

Técnicas utilizadas no estudo de produtos de corrosão

Parte I: Identificação



1. LALGUDI V. RAMANATHAN

1. INTRODUÇÃO:

O enorme custo econômico da corrosão estimado em aproximadamente 4% do PIB de países industrializados têm incentivado uma quantidade considerável de pesquisas na direção do controle da corrosão e do entendimento de suas causas. Estas pesquisas freqüentemente incluem estudos cuidadosos dos produtos de corrosão formados sobre superfícies metálicas, em condições de serviço ou durante ensaios sob condições controladas.

Estudos de produtos de corrosão aquosa, ou não, em geral são conduzidos para obter informações sobre um aspecto, ou uma combinação de aspectos, tais como, composição, dureza, nível de tensão, adesão ao metal base ou outras propriedades mecânicas (vide figura 1). Existe um grande número de técnicas disponíveis para avaliar e estudar produtos de corrosão e algumas destas técnicas têm sido usadas preferencialmente com produtos de corrosão aquosa e outras com produtos de corrosão gasosa. Neste trabalho, que consta de duas partes, apresentam-se as técnicas disponíveis para obter diversos tipos de informações sobre os produtos de corrosão e discute-se as principais características, natureza dos dados que podem ser obtidos, as vantagens e as limitações das técnicas pouco conhecidas. Na 1ª parte, discutem-se as técnicas utilizadas na identificação

e na 2ª parte, as técnicas utilizadas no estudo de diversas outras propriedades.

2. IDENTIFICAÇÃO — COMPOSIÇÃO

Estudos de identificação dos produtos de corrosão incluem a determinação da composição, estrutura, perfis de concentração dos vários elementos em seções convenientes e a presença de contaminantes (impurezas) do meio ambiente.

As técnicas geralmente utilizadas na identificação de produtos de corrosão espessos são as várias formas de análise química (análise via úmida, análise por ignição, colorimetria, polarografia, cromatografia de gás e outras), espectrometria de massa e menos freqüentemente, termogravimetria. Em todos estes métodos, embora presentes em pequenas quantidades, elementos podem ser determinados, mas, variações locais em composição, são difíceis de detectar.

As diversas técnicas de análise superficial, têm em comum a incidência de um feixe de radiação ou partículas. Este feixe causa a emissão pela amostra de outras radiações ou partículas, cuja análise permite a determinação da composição da amostra. A Tabela I, mostra as várias técnicas de análise superficial, as espécies incidentes e emitidas, e alguns parâmetros de cada técnica. As técnicas de análise 1, 2, 4, 5 (Microsonda, Energia dispersiva, Espectroscopia Auger e Fluorescência de raios-X) têm sido usadas

extensivamente em estudos de corrosão e não serão discutidas.

Espectroscopia de elétrons retroespalhados tem sido usada recentemente para estudar a distribuição de elementos. A intensidade dos elétrons retroespalhados é fortemente dependente do número atômico dos elementos que constituem a amostra. Quanto maior for o número atômico, maior será a intensidade dos elétrons retroespalhados e mais brilhante será a imagem produzida num microscópio eletrônico de varredura (MEV) ou uma microsonda. Num MEV ou numa microsonda, os elétrons retroespalhados são geralmente usados de uma maneira suplementar para auxiliar a localização prévia das micro-regiões de interesse. Portanto, freqüentemente os elétrons retroespalhados são usados para obter indicações sobre a distribuição dos elementos na amostra de maneira diferente que a oferecida pelos raios X característicos. Quando existem na amostra elementos com números atômicos diferentes, os elétrons retroespalhados produzem uma imagem de composição com excelente contraste, que corresponde à distribuição dos elementos. A imagem de elétrons retroespalhados evidencia relevos que não são observáveis em uma imagem utilizando elétrons secundários, principalmente em produtos de corrosão (1). A intensidade de elétrons retroespalhados também

1. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

varia com o ângulo de inclinação da superfície da amostra. Assim sendo, o sinal de elétrons retroespalhados fornece também informações sobre a topografia da superfície (2).

Em espectroscopia de elétrons Auger, ocasionalmente, a ocorrência de sobreposição de picos limita a detecção dos elementos. As formas dos picos dão informações sobre o estado químico dos átomos. Por exemplo, grafita pode ser distinguida dos carbonatos de metais (3). O deslocamento dos picos também é útil na determinação do estado químico dos elementos superficiais (4, 5). Perfis de composição em função da profundidade podem ser obtidos usando intercaladamente análise Auger e desbastamento com íons. Análise quantitativa somente pode ser feita comparativamente pelo uso de padrões adequados.

Análise por ativação neutrônica consiste em exposição de amostras a neutrons térmicos num reator, acompanhada por espectrometria de γ . Esta técnica é útil em análise qualitativa de produtos de corrosão (6).

Espectroscopia eletrônica é conhecida como espectroscopia de fotoelétrons se o feixe for de fótons e espectroscopia de elétrons para análise química se o feixe for de raios-x monocromáticos. O processo básico é comum para todos os tipos de espectroscopias eletrônicas (7). Esta técnica não serve para determinações de pequenos desvios da estequiometria, mas compostos superficiais como óxidos são distinguíveis dos elementos do metal base por meio de deslocamentos químicos. Por exemplo, o deslocamento químico do oxigênio ajuda a distinguir entre óxido, hidróxido e outras formas de água combinada (8).

Na espectroscopia de massa de íons secundários, o bombardeamento de uma amostra com feixe primário de íons (normalmente Ar^+ ou O_2^+) resulta na geração de íons secundários. Informações analíticas podem ser obtidas por meio de análise da massa destes íons secundários. Os íons

secundários emitidos consistem de íons positivos e negativos cujas identidades são determinadas por análise espectroscópica de massa. As intensidades relativas dos vários íons detectados refletem a composição da amostra. A composição química de uma micro-região tridimensional pode ser obtida assim como perfis de composição em função da profundidade através de produtos de corrosão superficiais (9).

Na Espectroscopia de espalhamento de íons, a superfície da amostra é bombardeada com íons inertes como 4H^+ , 20Ne^+ ou 40Ar^+ com energias da ordem de 200-500 e V. Subseqüentemente as energias dos íons espalhados em um ângulo fixo são analisadas. A partir da medição das energias dos íons espalhados pode-se determinar a massa dos átomos superficiais. O espalhamento dos íons ocorre somente quando a massa dos átomos da superfície da amostra for maior que a massa dos íons incidentes. Um feixe de íons monoenergético usualmente 4He^+ com energias mais elevadas (2 MEV) é usado para bombardear amostras em espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (ERR) para obter informações sobre a massa, a quantidade absoluta e a perda dos elementos em função de profundidade até alguns microns. A técnica ERR é rápida, quantitativa e não necessita calibração. A desvantagem principal do ERR é a incapacidade para separar elementos com massa similar. A técnica de análise via detecção de recuo elástico (ADRE) utiliza íons incidentes com energias ainda mais elevadas (10-40 MEV e em geral cloro) para estudar superfícies. Esta técnica complementa a técnica ERR, que é sensível a elementos leves em materiais pesados (10).

Em análise por reações nucleares (ARN) um feixe de íons com alta energia é usado como sonda para produzir reações nucleares com átomos de impurezas na amostra. Esta técnica supera a dificuldade normal encontrada com outras técnicas quanto a medição de elementos leves em ma-

terizes de elementos pesados. O carbono, por exemplo, pode ser detectado usando a reação $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p})^{13}\text{C}$, onde d é um deuteron, isto é o núcleo de um átomo de deutério e p é o próton emitido, o qual é analisado. O oxigênio pode ser detectado com reações $^{16}\text{O}(\text{p},\text{d})^{17}\text{O}$ ou $^{18}\text{O}(\text{p},\gamma)^{15}\text{N}$ (11). Uma técnica combinada de ERR e ADRE ou ERR e ARN é muito efetiva para obter perfis de concentração de ambos, íons metálicos e oxigênio em camadas superficiais espessas.

A espectroscopia de Mössbauer é uma forma de espectroscopia γ onde raios- γ penetram na amostra e devido à desexcitação, produzem a emissão de raios- γ , raios-x e elétrons. Estes são contados num detector. A partir de um espectro de Mössbauer (contagem versus velocidade de Doppler) parâmetros viz., deslocamento da posição central, separação quadropolar e separação magnética podem ser obtidos e usados para identificação sem ambigüidade uma ou mais espécies químicas de um átomo de Mössbauer. Somente um número limitado de traçadores podem ser usados para espectroscopia de Mössbauer, a mais importante sendo ^{57}Fe . Os três parâmetros mencionados acima são sensíveis ao estado de oxidação do Ferro. Espectroscopia de Mössbauer tem sido usada para determinar a composição de ferrugem sobre superfícies de aços e para dar informação sobre as concentrações relativas de diversas espécies (12). Comparada à difração de raios-x, esta técnica é sensível aos materiais cristalinos e amorfos.

A espectroscopia de Laser Raman pode ser usada para análise 'insitu' de películas de produtos de corrosão formados em ambientes gasosos e aquosos, desde que a água e a maioria dos gases produzam espectros de Raman fracos e assim apresentem pouca interferência. Esta técnica permite identificação rápida e sem ambigüidades de produtos de corrosão presentes em películas superficiais finas de 50 Å. Para identificação de compostos é necessário ter espec-

tros de compostos puros como referência (13).

3. IDENTIFICAÇÃO ESTRUTURA

As técnicas mais utilizadas para o estudo da estrutura cristalina de produtos de corrosão são a difração de raios-X e a difração de elétrons.

A difração de raios-X pode ser utilizada para obter informações sobre estrutura, orientação, tamanho de grão e espessura de produtos de corrosão cristalinos. Nesta técnica, um feixe de raios-X com comprimento de onda conhecido incide na superfície da amostra e é difratado (interferência construtiva) somente quando certas condições geométricas definidas pela lei de Bragg, a qual relaciona o ângulo de incidência de raios-X, o comprimento de onda e o espaçamento interplanar da amostra, forem satisfeitas (14). A penetração dos raios-X utilizados em difração é da ordem de poucos microns.

Tanto óxidos retirados das superfícies como óxidos "in situ" foram extensivamente estudados por meio de difração de raios-X. O método do pó é mais comum para se estudar óxidos retirados das superfícies. No método do pó pode-se utilizar tanto uma câmara simples de Debye-Scherrer como uma câmara de precisão de Guinier ou um difratômetro. Se, por um lado, o difratômetro apresenta a vantagem de registrar as intensidades dos máximos de difração, por outro, exige amostras em quantidades maiores. Estudos de produtos de corrosão "in situ" podem ser feitos através de técnicas de difração de baixo ângulo e de retroflexão (15,16). Estes estudos permitem identificar somente as camadas superficiais. Estudos de orientação também podem ser feitos usando difração de raios-X.

A vantagem principal da difração de raios-X é que os compostos presentes em produtos de corrosão, podem ser identificados. As desvantagens são (a) compostos em quantidades < 5% são dificilmente identificados e (b) a distinção entre compostos com linhas de difração entre compostos

com linhas de difração e intensidades similares é difícil.

A difração de elétrons é similar em muitos aspectos à difração de raios-X. A diferença principal é a reduzida profundidade de penetração dos elétrons ($2000 \text{ \AA}$ para os microscópios de até 200 kV). A identificação dos produtos de corrosão é feita através da comparação direta com padrões ou, por meio de cálculo, a partir de dados obtidos da figura de difração e com auxílio dos dados catalogados pelo JCPDS (17).

Os termos "difração de elétrons" (DE) ou "difração de elétrons de alta energia" (DEAE) são sinônimos e são diferentes de "difração de elétrons de baixa energia" (DEBE). Em DEBE, os elétrons com energia 100 e V são usados para se obter a rede de difração das primeiras camadas atômicas da superfície. A vantagem desta técnica em estudos de produtos de oxidação é permitir a obtenção de informações sobre as primeiras etapas de oxidação (18) em DE ou DEAE são usados elétrons com energia > 30 keV. As técnicas de "transmissão" e de "difração" em área selecionada são mais utilizadas. A difração de elétrons é geralmente feita em um microscópio eletrônico de transmissão.

Para o estudo dos produtos de corrosão, estes são retirados da superfície metálica, montados sobre grades e observados no microscópio. Óxidos muito finos podem ser preparados, através de afinamento químico ou eletroquímico do metal base. Os padrões de difração são obtidos de toda a camada dos produtos de corrosão (até algumas centenas de $\text{\AA}$).

O uso de aberturas intermediárias num microscópio eletrônico de transmissão permite obter informações em áreas selecionadas ($0.5 - 1 \mu\text{m}^2$).

4. COMENTÁRIOS GERAIS SOBRE AS TÉCNICAS DE ANÁLISE SUPERFICIAL

Quase todas as técnicas de análise superficial necessitam de câmaras sob vácuo para se fazer as medidas, freqüentemente à temperatura am-

biente. Neste sentido, alguns aspectos devem ser levados em conta, tais como:

1. A possibilidade de perda de informação devido ao fato de que as amostras corroem-se normalmente em ambientes que diferem muito daquele existente dentro da câmara.
2. O efeito da exposição de amostras ao meio ambiente durante sua preparação. Nestes casos a solução adotada é a preparação de amostras em câmaras especiais sob atmosfera inerte ou vácuo.
3. A interação dos gases residuais dentro do sistema sob vácuo com a amostra durante análise.

Cada técnica tem suas vantagens e desvantagens específicas. Aparentemente, várias técnicas fornecem informações similares. Todavia cada técnica tem suas peculiaridades e somente a utilização de várias técnicas complementares permite a obtenção de todas as informações necessárias. Assim sendo, uma tentativa sinérgica é sempre muito mais útil. Um exemplo típico deste tipo de abordagem é o estudo de propriedades do filme passivo de cromato sobre molas da liga Cu-Be (19). Neste caso utilizam-se a espectroscopia de elétrons, para se obter informações específicas sobre a química do filme, a espectroscopia Auger, para se obter dados sobre a distribuição espacial dos elementos e, a espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford, assim como a microsonda, para análise de composição das camadas espessas.

5. COMENTÁRIOS FINAIS

As várias técnicas de análise de produtos de corrosão espessos e de análise superficial têm suas próprias características. Um entendimento melhor e mais completo dos processos de corrosão poderia ser adquirido pelo uso de ambos os métodos (métodos tradicionais de análise de produtos espessos e métodos de análise superficial).

O objetivo desta breve discussão das várias técnicas foi de propiciar ao leitor uma visão preliminar sobre os tipos de dados que poderiam ser obtidos e de orientar para a obtenção de informações mais detalhadas na literatura.

REFERÊNCIAS

1. Frayret, J. P., Caprani, A., Luc, H., e Prien, F., Corrosion, 40, 14, 1980.

2. Uehara, K. e Hiromatsu, K., Jeol News, 15E, 13, 1977.

3. Hass, T. W., Grant, J. T. e Dooley, G. J., J. Appl. Phys., 43, 1853, 1972.

4. Le Jeune, E. T. e Dixon, R. D., J. Appl. Phys., 43, 1998, 1972.

5. Musket, R. G. e Fortner, R. J., Phys. Rev. Lett., 26, 80, 1971.

6. Smith, A. F. e Hales, R., Werkstoffe und Korrosion, 29, 246, 1978.

7. Lumsden, J. B. e Stachle, R. W., ASTM. STP. 596, 39, 1976.

8. Hercules, D. M., Anal. Chem. 42, 1, 20A, 1970.

9. Pivin, J. C., Delauney, D., Roques-Carmes, C., Huntz, A. M. e Lancombe, P., Corros. Sci., 20 (3), 351, 1980.

10. Read, P. M., Res. and Develop. 9, 120, 1985.

11. Ashworth, A., Grant, W. A. e Procter, R. P. M., Corros. Sci. 16, 661, 1976.

12. Leidheiser, H. e Music, S., Corros. Sci. 22 (12) 1089, 1982.

13. Thibaud, R. H., Brown, C. W. e Heidersbach, R. H., Appl. Spectroscopy, 32, 532, 1978.

14. Cullity, B. D., Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley, Reading, Mass, 1956.

15. Francis, J. M. e Whitlow, W. H., J. Iron and Steel Inst., 203, 468, 1965.

16. Barret, C. S. e Massalski, J. B., Structure of Metals, McGraw-Hill, New York, 1966.

17. Powder diffraction files, Joint

Comttee on Powder diffraction Standards.

18. May, J. W., Ind. Eng. Chem. 57, 7, 18, 1965.

19. Shafrin, E. G., Murday, J. S., Guhenplan, J. D., Hashimoto, L. N. Appl. Surf. Sci. 4, 456, 1980.

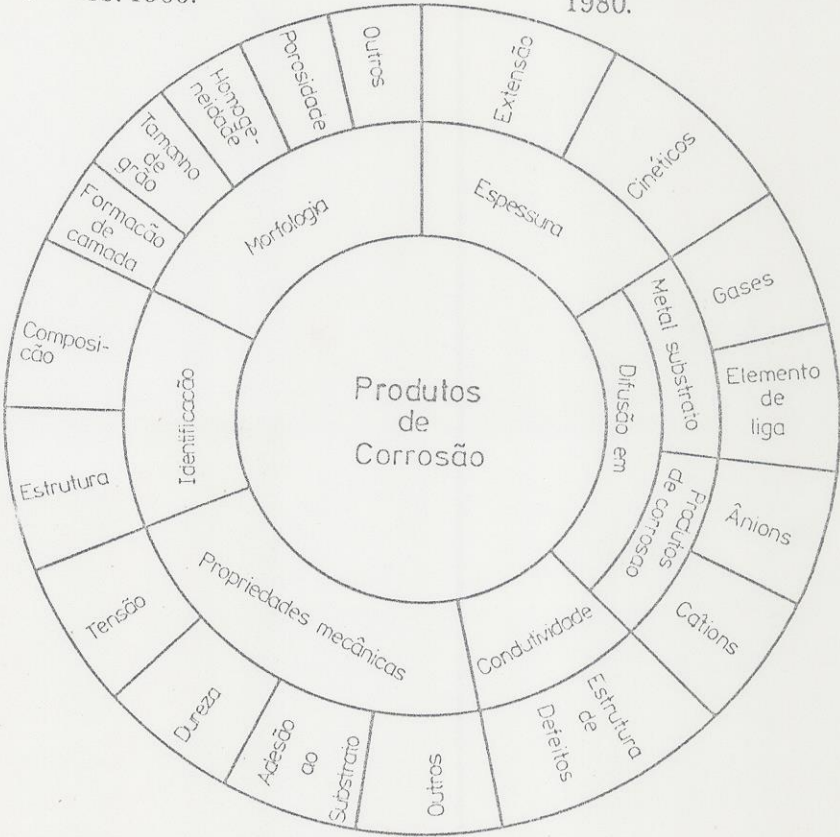


FIGURA 1 Representação esquemática dos principais aspectos de interesse relativos a produtos de corrosão

Nº	Técnicas	ESPÉCIE INCIDENTE	ESPÉCIE EMITIDA	ELEMENTOS DETECTÁVEIS	LIMITE DE DETECÇÃO (p.p.m.)	RESOLUÇÃO LATERAL (µm)	PROFUNDIDADE DE INFORMAÇÃO (Å)
1	Microsonda	Elétrons	Raios X característicos	≥ Be	100 - 1000	1	~ 5000
2	Energia dispersiva	Elétrons	Raios X característicos	≥ Na	~ 1000	10	~ 10000
3	Elétrons retroespalhados	Elétrons	Elétrons retroespalhados	≥ Li	~ 1000	1	10 - 50
4	Espectroscopia Auger	Elétrons	Elétrons de Auger	≥ Li	~ 1000	0.05-30	5 - 20
5	Fluorescência de Raios X	Raios X	Raios X característicos	≥ Mg	Nº atômico 12-22 > 1000 > 22	300	10 - 80
6	Ativação neutrônica	Neutrons	Raios γ	≥ Na	~ 0.1	1000	até 1 cm
7	Espectroscopia eletrônica	Fótons	Elétrons	≥ He	~ 1000	1000	5 - 20
8	Espectroscopia de massa de íons secundários	Íons de Ar	Íons secundários	≥ H	0.1 - 100	13000	3 - 10
9	Espectroscopia de íons espalhados	Íons	Íons	≥ Li	~ 1000	100	3 - 10
10	Espectrografia de íons Rutherford	Íons	Íons	≥ C	~ 100	1 - 3	30 - 10 ⁴
11	Deteção pelo recuo elástico	Íons	Íons	H - F	~ 180	1 - 3	~ 10 ⁴
12	Reações Nucleares	Íons	Deuteron, γ, Protons, He ⁺	Elementos específicos	~ 50	5	5 x 10 ⁶
13	Espectroscopia de Mössbauer	Raios X	Raios X, γ e Elétrons	Elementos de Mössbauer	~ 5000	—	~ 10 ⁴
14	Espectroscopia de Laser Raman	Luz Monocromática (Laser)	Luz espalhada	Moléculas ativas de Raman	> 1 Monocromática	~ 1	~ 10 ³