

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

TÉCNICAS UTILIZADAS NA IDENTIFICAÇÃO DE
PRODUTOS DE CORROSÃO

Lalgudi V. Ramanathan

PUBLICAÇÃO IPEN 235

DEZEMBRO/1988

SÃO PAULO

PUBLICAÇÃO IPEN 235

DEZEMBRO/1988

**TÉCNICAS UTILIZADAS NA IDENTIFICAÇÃO DE
PRODUTOS DE CORROSÃO**

Lalgudi V. Ramanathan

DEPARTAMENTO DE METALURGIA NUCLEAR

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B23.50

**AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY
CHEMICAL ANALYSIS
CORROSION PRODUCTS
ELECTRON DIFFRACTION
ELECTRON MICROPROBE ANALYSIS
ELECTRON SPECTROSCOPY
ION SCATTERING ANALYSIS
MASS SPECTROSCOPY
NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS
OXIDATION
X-RAY DIFFRACTION**

IPEN - Doc - 3110

Aprovado para publicação em 01/12/88.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

TÉCNICAS UTILIZADAS NA IDENTIFICAÇÃO DE PRODUTOS DE CORROSÃO

Lalgudi V. Ramanathan

RESUMO

Este trabalho discute as diferentes técnicas que podem ser utilizadas para identificar produtos de corrosão e de oxidação por meio da determinação de sua composição e/ou de sua estrutura. A análise química e a análise espectroquímica são frequentemente utilizadas na determinação da composição de produtos de corrosão espessos. As técnicas de análise superficial tais como microsonda, espectroscopia Auger, espectroscopia eletrônica, espectroscopia de massa de íons secundários, espectroscopia de espalhamento de íons, análise por ativação neutrônica e outras podem ser utilizadas não apenas na determinação da concentração dos vários elementos, mas também para obter-se perfis de concentração destes elementos ao longo da espessura dos produtos de corrosão. A estrutura cristalina dos produtos de corrosão é normalmente determinada com auxílio da difração de raios-X ou da difração de elétrons.

Esta publicação descreve os princípios básicos, características principais, limitações e informações que podem ser obtidas com as várias técnicas. Exemplos típicos são apresentados.

TECHNIQUES FOR THE IDENTIFICATION OF CORROSION PRODUCTS

ABSTRACT

This paper presents the different techniques that can be used to identify corrosion/oxidation products through the determination of either their composition or their structure. Chemical analysis and spectrochemical analysis are commonly used to determine the composition of gross corrosion products. Surface analysis techniques such as electron microprobe, AES, ESCA, SIMS, ISS, neutron activation analysis, etc., can be used not only to detect the concentration of the various elements present, but also to obtain the concentration profiles of these elements through the corrosion products. The structure of corrosion products is normally determined with the aid of either X-ray or electron diffraction techniques.

This paper describes the basic principles, typical characteristics, limitations and the types of information that can be obtained from each of the techniques along with some typical examples.

I. INTRODUÇÃO

Corrosão é a destruição ou a deterioração dos materiais devido às reações químicas com seus meios ambientes. O enorme custo econômico da corrosão, estimado ser da ordem de 4% do P.I.B. de países industrializados tem incentivado uma quantidade considerável de pesquisas na direção do controle da corrosão e do entendimento de suas causas. Estas pesquisas frequentemente incluem estudos cuidadosos dos produtos de corrosão formados sobre superfícies metálicas em condições de serviço ou durante ensaios sob condições controladas. Os produtos de corrosão variam consideravelmente, da simples ferrugem sobre um automóvel até filmes finos dentro de trincas de componentes críticos de reatores nucleares.

Em geral a primeira etapa num estudo que envolve produtos de corrosão é a identificação através da determinação da sua composição e/ou por meio da determinação de sua estrutura. O presente trabalho delinea as várias técnicas disponíveis para a identificação de produtos de corrosão, sejam de corrosão aquosa ou de oxidação gasosa e descreve brevemente os princípios básicos, algumas características importantes e tipos de informações que poderiam ser obtidas com cada técnica assim como alguns exemplos típicos.

II. TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO

A Tabela I mostra várias técnicas utilizadas para a determinação da composição e da estrutura de corrosão. Informações sobre a composição dos produtos de corrosão referem-se geralmente à um ou mais dos seguintes aspectos:

- (1) concentração dos elementos do metal base;
- (2) impurezas do meio ambiente e

- (3) perfis de concentração dos vários elementos em seções convenientes.

As técnicas para se determinar a composição podem ser divididas em dois grupos, viz

- (1) Técnicas para análise de produtos de corrosão espessos;
- (2) Técnicas de análise superficial.

II.1. TÉCNICAS PARA ANÁLISE DE PRODUTOS DE CORROSÃO ESPessos

II.1.1. ANÁLISE QUÍMICA

Esta técnica é geralmente usada para se analisar produtos de corrosão aquosa e não para análise de produtos de oxidação gasosa e inclui análise via úmida, análise por ignição, colorimetria, cromatografia gasosa, polarografia e outras. Os produtos de corrosão a serem analisados são retirados mecanicamente ou extraídos quimicamente do metal base.

As desvantagens desta técnica são:

- a) é destrutiva;
- b) exige amostras relativamente grandes e
- c) a detecção de pequenas variações localizadas de composição é difícil.

II.1.2. ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA

Todas as técnicas de análise espectroquímica baseiam-se no mesmo princípio. Primeiro uma pequena amostra é volatilizada e atomizada, depois uma fração de átomos livres são levados à um estado excitado, usualmente por meio

de uma descarga elétrica e finalmente radiações da descarga são acumuladas, dispersadas e registradas fotograficamente ou fotoeletricamente. A composição elemental da amostra é obtida à partir da locação (posição) das linhas do espectro, umas com relação às outras. As intensidades das linhas, de terminadas através de procedimentos adequados de calibração, serve como base para análise quantitativa.

Um dos equipamentos mais utilizados na análise de produtos de corrosão é o espectrômetro de massa. Neste caso, uma pequena quantidade da amostra a ser analisada é vaporizada, ionizada e os ions acelerados. Estes ions acelerados atravessam um analisador que separa os ions de acordo com a relação entre sua massa atômica e sua carga elétrica. Estes ions são detectados em um detector, o qual registra a intensidade de cada feixe separado de acordo com sua massa. Desta maneira a presença de vários elementos são detectados com base nos seus pesos atômicos. Todos os elementos podem ser detectados com auxílio desta técnica. Para detectar impurezas em níveis de p.p.b., o método mais adequado para produção de ions é a descarga em vácuo. Problemas de interferência ocorrem quando o peso atômico de uma impureza é próximo do peso atômico de um elemento da matriz. Estes problemas podem ser evitados adotando-se a técnica de vaporização térmica completa.

Acoplando ao espectrômetro um sistema de bombardeamento com ions, as amostras podem ser desbastadas e perfis de concentração de vários elementos podem ser obtidos.

Maiores detalhes sobre os métodos de ionização, análise e equipamentos podem ser obtidos nas referências (1,2).

II.2. TÉCNICAS DE ANÁLISE SUPERFICIAL DE PRODUTOS DE CORROSÃO

Todas as técnicas de análise superficial tem em comum a incidência de um feixe de radiação ou partículas. Este feixe causa a emissão pela amostra de outras radiações ou partículas. A análise destas radiações ou partículas emitidas permite a determinação da composição da amostra. A Tabela II lista as várias técnicas de análise superficial, as espécies incidentes e emitidas, e alguns parâmetros de cada técnica.

As técnicas de análise de comprimento de onda, energia dispersiva, elétrons retroespalhados e espec^troscopia Auger baseiam-se na análise das espécies emitidas resultantes da interação de elétrons primários ou inciden^tes com a amostra. Quando um feixe de elétrons primários colide com uma amostra, vários tipos de elétrons e ondas ele^tromagnéticas são emitidas como consequência do espalhamen^to elástico ou anelástico dos elétrons primários por átomos da amostra. Espalhamento elástico ocorre quando os elétrons incidentes sofrem apenas mudança de direção. Quando além da mudança de direção também ocorre mudança de velocidade, o espalhamento é dito inelástico. Os elétrons emitidos in^{cl}uem elétrons transmitidos, elétrons retroespalhados, elé^trons secundários e elétrons Auger além dos elétrons absor^vidos. As ondas eletromagnéticas incluem raios-X e luz.

Os raios-X emitidos pela amostra consistem de radiações características e de radiações contínuas (vide figura 1). Os raios-X característicos ocasionam picos dis^{cretos} e agudos. O comprimento de onda dos raios-X caracte^{rísticos} dependem dos elementos constituintes da amostra e assim possibilitam sua identificação. O rendimento dos raios-X característicos é proporcional à concentração dos elementos na área de geração dos raios-X na amostra, per^{mitindo} uma análise quantitativa. Existem dois métodos de aná

lise de espectros de raios-X (ou espectroscopia de raios-X) (a) espectroscopia de dispersão de ondas, onde os comprimentos de onda dos raios-X são analisados com um cristal e (b) espectroscopia de dispersão de energia, onde a energia dos raios-X é analisada com um detector de material semi-condutor.

II.2.1. MICROSSONDA

A microsonda pode ser considerada uma combinação de um sistema de medição de raios-X de um espectrômetro de raios-X com um sistema de ótica eletrônica de um microscópio eletrônico. Numa microsonda os elétrons são produzidos, acelerados e focalizados formando um feixe fino de $\sim 1\mu\text{m}$ de diâmetro dentro de uma coluna sob vácuo, o qual incide em uma pequena região da superfície da amostra. Alguns dos elétrons incidentes são retroespalhados, mas outros causam a emissão de raios-X característicos.

A microsonda é geralmente equipada com um microscópio ótico para ajudar a escolha da região da amostra de interesse, de um dispositivo para varrer o feixe de elétrons sobre a amostra e de um osciloscópio para projetar os raios-X emitidos ou os elétrons retroespalhados. Os comprimentos de onda dos raios-X emitidos são normalmente analisados através de um espectrômetro de cristal fixado nos ângulos de Bragg dos elementos a ser analisados.

Este aparelho pode ser utilizado para se obter um mapeamento qualitativo de distribuição dos elementos numa área selecionada. Para se obter uma análise quantitativa a sonda pode lentamente varrer uma linha sobre a superfície da amostra e com aparelhos apropriados traçar um gráfico de raios-X versus distância. Um perfil de concentração pode ser obtido pela comparação entre a intensidade dos raios-X da amostra e a intensidade dos raios-X de um padrão de composição conhecida.

A utilização da microsonda em estudos de corrosão geralmente consiste na análise de secções dos óxidos e no estudo de óxidos grossos. O primeiro tipo de estudo pode ser usado para verificar mudanças de composição no metal e no óxido perto da interface metal-óxido. As amostras são normalmente cortada perpendicularmente à superfície do óxido, embutidas, polidas mecanicamente e subsequentemente uma camada de carbono é depositada por evaporação sobre sua superfície, para deixar a amostra eletricamente condutora. Óxidos muito finos são geralmente estudados "in situ".

II.2.2. ANÁLISE POR DISPERSÃO DE ENERGIA

Aparelhos de análise por dispersão de energia são geralmente encontrados acoplados às microsondas e aos microscópios eletrônicos de verredura. A análise é feita através da análise das energias dos raios-X característicos emitidos pela amostra. Um detector de Si(Li) é usado como um espectrômetro. Um diagrama de blocos de um analisador por dispersão de energia é apresentado na Figura 2. O detector é sempre refrigerado com nitrogênio líquido para evitar a deterioração da resolução de energia e aumentos no ruído. Uma janela fina de Be é colocada na frente do detector para cortar os raios-X contínuos de baixa energia. Isto limita a gama de elementos detectáveis.

Tanto óxidos destacados como óxidos presentes sobre a superfície podem ser analisados sem necessidade de preparação elaborada da amostra (4).

II.2.3. ANÁLISE DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS

Os elétrons retroespalhados são aqueles que foram elásticamente ou inelásticamente rechaçados pelos átomos da amostra próximos à superfície. A intensidade dos elé

trons retroespalhados é fortemente dependente do número atômico dos elementos que constituem a amostra. Quanto maior é o número atômico, maior será a intensidade dos elétrons retroespalhados e mais brilhante será a imagem produzida num microscópio eletrônico de varredura (MEV) ou numa 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 frequentemente 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 existe na amostra elementos com números atômicos diferentes, os elétrons retroespalhados produzem uma imagem de composição com excelente contraste, que corresponde a 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 (5). A intensidade de elétrons retroespalhados também 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 (6).

II.2.4. ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER

Micro-regiões da superfície da amostra podem ser analisadas irradiando-se a amostra com elétrons de modo a excitar átomos de elementos presentes para emissão de elétrons Auger. Os elétrons Auger tem energias que dependem do seu número atômico ou da sua ligação química. A profundidade de escape dos elétrons Auger sendo pequena ($\sim 10 \text{ \AA}$) devido a efeitos de absorção pela amostra (7) faz com que a espectroscopia de elétrons Auger (EEA) seja uma ferramenta de análise de superfície tanto quantitativa e possibilite a obtenção de informações sobre o estado químico dos átomos.

Os pré-requisitos básicos para EEA são uma câmara evacuada, uma fonte de excitação e uma maneira de detecção e análise de energia dos elétrons inelasticamente espalhados. O sistema de vácuo é essencial para manter a superfície estável durante o intervalo de medição e para diminuir as colisões entre elétrons e moléculas de gás. A pressão total deve ser $\sim 5 \times 10^{-5}$ Torr e a pressão parcial dos gases ativos $\sim 10^{-8}$ Torr. (8). Canhões de elétrons são usados para bombardear superfícies para promover transições Auger. A detecção e análise de elétrons Auger são feitas por meio de espectrômetros de elétrons, principalmente dos tipos "Analisador de Energia de Potencial Retardado" (Retarding Potential Analyser) e "Analisador de Espelho Cilíndrico" (Cylindrical Mirror Analyser).

Ocasionalmente a ocorrência de sobreposição de picos limita a detecção dos elementos. As formas dos picos Auger dão informações sobre o estado químico dos átomos. Por exemplo, grafita pode ser distinguida dos carbonatos de metais (9). O deslocamento dos picos também são úteis na determinação do estado químico dos elementos superficiais (10, 11). A figura 3 mostra um espectro de Auger de um aço inoxidável antes e depois da oxidação.

Para obter a distribuição de elementos em função da profundidade, a maioria dos sistemas de análise de elétrons Auger tem como acessório um aparato de bombardeamento iônico para desbaste. Perfis de composição em função da profundidade podem ser obtidos usando intercaladamente a análise Auger e desbastamento da superfície por bombardeamento com ions. A figura 4 ilustra este tipo de análise. Análise quantitativa somente pode ser feita comparativamente pelo uso de padrões adequados.

Para facilitar o estudo de distribuição dos elementos na superfície lateralmente, o canhão Auger foi modificado para dar origem à microsonda de varredura Auger (Scanning Auger Microprobe) a qual é capaz de estudar ele

mentos até o He e permite análise dos primeiros 10 Å. Recentemente problemas de corrosão foram estudados usando a microsonda de varredura Auger, a qual fornece uma imagem de elétrons Auger, aliás um mapa de composição da superfície (12).

II.2.5. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Quando uma amostra é irradiada com raios-X de comprimento de onda curto, os elementos presentes na amostra emitem raios-X característicos. Uma análise de comprimento de onda destas radiações emitidas com auxílio de um espectrômetro apropriado e outros equipamentos permitem a identificação dos elementos presentes na amostra. A comparação de intensidade dos raios-X emitidos permitem uma análise quantitativa dos elementos.

Amostras de óxidos (ou de outros produtos de corrosão) raspadas da superfície, em forma de pó ou óxidos como formados sobre o metal base podem ser estudados com esta técnica. Assim o esforço de preparação de amostra é mínimo. O uso desta técnica para análise de produtos de corrosão é simples e a detecção de elementos na faixa de 0,1% - 100% é fácil. A principal desvantagem desta técnica é a dificuldade de detecção de elementos com número atômico menor que 12.

II.2.6. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Esta técnica é utilizada para se obter informações qualitativas sobre a presença de elementos em filmes de óxidos e consiste na irradiação das amostras com neutrons térmicos num reator nuclear, seguida de espectrometria de raios. A figura 5 mostra o perfil de concentração do Cr^{51} , através de um óxido duplex sobre um aço inoxidável 316 após ativação com um fluxo de neutrons de $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. (13).

II.2.7. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

Espectroscopia eletrônica é a técnica de medição de energia de ligação entre átomos em compostos de moléculas através da determinação das energias dos elétrons emitidos quando um feixe de raios-X ou fótons interage com uma molécula da amostra. A técnica é chamada espectroscopia de fotoelétrons se o feixe é de fótons, e espectroscopia de elétrons para análise química (Electron spectroscopy for chemical Analysis - ESCA) se o feixe é de raios-X monocromáticos.

O processo básico é comum para todos os tipos de espectroscopias eletrônicas e a figura 6 ilustra esquematicamente os principais componentes de um espectrômetro de elétrons (14). Após resolução das energias com um monocromador um sinal proporcional à intensidade dos elétrons é detectado. Informações mais detalhadas sobre teoria, processos e interpretação dos dados podem ser obtidas nas referências (15,16). Esta técnica não serve para determinações de pequenos desvios de estequiometria, mas compostos superficiais como óxidos são distinguíveis dos elementos do metal base através de deslocamentos químicos. Por exemplo, o deslocamento químico do oxigênio ajuda distinguir entre óxido, hidróxido e outras formas de água combinada (14).

Dados de espectroscopia de elétrons para análise química são geralmente do tipo como indicado na figura 7, que é um espectro de uma amostra corroída de aço comum após diferentes graus de desbaste (17). Dados quantitativos podem ser obtidos do espectro da figura 7. A relação metal/oxigênio também pode ser obtida a partir das informações do espectro ilustrado na figura 8 (17).

II.2.8. ESPECTROSCOPIA DE MASSA DE IONS SECUNDÁRIOS (EMIS)

O bombardeamento de uma amostra com um feixe primário de ions (normalmente Ar^+ ou O^{2+}) resulta na geração de ions secundários. Informações analíticas podem ser obtidas por meio da análise de massa destes ions secundários. Os ions secundários emitidos consistem de ions positivos e negativos (vide figura 9). As identidades dos ions são determinadas por análise espectroscópica de massa. As intensidades relativas dos vários ions detectados refletem a composição da amostra. A composição química de uma micro-região tridimensional pode ser obtida, desde que seja utilizado um desbastador iônico para remover material da superfície.

A figura 10 mostra espectros típicos de ions positivos e negativos emitidos de uma liga de Al corroída (18). Perfis de composição em função da profundidade através de produtos de corrosão superficiais também podem ser obtidos. A figura 11 ilustra perfis dos vários elementos no óxido de uma liga Fe-Ni-Cr-Al oxidada por 15 minutos a 1000°C (19).

II.2.9. ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO DE IONS (EEI)

Nesta técnica a superfície da amostra é bombardeada com ions inertes como 4H^+ , 20Ne^+ ou Ar^+ com energias da ordem de 200 - 5000 eV. Subsequentemente as energias dos ions espalhados em um ângulo fixo são analisados. À partir da medição das energias dos ions espalhados dos átomos superficiais podem ser determinadas. O espalhamento dos ions ocorre somente quando a massa dos átomos da superfície da amostra é maior do que a massa dos ions incidentes. A figura 12 amostra um espectro de espalhamento de ions de uma superfície de aço inoxidável 304 (20). Para obter infor

mações sobre todos os elementos numa superfície é necessário às vezes usar feixes de diferentes gases.

Maiores detalhes sobre esta técnica podem ser obtidos na literatura (20,21).

II.2.10. ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (ERR)

Partículas de ions de He em movimento à altas velocidades atravessam sólidos em linhas retas perdendo energia por espalhamento inelástico. Ocasionalmente estes ions são refletidos elásticamente pelo núcleo dos átomos da amostra e emergem na superfície. Este segundo tipo de retroespalhamento é também conhecido como retroespalhamento de Rutherford. Nesta técnica, as amostras são bombardeadas com um feixe monocromático de ions, normalmente 4 He^+ com energias de aproximadamente 2 MeV (muito maior que usadas em EEI) e os ions retroespalhados num ângulo fixo são analisados quanto a suas energias.

A análise do espectro de ions retroespalhados de Rutherford fornece informações sobre a massa, a quantidade absoluta e o perfil de concentração em função da profundidade dos elementos presentes até alguns microns abaixo da superfície. Esta técnica é não-destrutiva, rápida, quantitativa e não necessita de padrões de comparação para fornecer resultados quantitativos. A principal desvantagem desta técnica é que elementos com massas similares não podem ser separados. A figura 13 mostra um espectro típico de ERR para o filme de óxido de alumínio tipo barreira (22). A figura 14 ilustra a utilidade e a principal limitação do ERR. As quedas bruscas de retroespalhamento do Sn, Cr, Ni e Fe não podem ser separadas da queda do Zr. Entretanto a queda brusca do oxigênio é nitidamente revelada (23).

II.2.11. ANÁLISE POR REAÇÕES NUCLEARES

Um feixe de ions 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 pesados. O carbono, por exemplo, pode ser detectado usando a reação $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$, onde d é um deuteron, isto é o núcleo de um átomo de deutério e p é o proton emitido, o qual é analisado. O oxigênio pode ser detectado com reações $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ ou $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. A figura 15 ilustra o uso da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ para estudar o papel do transporte de oxigênio na oxidação de ligas Fe-Cr (24).

II.2.12. ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER

A espectroscopia de Mössbauer é uma forma de espectroscopia de raios- γ . O aparelho de Mössbauer consiste basicamente de 3 partes: a fonte, o absorvedor e o detector. A fonte emite raios- γ produzidos por meio de uma reação nuclear. Estes raios- γ penetram o absorvedor (amostra) e ocasionam a emissão de raios- γ , raios-X e elétrons, os quais são medidos. A fonte é normalmente movimentada em relação à amostra (ou vice versa dependendo do caso). O raios- γ , raios-X e elétrons emitidos são contados em função da velocidade (de Doppler) de movimento da fonte. À partir do espectro de Mössbauer (contagem versus velocidade de Doppler) 3 parâmetros podem ser obtidos:

- (i) deslocamento da posição central,
- (ii) deslocamento químico e
- (iii) separação quadropolar e separação magnética.

Por meio destes parâmetros é possível identificar sem ambiguidade uma ou mais espécies químicas de um átomo de Mössbauer. Existe somente um número limitado de

traçadores que são apropriados para espectroscopia Mössbauer. Um dos principais é o ^{57}Fe . Os 3 parâmetros citados anteriormente são sensíveis ao estado de oxidação do ferro. A composição da ferrugem e a concentração relativa de várias espécies de óxidos em aço tem sido identificados usando espectroscopia de Mössbauer (25). A figura 16 apresenta o espectro de Mössbauer da ferrugem formada 4 dias após dopagem da superfície de um aço com Na_2SO_4 (26). A vantagem desta técnica sobre a difração de raios-X é a sua sensibilidade na análise de constituintes independente deles serem cristalinos ou amorfos.

Maiores detalhes sobre espectroscopia de Mössbauer, efeitos, equipamentos, etc., podem ser obtidos nas referências (27).

III. TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURA

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

III.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

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 comprimentos 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 dos raios-X, o comprimento de ondas e o espaçamento interplanar da amostra, são satisfeitas (28). A penetração dos raios-X utilizados em difração é da ordem de poucos microns. Maiores detalhes sobre as diferentes técnicas de difração de raios-X podem ser obtidas nas referên

cias (29-31).

Tanto óxidos retirados das superfícies como óxidos "in situ" foram extensivamente estudados por meio de raios-X. O método do pó é mais comum para 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 lado ele exige amostras em quantidades maiores. Para análise nas câmaras, um miligrama de pó normalmente já é suficiente. No caso mais frequente que é a utilização da câmara de Debye - Scherrer (32), o pó de óxido retirado da superfície é colocado dentro de um tubo cilíndrico e capilar, ou em forma de fio, e estudado. A partir do espectro de difração de raios-X os valores de espaçamento interplanar (d) e as intensidades das linhas são obtidas, comparadas com valores catalogados para cerca de 30.000 substâncias inorgânicas pela JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (33) e identificados por comparação. Estudos de produtos de corrosão "in situ" podem ser feitos através de técnicas de difração de baixo ângulo e de retroreflexão (34,35). Estudos "in situ" dos produtos de corrosão permitem identificar somente as camadas superficiais. Estudos de orientação também podem ser feitos usando difração de raios-X. Kruger (36) utilizando raios-X estabeleceu o relacionamento epitaxial dos filmes de Cu_2O formados em água sobre Cu como sendo similar aos filmes formados sobre Cu durante oxidação gasosa.

A vantagem principal de difração de raios-X é que os compostos presentes em produtos de corrosão podem ser identificados e não os elementos presentes. As desvantagens são (1) compostos em quantidades $< 5\%$ são dificilmente identificados e (2) a distinção entre compostos com linhas de difração e intensidades similares é difícil.

III.2. DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS

A difração de elétrons é similar em muitos aspectos à difração de raios-X e pode ser usada na identificação, determinação de tamanho de grão, orientação e a presença de tensões em produtos de corrosão. A diferença principal entre esta técnica e a difração de raios-X é a reduzida profundidade de penetração dos elétrons (2000 Å 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 cálculos a partir de dados obtidos da figura de difração e com auxílio dos dados catalogados pelo JCPDS (33).

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 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. As referências (37), fornecem maiores informações sobre teoria, técnicas e aplicações da DEBE.

Em DE ou DEAE são usados elétrons > 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.

Os produtos de corrosão para ser estudados são retirados da superfície metálica, montados sobre grades e estudados no microscópio. Óxidos muito finos podem ser separados, através de resfriamento químico ou eletroquímico do metal base. Os padrões de difração são obtidos de toda a camada dos produtos de corrosão (até algumas centenas de Å).

O uso de aberturas intermediárias num microscópio eletrônico de transmissão permite obter informações

em áreas selecionadas ($0.5 - 1 \mu\text{m}^2$).

IV. 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, frequentemente à temperatura ambiente. Neste sentido, alguns aspectos devem ser levados em conta, tais como:

1. A possibilidade de perda de informações devido ao fato de que as amostras corroem-se normalmente em ambientes que diferem 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 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 (38). 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.

V. COMENTÁRIOS FINAIS

As várias técnicas de análise de produtos de corrosão espessos e de análise superficial tem 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 productos 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 a obtenção de informações mais detalhadas na literatura.

1. AHEARN, A.J., ed. *Mass spectrometric analysis of solids*. Amsterdam, Elsevier Publishing Co., 1966.
2. HONIG, R.E. Mass spectrometric techniques. In: BUNSHAH, R.F. *Modern analytical techniques for metals and alloys*. New York, Interscience Publishers, 1970. p. 573. (Techniques of Metals Research, 3, Pt. 2).
3. ELEMENT analysis of micro-micro area with analytical TEMSCAN. *Jeol News*, 15E (1):25, 1977.
4. RAMANATHAN, L.V. Oxidation studies on nickel base alloy. In: *ENGENHARIA e ciência dos materiais: anais do 4º Congresso Brasileiro de ... realizado em Camboriu, 15-17 dez., 1980*. p. 673.
5. PRAYRET, J.P.; CAPRANI, A.; LUC, H.; PRIEM, F. The influence of alloying elements on the electrochemical behavior of titanium: a study of two commercial alloys (TU₂, TA₆V) in hydrochloric acid. *Corrosion*, 40 (1):14, 1984.
6. UEHARA, K. & HIROMATSU, K. Metallographic observation by utilizing backscattered electrons in scanning electron microscopy. *Jeol News*, 15E (13), 1977.
7. KANE, P.F. & LARRABEE, G.B., eds. *Characterization of solid surfaces*. New York, Plenum Press, 1974.
8. HASS, T.W. & POCKER, D.J. Some applications of Auger electron spectroscopy to metallurgical problems. *J. Vac. Sci. Technol.*, 11 (6):1087, 1974.

9. HASS, T.W.; GRANT, J.T.; DOOLEY, G.J. Chemical effects in Auger electron spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 43:1853, 1972.
10. LE JEUME, E.J. & DIXON, R.D. Interpretation of the Auger electron spectrum from oxidized beryllium. *J. Appl. Phys.*, 43:1988, 1972.
11. MUSKET, R.G & FORTNER, R.J. Observation and interpretation of the Auger electron spectrum from clean beryllium. *Phys. Rev. Lett.*, 26:80, 1971.
12. HUANG, T.T.; PETERSON, B.; SHORES, D.A.; PFENDER, E. XPS and AES studies of the high temperature corrosion mechanism of Fe-30Cr alloy. *Corros. Sci.*, 24 (3):167, 1984.
13. SMITH, A.F. & HALES, R. Concentration profiles through a duplex oxide grown on 316 stainless steels. *Werkst. Korros.*, 29:246, 1978.
14. HERCULES, D.M. Electron spectroscopy. *Anal. Chem.*, 42 (1):20A, 1970.
15. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Composition of protection films formed on iron and stainless steels*. Philadelphia, 1976. (Scientific Technical Publication, 596).
16. RIGGS, W.M. & PARKER, M.J. Surface analysis by x-ray photo electron spectroscopy. CZANDERNA, A.W., ed. *Methods of surface analysis*. New York, Elsevier, 1975.
17. MEISEL, W.; MOHS, E.; GUTTMAN, H.J.; GUTLICH, P. An ESCA and Mossbauer study of the oxide layer formed on steel in water containing chromate and chloride ions. *Corros. Sci.*, 23 (5):465, 1983.

18. CSANADY, A.; TURMEZEY, T.; IMREBAÁN, I.; GRIGER, A.; MARTON, D.; FODOR, L.; VITALIS, L. The relationship between the corrosion resistance and impurity content of aluminium oxide layers. *Corros. Sci.*, 24 (3):237, 1984.
19. PIVIN, J.C.; DELAUNEY, D.; ROQUES-CARMES, C.; HUNTZ, A. M.; LANCOMBE, P. Oxidation mechanism of Fe-Ni-20-25-Cr-5Al alloys Influence of small amounts of yttrium on oxidation kinetics and oxide adherence. *Corros. Sci.*, 20 (3):351, 1980.
20. GOFF, R. & SMITH, D.P. Surface composition analysis by binary scattering of noble gas ions. *J. Vac. Sci. Technol.*, 7 (72), 1970.
21. BUCK, T.M. Low energy ion scattering spectroscopy. CZANDERNA, A.W., ed. *Methods of surface analysis*. New York, Elsevier, 1975. p.75.
22. McCURA, R.C.; SHILTS, R.L.; FERGUNSON, S.M. A study of film formation solutions using Ruthensford back scattering spectroscopy. *Corros. Sci.*, 22 (11):1049, 1982.
23. SOOD, D.K. Ion back scattering techniques applied in materials science research. In: *STRUCTURE property correlations and instrumental techniques in materials research: proceedings of a symposium on ... held in Rourkela, India, Oct. 24-26, 1977*, p. 383.
24. ASHWORT, A.; GRANT, W.A.; PROCTER, R.P.M. The aplication of ion beams to corrosion science. *Corros. Sci.*, 16:661, 1976.
25. LEIDHEISER, H. & MUSIC, S. The atmospheric corrosion of iron as studied by Mossbauer spectroscopy. *Corros. Sci.*, 22 (12):1089, 1982.

26. LEIDHEISER, H. & CZAKO-NAGY, I. A Mössbauer spectroscopic study of rust formed during simulated atmospheric corrosion. *Corros. Sci.*, 24 (7):569, 1984.
27. KALVIUS, G.M. & KANKELEIT, E. Recent improvements in instrumentation and methods Mossbauer spectroscopy. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Mossbauer spectroscopy and its applications: proceedings of a panel ... held in Vienna, May 24-28, 1971.*
28. CULLITY, B.D. *Elements of x-ray diffraction.* Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1956.
29. KLUG, H.F. & ALEXANDER, L.E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials.* New York, Wiley-Interscience, 1954.
30. TAYLOR, A. *X-ray metallography.* New York, John Wiley, 1961.
31. BARRET, C.S. *Structure of metals.* New York, McGraw-Hill, 1952.
32. KRUGER, J. & FRANKENTHAL, R.P. Oxidation and corrosion: corrosion of metals. In: RAPP, R.A., ed. *Physicochemical measurements in metals research.* New York, Interscience Publishers, 1970. p.571. (Techniques of Metals Research, 4, Pt.2).
33. *POWDER diffraction files.* Pennsylvania, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1985.
34. FRANEIS, J.M. & WHITLOW, W.H. Oxidation of a 20%Cr-25% Ni-Nb austenitic in carbon dioxide at 750° and 850°C. *J. Iron Steel Inst.*, 203:468, 1965.
35. BARRET, C.S. & MASSALKI, J.B. *Structure of metals.* New York, McGraw-Hill, 1966.

36. KRUGER, J. Influence of crystallographic orientation on the pitting of iron in distilled water. *J. Electrochem. Soc.*, 106:736, 1959.
37. UHLIG, H.H. Structure and growth of thin films on metals exposed to oxygen. *Corros. Sci.*, 7:325, 1967.
38. SHAFRIN, E.G.; MURDAY, J.S.; GUTTENPLAN, J.D.; HASHIMOTO, I.N. Chromate film used for chemical corrosion control on gold-plated PCB connections. *Appl. Surf. Sci.*, 4:456, 1980.

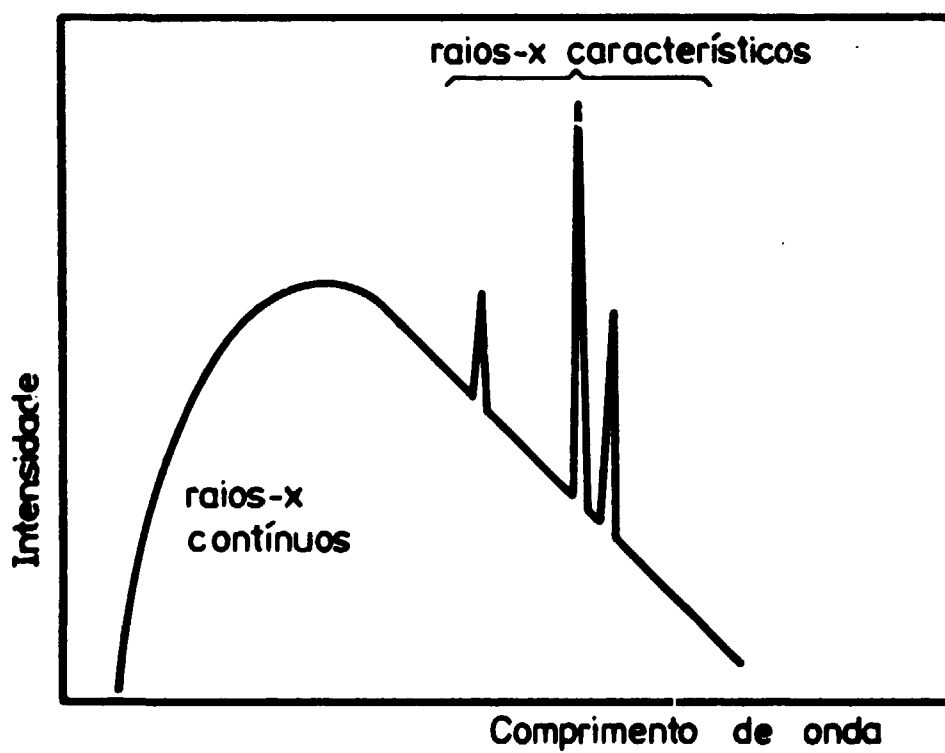


Fig. 1 Espectro de energias de raios - x

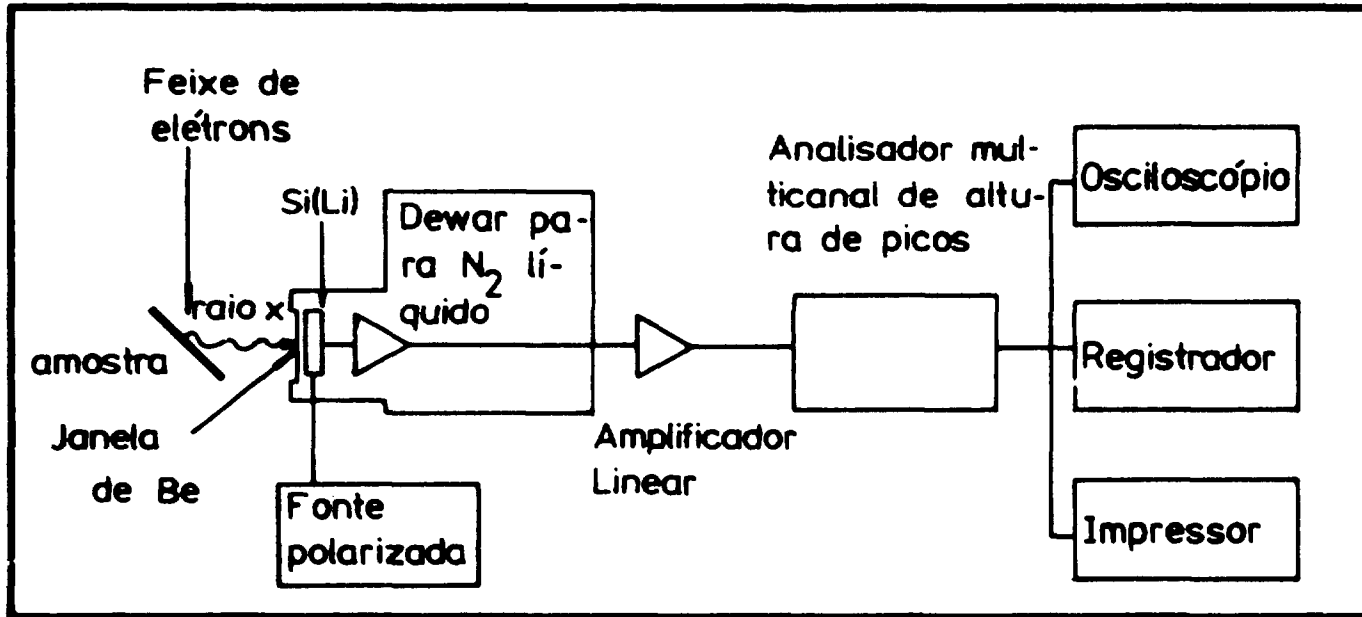


Fig.2 Diagrama esquemático de um sistema de análise por dispersão de energia (3).

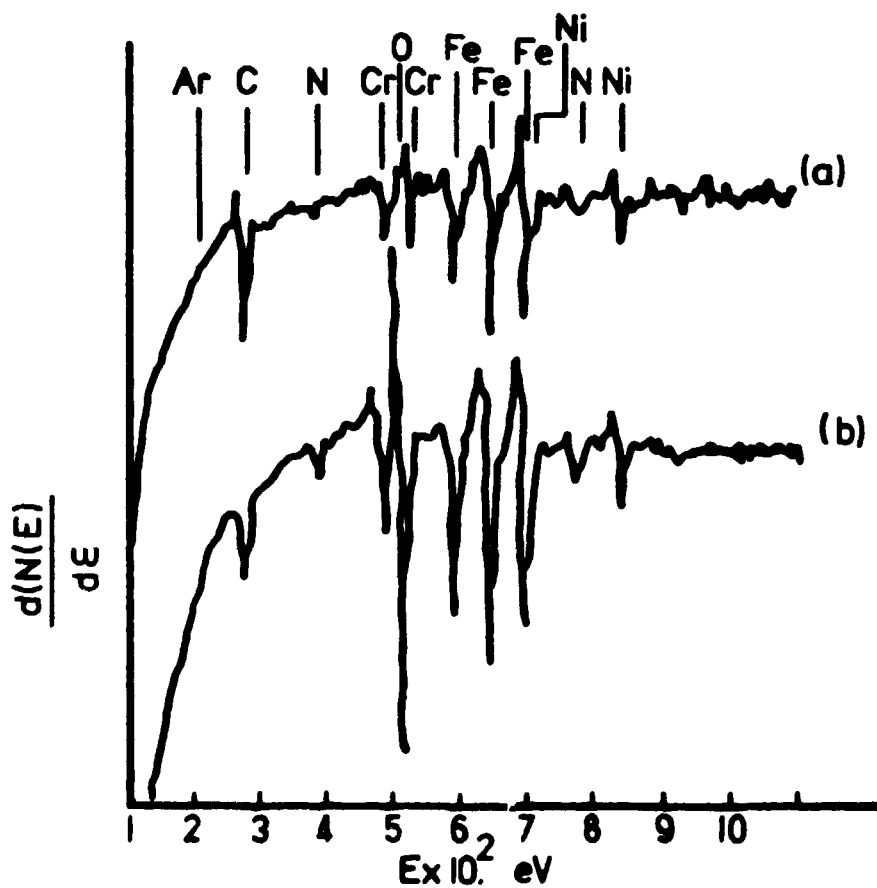


Fig. 3 Espectro Auger de um aço inoxidável 314 (a) antes da oxidação e (b) depois da oxidação.

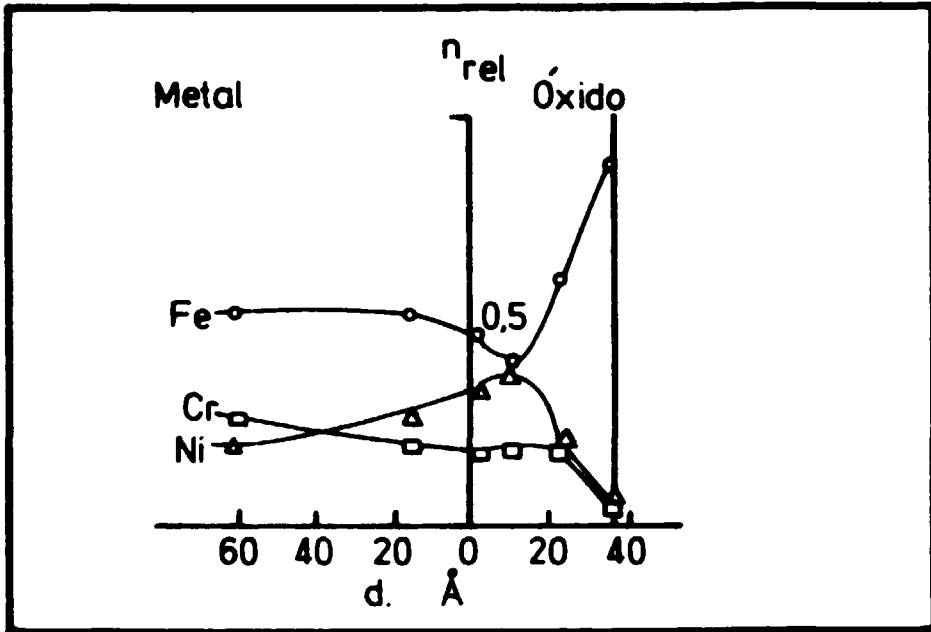


Fig. 4 Alturas relativas dos picos Auger em função da posição de análise a partir da interface metal/óxido.

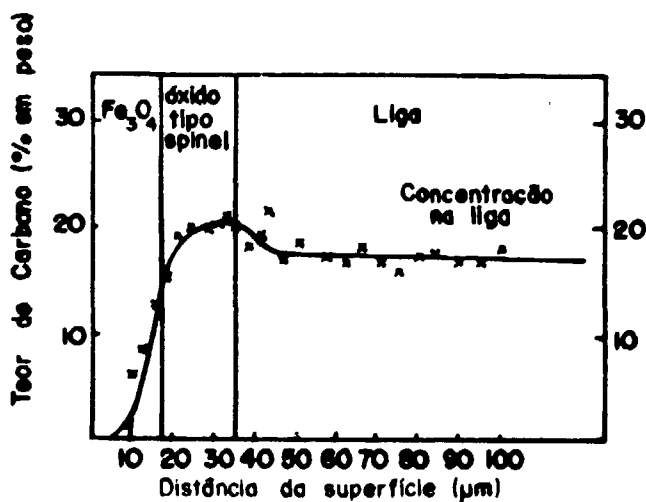


Fig. 5 Perfil de concentração de Cr obtido por meio de ativação neutrónica através da camada de óxido duplex formada sobre o aço inoxidável 316 durante recozimento ao ar (3)

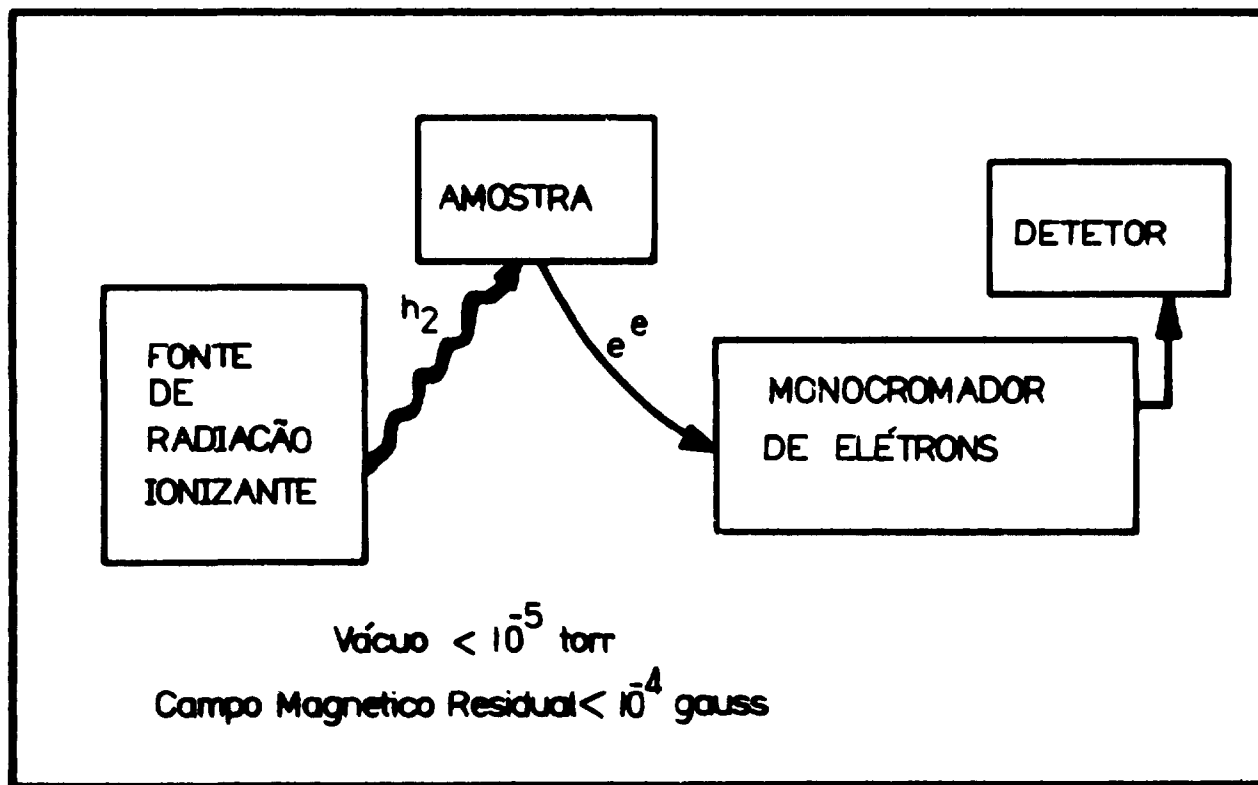


Fig. 6 Diagrama esquemático das principais partes de um espectrômetro de elétrons.

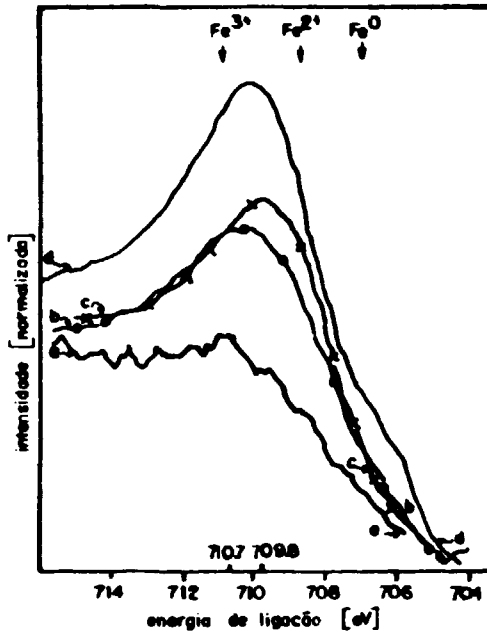


Fig. 7 Espectro do EEAQ. (a) Amostra de aço doce comum antes de desbaste iônico. (b) após desbaste a 150 Å, (c) após desbaste de 260 Å e (d) após desbaste de 500 Å (17).

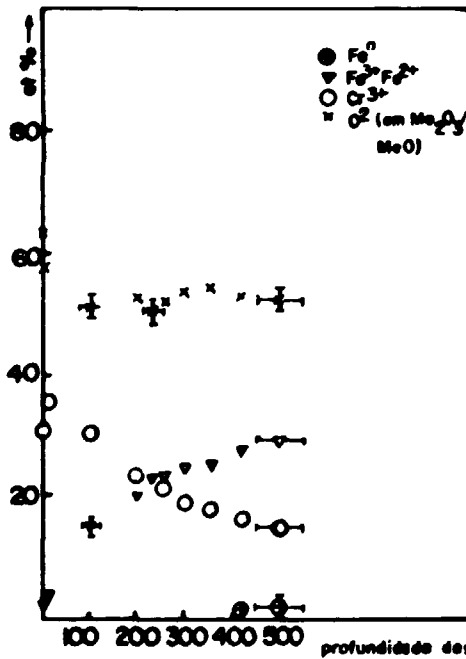


Fig. 8 Perfil de concentração de Fe metálico e de ions de Fe, Cr e O obtidos do espectro de EEAQ após desbaste (7 dias de exposição) (17).

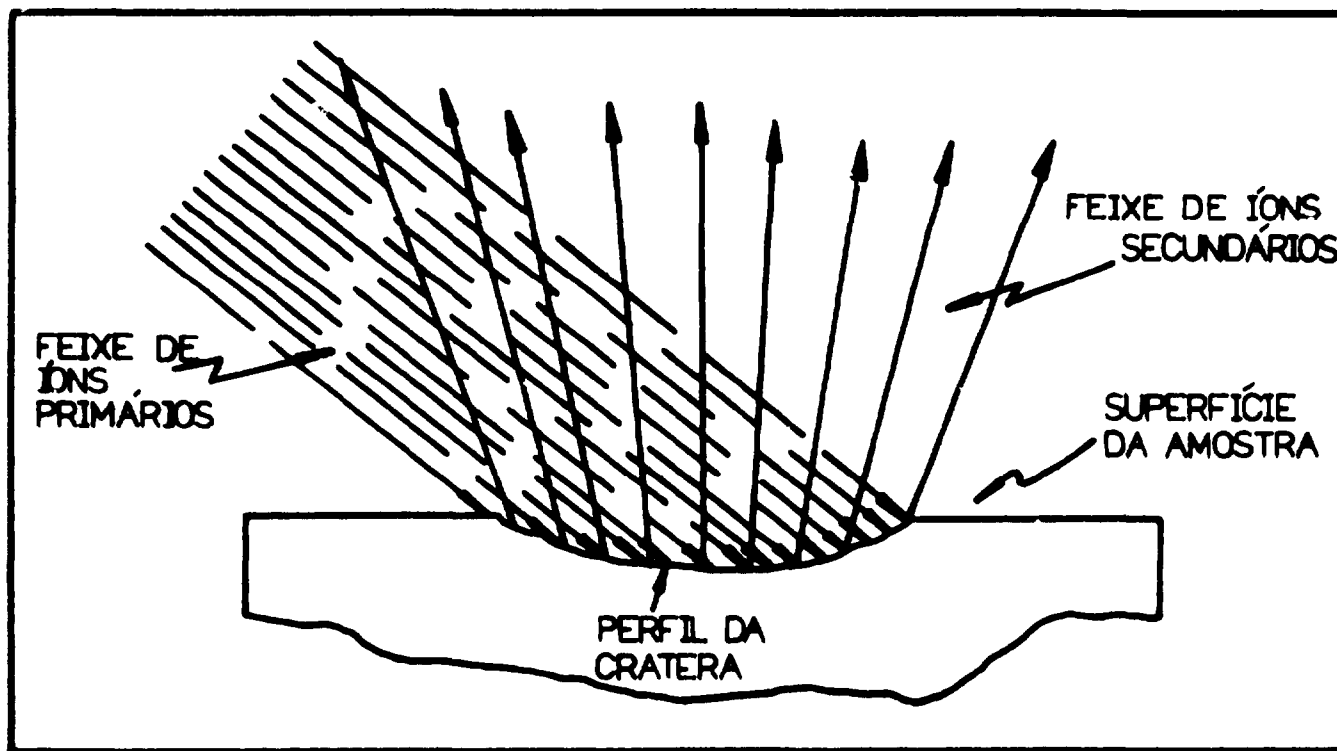


Fig. 9 Representação esquemática do desbaste iônico da superfície da amostra em espectroscopia de massa de íons secundários

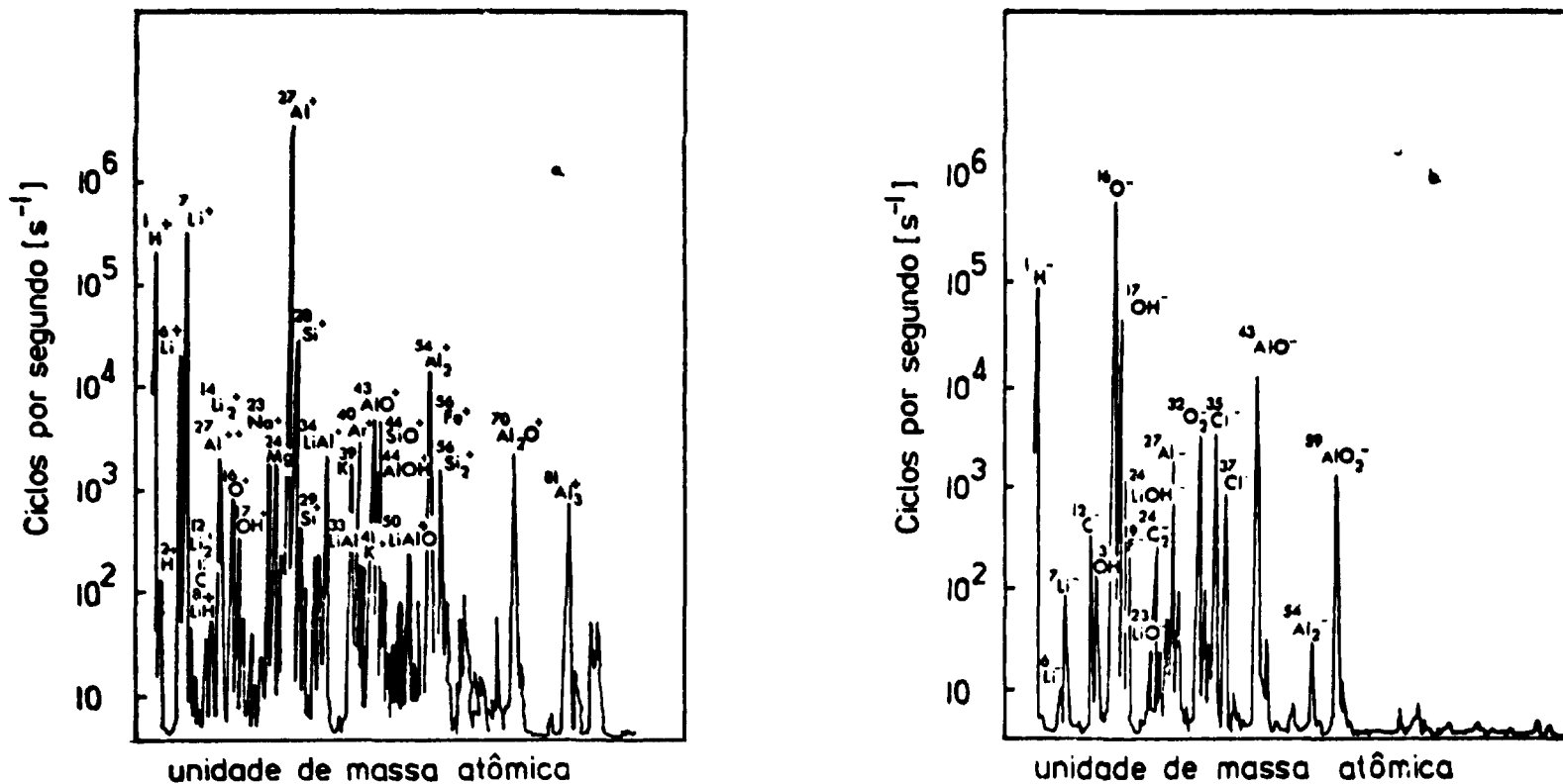


Fig. 10 Espectro de EMIS de uma liga de Al contendo Li corroido durante 16 dias (a) espectro positivo até a profundidade de 130mm e (b) espectro negativo até a profundidade de 140mm. (18)

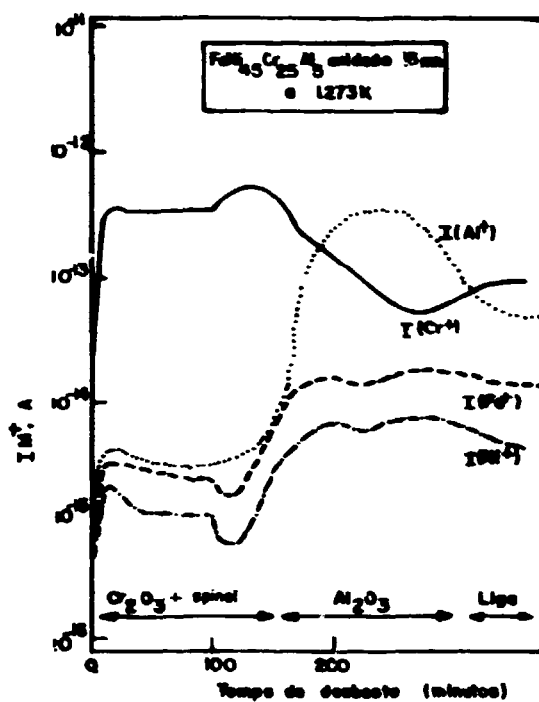


Fig. 11. Perfil de concentração com a profundidade obtido por meio de EMS em um grão de liga Fe-45Ni-25Cr-5Al, obtida durante 15 minutos a 1000°C. A espessura do óxido é de aproximadamente 0,5 μm (198).

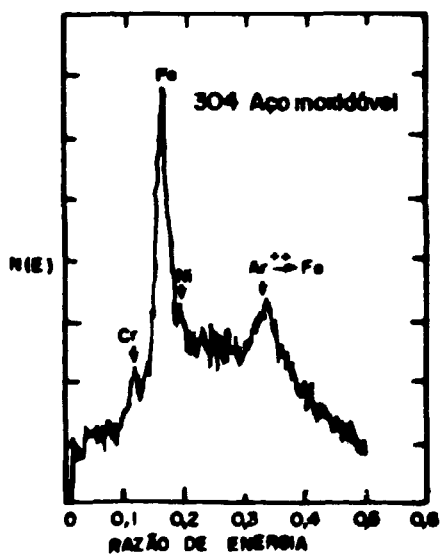


Fig. 12. Espectro de espalhamento de foto de superfície de um aço inoxidável austenítico. Foram utilizados íons Ar com energia de 1800 eV (20).

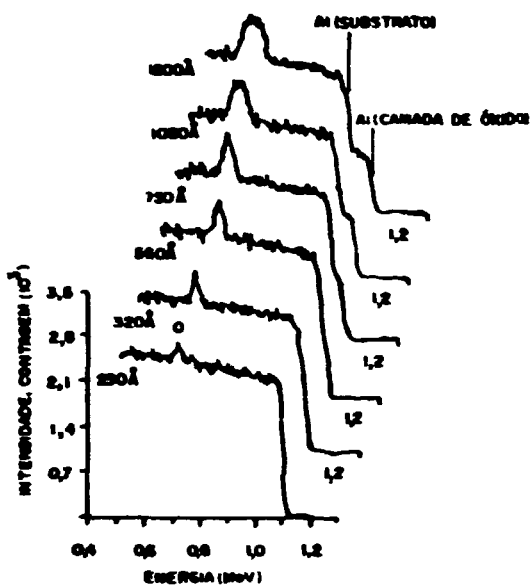


Fig. 15 Espectro típico de EPR para filmes de óxido tipo barreira sobre Al 99.997%. A espessura de filme foi determinada por meio de ultramicroscopia (22).

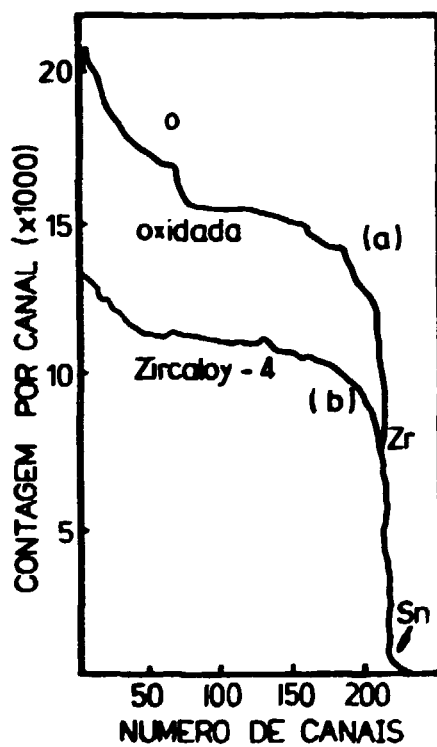


Fig. 14 Espectro de EPR de duas amostras de Zircaloy-4: (a) oxidada numa autoclave e (b) não oxidada

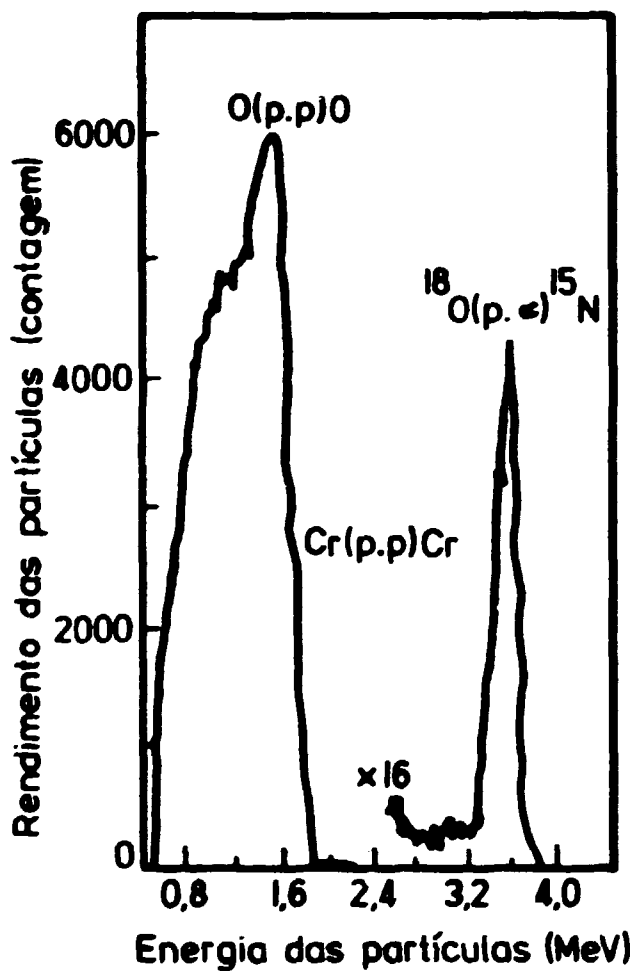


Fig. 15 Uso de reações nucleares tipo $^{18}O(p,\epsilon)^{15}N$ em estudos do mecanismo de transporte do oxigênio durante a oxidação de ligas Fe-Cr (24).

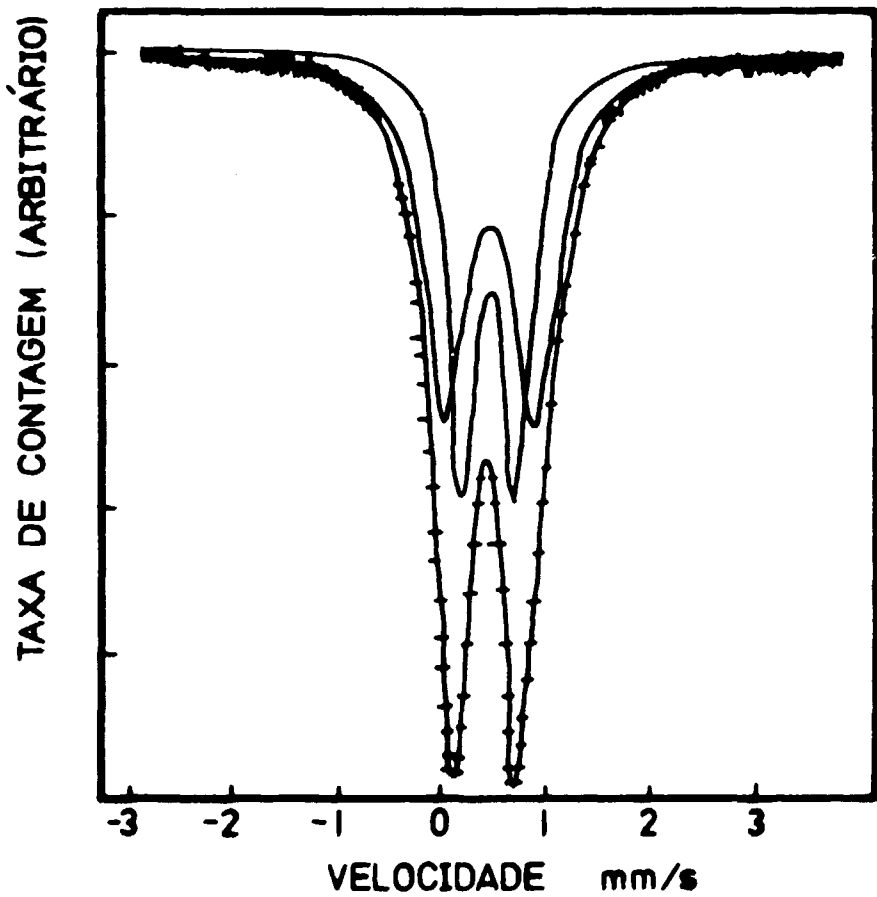


Fig.16 Espectro de Mössbauer da ferrugem formada 4 dias após dopagem da superfície de um aço com Na_2SO_4 . O espectro foi obtido a temperatura ambiente (26).