15
	Partícula 3	92,54	4,49	0,41		0,73	1,84	75,64	1,94	18,20	2,49	0,88	0,60	0,25	95,82	0,89	1,24	0,58	1,13	0,34
	Partícula 4	91,92	4,42	0,52	0,33	0,80	2,01	76,00	1,73	18,13	2,44	0,96	0,56	0,17	96,11	0,92	1,43	0,48	0,88	0,18
	Partícula 5	92,17	4,61	0,57		0,74	1,90	75,67	2,06	18,16	2,48	0,75	0,66	0,21	96,39	0,93	1,07	0,48	0,96	0,17
	Partícula 6	92,51	4,74	0,47		0,76	1,52	75,43	2,07	17,82	2,74	0,92	0,75	0,27	95,91	0,93	1,37	0,53	1,01	0,25
	Partícula 7	91,10	4,73	0,65	0,31	0,86	2,36	75,52	2,09	17,66	2,87	0,91	0,65	0,29	96,11	0,99	1,17	0,50	1,01	0,22
	Partícula 8	92,04	4,63	0,58		0,69	2,06	75,40	2,00	17,69	3,04	1,07	0,46	0,34	96,03	0,92	1,24	0,50	0,94	0,38
	Partícula 9	92,16	4,59	0,43	0,31	0,73	1,78	75,62	1,87	17,59	2,99	1,07	0,59	0,27	96,44	0,84	1,21	0,47	0,88	0,16
	Partícula 10	92,90	4,44	0,43		0,71	1,51	75,64	1,96	18,05	2,58	0,78	0,77	0,21	96,17	0,94	1,31	0,49	0,94	0,15

Tabela B.7 - Resultados da influência do tipo de superfície exterior e interior.

Tamanho das Partículas			Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	V	Mo
Liga M50	Partícula 1	Size 1	91,33		4,61		0,46	0,24	0,92	2,44
	Partícula 2		90,26		4,56		1,00		0,99	3,18
	Partícula 3		91,69		4,27		0,59	0,34	0,93	2,18
	Partícula 4		91,18		4,38		0,70		0,89	2,86
	Partícula 5		91,82		4,64		0,55		0,79	2,21
	Partícula 6	Size 2	91,05		4,38		0,74	0,27	1,00	2,57
	Partícula 7		90,28		4,45		0,98		0,95	3,34
	Partícula 8		90,54		4,43		0,96		0,87	3,20
	Partícula 9		92,74		4,15		0,55		0,94	1,62
	Partícula 10		92,84		4,33		0,40		0,79	1,65
Liga 17-4 PH	Partícula 1	Size 1	75,80	1,32	19,41	1,48	0,58	1,20		0,21
	Partícula 2		74,96	2,24	17,24	3,15	1,22	0,74		0,45
	Partícula 3		74,28	2,62	17,39	3,45	1,23	0,69		0,35
	Partícula 4		74,13	2,85	16,71	4,04	1,44	0,43		0,40
	Partícula 5		74,62	2,66	16,77	3,77	1,47	0,42		0,28
	Partícula 6	Size 2	73,10	2,55	17,58	3,26	2,17	0,89		0,45
	Partícula 7		73,78	2,81	16,76	4,04	1,67	0,58		0,36
	Partícula 8		74,90	2,30	17,42	3,30	1,30	0,48		0,31
	Partícula 9		74,73	2,48	16,92	3,71	1,47	0,40		0,29
	Partícula 10		76,07	2,40	16,38	3,52	1,05	0,37		0,21
Liga AISI 4340	Partícula 1	Size 1	96,04		0,91	1,52	0,54	0,81		0,17
	Partícula 2		96,39		0,95	1,21	0,66	0,80		
	Partícula 3		95,68		0,94	1,62	0,72	0,82		0,22
	Partícula 4		95,69		0,91	1,18	0,58	1,21		0,42
	Partícula 5		96,04		0,91	1,50	0,59	0,79		0,17
	Partícula 6	Size 2	95,91		0,89	1,50	0,69	0,76		0,24
	Partícula 7		96,77		0,84	1,25	0,34	0,80		
	Partícula 8		95,99		0,91	1,46	0,60	0,85		0,19
	Partícula 9		95,99		1,01	1,58	0,50	0,92		
	Partícula 10		95,97		0,90	1,66	0,72	0,75		

Tabela B.8 - Resultados da influência do tamanho consoante o seu tipo (Size1, Size2).

Sujidade do Aparelho		Porta Aberta (1 hora)								Porta Aberta (5 horas)							
		Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	V	Mo	Fe	Cu	Cr	Ni	Si	Mn	V	Mo
Liga M50	Partícula 1	91,57		4,77		0,58		0,72	2,36	90,47		4,73		0,97		0,84	2,99
	Partícula 2	92,23		4,67		0,45		0,77	1,87	91,76		4,58		0,75		0,69	2,21
	Partícula 3	92,12		4,56		0,55		0,82	1,94	91,63		4,76		0,74		0,70	2,17
	Partícula 4	90,38		4,68		0,78		0,90	3,26	90,32		4,64		0,86		0,93	3,24
	Partícula 5	90,19		4,71		0,76		0,95	3,39	90,19		4,56		1,06		0,89	3,29
Liga 17-4 PH	Partícula 1	74,32	2,71	17,69	3,27	1,01	0,74		0,26	75,13	2,13	17,78	2,92	1,05	0,70		0,29
	Partícula 2	74,62	2,66	16,92	3,63	1,38	0,47		0,33	75,18	2,33	16,79	3,43	1,43	0,47		0,37
	Partícula 3	74,99	2,45	16,85	3,54	1,46	0,45		0,26	74,99	2,45	16,85	3,71	1,31	0,37		0,31
	Partícula 4	74,91	2,32	16,72	3,49	1,59	0,45		0,52	74,91	2,32	16,89	3,60	1,40	0,44		0,45
	Partícula 5	75,13	2,12	18,04	2,92	0,83	0,70		0,28	75,45	2,13	18,06	2,71	0,85	0,56		0,23
Liga AISI 4340	Partícula 1	95,87		0,94	1,38	0,53	1,07		0,21	96,15		0,97	1,11	0,47	1,05		0,25
	Partícula 2	96,06		0,94	1,35	0,52	0,97		0,16	96,37		0,88	1,20	0,55	0,90		0,11
	Partícula 3	95,73		0,96	1,49	0,84	0,76		0,23	95,87		0,96	1,55	0,64	0,74		0,23
	Partícula 4	95,17		0,97	1,62	0,99	0,88		0,37	95,57		0,98	1,52	0,65	0,93		0,35
	Partícula 5	95,68		0,88	1,52	0,81	0,87		0,25	96,05		0,91	1,40	0,62	0,85		0,17

Tabela B.9 - Resultados da influência da sujidade do microscópio consoante o tempo de exposição.



