

Copyright 2008, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Aplicação da Microscopia Eletroquímica de Varredura no Estudo da Corrosão do Aço Inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com Alto Teor de Nitrogênio**

Maysa Terada<sup>1</sup>, Bruno T. Ramasco<sup>2</sup>, Alda M. P. Simões<sup>3</sup>, Angelo F. Padilha<sup>4</sup>, Isolda Costa<sup>5</sup>

### **Abstract**

In the present work, the scanning electrochemical microscopy (SECM) was used to investigate the concentration of chemical species released by corrosion processes and evaluate the resistance to localized corrosion of the DIN W. Nr. 1.4460 high N austenitic stainless steel (SS). This material was studied because of its potential application as biomaterial due to its complete absence of ferromagnetic phases. The potential of the ultra microelectrode detected not only the Fe<sup>+2</sup> ions from the anodic areas on the surface but also the depletion of oxygen caused by the cathodic ones. Besides, the influence of precipitates in this steel surface on its pitting corrosion resistance was observed. Analysis of the surface with Field Emission Gun (FEG-SEM) showed that the main precipitates are composed of Cr<sub>2</sub>N and the corrosion process initiates at the interface precipitate/matrix.

### **Resumo**

Neste trabalho, a microscopia eletroquímica de varredura (SECM) foi usada para investigar a concentração de espécies químicas liberadas pela corrosão e avaliar a resistência à corrosão localizada do aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com alto N. Este material apresenta potencialidade para aplicação como biomaterial pela completa ausência de fases ferromagnéticas. O potencial do ultra microeletrodo detectou não somente íons Fe<sup>2+</sup> nas áreas anódicas, mas também o empobrecimento em oxigênio nas regiões catódicas. O aço foi ensaiado nas condições como recebido e solubilizado. Os resultados indicaram que o material como recebido apresenta superfície mais ativa que a do solubilizado. Análise da superfície por “Field Emission Gun” (FEG-SEM) mostrou grande quantidade de Cr<sub>2</sub>N os quais atuaram

<sup>1</sup>Mestre, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 -Cid. Universitária - CEP 05508-900-São Paulo-SP-Brasil, [maysaterada@uol.com.br](mailto:maysaterada@uol.com.br)

<sup>2</sup>Eng. Materiais, UFSCar, Rod Washington Luís, km 235, CEP 13565-905-São Carlos-SP – Brasil, [bruno\\_ramasco@yahoo.com.br](mailto:bruno_ramasco@yahoo.com.br)

<sup>3</sup>PHD, Instituto Superior Técnico, Departamento de Engenharia Química, Av. Rovisco Pais, Código Postal 1049-001- Lisboa-Portugal, [alda.simoaes@ist.utl.pt](mailto:alda.simoaes@ist.utl.pt)

<sup>4</sup>PHD, Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Av. Prof. Mello Moraes, 2463-Cid. Universitária - CEP 05508-900-São Paulo-SP-Brasil, [padilha@usp.br](mailto:padilha@usp.br)

<sup>5</sup>PHD, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cid. Universitária - CEP 05508-900-São Paulo-SP-Brasil, [icosta@ipen.br](mailto:icosta@ipen.br)

como nucleadores de pites, e que a corrosão se inicia na interface precipitado de nitreto/matriz.

**Palavras-chave:** corrosão, SECM, FEG-SEM, Aços inoxidáveis, DIN W. Nr. 1.4460 alto N, biomateriais.

## Introdução

A resistência à corrosão dos biomateriais é uma das principais propriedades a serem consideradas visando um bom desempenho dos mesmos. Os principais tipos de corrosão já detectados em próteses são: por pite, em frestas, sob tensão, associada à fadiga e intergranular (1,2). Em termos de características químicas, a interação entre o implante e os fluidos corpóreos deve ser considerada. Esses fluidos consistem em solução com cerca de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl e outros sais e compostos orgânicos, à temperatura de  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  (3,4). Outro fator a ser lembrado é que a formação de fases ferromagnéticas, como ferrita delta e/ou martensita induzida por deformação, podem produzir efeitos adversos no caso do paciente com implante ser submetido a exames de ressonância magnética (MRI), como por exemplo: aquecimento na região da prótese, movimentação da mesma devido aos campos magnéticos do equipamento e/ou distorções nos resultados do exame (5,6).

O aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio foi desenvolvido em laboratório pelo processo de escória pressurizada (*electro-slag remelting – ESR*) e amplamente caracterizado (7-11). Devido ao elevado teor de nitrogênio, elemento austenitizante, este material não permite que haja formação de fases ferromagnéticas como ferrita delta ou martensita induzida por deformação. Além disso, existem vários mecanismos propostos na literatura que explicam o efeito do nitrogênio na resistência à corrosão. Dentre eles, podemos citar o retardamento no início da corrosão localizada pela formação de íons  $\text{NH}_4^+$  em pites nucleados, aumentando o pH local e a taxa de repassivação; além da alta estabilidade e resistência da camada passiva formada (12-14).

O SECM permite o estudo avançado das reações eletroquímicas devido à sua resolução espacial e sensibilidade eletroquímica (15,16). Além disso, a resistência da solução e as eventuais mudanças de corrente não causam efeitos significativos nos resultados devido às medidas extremamente localizadas, da ordem de  $\mu\text{m}$ . Um microeletrodo imerso na solução de ensaio varre a superfície de um sólido, caracterizando sua topografia e as atividades nas interfaces sólido/líquido (17). Este pode ser empregado em análises químicas microscópicas e/ou medidas de constantes físico-químicas e seus coeficientes (18) e tem a capacidade de solucionar problemas complexos que ocorrem durante a corrosão de um metal como, por exemplo, a formação, crescimento e repassivação de um pite (19-21).

## Material e Métodos

A Tabela 1 mostra a composição química do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N em porcentagem em massa, obtida pela fluorescência de raios X.

O aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N foi estudado em duas condições, sendo uma delas solubilizada a  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  por 60 minutos (7), e a outra, como recebida. As medidas foram feitas a cada  $100 \mu\text{m}$ . Os ensaios utilizaram o microeletrodo de  $8,5 \text{ mm}$  de diâmetro, eletrodo de referência de Ag/AgCl e o contra eletrodo de platina. As análises de varredura linear e mapeamento foram feitas a uma taxa de  $10 \text{ mV/s}$ .

Eletródos com duas amostras formando pares galvânicos, mostrados esquematicamente na Figura 1, foram preparados para ensaios eletroquímicos no microscópio eletroquímico de varredura (*Scanning Electrochemical Microscopy* – SECM).

Todos os eletródos foram lixados até grana #4.000 antes da realização dos ensaios. Todas as medidas foram realizadas no Instituto Superior Técnico, em Lisboa.

## Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra a variação do potencial de circuito aberto (OCP) para as amostras de DIN W. Nr. 1.4460 com alto N nas condições como recebido e solubilizado, em solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl. Os resultados revelam que o OCP da amostra solubilizada é maior que o da amostra como recebida, indicando um comportamento mais anódico desta última, provavelmente devido à presença de nitretos.

Para uma visão mais ampla do comportamento do material quanto à resistência à corrosão, foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica anódica da amostra como recebida. Analisando a Figura 3 pode-se notar que as tentativas de quebra da película passiva se iniciam a partir de  $E = 0,2$  V. No entanto, sua quebra só pode ser detectada a um potencial de  $E = 1,0$  V.

Considerando que as principais reações de corrosão do ferro em solução aerada de NaCl correspondem à redução do oxigênio dissolvido (Equação 1) e à oxidação do ferro (Equação 2), a diminuição do oxigênio dissolvido na solução é esperada nas regiões catódicas do sistema, circunvizinhas às regiões anódicas.



De acordo com a literatura, a concentração local de oxigênio dissolvido pode ser estimada polarizando o microeletrodo a um potencial de  $E = -0,70$  V (22,23). No entanto, devido à estabilidade da camada de óxido formada na superfície da amostra, não foi possível detectar o oxigênio sem que houvesse polarização da amostra. Após vários testes, verificou-se que o potencial de polarização adequado para esta avaliação era de  $E = -0,70$  V.

Buscando a distância ideal microeletrodo/amostra que deveria ser utilizada durante os ensaios, optou-se pela chamada curva de aproximação, onde o microeletrodo foi posicionado a 2000  $\mu\text{m}$  da amostra e foram medidas as correntes até que esta distância fosse reduzida a 10  $\mu\text{m}$ . A Figura 4 revela que os valores medidos entre 2000 e 500  $\mu\text{m}$  permanecem praticamente inalterados. No entanto, para distância microeletrodo/amostras inferiores a 500  $\mu\text{m}$ , quanto mais próximo o microeletrodo da superfície, menor era o teor de oxigênio detectado, indicando a ocorrência de reações eletroquímicas nesta região.

Adotando-se o valor de  $2,0 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s para o coeficiente de difusão do oxigênio em água (24) obteve-se a concentração de  $2,1 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, ou seja, muito próximo aos  $2,4 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, que é a solubilidade do oxigênio em 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl (25).

Um segundo teste foi realizado ao longo da superfície da amostra (varredura em linha) para avaliar se o comportamento observado se mantinha por toda a superfície da mesma. O teste foi feito em diferentes distâncias microeletrodo/amostra. Os gráficos obtidos são apresentados na Figura 5. Para efeito de comparação, as medidas foram feitas tanto sobre a resina epóxi quanto sobre as amostras de aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N, nas condições solubilizado e

como recebido. A quantidade de oxigênio detectada sobre a resina foi maior do que sobre as amostras. Além disso, a amostra solubilizada também apresentou correntes maiores do que a como recebida, apoiando a indicação de que esta última condição é mais reativa que a primeira, confirmando os resultados de OCP. Outro aspecto a ser apontado é que, quanto maior a distância microeletrodo/amostra, menor é a diferença de concentração de oxigênio sobre a resina e amostras. Este fato se deve ao consumo do oxigênio pela reação catódica representada pela Equação 2 e está de acordo com os resultados da Figura 4.

Os resultados obtidos com relação à quantidade de oxigênio dissolvido na solução sugerem que o DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado, é pouco ativo em solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl. No entanto, ao se polarizar a amostra a  $-0,70 \text{ V}$  é possível detectar variações na quantidade de oxigênio, o que supõe-se estar relacionado à atividade de corrosão do material. Buscando-se aprofundar este aspecto da investigação, foram realizadas medidas visando a detecção da quantidade de íons  $\text{Fe}^{2+}$  presentes na solução. Para isso, o microeletrodo foi polarizado a  $+0,60 \text{ V}$  (21,22). Todavia, devido à camada de óxido extremamente estável formada na superfície da amostra solubilizada, a polarização neste potencial não foi suficiente para permitir a detecção de íons na solução. A solução encontrada foi a polarização da amostra, onde o potencial adequado poderia ser determinado por polarização potenciodinâmica ou varredura em linha por SECM. A detecção de íons  $\text{Fe}^{2+}$  só foi possível quando o material foi polarizado a  $1,0 \text{ V}$ , como mostra a Figura 6. O aumento da corrente indica maior quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$ , confirmando que a amostra como recebida é mais ativa que a solubilizada. Foram também obtidas medidas de corrente sobre a resina epóxi presente entre as duas amostras. Essa corrente é determinada pelo arrastamento dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  pelo microeletrodo.

Para avaliar a variação na quantidade de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em solução com relação à distância microeletrodo/amostra, foi feita a curva de aproximação, mostrada na Figura 7. O potencial do microeletrodo foi mantido em  $0,60 \text{ V}$  e o do eletrodo de trabalho (amostra de aço) a  $1,0 \text{ V}$ . A corrente medida foi praticamente estável para distâncias entre  $3.000$  e  $600 \mu\text{m}$ . No entanto, entre  $600$  e  $10 \mu\text{m}$ , há um aumento na quantidade de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , indicando corrosão do material.

Foi realizada ainda, a varredura em linha (line scan), a diferentes distâncias microeletrodo/amostra com o potencial do eletrodo mantido a  $0,60 \text{ V}$ , e o do microeletrodo a  $1,0 \text{ V}$ . Os gráficos obtidos são apresentados na Figura 8. Os valores de corrente obtidos para a distância de  $400 \mu\text{m}$  são muito inferiores aos obtidos a  $100 \mu\text{m}$ , confirmando os resultados mostrados na Figura 7. Pode-se notar ainda uma variação nos valores obtidos a  $100 \mu\text{m}$ , que conferem um aspecto serrilhado à curva na região intermediária entre as duas amostras. Provavelmente isso ocorre devido à grande quantidade de íons nesta região, havendo arrastamento dos mesmos pelo microeletrodo durante a varredura.

Buscando estudar mais detalhadamente a nucleação dos pites, assim como as regiões onde ela ocorre, foram feitas medidas com intervalos de  $10$  minutos, polarizando o microeletrodo a  $0,60 \text{ V}$  (21,22) e as amostras a  $0,95 \text{ V}$ . Os mapas da Figura 9 mostram um grande número de picos de corrente anódica, sendo os valores de maior intensidade representados pela cor vermelha. A análise dos resultados sugere que alguns pites sofrem repassivação, e desaparecem com o tempo. Isto pode ser explicado pela remoção de precipitados causada pelo ataque na interface entre estes e a matriz. As pilhas de ação local entre precipitado-matriz são a causa da nucleação do pite. O destacamento dos precipitados com exposição da matriz pode resultar na passivação desta (26). Esta teoria pode ser comprovada pelas micrografias da Figura 10. As imagens mostram que a corrosão localizada ocorre na interface precipitado/matriz.

Os resultados obtidos indicam que o aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N apresenta alta resistência à corrosão após o tratamento de solubilização, conforme seria esperado. O material como recebido apresentou grande quantidade de nitretos ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) que

atuam como regiões de nucleação de pites. As micrografias comprovam que a corrosão localizada se inicia na interface nitreto/matriz e que o processo de corrosão causa a remoção do precipitado.

Os precipitados encontrados nesse aço inoxidável são descritos na literatura como sendo  $\text{Cr}_2\text{N}$  (7,8). As amostras como recebidas foram analisadas por MEV e *Field Emission Gun* (FEG-SEM) e os resultados são apresentados nas Figuras 11 e 12. As micrografias apresentadas na Figura 11 revelam uma grande quantidade de precipitados na superfície do material como recebido, com tamanhos de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . Pode-se notar ainda, que existem regiões onde estes precipitados já se destacaram da matriz, restando apenas cavidades resultantes da remoção dos precipitados. Este fato se deve à corrosão localizada na interface precipitado/matriz resultando, em alguns casos, no desprendimento dos mesmos (27).

Análise por EDS em cima dos precipitados comprovou que estes são ricos em cromo. Para avaliar a presença de nitrogênio nestes precipitados realizou-se também análise por FEG-SEM.

O FEG-SEM permite não somente que diferentes precipitados sejam analisados quimicamente, independente do seu tamanho reduzido, como também que medidas sejam feitas em regiões diferentes de um mesmo precipitado. Para tanto, foram observadas amostras de DIN W. Nr. 1.4460 alto N na condição como recebido (Figura 12a) e alguns precipitados foram selecionados, sendo representados na Figura 12b. Dentro deles, foram demarcadas cinco regiões onde foram feitas análises químicas, cujos resultados são apresentados na Figura 13. Analisando as porcentagens atômicas do precipitado, tem-se uma equivalência de 2:1 de cromo e nitrogênio, indicando se tratar de  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

---

## Conclusões

O microscópio de varredura eletroquímico demonstrou-se uma excelente ferramenta para investigar a resistência à corrosão do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto nitrogênio nas condições como recebido e solubilizado. A região de maior atividade anódica na superfície do aço como recebido foi relacionada com a presença de precipitados  $\text{Cr}_2\text{N}$  com diâmetro aproximado de 1  $\mu\text{m}$  encontrados no aço como recebido. Análises por FEG-SEM confirmaram que a nucleação de pites ocorreu na região de interface precipitado/matriz.

---

## Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa concedida à Maysa Terada (Processo 3702-06-5).

---

## Referências bibliográficas

1. WOODS, T. O. Stainless steels for medical and surgical applications. In: **ASTM Symposium**, EUA, p. 82-90, 2002.
2. OH, K.T., KIM, K.M., KIM, K.N. Properties of super stainless steel (UNS No. S32050) wire for orthodontic application. **Journal of Dental Research**, v. 80, n. 4, p. 1355-1355, 2001.
3. FONTANA, M. G. **Corrosion Testing**, Third Edition, McGraw-Hill, p. 398-399, 1987.

4. BUNDY J. K. In vivo. **Corrosion test and standards - Applications and Interpretation**. Cap. 42, p. 411 - 419, 1975
5. DUCHEYNE P., DEMEESTER, P., AERNOUDT, E., MARTENS, M., MULIER, J.C. Fatigue fractures of the femoral component of Charnley and Charnley-Müller type total hip prostheses. **Journal of Biomedical Materials Research Symposium**, n. 6, p. 199-219, 1975.
6. IIMURO, F. T. Magnetic Resonance Imaging artifacts and the magnetic attachment system. **Dental Materials Journal**. V. 13, n. 1, p. 76-88, 1994.
7. MACHADO, I. F. **Reações de precipitação no estado sólido em aço 25%Cr-5,5%Ni contendo 0,9% de nitrogênio**, Dissertação (Mestrado), EPUSP, São Paulo, 1995.
8. MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Precipitation behaviour of 24%Cr-5.5%Ni austenitic stainless steel containing 0.87 nitrogen, **Steel Research**, v. 67, pp. 285-290, 1996.
9. MACHADO, I. F.; KLIAUGA, A. M.; PADILHA, A. F. Precipitation behaviour of a nitrogenated surface layer of 1.4462 duplex stainless steel. **Steel Research**, v. 69, p. 381-386, 1998.
10. MACHADO, I. F. **Transformações de fase no estado sólido em alguns aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos-austeníticos (dúplex) contendo altos teores de nitrogênio**, Tese (Doutorado), EPUSP, São Paulo, 1999.
11. MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Aging behaviour of 25Cr –17Mn high nitrogen duplex stainless steel, **ISIJ International** (Japan), v. 40, p. 719-724, 2000.
12. GRABKE, H. J. The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels. **ISIJ International**, v. 36, n. 7, p. 777-786, 1996.
13. HANNINEN, H. ROMU, J., ILOLA, R., TERVO, J., LAITINEN, A. Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 117, p. 424-430, 2001.
14. SUMITA, M., HANAWA, T., TEOH, S. H. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials - review. **Materials Science and Engineering C**, v. 24, p. 753-760, 2004.
15. SCOTT, E. R., WHITE, H. S. Scanning electrochemical microscopy of a porous membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 58, n. 1, p. 71-87, 1991.
16. MAO, B. W., REN, B., CAI, X. W., XIONG, L. H. Electrochemical oscillatory behaviour under a scanning electrochemical microscopic configuration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 394, n. 1-2, p.155-160, 1995.
17. SELZER, Y., MANDLER, D. A novel approach for studying charge transfer across an interface of two immiscible solutions using the scanning electrochemical microscope. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 409, n. 1-2, p. 15-17, 1996.
18. MARTIN, R. D., UNWIN, P. R. Scanning electrochemical microscopy: theory and experiment for the positive feedback mode with unequal diffusion coefficients of the redox mediator couple. **Journal of Electrochemical Chemistry**, v. 439, n. 1, p. 123-136, 1997.

19. WIPF, D. O. Initiation and study of localized corrosion by scanning electrochemical microscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 93, n. 5, p. 251-261, 1994.
20. BASTOS, A. C., SIMÕES, A. M., GONZÁLEZ, S., GONZÁLEZ-GARCÍA, Y., SOUTO, R. M. Application of the scanning electrochemical microscope to the examination of organic coatings on metallic substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, n. 3, p. 177-182, 2005.
21. BASTOS, A. C., FERREIRA, M. G., SIMÕES, A. M. Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET. **Corrosion Science**, v. 48, n. 6, p. 1500-1512, 2006.
22. BASTOS, A. C., SIMÕES, A. M., GONZÁLEZ, S., GONZÁLEZ-GARCÍA, Y., SOUTO, R. M. Imaging concentration profiles of redox-active species in open-circuit corrosion processes with the scanning electrochemical microscope. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 11, p. 1212-1215, 2004.
23. SIMÕES, A. M., BASTOS, A. C., FERREIRA, M. G., GONZÁLEZ-GARCÍA, Y., GONZÁLEZ, S., SOUTO, R. M. Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron-zinc cell. **Corrosion Science**, v. 49, p. 726-739, 2007.
24. LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 84<sup>th</sup> edition, CRC Press, Florida, 2003.
25. HITCHMAN, M. L. **Measurement of Dissolved Oxygen**, Wiley & Sons, NY, p. 22, 1978.
26. BURSTEIN, G. T., VINES, S. P. Repetitive nucleation of corrosion pits on stainless steel and the effects of surface roughness. **Journal of Electrochemical Society**, v. 148, p. B504-B516, 2001.
27. TERADA, M., ANTUNES, R. A., PADILHA, A. F., COSTA, I. Corrosion resistance of three austenitic stainless steels for biomedical applications, **Materials and Corrosion**, v. 58, n. 10, p. 762-766, 2007.

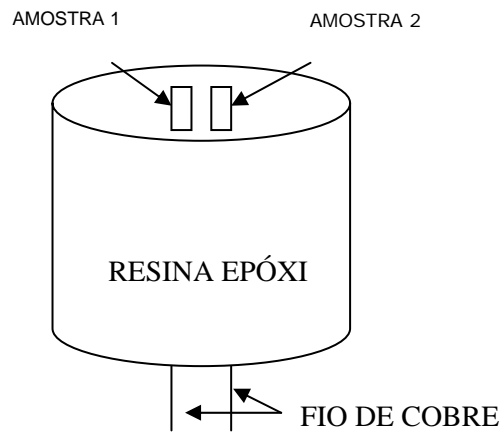
**Figuras e Tabelas**

Figura 1: Esquema do eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios com SECM.



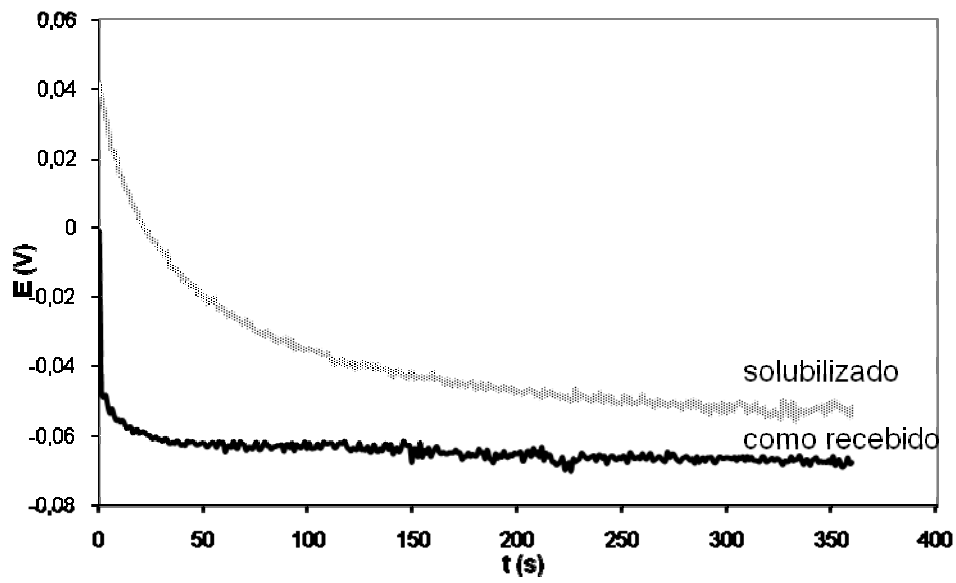


Figura 2: Variação do potencial de circuito aberto para o DIN W. Nr. 1.4460 alto N, solubilizado e como recebido em solução, 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl, a 25 °C. Taxa de varredura = 10 mV/s.

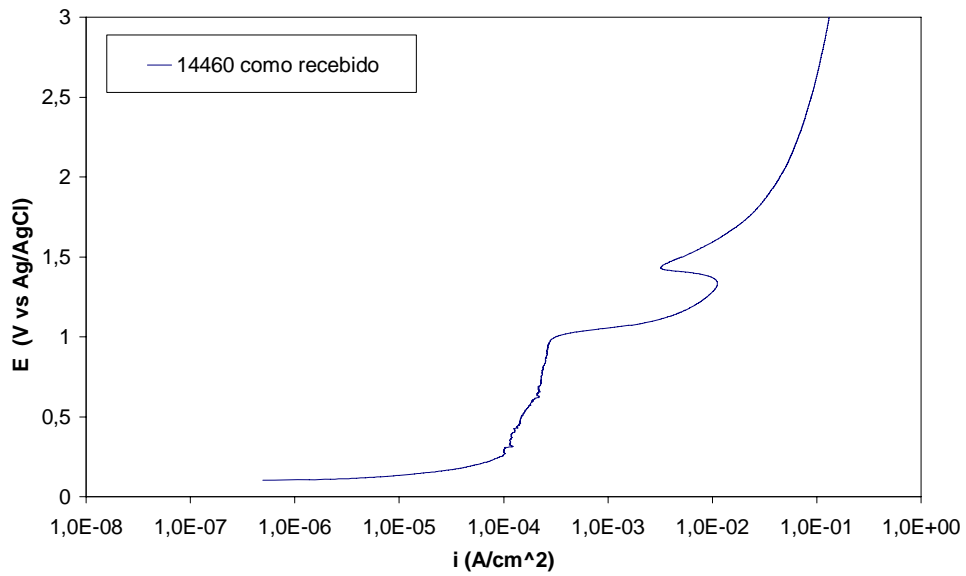


Figura 3: Curva de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido em solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

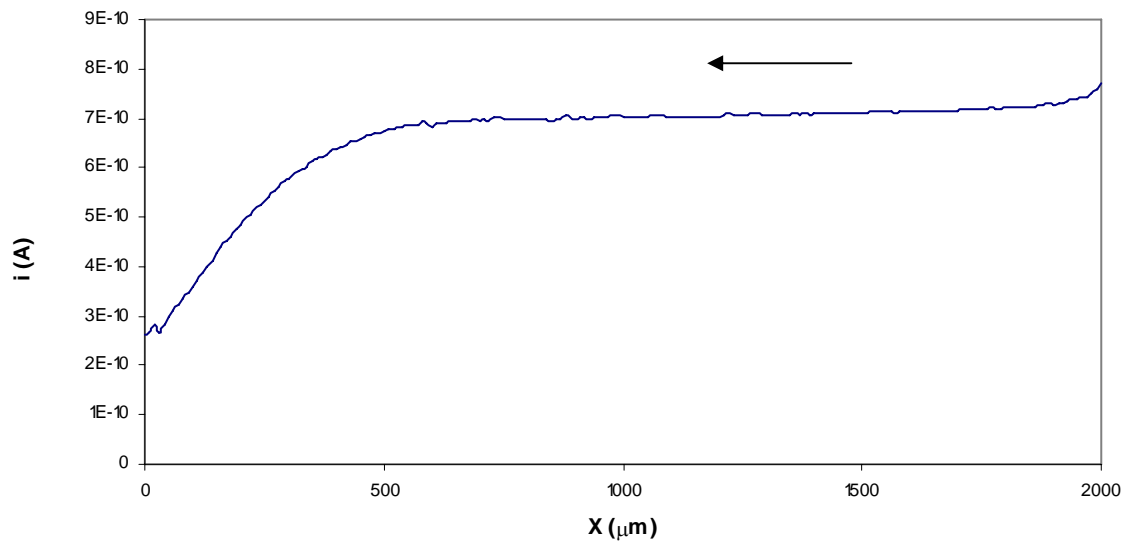


Figura 4: Variação da corrente da reação de redução do oxigênio obtida pela curva de aproximação para o DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl. O potencial aplicado ao microeletrodo e ao microeletrodo foi  $E = -0,70 \text{ V}$ . Taxa de varredura =  $10 \text{ mV/s}$ .

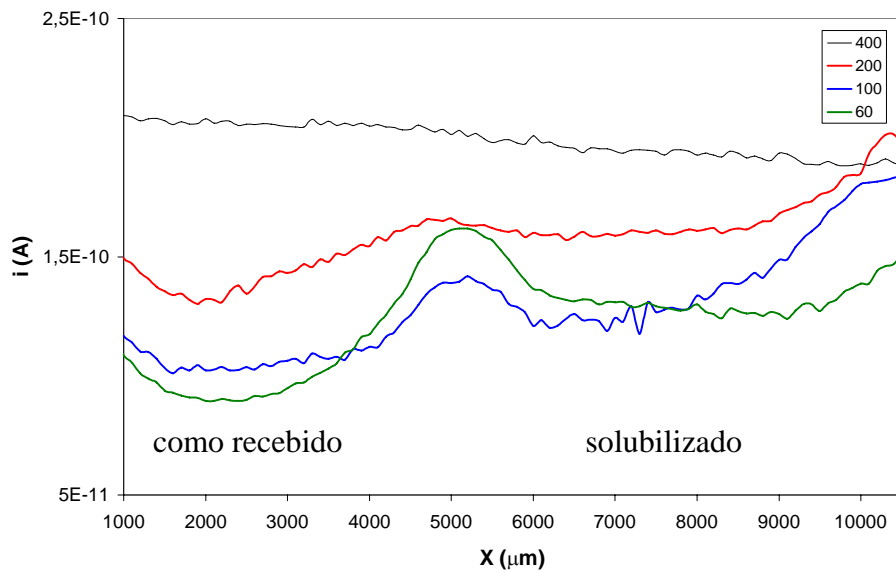


Figura 5: Correntes obtidas a diferentes distâncias microeletrodo/par galvânico em solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Amostras e microeletrodo foram polarizados a  $E = -0,70\text{V}$ . Taxa de varredura =  $10 \text{ mV/s}$ .

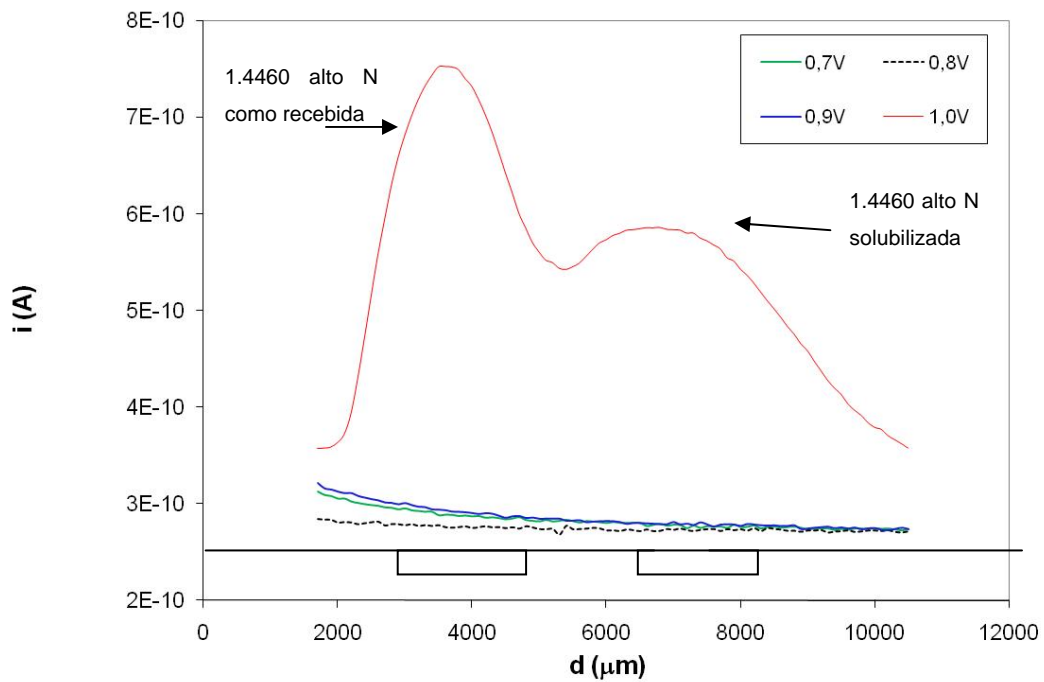


Figura 6: Diagramas de corrente relacionados à reação de oxidação do ferro, obtidos com a distância para diferentes potenciais aplicados ao eletrodo de trabalho. Resultados obtidos em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Distância microeletrodo/amostra de  $60 \mu\text{m}$ . Taxa de varredura =  $10 \text{ mV/s}$ .

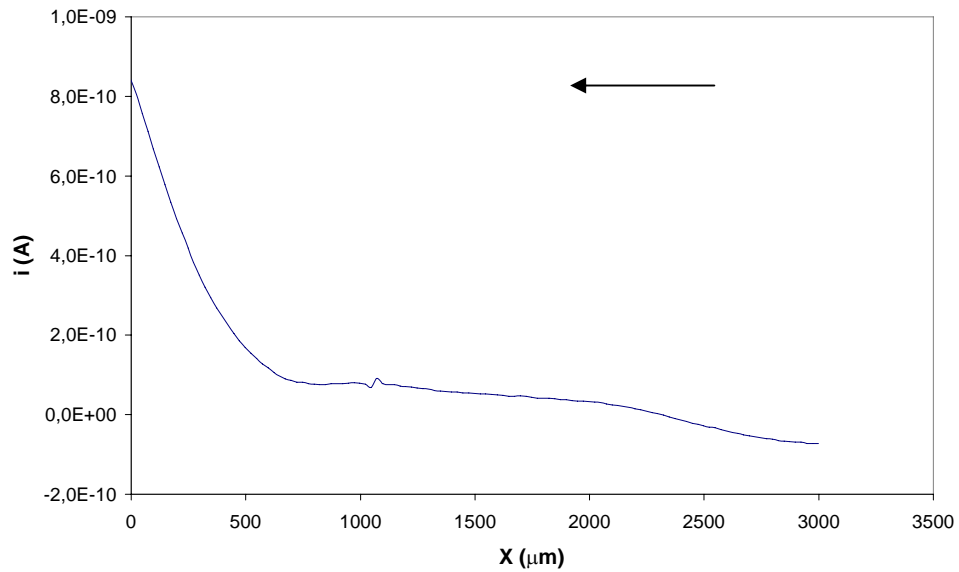


Figura 7: Variação da corrente, relacionada à reação de oxidação do ferro, obtida pela curva de aproximação para o DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado. Potencial do microeletrodo  $E= 0,60$  V e do microeletrodo  $E = 1,0$  V, em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl. Taxa de varredura= 10 mV/s.

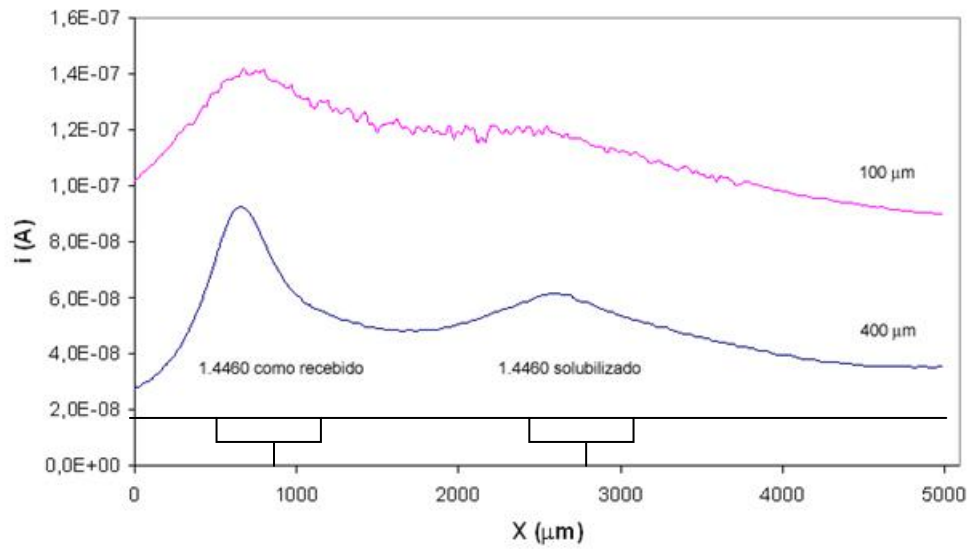


Figura 8: Diagramas de corrente obtidos com variação distância microeletrodo /amostra . Imersão em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl . Potencial do microeletrodo  $E = 0,60 \text{ V}$  e da amostra,  $E = 1,0 \text{ V}$ .

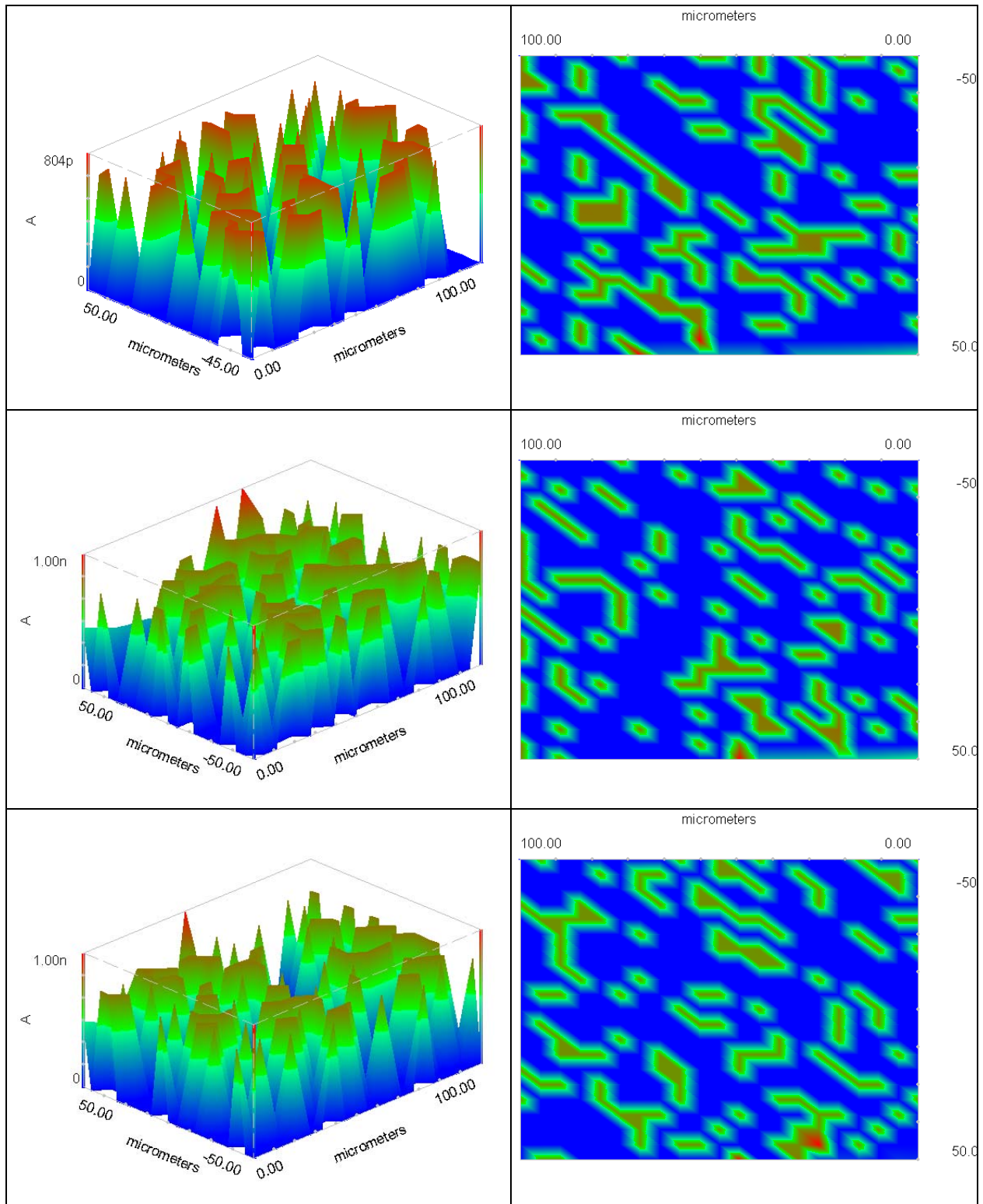


Figura 9: Mapas da superfície do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 como recebido. Potencial do microeletrodo a  $E = 0,60$  V e da amostra a  $E = 0,95$  V. A coluna da direita mostra a vista superior do mapa da esquerda. Passo de  $1 \mu\text{m}$  e  $v = 10$  mV/s.



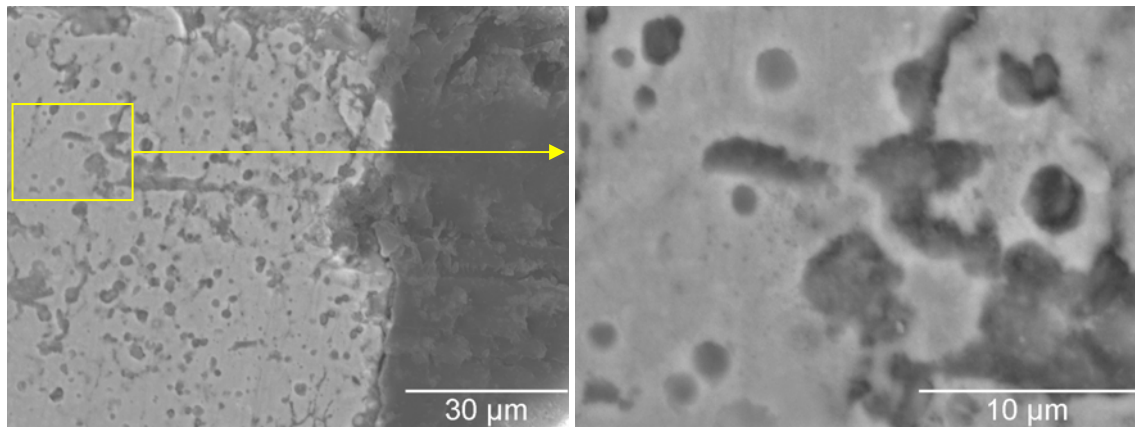


Figura 10: Corrosão localizada no DIN W. Nr. 1.4460 high N, causada pela presença de precipitados de  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

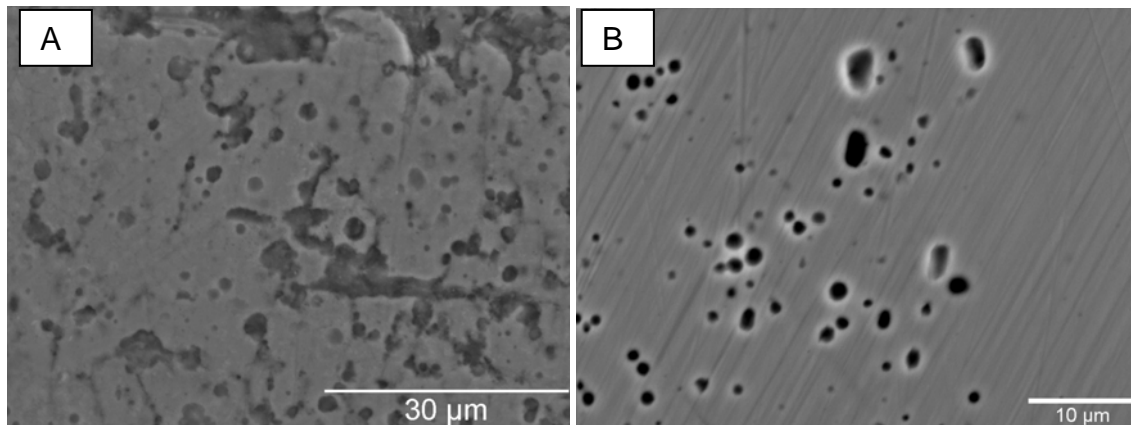


Figura 11: Micrografias por MEV de amostras de DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido após análises no SECM.

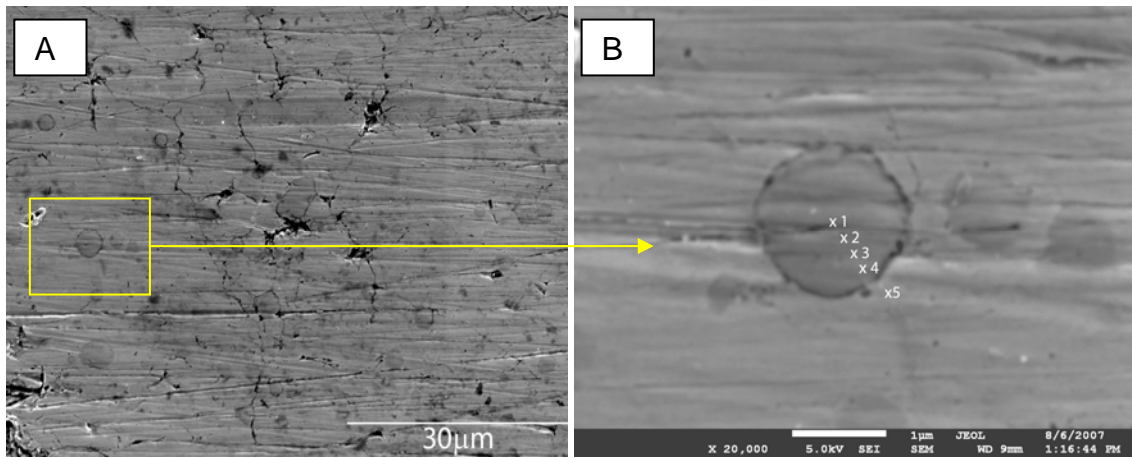


Figura 12: (a) Precipitados no aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido. (b) Detalhe. FEG-SEM.

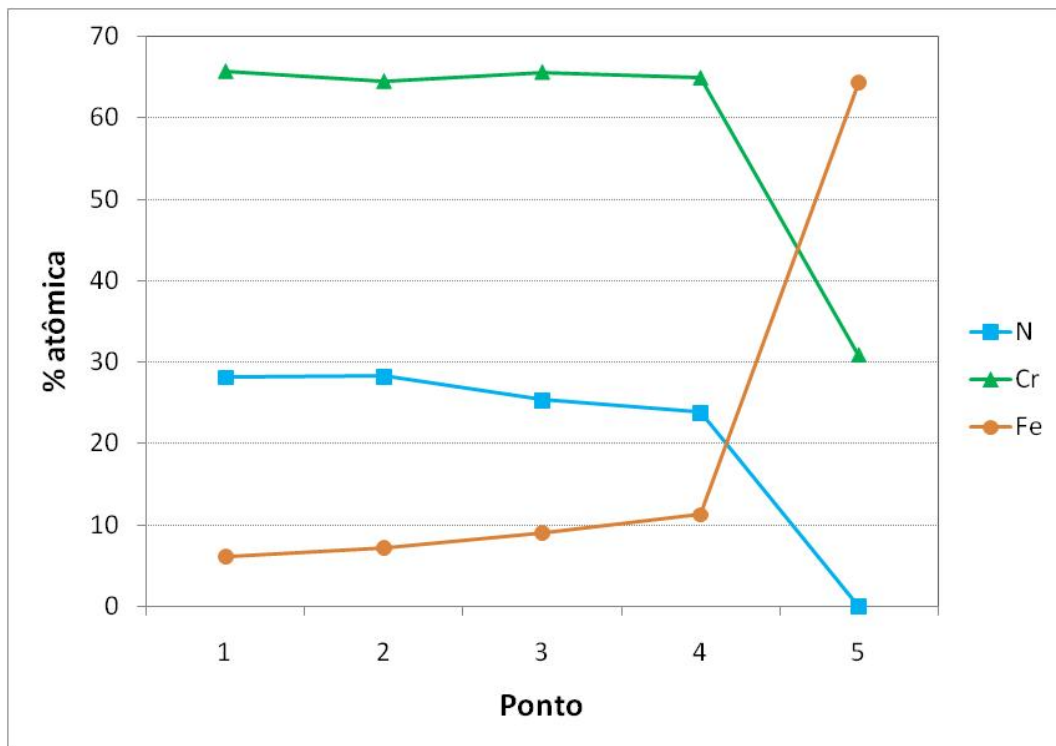


Figura 13: Composição química por EDS correspondente aos pontos assinalados na Figura 12b.

Tabela 1: Composição química do aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4460 alto N em porcentagem em massa, obtidas por fluorescência de raios X.

<b>Aço</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>Outros</b>	<b>Fe</b>
<b>1.4460+N</b>	0,03	25,10	5,50	1,90	1,50	1,20	N=0,87	Balanço