

# EFEITO DO APORTE TÉRMICO E DO GÁS DE PROTEÇÃO SOBRE A MICROESTRUTURA DE JUNTAS SOLDADAS DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX SAF 2507 (UNS S32750)\*

Darlene Souza da Silva Almeida<sup>1</sup>

Carlos Roberto Xavier<sup>2</sup>

Célio de Jesus Marcelo<sup>3</sup>

Rudineli Demarque<sup>4</sup>

José Adilson de Castro<sup>5</sup>

## Resumo

Superduplex são aços inoxidáveis bifásicos de alta liga que, para alcançar suas excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão necessitam de um rígido controle sobre sua microestrutura, em especial sobre dois aspectos: relação ferrita/austenita e precipitação de fases deletérias. As transformações metalúrgicas que ocorrem durante o ciclo térmico de soldagem podem modificar tais aspectos e, conseqüentemente, causar grave degradação das propriedades destes materiais. Buscando contribuir na investigação de parâmetros adequados para a soldagem destes aços, o presente estudo tem como objetivo avaliar a influência do aporte térmico e do gás de proteção sobre tais transformações por meio da avaliação da microestrutural final de juntas soldadas. Para isto seis chapas do SAF2507 foram soldadas via processo GMAW utilizando três aportes diferentes (0,5; 1,5 e 2,2 kJ/mm) e dois gases de proteção distintos. Após a soldagem, a microestrutura das juntas foi caracterizada via microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura e os resultados mostraram que o aumento do aporte térmico elevou significativamente a quantidade de austenita tanto na ZTA quanto na ZF e que a utilização de gás de proteção contendo 2% de N causou aumento de até 17,9 pontos percentuais na quantidade média de austenita na ZF. Adicionalmente, observou-se que os dois menores aportes provocaram a precipitação de fases secundárias na ZTA, com morfologia semelhante à nitreto de cromo.

**Palavras-chave:** Soldagem; Aços inoxidáveis bifásicos; Microestrutura; ZTA.

## THE EFFECT OF HEAT INPUT AND SHIELDING GAS ON THE MICROSTRUCTURE OF SAF 2507 (UNS S32750) SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL WELDED JOINTS

### Abstract

Superduplex are biphasic stainless steels which, to achieve its excellent mechanical properties and corrosion resistance, require hard control on its microstructure, mainly on two aspects: ferrite-austenite ratio and deleterious phases. The metallurgical transformations which occur during the welding thermal cycle might modify these aspects and thus cause serious degradation of the properties of these materials. Seeking to contribute in research of appropriate parameters for welding of these steels, the current study aims to evaluate the influence of heat input and shielding gas on such transformations by evaluating the final microstructure of welded joints. Therefore, six SAF2507 plates were welded by GMAW process using three different heat input (0.5; 1.5 and 2.2 kJ/mm) and two different shielding gas. After welding, the microstructure of the joints were characterized by optical microscopy and scanning electron microscopy and the results showed that the increase in heat input significantly increased the amount of austenite in both HAZ and FZ and that the use of shielding gas containing 2%N caused increase of up to 17.9 percentage points in the average amount of austenite in FZ. Additionally, it was observed that the two smaller heat input caused the precipitation of secondary phases in the HAZ with morphology similar to chromium nitride.

**Keywords:** Welding; Biphasic stainless steels; Microstructure; HAZ.

<sup>1</sup> Engenheira Metalurgista, M. Sc., doutoranda, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM), Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Eng. Metalurgista, D.Sc., Eng. de Equipamentos, Professor, Petrobras, UniFOA, Volta Redonda, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Técnico, UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheiro Metalurgista, mestrando, PPGEM, UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

<sup>5</sup> Eng. Metalurgista, Ph. D., professor, pesquisador, PPGEM, UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis bifásicos (ferrítico/austenítico), também conhecidos de forma geral como “aços duplex”, são basicamente ligas Fe-Cr-Ni com adições de outros elementos que ou atuam em conjunto com o Cr na estabilização da ferrita ou atuam juntamente com o Ni na estabilização da austenita.

Fabricados com controle térmico e de composição química, estes aços apresentam uma microestrutura composta basicamente de ferrita e austenita que, em proporções aproximadamente iguais, confere a estes aços a combinação de ótimas propriedades que os tornam não só excelentes quanto à resistência à corrosão, mas também bem sucedidos em solicitações mecânicas. Suas propriedades permitem a aplicação destes aços em ambientes altamente severos, como indústria de óleo e gás, indústria química, plataformas *offshore*, trocadores de calor, entre outros.

Na maior parte destas aplicações, estes aços passam por processos de soldagem onde são expostos a ciclos térmicos que podem alterar significativamente sua microestrutura e leva-los a perdas significativas em suas propriedades. Neste caso, dois aspectos microestruturais são extremamente importantes: manter a relação ferrita-austenita adequada e inibir a precipitação de fases secundárias.

As propriedades mecânicas destes aços são maximizadas quando uma fração volumétrica de 50% é obtida para cada uma das fases. Em geral, as altas taxas de resfriamento inerentes do processo de soldagem inibem a formação de austenita elevando a fração de ferrita na ZTA e ZF. Este fenômeno pode ser amenizado na ZTA através de taxas de resfriamento mais moderadas que podem ser obtidas através de maiores aportes térmicos. Enquanto na ZF, além do controle sobre a taxa de resfriamento, é possível introduzir elementos austenitizantes pelo uso de metal de adição e gás de proteção contendo tais elementos.

A resistência à corrosão está relacionada principalmente aos elementos de liga presentes, podendo cada uma das fases apresentar resistências à corrosão diferentes dependendo dos elementos nela presentes. Atualmente, um balanceamento adequado de elementos de liga durante a fabricação destes aços atenua a diferença de propriedades de corrosão entre as duas fases. Contudo, durante a soldagem pode ocorrer precipitação de fases que destroem tal balanço. Em geral as fases que se precipitam são formadas por elementos de liga responsáveis pela resistência à corrosão (Cr, Mo e N, por exemplo), causando empobrecimento destes elementos na matriz e trazendo graves consequências à resistência à corrosão destes aços. Neste ponto, vale destacar que o SAF2507 trata-se de um aço inoxidável bifásico classificado como superduplex por se tratar de um aço de alta liga, portanto, pela maior disponibilidade de elementos torna-se mais propício à precipitação de fases secundárias. Resfriamentos mais lentos (consequência de maiores aportes) favorecem a segregação de elementos e precipitação de algumas fases intermetálicas como a fase sigma que é altamente prejudicial.

Para garantir a formação de uma microestrutura adequada durante a soldagem e, conseqüentemente, propriedades satisfatórias na zona fundida (ZF) e zona termicamente afetada (ZTA), diversos autores têm desenvolvido trabalhos a fim de conhecer os melhores parâmetros de soldagem para os aços inoxidáveis bifásicos, onde podemos citar os trabalhos [1-3] envolvendo aços superduplex.

O SAF2507 foi desenvolvido para atender aplicações que requeiram excepcionais resistências mecânica e à corrosão, apresentando propriedades muito superiores

aos dos aços inoxidáveis bifásicos de baixa liga como o SAF2205, que é atualmente o mais aplicado industrialmente.

A motivação para investigar a soldabilidade do SAF2507 vem do fato de que sua superioridade principalmente em relação à resistência à corrosão vem de encontro à necessidade de ambientes cada vez mais severos, principalmente na indústria “offshore”, porém tal superioridade vem acompanhada de uma microestrutura muito mais complexa exigindo maior conhecimento e controle das transformações durante a soldagem.

O presente estudo tem, portanto, o objetivo de avaliar a influência do aporte térmico de soldagem e da composição química do gás de proteção sobre a microestrutura desenvolvida na junta soldada do aço SAF2507. Para isso seis chapas deste aço foram soldadas utilizando o processo GMAW com corrente pulsada utilizando três níveis de aporte térmico (0,5; 1,5 e 2,2 kJ/mm) e dois gases de proteção distintos, um deles contendo 2% de nitrogênio.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

#### 2.1.1 Material Base

Foram utilizadas seis chapas de SAF 2507 com dimensões 213 x 65 x 8 mm já adquiridas na condição solubilizada. A seguir (Tabela 1) se encontra especificada a composição química das chapas.

**Tabela 1.** Composição química das chapas de SAF2507 (% em peso)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
0,0205	0,85	0,328	0,0267	0,0009	24,89	6,82	3,72	0,156	0,278

#### 2.1.2 Consumíveis de Soldagem

As soldas realizadas utilizaram arame de adição Autrod2509 com diâmetro de 1,2 mm (cuja composição química se encontra descrita na Tabela 2) e duas diferentes misturas gasosas com composições químicas apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 2.** Composição química do arame de adição Autrod2509

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu
<0,02	0,40	0,40	25,00	9,80	4,00	<0,30

**Tabela 3.** Composição química dos gases de proteção

	Ar	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
<b>Gás 1</b>	98%	2%	-	-
<b>Gás 2</b>	95%	-	3%	2%

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Soldagem

O processo de soldagem empregado foi o GMAW (*Gas Metal Arc Welding*) utilizando corrente de soldagem pulsada por meio de um equipamento sinérgico.

As soldas foram realizadas por deposição de um único cordão de solda sobre as chapas, sem utilização de chanfros.

Foram realizados dois conjuntos de soldas: um primeiro conjunto de 3 chapas cada uma com um valor de aporte térmico (0,5; 1,5 e 2,2 kJ/mm) utilizando gás 1

(Tabela 3) e um segundo conjunto de 3 chapas utilizando também 3 aportes térmicos (0,5; 1,5 e 2,2 kJ/mm) porém com atmosfera protegida pelo gás 2 (Tabela 3).

O aporte térmico (HI) é dependente da velocidade de soldagem (v), da corrente, que no caso do processo pulsado é dada pela corrente média ( $I_m$ ) e da tensão de soldagem (V), segundo a expressão a seguir (Equação 1).

$$HI = \eta ((I_m \times V)/v) \quad (1)$$

Onde  $\eta$  é o rendimento do processo de soldagem e aqui foi considerado igual a 0,8. Sabe-se que variações na tensão e/ou na corrente de soldagem por si só podem causar grandes mudanças sobre a forma do cordão de solda, sobre o ciclo térmico na ZTA e ZF e, conseqüentemente, sobre a microestrutura destas regiões. Não se tinha como objetivo neste trabalho avaliar a influência destes dois parâmetros, portanto, para que se pudesse fazer uma comparação consistente entre as microestruturas a fim de avaliar exclusivamente a influência do aporte térmico sem que houvesse mudanças microestruturais decorrentes de tais parâmetros, em cada conjunto de soldas, os valores de corrente e tensão bem como todos outros parâmetros do processo foram mantidos o mais próximo possível e as variações no aporte foram controladas apenas pela variação da velocidade de soldagem. A seguir (Tabela 4) está apresentado um resumo dos parâmetros e proteção gasosa utilizados em todas as soldas realizadas, que se encontram identificadas por 2 números que indicam o aporte térmico seguidos ou não da letra “N”, que quando presente indica a utilização do gás 2 que contém nitrogênio.

**Tabela 4.** Parâmetros e proteção gasosa adotados no processo de soldagem

Solda	Proteção Gasosa	Stick-out (mm)	Fluxo de Gás (L/min)	Velocidade (mm/s)	Tensão (V)	Corrente Média (A)	Aporte Térmico* (kJ/mm)
05	Gás 1	17	17	6,76	25,7	169,9	0,5
15	Gás 1	17	17	2,24	25,7	166,6	1,5
22	Gás 1	17	17	1,59	25,7	168,9	2,2
05N	Gás 2	17	17	6,97	26,6	156,4	0,5
15N	Gás 2	17	17	2,31	26,6	154,7	1,5
22N	Gás 2	17	17	1,50	26,6	156,8	2,2

\*Calculado por meio da Equação 1.

### 2.2.2 Caracterização Microestrutural

As amostras tanto do material como recebido quanto das juntas soldadas foram lixadas com lixas de carbeto de silício de granulometrias entre 100 e 4000 mesh, polidas mecanicamente utilizando pastas de diamante de granulometrias 3 e 1  $\mu$ m como abrasivos e, posteriormente, atacadas por imersão em reagentes Behara modificados compostos de 85 ml de água destilada, 100 ml de HCl (37% em volume) e 0,6 g de metabissulfito de potássio para as amostras do material como recebido e 50 ml de água destilada, 50 ml de HCl (37% em volume) e 0,5 g de metabissulfito de potássio para revelação da ZTA e ZF nas amostras das juntas soldadas.

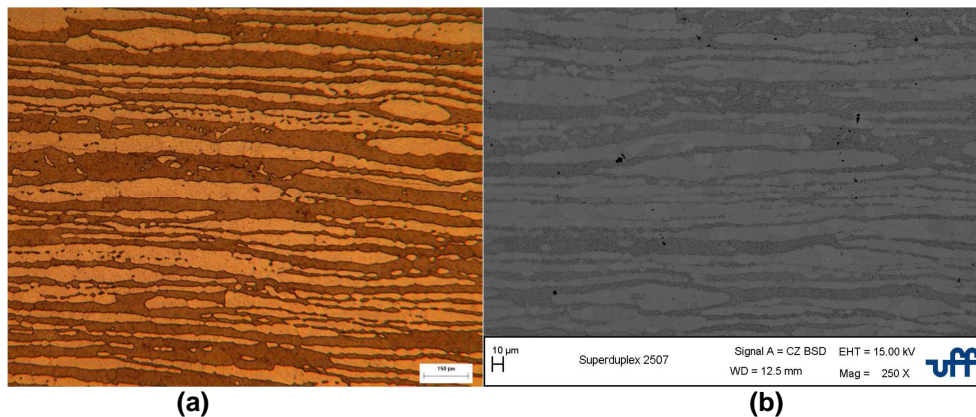
Após o ataque as amostras foram analisadas via microscopia óptica (MO), onde foi também realizada a quantificação de fases por meio do software Image Pro Plus 4.0, e microscopia eletrônica de varredura (MEV) que operou com detector de elétrons retroespalhados para geração de imagens.



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Microestrutura do Material no Estado como Recebido

A análise microestrutural prévia realizada no material como recebido atestou a presença de uma microestrutura composta de ferrita e austenita, não sendo observada presença de qualquer fase secundária por nenhuma das técnicas utilizadas, seja na MO ou na MEV, conforme pode ser observado nas micrografias apresentadas nas Figuras 1 (a) e (b).

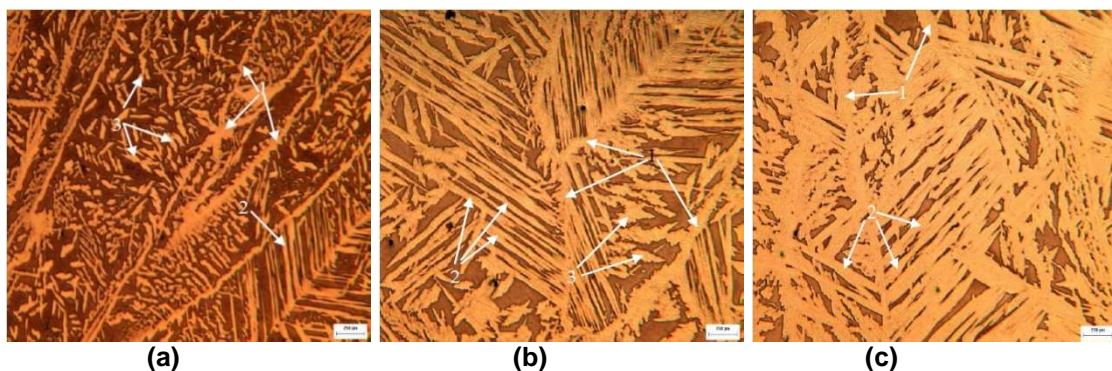


**Figura 1.** SAF2507 no estado como recebido contendo ferrita (tom escuro) e austenita (tom claro) **(a)** MO (200x) **(b)** MEV (250x).

A fração volumétrica de fases encontrada no material antes da soldagem foi  $50,1\% \pm 0,9\%$  de ferrita e  $49,9\% \pm 0,9\%$  de austenita, ou seja, excelente balanço de fases.

#### 3.2 Microestrutura da ZF das Juntas Soldadas

As Figuras 2 (a), (b) e (c) apresentam imagens de microscopia óptica da ZF das juntas soldadas com gás 1.

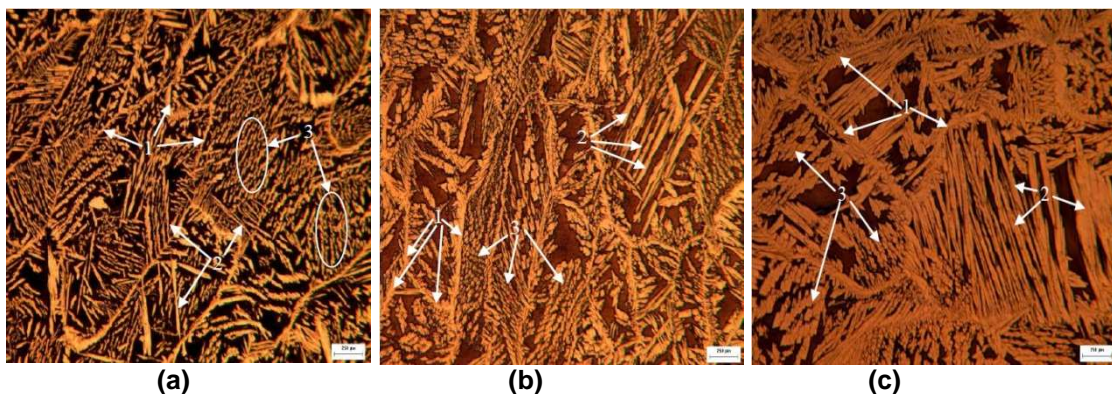


**Figura 2.** Micrografias ópticas da ZF das juntas soldadas com gás 1. Ferrita (escura) e Austenita (clara) (100x) **(a)** 0,5 kJ/mm **(b)** 1,5 kJ/mm **(c)** 2,2 kJ/mm.

Este aço se solidifica com uma microestrutura monofásica de ferrita e, durante seu resfriamento, ao atingir o campo bifásico ferrita-austenita no diagrama de fases a austenita começa a se precipitar podendo ser formada em três morfologias: (1) alotriomórfica, (2) Widmanstätten e (3) intragranular, dependendo das taxas e temperaturas a que são formadas.

A ZF obtida com 0,5 kJ/mm de aporte (Figura 2 (a)) apresentou austenita nas três morfologias; na ZF de aporte intermediário (Figura 3 (b)) cresceu a quantidade de austenita nas morfologias (1) e (2), mas ainda houve pequena precipitação de austenita intragranular (3); para o aporte mais elevado (Figura 2 (c)) não se observou austenita (3), enquanto a austenita alotriomórfica se apresentou mais espessa assim como as ripas de austenita Widmanstätten.

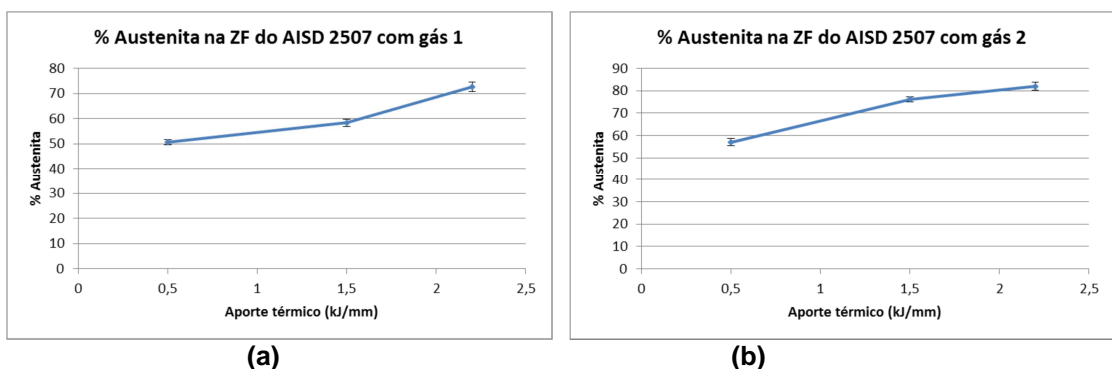
As morfologias 1 e 2 se formam em maiores temperaturas e dependem de difusão de elementos para sua formação o que demanda tempo, desta forma, são favorecidas por aportes térmicos maiores onde o resfriamento é mais suave; isto explica a ocorrência de maior formação de austenita nestas morfologias com o aumento do aporte e a inibição da morfologia 3, que se forma a baixas temperaturas apenas quando a ferrita ainda se encontra supersaturada.



**Figura 3.** Micrografias ópticas da ZF das juntas soldadas com gás 2. Ferrita (escura) e Austenita (clara) (100x) (a) 0,5 kJ/mm (b) 1,5 kJ/mm (c) 2,2 kJ/mm.

As Figuras 3 (a), (b) e (c) apresentam imagens de microscopia óptica da ZF das juntas soldadas com gás 2.

Assim como para o conjunto de soldas com gás 1, as soldas com gás 2 apresentaram tendência de inibição da formação de austenita do tipo 3 e favorecimento da formação de austenita dos tipos 1 e 2 ao elevar o aporte térmico. É possível observar na Figura 2 e Figura 3 que, para os dois conjuntos de soldas, a formação de austenita de um modo geral (independente da morfologia apresentada) é favorecida pela elevação do aporte térmico. Os gráficos a seguir das Figuras 4 (a) e (b) apresentam o percentual de austenita nos dois conjuntos de soldas.



**Figura 4.** Percentual de austenita na ZF das soldas com (a) gás 1 e (b) gás 2.

Para as soldas com gás 1, entre o menor e maior aporte, nota-se um aumento na fração de austenita na de 50,6% para 72,6%. Nas soldas com gás 2 o aumento na

fração de austenita consequente do aumento do aporte térmico de 0,5 kJ/mm para 2,2 kJ/mm foi de 57,0% para 81,9%. Este significativo aumento é explicado, assim como para a morfologia da austenita, em função da taxa de resfriamento. Quanto maior o aporte térmico, menor a taxa de resfriamento e, portanto, o material passa maior tempo no campo bifásico onde ocorre a formação da austenita.

O gráfico a seguir (Figura 5) apresenta uma comparação do percentual de austenita entre os dois grupos de soldas.

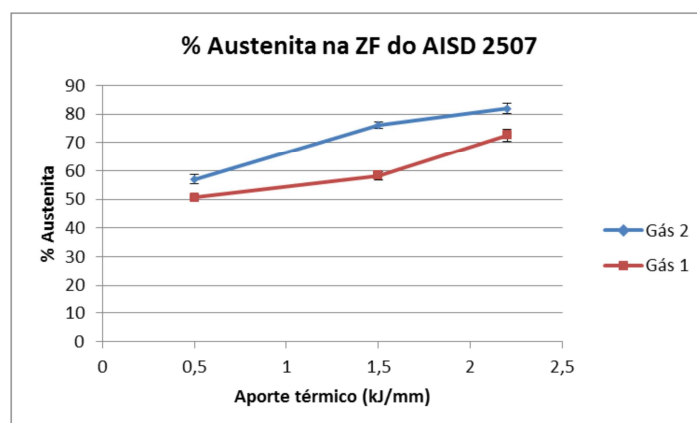


Figura 5. Percentual de austenita na ZF das soldas com gás 1 e gás 2.

As soldas que utilizaram gás contendo nitrogênio (gás 2) desenvolveram uma ZF com fração de austenita significativamente maior. Por exemplo, a solda de aporte 2,2 kJ/mm com gás 1 apresentou uma fração média de austenita na ZF de 72,6%, enquanto na solda de mesmo aporte e gás 2 observou-se uma média de 81,9% de austenita na ZF. Isto se deve ao fato de que o nitrogênio, como estabilizador da estrutura austenítica produz o efeito de elevar a temperatura de formação da austenita e, conseqüentemente, expandir o campo bifásico ferrita-austenita onde a austenita se forma durante o resfriamento.

### 3.2 Microestrutura da ZTA das juntas soldadas

Na ZTA dois problemas microestruturais podem ser encontrados o desbalanço de fases e a precipitação de fases secundárias.

Os gráficos a seguir (Figuras 6 (a) e (b)) mostram a evolução da fração de austenita com o aumento do aporte térmico para os dois conjuntos de soldas.

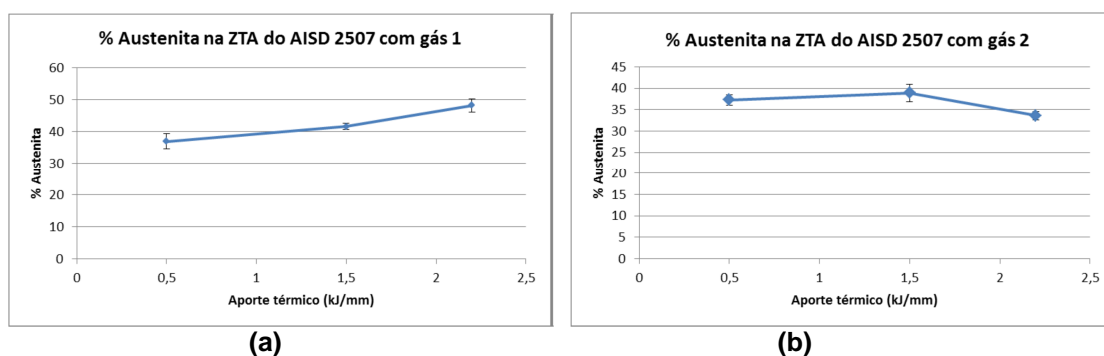
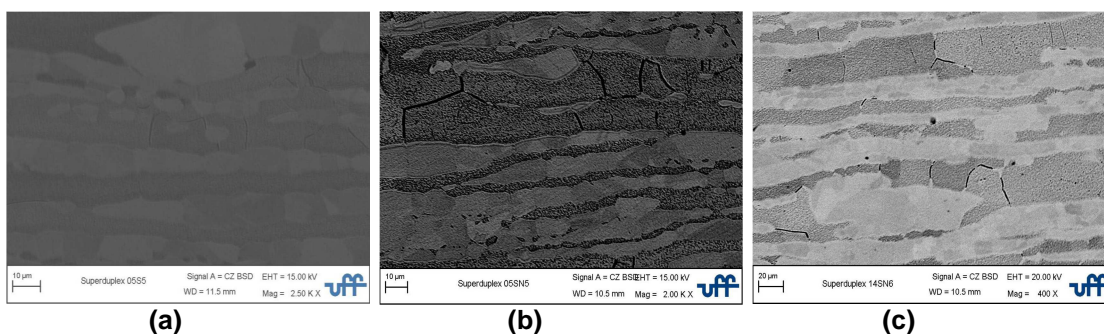


Figura 6. Percentual de austenita na ZTA das soldas com (a) gás 1 e (b) gás 2.

Pode-se observar que os aumentos na fração de austenita que ocorreram entre um aporte menor e outro maior foram bem menos significativos que os aumentos



ocorridos na ZF, e ainda observa-se que entre o aporte de 1,5 kJ/mm e 2,2 kJ/mm a fração de austenita foi reduzida no grupo de soldas com gás 2. Este fato pode ser explicado pelo fato de que na ZTA ocorre o fenômeno de crescimento de grão que é mais acentuado quanto maior o aporte térmico. Desta forma, enquanto a diminuição da taxa de resfriamento que ocorre ao se elevar o aporte térmico favorece a formação de austenita por expandir o campo bifásico assim como na ZF, o crescimento de grão desfavorece-a ao reduzir a região de contorno de grão que é região preferencial para a formação de austenita durante o resfriamento. Na ZTA, então, estes dois fenômenos concorrem e, provavelmente, a redução de austenita entre as soldas de aporte intermediário e alto com gás 2 deve-se ao fato de o efeito de crescimento de grão ter se sobreposto ao efeito de expansão do campo bifásico. Quanto à precipitação de fases, foram encontrados precipitados nas soldas de aporte térmico 0,5 kJ/mm com gás 1 e 2 e na solda de aporte térmico 1,5 kJ/mm com gás 2. Tais precipitados apresentaram-se na forma de linhas escuras nos contornos de grãos ferríticos, conforme pode ser observado nas micrografias a seguir, obtidas via MEV (Figura 7).



**Figura 7.** Precipitados (linhas escuras) na ZTA das soldas (a) 05 e (b) 05N e (c) 15N.

A morfologia dos precipitados assemelha-se a precipitados de nitreto de cromo encontrados por outros autores [4,5]. Outro fato pode reforçar a possibilidade de tais precipitados se tratarem realmente de nitretos de cromo: eles se apresentaram na ZTA das soldas de menores aportes, o que é característico do nitreto de cromo, uma vez que este se precipita quando as taxas de resfriamento são altas dificultando a difusão de elementos na ferrita e criando regiões saturadas. Tais regiões saturadas, apesar do alto teor de nitrogênio que é um elemento austenitizante não conseguem se transformar em austenita pelo alto teor de cromo (ferritizante) que também não teve tempo para se difundir, gerando assim os precipitados de nitreto de cromo. Vale destacar ainda que, ao se comparar a precipitação nas soldas 05 e 05N, pode-se perceber que na segunda os precipitados se encontram em quantidade e espessura notoriamente maiores, o que pode se dever ao fato de existir maior teor de nitrogênio na ZTA da amostra 05N devido à utilização de gás contendo nitrogênio. Apesar de o gás de proteção não ter eficiência em adicionar elementos na ZTA, a introdução de nitrogênio na ZF pela atmosfera gasosa protetora evita ou ao menos diminui a perda de nitrogênio da ZTA para a ZF, que ocorre quando este elemento não está disponível na atmosfera adjacente à ZF. Isto também justifica a presença de precipitados na solda 15 enquanto na solda 15N eles não foram observados.

#### 4 CONCLUSÃO

Aumentos no aporte térmico elevaram significativamente a quantidade de austenita na ZF das juntas soldadas.



O aporte térmico exerceu também influência sobre a morfologia da austenita na ZF. As soldas de menores aportes térmicos apresentaram maior quantidade de austenita intragranular como consequência de maiores taxas de resfriamento. À medida que o aporte foi aumentado a austenita intragranular diminuiu dando lugar a maiores quantidades das morfologias alotriomórfica e Widmanstätten.

A adição de nitrogênio na junta soldada por meio do gás de proteção mostrou-se eficaz para elevar a quantidade de austenita na ZF.

Ocorreram precipitações de nitreto de cromo na ZTA das soldas de aporte 0,5 kJ/mm com gás 1 e 2 e na ZTA da solda de aporte 1,5 kJ/mm com gás 2.

O aumento na fração de austenita na ZTA com a elevação do aporte térmico não foi tão acentuado quanto na ZF, o que pode ser explicado pela redução significativa na área de contorno de grão que ocorre como consequência do crescimento de grão que, em geral, existe nesta região.

### Agradecimentos

À CAPES pela concessão de bolsa de estudos durante o desenvolvimento deste trabalho.

### REFERÊNCIAS

- 1 Sato, Y.S., Nelson, T. W., Sterling, C. J., Steel, R. J., Pettersson, C. –O. Microstructure and mechanical properties of friction stir welded SAF2507 superduplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 397, p. 376-384, 2005.
- 2 Wang, H-S. Effect of Welding Variables on Cooling Rate and Pitting Corrosion Resistance in Super Duplex Stainless Weldments. *Materials Transactions*, v. 46, n.3, p. 593-601, 2005.
- 3 Yousefieh, M., Shamanian, M., Saatchi, A. Optimization of the pulsed current gas tungsten arc welding (PCGTAW) parameters for corrosion resistance of superduplex stainless steel (UNS S32760) welds using the Taguchi method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 782-788, 2011.
- 4 Kim, H. –J., Jeon, S. –H., Kim, S. –T., Lee, I. –S., Park, Y. –S., Kim, K. –T., Kim, Y. –S. Investigation of the sensitization and intergranular corrosion of tube-to-tube sheet welds of hyper duplex stainless steel using an electrochemical reactivation method. *Corrosion Science*, v. 87, p. 60-70, 2014.
- 5 Perren, R. A., Suter, T., Solenthaler, C., Gullo, G., Uggowitz, P. J., Bohni, H., Speidel, M. O. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method II. Influence of precipitates. *Corrosion Science*, v. 43, p. 727-745, 2001.