

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

**AVALIAÇÃO DA CRITICIDADE DE TRINCAS SUPERFICIAIS EM AÇOS
INOXIDÁVEIS SUPERDÚPLEX FRAGILIZADOS PELO HIDROGÊNIO DEVIDO
AO EFEITO COLATERAL DA PROTEÇÃO CATÓDICA**

Yerecê da Silva Pereira

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Inspeção de
Equipamentos

Porto Alegre

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

**AVALIAÇÃO DA CRITICIDADE DE TRINCAS SUPERFICIAIS EM AÇOS
INOXIDÁVEIS SUPERDÚPLEX FRAGILIZADOS PELO HIDROGÊNIO DEVIDO
AO EFEITO COLATERAL DA PROTEÇÃO CATÓDICA**

Yerecê da Silva Pereira

Engenheira de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Inspeção de Equipamentos.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2009

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Inspeção de Equipamentos, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e Co-orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski

Co-orientador: Guilherme Victor Peixoto Donato

Carlos Rodrigo D'Ávila

Banca Examinadora:

Telmo Roberto Strohaecker

Rodrigo Domingos de Sá Lisboa

Alexander Hiroshi Kasama

Prof. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo apoio.

À Petrobras, por investir em conhecimento, assim como a sua Universidade.

Ao meu orientador Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski, pelo conhecimento compartilhado e prontidão.

Aos meus co-orientadores, Guilherme Victor Peixoto Donato pela idéia do trabalho e tempo dispendido na coorientação do mesmo e Carlos Rodrigo D'Ávila, pelo apoio e prontidão.

Ao Fabrício Pinheiro dos Santos e Afonso Reguly pela grande ajuda.

À UN-RIO pela oportunidade e grande receptividade.

Aos meus colegas de trabalho da UN-RIO, pelo companheirismo e prontidão.

Aos coordenadores e colegas do Ceinsp 2008.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX	4
2.1.1 MICROESTRUTURA	5
2.1.2 FASES DELETÉRIAS	7
2.2 MECÂNICA DA FRATURA	8
2.2.1 BREVE HISTÓRICO	9
2.2.2 RESISTÊNCIA DOS MATERIAIS	11
2.2.3 CONCENTRAÇÃO DE TENSÃO	13
2.2.4 MECÂNICA DA FRATURA LINEAR ELÁSTICA	16
2.2.5 VARIAÇÃO DE K COM A ESPESSURA	21
2.2.6 TENSÕES RESIDUAIS	22
2.3 PROTEÇÃO CATÓDICA	26
2.3.1 PRINCÍPIOS ELETROQUÍMICOS	27
2.3.2 PILHAS DE CORROSÃO	27
2.3.3 PRINCÍPIOS BÁSICOS DE PROTEÇÃO CATÓDICA	31
2.3.4 EVOLUÇÃO DO HIDROGÊNIO	34
2.4 FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO	36
2.4.1 FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX	37
2.4.2 MECANISMO DE FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO	38
2.4.3 DIFUSÃO DO HIDROGÊNIO EM METAIS	40
2.4.4 TESTE ELETROQUÍMICO DE PERMEAÇÃO	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO VERSUS PROFUNDIDADE	46
3.2 CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO VERSUS TENACIDADE À FRATURA	47
3.3 TENACIDADE À FRATURA VERSUS TAMANHO CRÍTICO DE TRINCA	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO VERSUS DISTÂNCIA DA SUPERFÍCIE	51
4.2 CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO VERSUS TENACIDADE À FRATURA	52
4.3 TENACIDADE À FRATURA VERSUS TAMANHO CRÍTICO DE TRINCA	56

<u>5. CONCLUSÕES</u>	<u>62</u>
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>64</u>
<u>ANEXO A – CONVERSÃO DA TAXA DE PERMEACÃO PARA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO</u>	<u>68</u>
<u>ANEXO B – TABELAS DE TAMANHOS CRÍTICOS DE TRINCAS ($Q_M = 100\%$)</u>	<u>70</u>
<u>ANEXO B – TABELAS DE TAMANHOS CRÍTICOS DE TRINCAS ($Q_M = 80\%$)</u>	<u>71</u>
<u>ANEXO B – TABELAS DE TAMANHOS CRÍTICOS DE TRINCAS ($Q_M = 60\%$)</u>	<u>72</u>
<u>ANEXO B – TABELAS DE TAMANHOS CRÍTICOS DE TRINCAS ($Q_M = 40\%$)</u>	<u>73</u>

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: OBJETIVO DESTES TRABALHO. _____	3
FIGURA 2.1: MICROESTRUTURA TÍPICA DE UM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX, MOSTRANDO OS GRÃOS AUSTENÍTICOS (Γ) IMERSOS NA MATRIZ FERRÍTICA (Α). _____	5
FIGURA 2.2: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO QUE DEFINE AS DIFERENTES ZONAS DA JUNTA SOLDADA, DE ACORDO COM A REPARTIÇÃO TÉRMICA PARA UM AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX. (LONDOÑO, 2001) _____	6
FIGURA 2.3: DIAGRAMA TTT ESQUEMÁTICO DE PRECIPITAÇÃO DE SEGUNDAS FASES. (LONDOÑO, 2001) _____	7
FIGURA 2.4: TENSOR TENSÃO. _____	12
FIGURA 2.5: (A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE TRINCAS INTERNAS E SUPERFICIAIS (B) E PERFIL DE TENSÃO AO LONGO DA ESPESSURA (CALLISTER, 2007). _____	14
FIGURA 2.6: TRÊS MODOS BÁSICOS DE EXTENSÃO DE TRINCA. (A) MODO DE ABERTURA, (B) MODO DE CISALHAMENTO PURO E (C) MODO DE RASGAMENTO _____	15
FIGURA 2.7: OBTENÇÃO DA ENERGIA ELÁSTICA NA CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO _____	17
FIGURA 2.8: UMA PLACA COM FURO PASSANTE DE COMPRIMENTO 2A SOB APLICAÇÃO DE CARGA. (MEYERS, CHAWLA, 2009) _____	18
FIGURA 2.9: BALANÇO DE ENERGIAS ENVOLVIDAS NA TEORIA DE GRIFFITH. _____	19
FIGURA 2.10: VARIAÇÃO DE K_c (OU G_c) COM A ESPESSURA. _____	21
FIGURA 2.11: TRÊS BARRAS CONECTADAS, SENDO A DO MEIO AQUECIDA. _____	24
FIGURA 2.12: DISTRIBUIÇÃO DE TENSÃO RESIDUAL TÍPICA DE UMA SOLDA DE TOPO. (A) LONGITUDINAL E (B) TRANSVERSAL (KOU, 2003). _____	25
FIGURA 2.13: CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA ANÓDICA. _____	30
FIGURA 2.14: VARIAÇÃO DO POTENCIAL EM FUNÇÃO DA CORRENTE CIRCULANTE: POLARIZAÇÃO. _____	31
FIGURA 2.15: DIAGRAMA DE EVANS ILUSTRANDO O COMPORTAMENTO DA CORRENTE QUANDO O POTENCIAL É DIMINUÍDO. _____	32
FIGURA 2.16: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO DIAGRAMA DE POURBAIX, MOSTRANDO O COMPORTAMENTO DO METAL NO DIAGRAMA, QUANDO EM PROTEÇÃO CATÓDICA. _____	33
FIGURA 2.17: DIAGRAMA DE POLARIZAÇÃO MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DO POTENCIAL NA DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS REAÇÕES CATÓDICAS. _____	34
FIGURA 2.18: À ESQUERDA, ESQUEMATIZAÇÃO DA IMAGEM AO LADO, TIRADO POR ESPECTRÔMETRO DE MASSA IÔNICO SECUNDÁRIO (BRANCO = AUSTENITA RICA EM DEUTÉRIO) DE UM AÇO DUPLEX SUBMETIDO AO ENSAIO DE TRAÇÃO COM BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO COM 30 BAR DE PRESSÃO DE HIDROGÊNIO E DEUTÉRIO. (DELAFOSSE; MAGNIN, 2001) _____	38
FIGURA 2.19: MODELO DE DUPLA CAMADA PARA ANODO. _____	41
FIGURA 2.20: VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA SOLUÇÕES DE PAREDES GROSSAS. _____	43
FIGURA 2.21: PERMEAÇÃO ELETROLÍTICA DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DE UMA FINA MEMBRANA DE METAL. _____	45
FIGURA 3.1: TESTE ELETROQUÍMICO DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM AÇO CARBONO 1045, E OS PONTOS DE POTENCIAIS QUE FORAM UTILIZADOS EM BAPTISTA E BRITO (2008). GRÁFICO RETIRADO DE SHREIR, JARMAN E BURSTEIN (1994) APUD BARTH E TROIANO (1972). _____	48
FIGURA 3.2: GRÁFICO DO POTENCIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA O AÇO 1045. _____	49

FIGURA 4.1: SIMULAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA SEÇÃO DE UM HARDPIPE, PELO MÉTODO DE PAREDES GROSSAS. _____	51
FIGURA 4-2: SIMULAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO VERSUS POTENCIAL PARA O AÇO SUPERDÚPLEX. _____	52
FIGURA 4.3: CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO VERSUS TENACIDADE À FRATURA PARA METAL DE BASE. ____	53
FIGURA 4.4: CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO VERSUS TENACIDADE À FRATURA PARA METAL DE SOLDA. ____	53
FIGURA 4.5: CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO VERSUS TENACIDADE À FRATURA PARA ZAC. _____	55
FIGURE 4.6: VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO COM A PROFUNDIDADE PARA DIVERSOS POTENCIAIS _____	56
FIGURA 4.7: TAMANHO CRÍTICO DE TRINCA VERSUS TENACIDADE PARA TENSÃO RESIDUAL DE MEMBRANA IGUAL A 100 % DA TENSÃO DE ESCOAMENTO. _____	57
FIGURA 4.8: TAMANHO CRÍTICO DE TRINCA VERSUS TENACIDADE PARA TENSÃO RESIDUAL DE MEMBRANA IGUAL A 80 % DA TENSÃO DE ESCOAMENTO. _____	58
FIGURA 4.9: TAMANHO CRÍTICO DE TRINCA VERSUS TENACIDADE PARA TENSÃO RESIDUAL DE MEMBRANA IGUAL A 60 % DA TENSÃO DE ESCOAMENTO. _____	58
FIGURA 4.10: TAMANHO CRÍTICO DE TRINCA VERSUS TENACIDADE PARA TENSÃO RESIDUAL DE MEMBRANA IGUAL A 40 % DA TENSÃO DE ESCOAMENTO. _____	59

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1: SOLUBILIDADE E DIFUSIVIDADE DA FERRITA E AUSTENITA A 293K (TURNBULL; HUTCHINGS, 1994).	37
TABELA 3.1: VALORES UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DO GRÁFICO DO HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DA SUPERFÍCIE. (TURNBULL; HUTCHINGS, 1994)	46
TABELA 3.2: DEMAIS PARÂMETROS INTRODUZIDOS NO PROGRAMA CRACKWISE.	49
TABELA 4.1: VARIAÇÃO DO POTENCIAL COM A CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA O AÇO 1045 E A ESTIMATIVA PARA O SUPERDÚPLEX.	52
TABELA 4.2: RELAÇÃO ENTRE CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO E TENACIDADE À FRATURA.	53
TABELA 4.3: TAMANHO CRÍTICO DE TRINCA OBTIDOS COM A SIMULAÇÃO PARA DIFERENTES POTENCIAIS.	60
TABELA 4.4: EQUAÇÕES EMPREGADAS NOS CÁLCULOS DE TAMANHO CRÍTICO DE TRINCA (A_c), ONDE A ABCISSA REPRESENTA A TENACIDADE.	61
TABELA A.1: CÁLCULO MASSA MOLAR AÇO 1045.	69

LISTA DE SÍMBOLOS

K_{IEAC}	–	Tenacidade à fratura assistida pelo meio
a	–	Tamanho de trinca (profundidade ou semi-eixo maior de uma elipse)
b	–	Largura da trinca (semi-eixo menor de uma elipse)
ρ	–	Raio de curvatura na ponta da elipse
γ	–	Energia de superfície
σ	–	Tensão normal
τ	–	Tensão de cisalhamento
G	–	Taxa de dissipação da energia de deformação
G_c	–	Trabalho crítico necessário para criar uma nova unidade de área de trinca
E	–	Módulo de Young
ν	–	Coefficiente de Poisson
K_t	–	Fator de concentração de tensão
U_s	–	Energia para formação de duas novas superfícies
U_e	–	Energia elástica potencial
ε	–	Deformação
γ_s	–	Trabalho plástico por unidade de área de superfície criada
γ_p	–	Trabalho elástico por unidade de área de superfície criada
Y	–	Fator dependente da geometria e posição da trinca
B	–	Espessura do corpo de prova
E_0	–	Potencial padrão
E_e	–	Potencial observado

R	–	Constante geral dos gases
T	–	Temperatura
z	–	Número de elétrons envolvidos
F	–	Constante de Faraday
a_{red}	–	Atividade do eletrodo no estado reduzido
a_{ox}	–	Atividade do eletrodo no estado oxidado
I_0	–	Densidade de corrente de troca
m	–	Massa
A	–	Massa atômica
t	–	Tempo
m^{\bullet}	–	Perda de massa por unidade de tempo
e^{\bullet}	–	Perda de espessura em função do tempo
Ψ	–	Densidade do material
E_{corr}	–	Potencial de corrosão
η	–	Sobrepotencial
R_e	–	Resistência do eletrólito
D	–	Difusividade
S	–	Solubilidade
E_a	–	Energia de ativação
C	–	Concentração
C_i	–	Concentração na subsuperfície
C_0	–	Concentração no estado estacionário
J	–	Fluxo

i	–	Densidade de corrente anódica
Φ_{ext}	–	Diâmetro externo
W	–	Comprimento
R_{ext}	–	Raio externo
R_m	–	Raio médio
c	–	Comprimento da trinca
σ_e	–	Resistência ao escoamento
σ_r	–	Resistência à tração
P_m	–	Tensão de membrana
P_b	–	Tensão de flexão
k_{tm}	–	Fator de intensidade de tensão de membrana
k_{tb}	–	Fator de intensidade de tensão de flexão
Q_m	–	Tensões secundárias de membrana
Q_b	–	Tensões residuais de flexão
Q_{tb}	–	Tensões residuais de flexão térmicas
Q_{tm}	–	Tensões residuais de membrana térmicas
P	–	Pressão
V	–	Volume

RESUMO

A utilização de novos materiais sempre vem acompanhada de novos desafios, e com os aços superdúplex não foi exceção. Este material, que apresenta elevada resistência mecânica e tenacidade, mostrou-se susceptível à fragilização pelo hidrogênio. Dentre outros mecanismos, uma forma que torna possível a absorção de hidrogênio pelo aço é através da aplicação de um potencial pela proteção catódica. Isto gerou uma necessidade de se quantificar a nova tenacidade do material quando exposto a esta situação. Esta investigação tem como objetivo avaliar a tenacidade do aço superdúplex em função da concentração de hidrogênio, que varia ao longo da profundidade do componente/peça. Com isso, pretende-se estimar um tamanho crítico de trinca mais “real”, já que de fato a concentração de hidrogênio no interior do componente/peça é inferior àquela observada na superfície. Com estes dados é possível avaliar a criticidade de defeitos superficiais em materiais superdúplex fragilizados pelo hidrogênio e a adequação das normas de construção. Para isso utilizou-se o programa Crackwise em uma análise da mecânica da fratura linear elástica de um hardpipe. Os resultados mostraram que mesmo utilizando-se este método e mantendo-se em níveis de tensão abaixo do especificado pelas normas, os tamanhos críticos de trinca apresentaram-se perigosamente pequenos. Adicionalmente, foi simulado um gráfico da concentração de hidrogênio com a profundidade para diferentes concentrações na subsuperfície. A concentração de hidrogênio na subsuperfície representa os diversos potenciais em proteção catódica a que o material pode estar submetido e, com isso, gera uma possibilidade de escolha, quando da definição de um potencial menos prejudicial.

ABSTRACT

The use of new materials is always accompanied by new challenges, and the superduplex stainless steel is not an exception. This material, which presents high mechanical strength and toughness, has shown susceptibility to hydrogen embrittlement. Among other mechanisms, steel can be charged with hydrogen during cathodic protection, which makes most relevant to evaluate the effect of this hydrogen on the toughness of the material. This research aims to evaluate the toughness of the superduplex stainless steel as a function of the hydrogen concentration, which varies with the depth in the component / part. As a practical result of this work, one may estimate a more realistic critical size of a crack, since in fact the concentration of hydrogen inside the component / part is lower than that observed on the surface. With these data is possible to avail the criticality of defects in superduplex materials weakened by hydrogen and to adapt the building standards. For this, it was used a program named Crackwise in a linear elastic fracture mechanical analysis of a hardpipe. The results showed that even using this method and remain the levels of tension below the standards specified, the critical size of crack proved to be dangerously small. Moreover, we simulated a graphic of hydrogen concentration with depth for different concentrations on the surface. The concentration of hydrogen on the surface is related to the electric potential applied in the cathodic protection, which opens a possibility to better define the less harmful cathodic protection parameters.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis dúplex e superdúplex tem sido extensivamente usados nos últimos anos, em vista da evolução do processo de refino e da exigência de materiais resistentes a meios cada vez mais agressivos.

Na indústria petrolífera, os meios mudam constantemente, devido às características únicas de cada campo de exploração. O esgotamento de campos antigos levou à prospecção de campos mais desafiadores, geralmente de aspectos bem distintos, levando à escolha de aços mais resistentes para a exploração nas novas condições de operação. A necessidade de redução de peso nas plataformas também influenciou na escolha destes materiais, já que sua elevada resistência possibilita menores espessuras.

O uso de novos materiais, contudo, leva a novos desafios e com essa classe, recentemente inserida no mercado, não foi diferente. O controle dos parâmetros de soldagem, para evitar a precipitação de fases deletérias, e a fragilização pelo hidrogênio, causada por proteção catódica, tem se mostrado os principais limitantes na utilização dos aços inoxidáveis dúplex e superdúplex.

Estudos foram realizados em ambas as áreas e normas foram publicadas para nortear uma correta utilização destes aços. No caso da fragilização pelo hidrogênio, estudos já comprovaram a diminuição da tenacidade, quando o aço foi submetido a potenciais normalmente utilizados na proteção catódica (BAPTISTA; BRITO, 2008). As normas DNV-RP-F112 (2008) e Norsok M-WA-01 (2005) estabelecem as condições de uso deste material no mar expostos à proteção catódica.

A proteção catódica, na verdade, não é intencionalmente utilizado para proteger o aço inoxidável superdúplex, devido sua excelente resistência à corrosão em água do mar. Há, porém, uma dificuldade em isolar o aço carbono do aço inox, o que acaba gerando superproteção indevida nestes materiais.

Com o conhecimento do fato, vislumbra-se a necessidade de se calcular o tamanho crítico admissível de trincas de materiais que possam estar sendo afetados. As normas que norteiam a utilização destes materiais submetidos à proteção catódica permitem a

utilização destes na região da solda com no máximo 60 % das tensões globais (a Norsok permite 70 % para juntas de topo) e 80 % das tensões locais (primárias mais secundárias).

Este trabalho pretende avaliar a criticidade de trincas utilizadas nas condições permitidas por estas normas. As normas não consideram a presença de trincas, considerando que todos os defeitos serão detectados na fabricação. Porém, sabe-se que todos os métodos de inspeção têm sua limitação quando na aplicação, que não exclui a possibilidade de deixar um defeito passar pela inspeção de fabricação.

Sabe-se, através da Segunda Lei de Fick, que um elemento que permeia um material através de uma superfície irá apresentar um perfil ao longo da espessura, apresentando uma diminuição da concentração de hidrogênio ao se afastar da superfície de absorção, mesmo para tempos longos.

Ao diminuir a concentração de hidrogênio, o valor da tenacidade aumenta ao longo da espessura, e há a possibilidade de uma trinca superficial, que adentre a superfície encontrar um valor de tenacidade à fratura assistida pelo meio (K_{IEAC}) maior.

Por conseguinte, este trabalho visa relacionar estes valores, encontrando para cada tamanho de trinca um valor de K_{IEAC} que então irá gerar um valor crítico de tamanho de defeito. Considerando-se o fato de o material estar fragilizado, utilizar-se-á a mecânica da fratura linear elástica para tal.

Sabendo-se a profundidade do defeito assim como a quantidade de hidrogênio nesta profundidade, consegue-se determinar o valor de tenacidade à fratura, e o valor de tamanho crítico de defeito permissível.

O esquema descrito anteriormente pode ser resumido nos gráficos genéricos da figura 1.1.

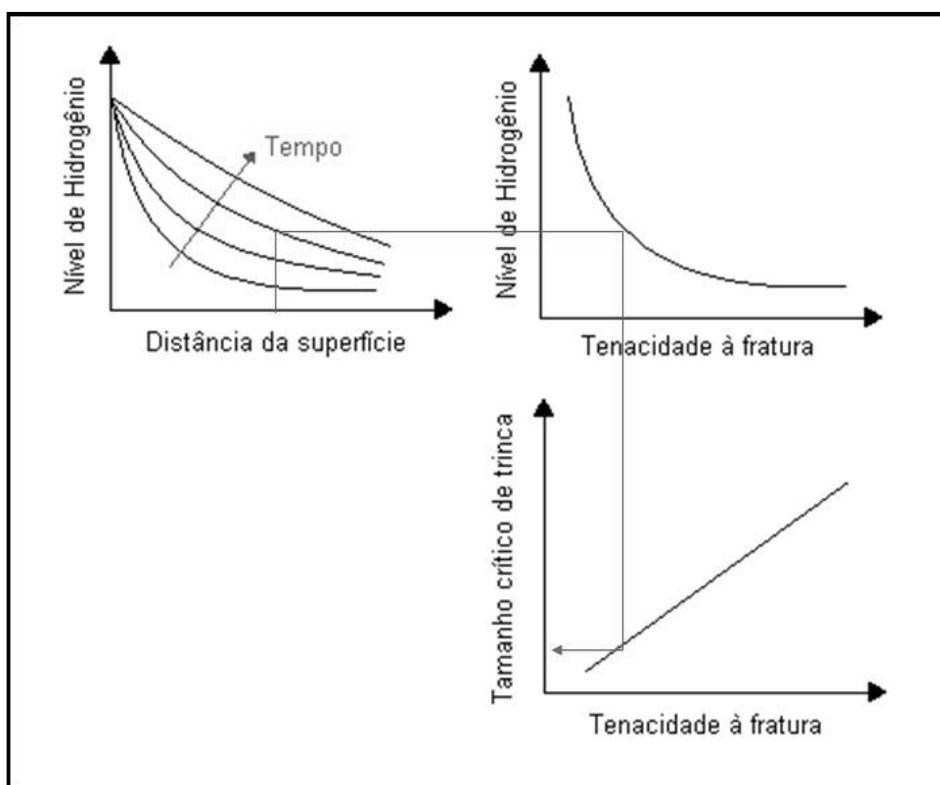


Figura 1.1: Objetivo deste trabalho.

Este trabalho pretende avaliar a criticidade de trincas em um caso específico de uma tubulação, na qual uma simulação irá avaliar a faixa de tamanhos críticos encontrados para situações diversas.

Com estes dados em mãos é possível alertar os responsáveis para a necessidade de uma inspeção mais criteriosa dos aços dúplex e superdúplex quando afetados por superproteção catódica. O entendimento da mecânica da fratura é portanto, essencial para realizar uma adequação ao uso deste material.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços inoxidáveis dúplex

Recentemente, com a melhoria dos processos siderúrgicos e o aumento da demanda de materiais mais resistentes a meios cada vez mais agressivos, uma nova classe de aços inoxidáveis está em evidência.

Os aços inoxidáveis dúplex foram desenvolvidos na década de 1930, e o seu uso ficou restrito devido à necessidade de processos siderúrgicos mais avançados que levassem a uma menor concentração de impurezas no material.

A guerra da Coreia (1950-51) diminuiu a quantidade de níquel disponível no mercado, e levou à busca de novas alternativas para aços resistentes à corrosão a base deste elemento, na qual os aços inoxidáveis dúplex se mostraram eficazes (GUNN, 1997).

Sua principal característica é possuir resistência à corrosão acentuada, mostrando-se uma alternativa para os aços inoxidáveis austeníticos, já que possui maior resistência à corrosão sob tensão por cloretos, a principal deficiência destes últimos. Aliado a esta qualidade, apresentam também elevada resistência mecânica, chegando a ter duas vezes mais resistência ao escoamento do que os aços carbono, e quase três vezes mais do que os aços inoxidáveis austeníticos.

Um novo aumento nos preços do níquel, no final da década de 1960, acelerou ainda mais o desenvolvimento desta nova classe de aços. Na década de 1970, surgiram os aços 22 % Cr, que não eram susceptíveis à corrosão intergranular, devido a um correto balanço microestrutural e à adição de nitrogênio. Na década de 1980, surgiram os superdúplex, com maior quantidade de elementos de liga e maior resistência à corrosão sob tensão em meios mais agressivos. Esta última propriedade pode ser definida pelo seu Número Equivalente de Resistência à Pite (*Pitting Resistance Equivalent Number* - PRE_N) maior que 40. O PRE_N é calculado a partir de uma relação empírica (GUNN, 1997), como mostra a Equação 2-1.

$$\text{PRE}_N = \% \text{Cr} + 3.3 \times (\% \text{Mo}) + 16 \times (\% \text{N}) \quad \text{Equação 2-1}$$

Com a introdução de um novo elemento em algumas classes, o tungstênio foi inserido na fórmula através da relação apresentada na Equação 2-2.

$$PRE_N = \%Cr + 3.3 \times (\%Mo + 0.5 \times \%W) + 16 \times (\%N) \quad \text{Equação 2-2}$$

2.1.1 Microestrutura

Estes aços são caracterizados por apresentarem duas fases, que consiste de uma mistura de aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita, na proporção que possibilita as melhores propriedades, como pode ser visto na Figura 2.1.

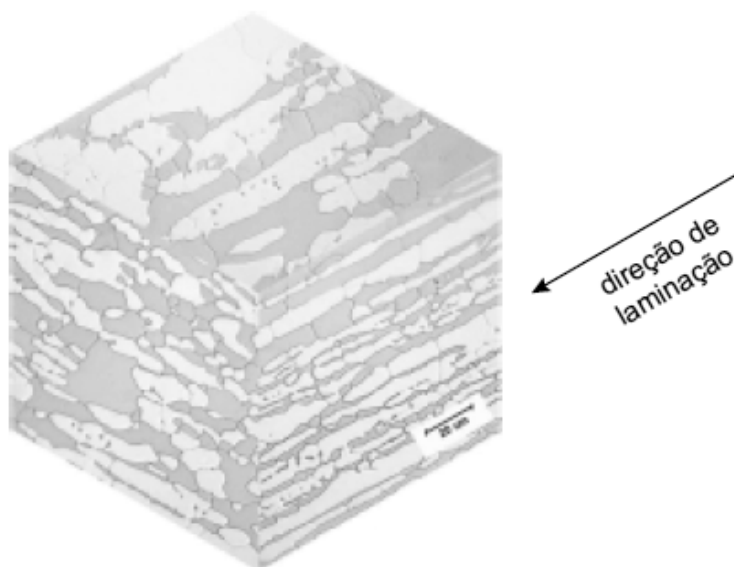


Figura 2.1: Microestrutura típica de um aço inoxidável superdúplex, mostrando os grãos austeníticos (γ) imersos na matriz ferrítica (α). (LONDOÑO, 2001)

Dentre as fases presentes, a ferrita, como uma estrutura CCC, apresenta maior resistência mecânica. O cromo e o molibdênio apresentam maior solubilidade nesta fase, elementos que proporcionam maior resistência à corrosão por pite.

A austenita, uma estrutura CFC, provê elevada tenacidade ao material. Solubiliza principalmente o níquel, o carbono, o nitrogênio e o cobre. O níquel tem a função principal

de estabilizar a fase, e o nitrogênio e o cobre aumentam significativamente a resistência à corrosão por pitting, principalmente o primeiro.

O correto balanço das fases é essencial para manter as propriedades otimizadas destes aços, e isso se torna crítico em soldas, onde ocorrem elevadas cargas térmicas.

Este aço solidifica no campo primário da ferrita delta, e por isso uma elevação da temperatura pode ocasionar efeitos indesejáveis. Como pode ser visto no diagrama da Figura 2.2, ao se atingir a zona de instabilidade da austenita, ocorre um aumento excessivo do grão ferrítico, causando a diminuição da tenacidade do material. Caso o material atinja a zona de fusão, a formação da austenita irá depender do tempo e da temperatura, já que sua formação é dependente de difusão, por se formar no estado sólido. Como os elementos de liga apresentam solubilidade diferente na ferrita e na austenita, um desbalanço das fases pode ocasionar a precipitação de fases indesejadas ou então elevada solubilização de um determinado elemento, propiciando a diminuição de algumas propriedades.

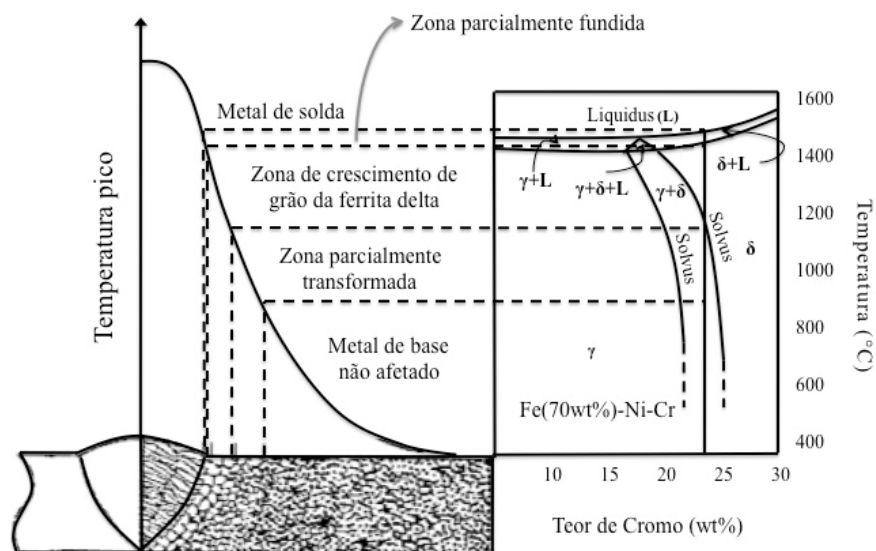


Figura 2.2: Diagrama esquemático que define as diferentes zonas da junta soldada, de acordo com a repartição térmica para um aço inoxidável dúplex. (LONDOÑO, 2001)

2.1.2 Fases deletérias

Os aços inoxidáveis dúplex podem precipitar algumas fases intermetálicas na faixa de 300 a 1000 °C. O diagrama TTT esquemático da Figura 2.3 ilustra o comportamento desta liga quando exposta a altas temperaturas, que podem acontecer em serviço ou durante ciclos térmicos de soldagem ou tratamento térmico. A diferença, porém, é que durante os ciclos térmicos de soldagem, os precipitados são menores e mais distribuídos, por não permanecer muito tempo na temperatura de precipitação (GIRALDO, 2001).

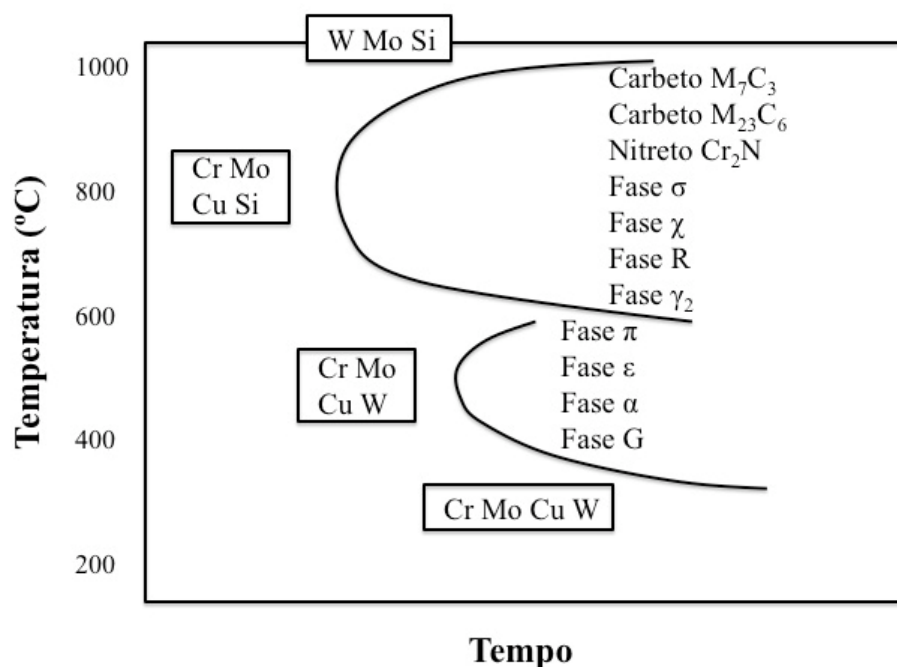


Figura 2.3: Diagrama TTT esquemático de precipitação de segundas fases. (LONDOÑO, 2001)

Dentre as fases mais frequentes, encontram-se a fase sigma (σ), nitretos de cromo, fase chi (χ), fase R e carbonetos de cromo. Além da precipitação de fases, há ainda a ocorrência da formação de austenita secundária. Estas fases geralmente provocam uma diminuição da tenacidade, resistência mecânica e ductilidade.

A fase- σ provoca o empobrecimento de cromo na ferrita adjacente, causando a diminuição da resistência à corrosão, principalmente a localizada, provocando também uma importante redução de tenacidade. (GIRALDO, 2001)

O nitreto de cromo também diminui a resistência à corrosão, como é formado por dois elementos responsáveis em prover esta resistência. Pelo fato de precipitar preferencialmente no contorno de grão, também causa efeitos negativos na resistência mecânica. Pode se formar principalmente quando ocorre um desbalanço microestrutural e, assim, uma diminuição, por exemplo, da quantidade de austenita, que tem grande solubilidade para o nitrogênio. Um aumento de nitrogênio, entretanto, não aumenta a precipitação desta segunda fase. De fato, o seu efeito como estabilizador da austenita é mais importante do que a tendência de formar nitretos. (GIRALDO, 2001)

A fase- χ é uma fase metaestável que, em longo tempo de exposição, se transforma em fase σ , ambas compostas principalmente por cromo e molibdênio. A fase-R se precipita em temperaturas mais baixas que as demais fases (550 a 650 °C), na interface ferrita/austenita. Também apresenta em sua composição cromo e molibdênio, antecedendo a formação da fase- σ (GIRALDO, 2001).

Uma outra transformação microestrutural que pode ocorrer nestes aços, com efeitos prejudiciais às suas propriedades, é a formação da austenita secundária. Quando o resfriamento é brusco, o tempo é insuficiente para a formação da austenita primária, e a ferrita se mantém como estrutura metaestável. Um aquecimento subsequente pode formar austenita secundária a partir da ferrita. Esta fase apresenta uma estrutura CFC, porém sem os elementos que se solubilizam nela, ocorrendo uma diminuição de suas propriedades. Por outro lado é uma fase muito tenaz (LONDOÑO, 2001).

2.2 Mecânica da fratura

O homem, cada vez mais dependente de sua tecnologia, vem buscando formas de aumentar a confiabilidade de suas estruturas. O entendimento do modo como estas estruturas falham ajuda a projetar equipamentos mais confiáveis, evitando perdas humanas, e danos ambientais e materiais.

Um outro ponto de vista a ser considerado é a economia obtida ao se evitar reparos desnecessários. Apesar de já se ter conhecimento suficiente para evitar muitos destes

reparos, nem sempre este conhecimento é utilizado, já que uma análise demanda pessoal especializado e tempo.

A maioria das falhas acontece por erro de projeto ou como resultado da utilização de um novo material que apresenta algum comportamento inesperado. O segundo tipo é muito mais difícil de se prevenir. Novos materiais podem apresentar grandes vantagens, mas também podem representar problema em potencial (ANDERSON, 1995).

2.2.1 Breve histórico

Leonardo Da Vinci foi o primeiro a vislumbrar uma idéia qualitativa de que os materiais que possuem falhas apresentam uma resistência mecânica menor do que os que não possuem. Isto ocorreu quando ele realizava testes de resistência e descobriu que esta variava proporcionalmente ao inverso do comprimento dos fios que testava. Este resultado indicava que os fios maiores tinham uma probabilidade maior de possuir falhas do que os fios menores (SHUKLA, 2005).

Em 1913, Inglis publicou o primeiro trabalho de importância na área da mecânica da fratura. O trabalho foi uma formulação analítica da tensão gerada por um furo elipsoidal numa placa grande o suficiente para ser considerada infinita, quando submetida a uma força externa. Ele examinou a tensão gerada na extremidade da elipse e estimou que a concentração da tensão é aproximadamente igual a relação descrita na equação 2-3:

$$2\left(\frac{a}{b}\right) \text{ ou } 2\left(\sqrt{\frac{a}{\rho}}\right) \quad \text{Equação 2-3}$$

onde a e b são os semi-eixos maior e menor da elipse respectivamente, e ρ é o raio de curvatura na ponta da elipse (SHUKLA, 2005).

Porém, foi Griffith que criou uma correlação quantitativa da tensão de fratura com o tamanho de trinca, usando o trabalho de Inglis. Griffith invocou a Primeira Lei da Termodinâmica para formular a teoria baseada em balanço energético. De acordo com esta teoria, uma trinca se torna instável e cresce quando o alívio ou liberação de energia elástica do reticulado for maior em módulo do que a energia superficial do sistema que aumenta como resultado da criação de novas superfícies nas faces da trinca. Griffith desenvolveu

uma relação entre tamanho de trinca (a), energia de superfície (γ) e tensão aplicada (σ), como na equação 2-4.(ANDERSON, 1995).

$$\sigma^2 = \frac{2\gamma E}{\pi a} \quad \text{Equação 2-4}$$

Entretanto, a teoria considera somente o aumento da energia de superfície para a fratura e, portanto, aplica-se somente para materiais frágeis. A adaptação desta teoria para materiais dúcteis ocorreu somente em 1948, quando estudos realizados após os desastres ocorridos na série de navios Liberdade. Estes navios foram construídos pelos Estados Unidos, como uma encomenda da Inglaterra, devido a necessidades causadas pela segunda guerra mundial (ANDERSON, 1995)

Sob a supervisão de Henry Kaiser, os Estados Unidos desenvolveram um método revolucionário para fabricar embarcações rapidamente, uma necessidade da Inglaterra na época da 2ª guerra. O primeiro navio que fraturou foi em 1943, entre a Sibéria e o Alaska. Depois deste, mais 400 vieram a fraturar, dos 2700 navios produzidos pelo mesmo sistema. Destes 400, em 20 ocorreu fratura total, sendo que 10 partiram-se ao meio (ANDERSON, 1995).

Dos resultados produzidos pelas investigações, chegou-se a três fatores essenciais para explicar o ocorrido (ANDERSON, 1995):

- As soldas foram feitas por pessoal não preparado, e muitas trincas foram encontradas;
- A maioria das falhas ocorreu em locais de concentração de tensão;
- O aço utilizado possuía uma baixa tenacidade.

Esta investigação gerou um grupo de pesquisadores que levou à progressão do entendimento sobre a mecânica da fratura. Dr. G. R. Irwin foi o primeiro a incluir um fator que pudesse aplicar a teoria de Griffith para materiais plásticos. Este fator pretendia medir a dissipação energética devido à deformação plástica na ponta da trinca. Este parâmetro levou ao conhecimento do fator de intensidade de tensões (ANDERSON, 1995). Orowan também propôs estas mesmas modificações em 1949 de forma independente (SHUKLA, 2005).

Este fator foi chamado de taxa de dissipação de energia de deformação (G) e foi utilizado como critério de trabalho crítico necessário para criar uma nova unidade de área de trinca (G_c). Irwin utilizou o trabalho de Westergaard para relacionar este fator com o campo de tensão na ponta da trinca, gerando a seguinte relação da equação 2-5, que igualando-se a equação 2-4 gera a equação 2-6:

$$\sigma_y = \frac{K_f(\theta)}{\sqrt{2\pi}} \quad \text{Equação 2-5}$$

$$K^2 = EG \quad \text{Equação 2-6}$$

onde E é o módulo de Young (SHUKLA, 2005).

Em 1960, Paris e seus colaboradores aplicaram a mecânica da fratura para fadiga, chegando à relação da Equação 2-7. Seu trabalho encontrou resistência em várias revistas, que só conseguiu publicar no periódico da Universidade de Washington (ANDERSON, 1995).

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K)^N \quad \text{Equação 2-7}$$

onde C e N são parâmetros obtidos experimentalmente.

Wells propôs um critério para avaliar materiais com elevada plasticidade. Este estudo levou ao desenvolvimento do parâmetro *crack tip opening displacement* (CTOD). Em 1968, ao idealizar a deformação plástica como elástica não-linear, Rice generalizou a taxa de energia dissipada para materiais não-lineares. Ele mostrou que a taxa de liberação desta energia poderia ser expressa como uma integral de linha, chamada de integral J (ANDERSON, 1995).

2.2.2 Resistência dos materiais

Os materiais podem estar sujeitos a esforços internos e externos. Os esforços externos podem ser axial (tração ou compressão), flexão, torção, cisalhamento, contato, térmico e inercial. Pode-se estudar os esforços internos, dividindo um corpo qualquer em infinitos cubos, e avaliar o tensor tensão presente, tal como a Figura 2.4.

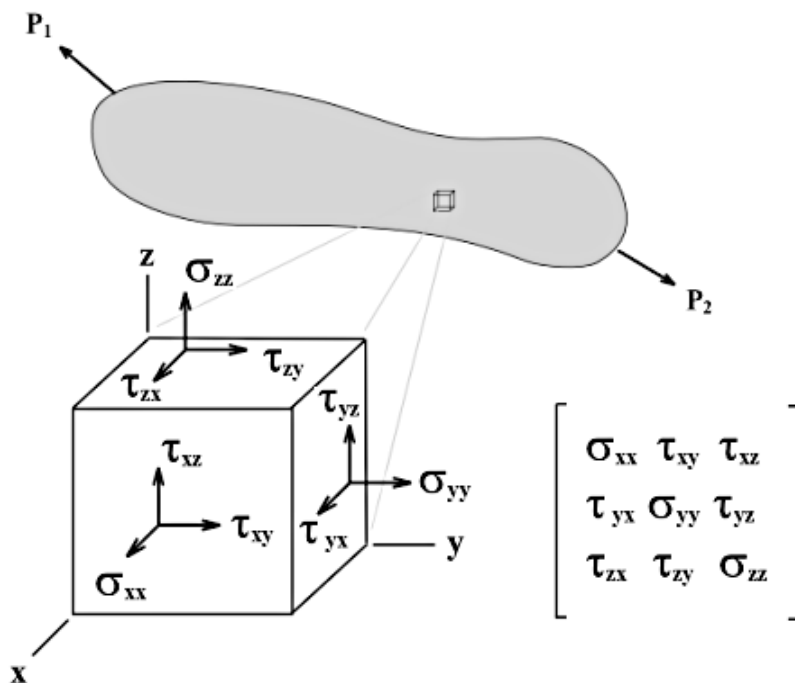


Figura 2.4: Tensor tensão.

O tensor tensão define os esforços internos em um pequeno pedaço no material, e podemos dividi-los em duas componentes, uma agindo perpendicularmente ao plano de esforço, chamada tensão normal (σ), e outra agindo no plano paralelo ao esforço, chamada de tensão de cisalhamento (τ). A tensão de cisalhamento também é dividida em duas componentes, paralelas ao sistema de coordenadas (TIMOSHENKO; GOODIER, 1951).

Para corpos em equilíbrio, e considerando-se um dos lados do cubo, o plano xy por exemplo, têm-se que:

$$\tau_{xy} = \tau_{yx}, \quad \tau_{xz} = \tau_{zx}, \quad \tau_{zy} = \tau_{yz} \quad \text{Equação 2-8}$$

E estes seis valores σ_x , σ_y , σ_z , $\tau_{xy} = \tau_{yx}$, $\tau_{xz} = \tau_{zx}$ e $\tau_{zy} = \tau_{yz}$ são suficientes para descrever as tensões atuantes num ponto e serão chamados componentes de tensão de um ponto (TIMOSHENKO; GOODIER, 1951).

Considerando agora um corpo rígido se deformando, sendo u , v e w as deformações no corpo nos eixos x , y e z respectivamente. Para pequenos deslocamentos, a deformação normal pode ser considerada como a equação 2-9:

$$\epsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x} \quad \epsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y} \quad \epsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z} \quad \text{Equação 2-9}$$

e a deformação de cisalhamento (considerando o deslocamento angular) dada pela equação 2-10:

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \quad \gamma_{xz} = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \quad \gamma_{yz} = \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \quad \text{Equação 2-10}$$

Estas equações contém o estado de tensão e de deformação de um corpo, sendo assim chamadas de equações constitutivas (SHUKLA, 2005).

Tensão e deformação podem ser relacionadas através de uma série de equações constitutivas para um material linear, elástico e isotrópico, utilizando-se a Lei de Hooke generalizada dada pela equação 2-11:

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)] & \gamma_{xy} &= \frac{1}{E_s} \tau_{xy} \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)] & \gamma_{xz} &= \frac{1}{E_s} \tau_{xz} \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)] & \gamma_{yz} &= \frac{1}{E_s} \tau_{yz} \end{aligned} \quad \text{Equação 2-11}$$

onde E é o módulo de elasticidade, ν é o coeficiente de Poisson e E_s é o módulo de cisalhamento (SHUKLA, 2005).

2.2.3 Concentração de tensão

A tensão de fratura observada experimentalmente nos materiais é significativamente menor do que a tensão teórica calculada. A explicação para o fato é que em todo material existem diversos defeitos que diminuem a sua resistência. Estas falhas amplificam a tensão aplicada na ponta de um defeito, fazendo com que atinjam o limite de escoamento do material localmente. A magnitude depende da orientação e geometria do defeito (CALLISTER, 2007). Este comportamento pode ser visualizado na Figura 2.5.

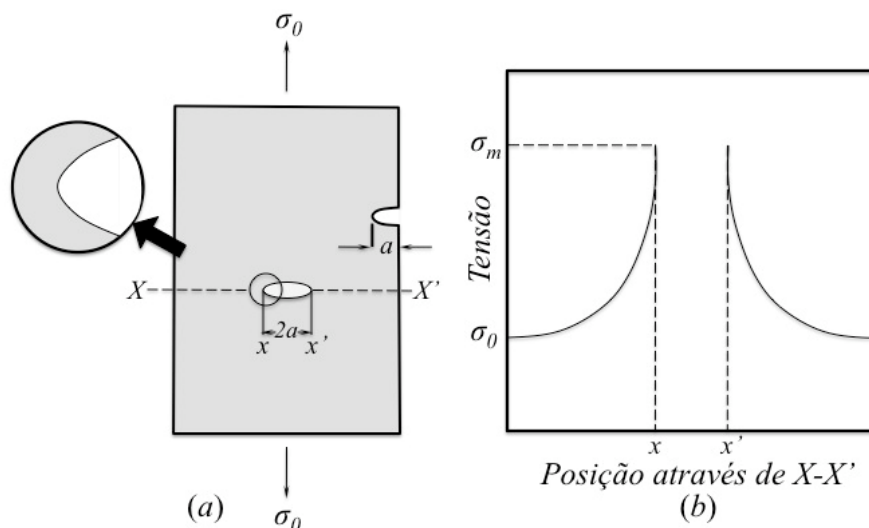


Figura 2.5: (a) Representação esquemática de trincas internas e superficiais (b) e perfil de tensões ao longo da espessura (CALLISTER, 2007).

Inglis estudou o problema de uma tensão aplicada perpendicularmente ao maior eixo de um defeito elíptico numa placa infinita. Ele chegou nas equações 2-12 e 2-13 para descrever a tensão na ponta da elipse:

$$\sigma_{máx} = \left(1 + \frac{2a}{b}\right)\sigma \quad \text{Equação 2-12}$$

$$\sigma_{máx} = K_t \sigma \quad \text{Equação 2-13}$$

onde K_t é fator de concentração de tensão e σ é a tensão nominal. Quando $a = b$, $K_t = 3$ e $\sigma_{máx} = 3\sigma$. Por outro lado, se $b \rightarrow 0$, então $\sigma \rightarrow \infty$, que é uma singularidade, e caso de falhas que envolvem a presença de trincas (PEREZ, 2004).

O fator de concentração de tensão (K_t) é usado, portanto, para analisar a tensão na ponta de uma descontinuidade, onde o raio da elipse (ρ) é bem maior que zero. Porém, para uma descontinuidade com $\rho \approx 0$, o campo de tensões na ponta da trinca é definido como fator de intensidade de tensão (K_I) (PEREZ, 2004).

Em relação à tensão aplicada, a trinca pode estar sujeita aos 3 modos de carregamento presentes na Figura 2.6.

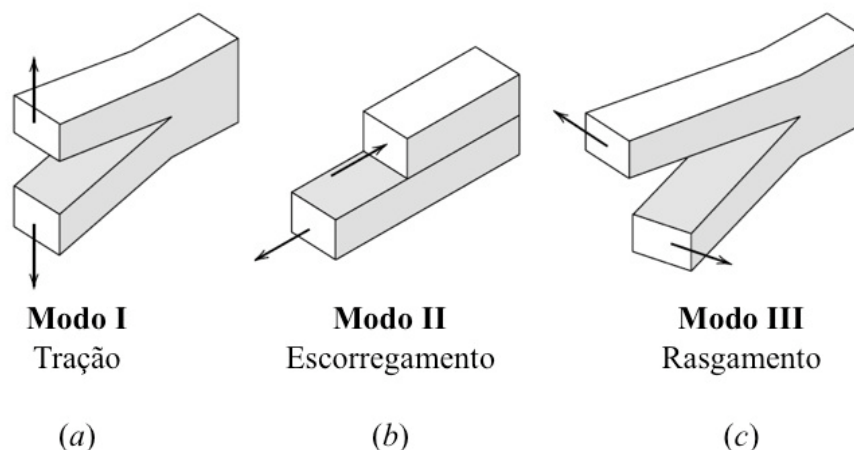


Figura 2.6: Três modos básicos de extensão de trinca. (a) modo de abertura, (b) modo de cisalhamento puro e (c) modo de rasgamento

O campo de tensões associado a estes modos de carregamento será de tensão plana ou deformação plana. Um corpo é dito estar em um estado plano de deformação (ou deformação plana), paralelo a xy quando a relação da equação 2-14 for obedecida

$$u = u(x, y), v = v(x, y), w = 0 \quad \text{Equação 2-14}$$

portanto, a tensão e a deformação dependem somente dos eixos x e y . Este estado de tensão ocorre em casos como uma placa com grande espessura em relação ao tamanho da trinca (GDOUTOS, 2005).

O estado plano de tensão (ou tensão plana) paralelo a xy é definido pelas equações 2-15 e 2-16:

$$\sigma_z = \tau_{zx} = \tau_{zy} = 0 \quad \text{Equação 2-15}$$

$$\sigma_x = \sigma_x(x, y), \sigma_y = \sigma_y(x, y), \tau_{xy} = \tau_{yx} = \tau_{xy}(x, y) \quad \text{Equação 2-16}$$

Este estado é encontrado em placas finas em relação ao tamanho da trinca. Da teoria da elasticidade, têm-se que um problema da mecânica da fratura em estado plano de deformação pode ser resolvido como um problema de estado plano de tensão, trocando o coeficiente de Poisson (ν) por $\nu/(1 + \nu)$ (GDOUTOS, 2005).

2.2.4 Mecânica da fratura linear elástica

A mecânica da fratura linear elástica começou quando Griffith, em 1921, postulou sua teoria da fratura baseado nas Leis da Termodinâmica. A teoria avalia que o balanço de energia para o crescimento de uma trinca, considerando uma furo passante elipsoidal interno, como a Figura 2.5.

Quando um corpo está tensionado em uma região, ele apresenta uma energia elástica potencial armazenada, diferente de zero, que será liberada quando houver um crescimento da trinca, com a formação de duas novas superfícies.

A formação e o crescimento de uma trinca então ocorrerá quando a energia para formação de duas novas superfícies (U_s) for menor do que a energia elástica potencial liberada (U_e), na qual U_s é a energia de superfície por unidade de área (γ) de duas superfícies, multiplicada pela área da trinca ($2aB$) fica como na equação 2-17

$$U_s = (2\gamma)(2ab) = 4a\gamma B \quad \text{Equação 2-17}$$

sendo que $2a$ é o tamanho da trinca, B a espessura, e γ a energia de superfície por unidade de área.

A energia potencial elástica armazenada pode ser deduzida, invocando a Lei de Hooke, como na equação 2-18:

$$\sigma = E\varepsilon \quad \text{Equação 2-18}$$

sendo σ a tensão, E o módulo de elasticidade e ε a deformação.

A energia elástica (U_e) armazenada no material é considerada a área abaixo da curva tensão x deformação até o escoamento, como na Figura 2.7. Esta área é um triângulo com base igual a ε e altura igual a σ , representada na equação 2-19.

$$U_e = \frac{\sigma\varepsilon}{2} \quad \text{Equação 2-19}$$

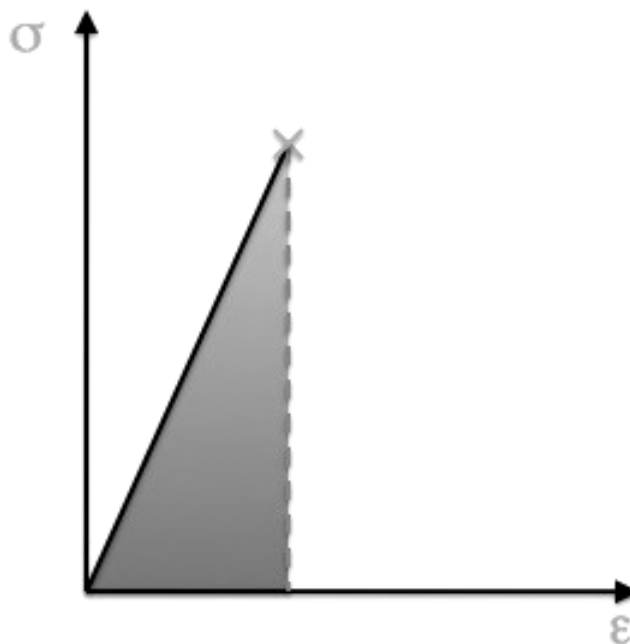


Figura 2.7: Obtenção da energia elástica na curva tensão x deformação

Colocando a Equação 2-18 em função de ϵ , e substituindo na Equação 2-19, tem-se a equação 2-20:

$$U_e = \frac{\sigma^2}{2E} \quad \text{Equação 2-20}$$

Segundo Meyers e Chawla (2009), a área que ocorre a liberação de energia elástica é a área representada na Figura 2.8. Multiplicando esta área ($2\pi a^2$) pela espessura, têm-se o volume afetado. O volume multiplicado pela energia elástica liberada (Equação 2-20), é o total de energia elástica liberada:

$$U_e = \frac{\sigma^2}{2E} 2\pi a^2 B \rightarrow \frac{\sigma^2 \pi a^2 B}{E} \quad \text{Equação 2-21}$$

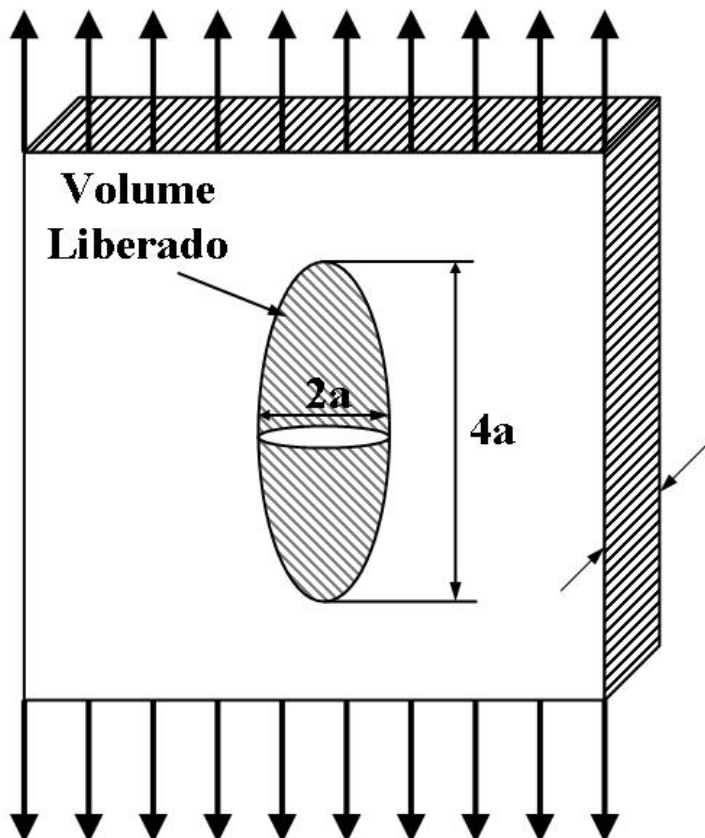


Figura 2.8: Uma placa com furo passante de comprimento $2a$ sob aplicação de carga. (MEYERS, CHAWLA, 2009)

Imaginando agora o caso da placa com furo passante da Figura 2.8, tracionada perpendicularmente ao plano da elipse, haverá um aumento da trinca, caso a taxa de liberação da energia elástica ultrapasse a taxa de aumento da energia superficial sendo que, no final, o somatório das duas taxas deve ser zero (ver Equação 2.22) (FAHRAMAND, 2000).

$$E = 0 \rightarrow -\frac{\partial U_e}{\partial a} + \frac{\partial U_s}{\partial a} = 0 \quad \text{Equação 2-22}$$

Derivando-se a Equação 2-22 em relação ao aumento da trinca ∂a , têm-se a equação 2-23:

$$\frac{\partial U_e}{\partial a} = \frac{2\sigma^2 \pi B a}{E} \quad \text{Equação 2-23}$$

E a derivada da Equação 2-17 fica como a equação 2-24:

$$\frac{\partial U_y}{\partial a} = 4B\gamma \quad \text{Equação 2-24}$$

Resolvendo a Equação 2-22 com as Equações 2-23 e 2-24, tem-se a equação 2-25 e 2-26:

$$\frac{\partial U_y}{\partial a} = \frac{\partial U_e}{\partial a} \rightarrow \frac{\sigma^2 \pi a}{E} = 2\gamma \quad \text{Equação 2-25}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi a}} \quad \text{Equação 2-26}$$

O balanço energético deduzido aqui pode ser expresso graficamente, conforme a Figura 2.9. A energia resultante, ao atingir o ponto máximo (ou onde a derivada se iguala a zero, como na Equação 2-22), indica que a trinca possui energia suficiente para criar mais superfícies, com liberação da sua energia elástica.

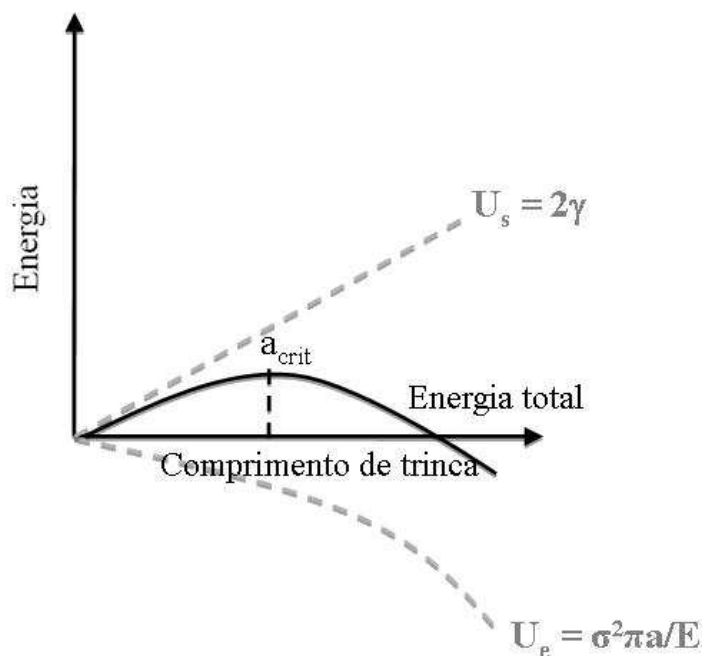


Figura 2.9: Balanço de energias envolvidas na teoria de Griffith.

A Equação 2-26 é válida somente para sólidos idealmente frágeis, mas para metais não houve uma boa correlação com os resultados experimentais. Para adequar o uso desta importante teoria para os materiais que se deformam plasticamente, Irwin e Orowan modificaram a equação de Griffith, conforme a Equação 2.27:

$$\sigma = \left(\frac{2E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi a} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 2-27}$$

γ_p representa o trabalho plástico por unidade de área de superfície criada, geralmente maior do que γ_s , que representa o trabalho elástico por unidade de área de superfície criada (ANDERSON, 1995).

Através da Equação 2-27, pode-se chegar a Equação 2-28, que descreve o comportamento de K para o modo I de carregamento:

$$K_I = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad \text{Equação 2-28}$$

onde Y é o fator de forma, que é uma função da geometria e posição da trinca.

O valor crítico de K é chamado de tenacidade à fratura (K_C) e é a medida de resistência do material à fratura instável. O critério desenvolvido por Irwin, na verdade, estabelece o nível crítico de intensidade de tensão na ponta da trinca que irá causar fratura (FAHRAMAND, 2000).

O lado esquerdo da Equação 2-25 é chamado de taxa de liberação de energia elástica (G) e o lado direito é a taxa de absorção de energia para criação de novas superfícies. Na realidade, somente o primeiro parâmetro é uma variável, já que o segundo é constante para cada material. A Equação 2-26 descreve o momento em que haverá instabilidade elástica numa trinca sujeita a tração monotônica. Porém, numa trinca sujeita a crescimento subcrítico (fadiga, por exemplo), este mecanismo não se aplica. O parâmetro da mecânica da fratura que descreve o comportamento na ponta da trinca mais geral é chamado de fator de intensidade de tensão (K). Os dois parâmetros da mecânica da fratura (G e K) foram ligados por Irwin através da equação 2-29 (FAHRAMAND, 2000).

$$G = \frac{\sigma^2 \pi a}{E} = \frac{(\sigma\sqrt{\pi a})^2}{E} = \frac{K^2}{E} \quad \text{Equação 2-29}$$

2.2.5 Variação de K com a espessura

A Figura 2.10 mostra como G (que é proporcional a K^2) varia com a espessura. A região I mostra um comportamento linear de G com B , para um corpo de pequena espessura. Neste caso, o estado plano de tensão predomina, e há um escoamento em um plano a 45° em relação à superfície do corpo. Neste caso, a trinca anda em modo de cisalhamento (GDOUTOS, 2005).

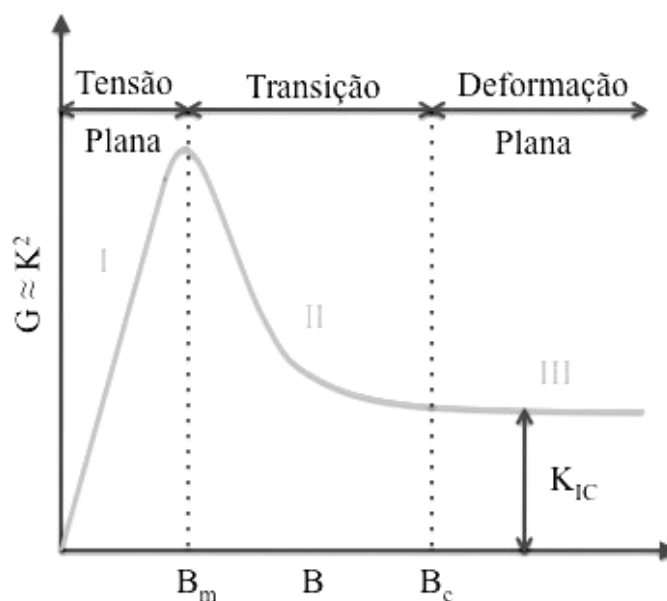


Figura 2.10: Variação de K_c (ou G_c) com a espessura.

Para corpos de grande espessura (região III), o valor de G não varia com a espessura, predominando um estado de deformação plana. Ocorre então uma diminuição da ductilidade do material, e a fratura se dá em menores valores de taxa de liberação de energia de deformação (G). Esta região apresenta o valor de K_{IC} . A região II é a transição entre um estado e outro, e varia entre o estado de maior tenacidade para o estado de menor tenacidade (GDOUTOS, 2005)

Irwin sugeriu a Equação 2-30 que correlaciona o K_c com K_{IC} :

$$K_c = K_{Ic} \sqrt{1 + \frac{1,4}{B^2} \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_\gamma} \right)^4}$$

Equação 2-30

2.2.6 Tensões residuais

As tensões podem ser divididas em primárias e secundárias. As tensões primárias são resultantes da interação de esforços externos. As tensões secundárias, que são as tensões residuais, são resultantes da interação entre partes adjacentes do mesmo componente ou estrutura, que impõe restrições a deformações diferenciais localizadas (ANDERSON, 1995).

Tensões residuais são tensões que podem existir em um material quando todas as cargas externas são removidas. Eles são chamados, às vezes, de tensões internas. Tensões residuais que podem existir em função de mudanças de temperatura não uniformes, como na soldagem, são também chamadas de tensões térmicas (KOU, 2003)

Portanto, por definição, tensões residuais constituem um sistema em equilíbrio. O nível de tensão residual varia conforme a posição. Tensão de tração em uma região deve ser balanceada por tensão de compressão em outra. As tensões residuais devem ser balanceadas, de forma que a soma das forças atuantes, através de uma seção em um corpo, deve ser zero (HOSFORD, 2005).

Uma variedade de processos térmicos e mecânicos produzem tensões residuais que podem ser prejudiciais ao desempenho de peças e componentes de aço. As tensões residuais podem produzir distorção e trincas durante o tratamento térmico ou processamento posterior do material, ou mesmo falha em serviço em níveis de tensão abaixo dos níveis de projeto.

As tensões residuais surgem devido: (a) Fatores térmicos, isto é, tensões térmicas causadas por gradientes de temperatura ao longo da seção transversal de uma peça durante o aquecimento e resfriamento; (b) Fatores mecânicos, quando existem gradientes de deformação plástica, durante o processamento mecânico a frio do material; (c) Fatores metalúrgicos, isto é, quando transformações de fase produzem expansão/contração não uniforme ao longo da seção da peça.

Se por sorte ou intencionalmente definido em projeto, as tensões residuais compressivas se encontrarem nos locais de máximas tensões primárias, então as tensões efetivas serão menores. Esta tensão residual é portanto benéfica tanto para a resistência mecânica do material, pois tendem a fechar a ponta da trinca. Se, no entanto, a tensão residual for trativa, as tensões efetivas serão maiores, necessitando de uma carga menor para provocar a falha de um componente. Por isso, tanto a magnitude, quanto o sinal (trativa ou compressiva) da tensão residual é importante para designar seu efeito (HEARN, 1997)

As tensões primárias, entretanto, são capazes de levar o material ao colapso plástico, já que para as tensões secundárias isto não é possível. Esta tensão residual poderá melhorar a tenacidade do material, entretanto, se uma tensão secundária elevada ocorrer na ponta da trinca. Na análise linear elástica, as tensões primárias e secundárias são tratadas da mesma maneira. A intensidade total da tensão é simplesmente a soma das componentes primárias e secundárias, como na Equação 2-31 (ANDERSON, 1995).

$$K_I^{total} = K_I^p + K_I^s \quad \text{Equação 2-31}$$

As tensões residuais podem ocorrer a uma escala macroscópica ou microscópica, dependendo da área afetada. A nível microscópico, podem incluir-se as tensões formadas quando da transformação martensítica dos aços. As tensões geradas durante a soldagem, no entanto, podem afetar áreas consideráveis (BRANCO; FERNANDES; CASTRO, 1986).

Quase todos os estudos sobre tensões residuais na soldagem se referem às tensões residuais macroscópicas. Muito pouco é conhecido a respeito das tensões residuais microscópicas, apesar de sua conhecida influência sobre as tensões residuais macroscópicas (ANTUNES, 1995).

A soldagem é um processo de fabricação complexo, onde o metal é levado rapidamente à fusão, seguido de resfriamento para a temperatura ambiente. Ocorre brusco ciclo térmico e tensões térmicas acompanhadas de transformações metalúrgicas (ANTUNES, 1995).

Tensões oriundas de ciclos térmicos de soldagem podem ser relacionados com o problema das três barras conectadas, como mostra a Figura 2.11. Inicialmente, todas as barras estão a temperatura ambiente. A barra do meio é aquecida, porém as barras laterais impedem a sua expansão térmica. Consequentemente, uma tensão de compressão é

produzida na barra do meio, que irá aumentar com a temperatura até que a tensão de escoamento para compressão seja atingida. Quando o aquecimento é suspenso, a barra resfria, e sua contração térmica é impedida pelas barras laterais. Conseqüentemente, as tensões compressivas da barra do meio diminuem rapidamente, mudando para tensão de tração, e aumenta com a diminuição da temperatura, até que a tensão de escoamento para tração seja atingida. Assim, uma tensão residual, igual à tensão de escoamento é introduzida na barra do meio quando ela é resfriada até a temperatura ambiente. A tensão residual nas barras laterais é compressiva, sendo igual à metade da tensão de escoamento do material (KOU, 2003).

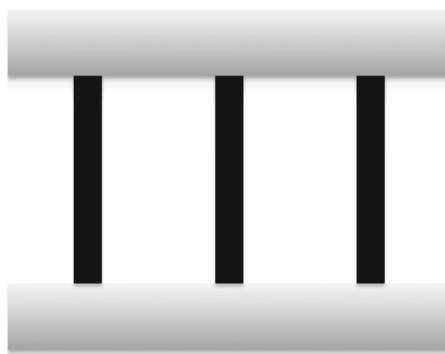


Figura 2.11: Três barras conectadas, sendo a do meio aquecida.

Pode-se usar este fenômeno para explicar o comportamento do metal de solda e do metal de base, sendo a solda correspondente à barra do meio, e o metal de base às barras laterais. Como a ZAC também se aquece consideravelmente, ela também adquire um perfil trativo devido ao resfriamento, assim como a solda, e o comportamento compressivo irá aparecer no metal de base adjacente à ZAC (KOU, 2003).

A magnitude e a distribuição das tensões residuais irão depender do grau de pré-aquecimento, da energia de soldagem, do número de passes, da combinação metal base/metal de solda e da habilidade do operador. O fato de existirem diferenças em outras propriedades físicas do metal base, metal de solda e zona afetada pelo calor (ZAC), no entanto, não significa, necessariamente, que as falhas irão estar associadas às zonas de

maior tensão residual. Geralmente, é a zona afetada pelo calor que apresenta maiores picos de tensão residual (HEARN, 1997).

A Figura 2.12 mostra o comportamento típico de distribuição da tensão residual numa solda de topo. A distribuição da tensão residual longitudinal σ_x , em função da posição no eixo y , perpendicular ao cordão de solda, pode ser aproximada pela Equação 2.32 (KOU, 2003).

$$\sigma_x(y) = \sigma_m \left[1 - \left(\frac{y}{b} \right)^2 \right] \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y}{b} \right)^2 \right] \quad \text{Equação 2-32}$$

onde σ_m é a tensão residual máxima, que geralmente é tão alta quanto a tensão de escoamento do metal de solda. O parâmetro b é a largura da zona sob tensão trativa (KOU, 2003)

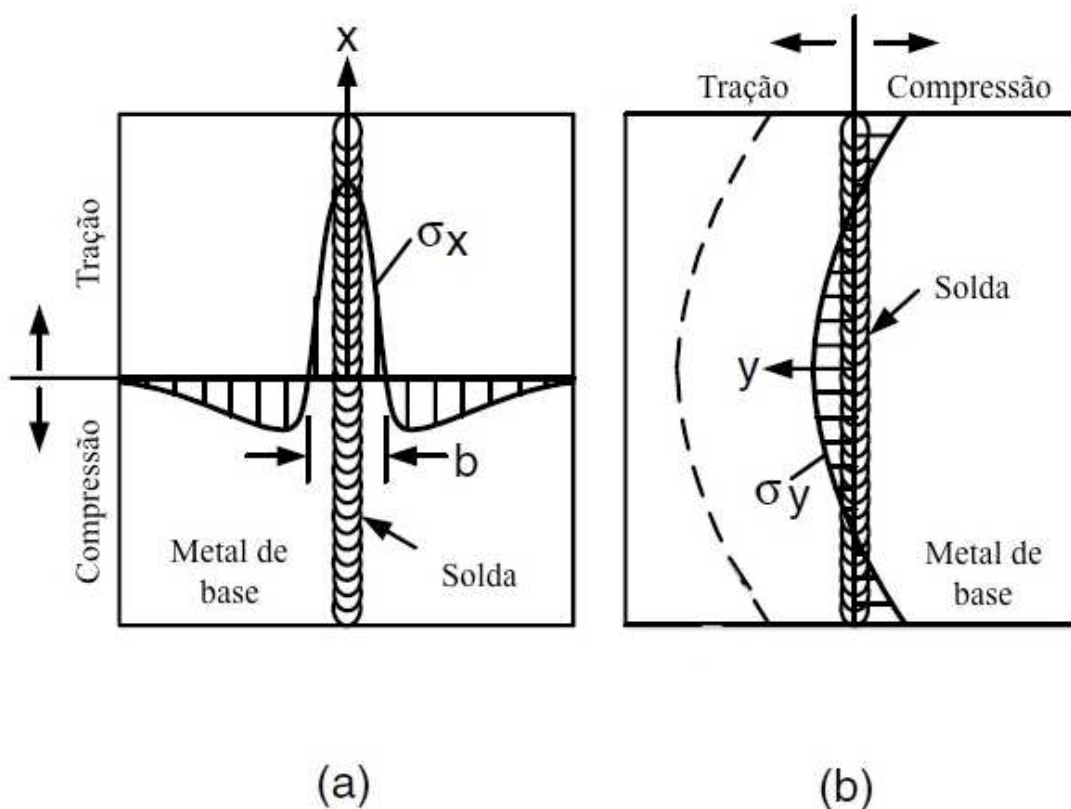


Figura 2.12: Distribuição de tensão residual típica de uma solda de topo. (a) longitudinal e (b) transversal (KOU, 2003).

Como pode ser visto na Figura 2.12 (b), a tensão residual transversal (σ_y) apresenta uma tensão de tração relativamente pequena no meio do cordão de solda. Isto ocorre porque a contração térmica na direção transversal é impedida pelo metal de base mais longe da solda. Tensões de compressão nas bordas balanceiam as tensões trativas no meio da solda (KOU, 2003).

2.3 Proteção catódica

Durante a fabricação dos metais, é fornecida uma energia para que o material se dissocie de sua forma mais estável (minério), para um estado de mais alta energia, o metal. Pelo seu estado metaestável, o metal tende a retornar ao seu estado original, ocorrendo então reações de corrosão, que devolvem o metal à sua forma original de composto, liberando energia (DUTRA; NUNES, 2006).

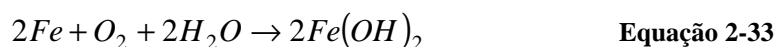
A proteção catódica é um método que pretende combater a corrosão, através do fornecimento de energia ao sistema, sendo muito utilizado em estruturas marítimas. A água do mar, além de apresentar alta condutividade elétrica devido à presença de cloreto de sódio, apresenta gases dissolvidos, tais como oxigênio, que potencializam a corrosividade do meio. (SHREIR; JARMAN, 1994).

A maioria das estruturas numa plataforma de petróleo submersa é construída com aço carbono, por ser um aço com propriedades adequadas e de baixo custo. Sua utilização, no entanto, exige medidas adicionais de proteção contra a corrosão, já que este corrói acentuadamente em água do mar. Situações mais críticas, porém, exigem outros tipos de aços, como os aços superdúplex.

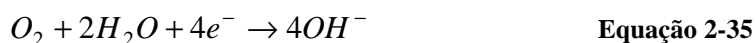
Os aços superdúplex, como visto no Item 2.1, apresentam elevada resistência à corrosão, não havendo a necessidade de sua proteção em água do mar pelos mesmos sistemas. Porém, como a proteção catódica envolve a condução elétrica, havendo contato entre os dois materiais (aço carbono e aço superdúplex, por exemplo), haverá fuga de corrente para o superdúplex. Desta forma, estes aços podem ser afetados pela proteção catódica de forma indireta.

2.3.1 Princípios eletroquímicos

A corrosão do metal em meio aquoso aerado pode ser descrita pela Equação 2-33:



O produto, hidróxido de ferro II, é normalmente oxidado para Fe_3O_4 ou hidrato de óxido férrico ($FeOOH$). Para uma melhor explicação, é conveniente considerar as reações metálicas e não-metálicas separadamente, como mostram as Equações 2-34 e 2-35 (SHREIR; JARMAN, 1994).



Para que ocorra a reação da equação 2-35, é necessário que 4 elétrons sejam fornecidos ao sistema. Assim, conclui-se que a corrosão é uma reação química, que ocorre por mecanismo eletroquímico, envolvendo espécies químicas e elétricas (SHREIR; JARMAN, 1994).

A Equação 2-34, que envolve a liberação de elétrons e consumo do metal, é chamada de reação anódica, e a Equação 2-35, que envolve o consumo de elétrons e das espécies dissolvidas no meio, é chamada de reação catódica. Para estas reações ocorrerem, todos os elétrons da reação anódica são consumidos pela reação catódica, de forma que o metal desenvolve um potencial mais ou menos constante, denominado potencial de corrosão (E_{corr}) (SHREIR; JARMAN, 1994).

2.3.2 Pilhas de corrosão

Como visto anteriormente, ao haver um equilíbrio entre as reações catódica e anódica, é desenvolvido um potencial para cada combinação metal/eletrólito (E_{corr}). Este potencial é medido em relação a um eletrodo de referência.

Existem diversos pares de eletrodos de referência, entre os quais, os práticos, para uso em campo, e os eletrodos para uso em laboratório. Os eletrodos de laboratório são os de hidrogênio e o de calomelano saturado (ECS). Os eletrodos de campo mais usados são

os de cobre/sulfato de cobre saturado, prata/cloreto de prata e zinco (DUTRA; NUNES, 2006).

A imersão de um metal em soluções eletrolíticas determina o estabelecimento de uma diferença de potencial entre as duas fases, a líquida e a sólida. O potencial desenvolvido mostra a facilidade com que os átomos do eletrodo metálico perdem elétrons ou a facilidade com que os íons da solução recebem elétrons. Para obter o potencial de um determinado sistema, convencionou-se que a concentração de 1 molar seria estabelecido para todas as medições (GENTIL, 1982).

Este potencial se chama potencial padrão ou potencial normal, e seu eletrodo, eletrodo padrão ou meia pilha padrão. Para se medir este potencial, liga-se a um segundo eletrodo, tomado como referência. Devido à diferença de potencial entre estes eletrodos, haverá um fluxo de elétrons do eletrodo de maior potencial para o outro. Assim, valores relativos de potencial podem ser determinados experimentalmente, comparando-se o potencial da meia pilha com o eletrodo padrão, ou o eletrodo de hidrogênio, que é fixado como tendo potencial zero (GENTIL, 1982).

Para que se permita medir valores de potencial diferentes de uma solução de 1 molar, Nerst desenvolveu uma equação que utiliza o valor do potencial padrão E^o , o potencial observado E_e , a constante geral dos gases R , a temperatura T em kelvin, o número Z de elétrons envolvidos, a constante de Faraday F , a atividade do eletrodo no estado reduzido a_{red} e a atividade do eletrodo no estado oxidado a_{ox} , como mostra a Equação 2-36. (GENTIL, 1982)

$$E_e = E^o - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad \text{ou} \quad E_e = E^o + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad \text{Equação 2-36}$$

Ao se estabelecer um potencial de equilíbrio entre dois eletrodos, pode-se obter uma característica fundamental do comportamento do eletrodo, que é a densidade de corrente de troca I_o (TALBOT; TALBOT, 1998).

A corrente entrando e saindo do material é a corrente parcial, e a sua magnitude no equilíbrio é a densidade de corrente de troca I_o (ROBERGE, 2000). Pode-se utilizar o valor de I_o para fins práticos. Utilizando a Lei de Faraday (Equação 2-37), pode-se derivar equações que permitem calcular a perda de massa e de espessura por unidade de área em

função do tempo, como nas Equações 2-38 e 2-39, respectivamente, ou então calcular a quantidade de subprodutos gerados.

$$m = \frac{AI_0t}{ZF} \quad \text{Equação 2-37}$$

$$m \bullet = \frac{AI_0}{ZF} \quad \text{Equação 2-38}$$

$$e \bullet = \frac{AI_0}{\psi ZF} \quad \text{Equação 2-39}$$

onde m é a massa em gramas do metal, A a massa atômica do metal, Z a valência, I_0 a intensidade de corrente elétrica em Amperes, t o tempo em segundos, F a constante de Faraday (96489), $m \bullet$ a perda de massa por unidade de tempo ($\delta m / \delta t$), $e \bullet$ a perda de espessura em função do tempo ($\delta e / \delta t$), e em função da densidade ψ do metal (JAMBO; FÓFANO, 2008).

O metal se dissolve como íon, e se deposita na superfície do metal com a mesma taxa. Esta densidade de corrente de corrosão não pode, portanto, ser medida diretamente, porque no potencial de corrosão circula também, pelo metal, uma corrente catódica que tem valor igual ao da corrente anódica, porém, de sentido oposto. Caso seja ligado um amperímetro ao metal em E_{cor} , o valor da corrente será zero, embora o metal esteja se corroendo. Sendo assim, a corrente de corrosão só pode ser obtida de modos indiretos. Um método aplicado para este fim se baseia na extrapolação das retas de Tafel (GENTIL, 1982).

Tafel, experimentalmente, obteve a seguinte relação:

$$\eta^a = a \pm b \log I_0 \quad \text{Equação 2-40}$$

onde a e b são constantes e η^a é chamado de sobrepotencial. Como pode ser visto na Figura 2.13, quanto maior a densidade de corrente de troca, que depende da relação metal/meio, menor é o valor de η imposto para se obter a mesma densidade de corrente I_0 (JAMBO; FÓFANO, 2008).

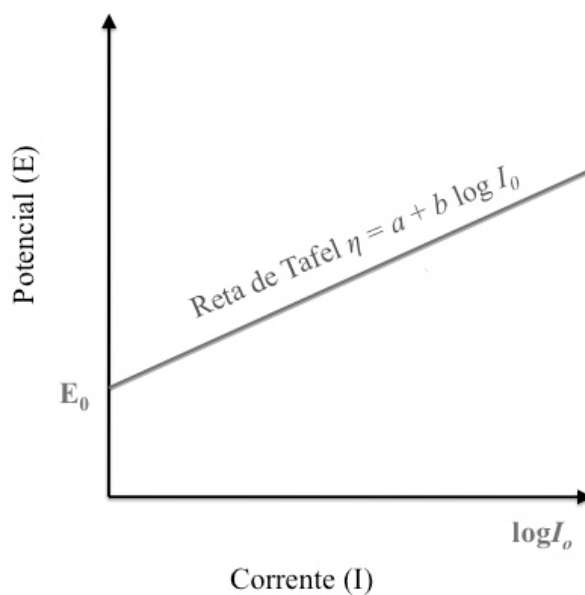


Figura 2.13: Curva de polarização potencioestática anódica. (GENTIL, 1982)

Após o metal atingir o seu potencial de equilíbrio E_{cor} , ele poderá sofrer variação, caso uma corrente circule pelo eletrodo. O valor do novo potencial E' dependerá da corrente aplicada. A diferença entre os dois potenciais é chamada sobrepotencial η (ver Equação 2-41). Este processo se denomina polarização (GENTIL, 1982).

$$E_{cor} = E' - \eta \quad \text{Equação 2-41}$$

Colocando-se em contato dois metais de potenciais diferentes, o de potencial menor irá aumentar em direção ao de maior, e vice-versa. No primeiro caso, diz-se que o metal está sofrendo polarização anódica, e o segundo, polarização catódica. Este comportamento pode ser observado na Figura 2.14. Em cada ponto da curva, a sobrevoltagem η é igual a I_o multiplicada pela resistência R_e do eletrólito (GENTIL, 1982).

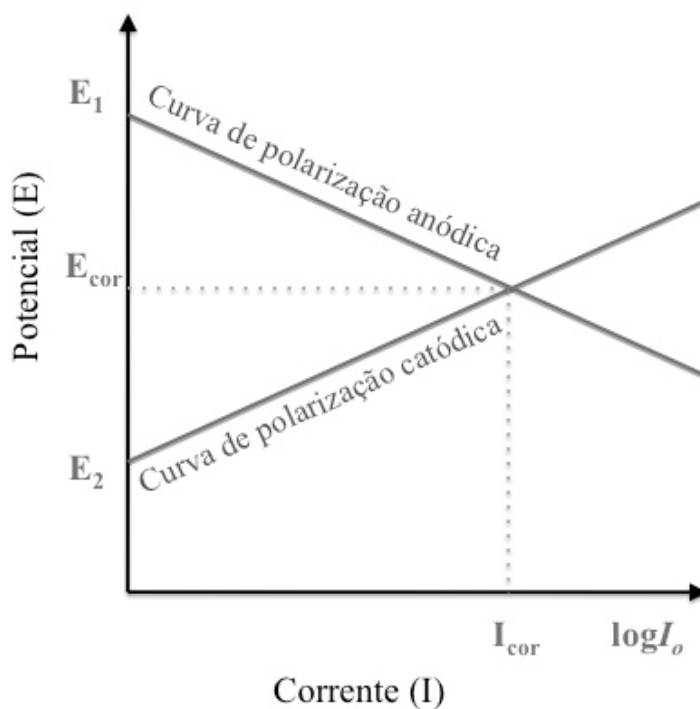


Figura 2.14: Variação do potencial em função da corrente circulante: polarização. (GENTIL, 1982)

2.3.3 Princípios básicos de proteção catódica

A proteção catódica é um meio de combate à corrosão que consiste em transformar a estrutura a proteger no catodo de uma célula eletroquímica ou eletrolítica.

Caso sejam retirados elétrons da superfície de um metal, a reação da Equação 2-34 irá aumentar a velocidade para suprir os elétrons retirados. Isso causará um aumento da dissolução do metal e, portanto, da corrosão. Se ao contrário, forem introduzidos elétrons na superfície do metal, a reação catódica irá acelerar e a reação anódica poderá ser inibida. Este é o princípio básico da proteção catódica (SHREIR; JARMAN, 1994).

O princípio teórico da proteção catódica pode ser visualizado na Figura 2.15. Quando é introduzida uma corrente no metal, o potencial do metal decresce e a taxa de dissolução anódica reduz consideravelmente (ROBERGE, 2000).

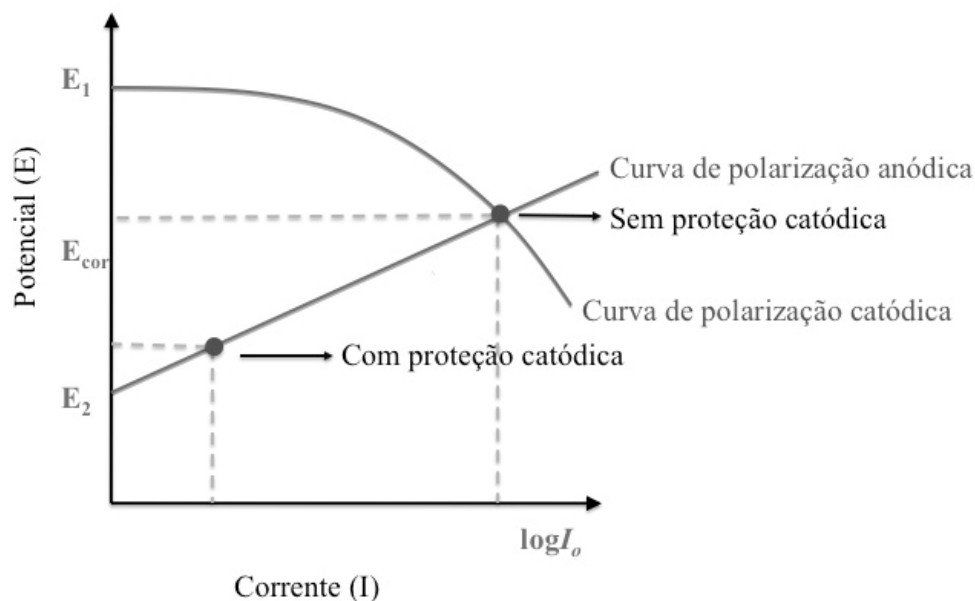


Figura 2.15: Diagrama de Evans ilustrando o comportamento da corrente quando o potencial é diminuído. (ROBERGE, 2000)

Para manter o metal com este potencial, uma energia provinda da proteção catódica deverá ser continuamente suprida. A reação anódica permanecerá então a níveis baixos de taxa de dissolução.

Uma outra maneira de se representar a proteção catódica é através do diagrama de Pourbaix. Este diagrama representa a relativa estabilidade de fases sólidas e de íons solúveis, que são produzidos pela reação entre um metal e um meio aquoso, como função de dois parâmetros: o potencial do eletrodo e o pH do meio (TALBOT; TALBOT, 1998).

A Figura 2.16 apresenta um esquema do diagrama de Pourbaix, com o efeito da proteção catódica no metal. A introdução de uma corrente faz com que o potencial seja reduzido até atingir a zona de imunidade no diagrama, deslocando o ponto A da figura até o ponto B. Em virtude das reações eletroquímicas no cátodo, há sempre a elevação do pH e o ponto final da proteção é o ponto C (DUTRA; NUNES, 2006).

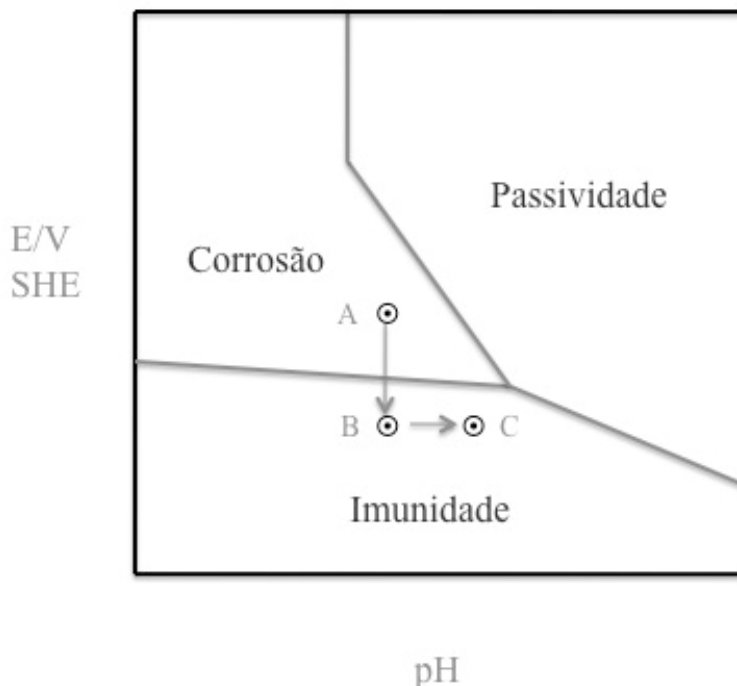


Figura 2.16: Diagrama esquemático do diagrama de Pourbaix, mostrando o comportamento do metal no diagrama, quando em proteção catódica.

Existem dois tipos de proteção catódica, ambos baseando-se no mesmo princípio, ou seja, injeção de uma corrente elétrica na estrutura, através do eletrólito. Na proteção catódica galvânica, a corrente elétrica é promovida pela força eletromotriz existente entre o metal a proteger e outro metal escolhido como ânodo, como resultado de seus diferentes potenciais eletroquímicos (DUTRA; NUNES, 2006).

O outro tipo de proteção catódica existente inclui um sistema em que corrente elétrica é fornecida ao sistema por uma força eletromotriz de uma fonte geradora de corrente contínua, utilizando um conjunto dispersor de corrente no eletrólito, constituído de anodos inertes, chamado de leito de anodos. A vantagem deste sistema é poder obter a potência que se deseja, em função da resistividade do eletrólito (DUTRA; NUNES, 2006).

2.3.4 Evolução do hidrogênio

Em princípio, é possível que a água haja como reagente catódico com a formação de hidrogênio molecular, como na equação 2-42:



na prática, porém, a reação catódica de redução do oxigênio (Equação 2-35) é mais favorável termodinamicamente e cineticamente. Mesmo na ausência de oxigênio, a evolução do hidrogênio é tão pequena que diminui consideravelmente a taxa de corrosão, pela diminuição da velocidade da reação catódica (SHREIR; JARMAN, 1994).

Apesar da evolução do hidrogênio ser pouco significativa em meios aerados neutros, a evolução do hidrogênio é importante quando trata-se de proteção catódica no aço. Quando o potencial é diminuído para prover proteção catódica, ele se torna um importante fator na determinação da corrente demandada. Este comportamento pode ser verificado na Figura 2.17, na qual a linha tracejada mostra a soma das reações catódicas de evolução de hidrogênio e de redução do oxigênio. Nota-se que quanto menor o potencial, maior é a corrente necessária para proteger o metal (SHREIR; JARMAN, 1994).

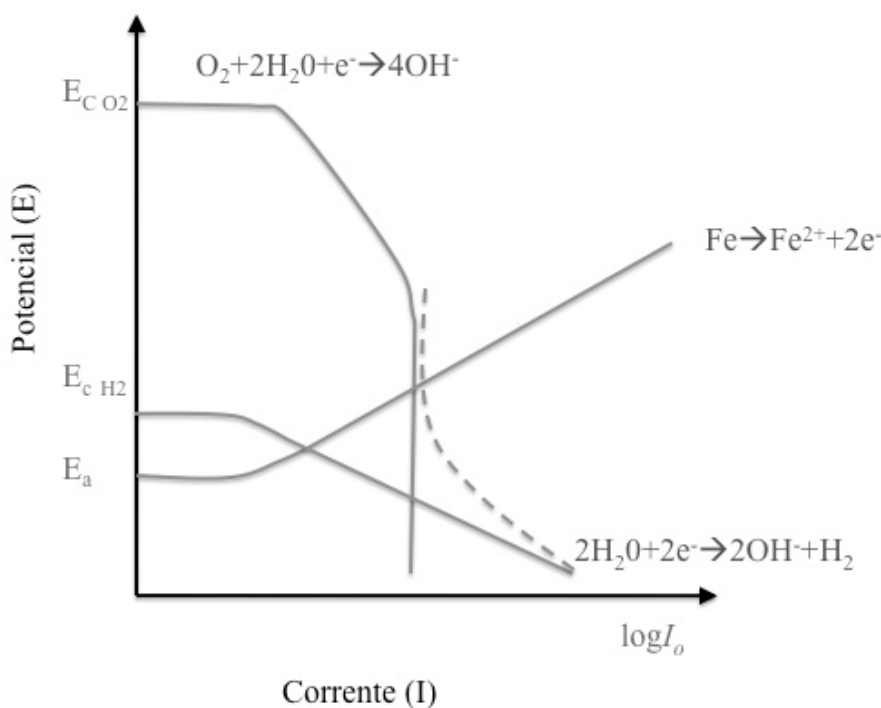
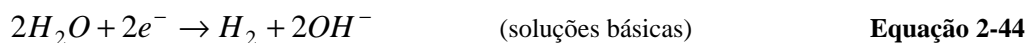
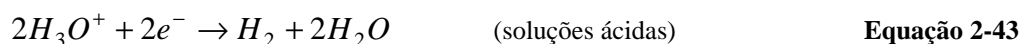


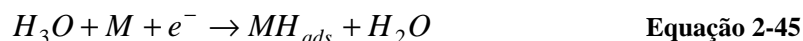
Figura 2.17: Diagrama de polarização mostrando a influência do potencial na determinação da influência das reações catódicas.

As duas principais formas de evolução do hidrogênio são apresentadas nas Equações 2-43 e 2-44 (ORIANI; HIRTH; SMIALOWSKI, 1985).



É aceito pela comunidade acadêmica que são necessários dois passos sucessivos para que ocorra a evolução do hidrogênio. O primeiro passo, que é comum a todos os metais, consiste em:

a) descarga de prótons hidratados (soluções ácidas) na equação 2-45



b) eletrólise da água (soluções básicas) na equação 2-46



O segundo passo depende do metal e da densidade de corrente catódica. O destacamento de átomos de hidrogênio da superfície do metal ocorre através de dessorção química (também chamada de recombinação catalítica), como na equação 2-47, que pode ocorrer em meios ácidos ou alcalinos:



ou então dessorção química:



Uma quantidade de metal pode absorver hidrogênio, e esta absorção promove uma reação alternativa para a dessorção química ou eletroquímica de átomos de hidrogênio. Normalmente, uma pequena porção de íons liberados pelo cátodo entra no metal. A taxa com que o hidrogênio entra depende de muitas variáveis, tais como, a natureza do metal ou liga, sua composição e história térmica, densidade de corrente catódica, potencial do eletrodo, temperatura, pressão, etc (ORIANI; HIRTH; SMIALOWSKI, 1985).

2.4 Fragilização pelo hidrogênio

O hidrogênio é o menor átomo em tamanho e simplicidade eletrônica dentre todos os elementos, e está presente nos aços de forma iônica. A descoberta de que o ferro liberava hidrogênio quando imerso em ácido sulfúrico diluído foi feita por Cailletet em 1864. Em 1922, Bodenstein descobriu que uma quantidade de hidrogênio permeando no ferro poderia ser variada pela aplicação de corrente catódica (DELUCCIA, 1985).

O hidrogênio é uma impureza considerada deletéria para a maioria dos sistemas conhecidos. Chama-se fragilização pelo hidrogênio a degradação das propriedades do material causada pela presença de hidrogênio difundido concomitante à aplicação de uma carga. Apesar do extenso estudo, o mecanismo de fragilização ainda não está completamente compreendido (SOFRONIS, 1987)

A severidade da fragilização pode ser medida através de diversos parâmetros, como o alongamento até a falha, redução de área, resistência à tração e tenacidade à fratura. A redução destes parâmetros é suficiente para que haja fragilização pelo hidrogênio, e não precisa necessariamente que haja fratura por clivagem para reconhecer o fenômeno (SOFRONIS, 1987).

Muito se tem falado na literatura de corrosão sob tensão induzida pelo hidrogênio (HISC – *Hydrogen Induced Stress Corrosion*). Este fenômeno, porém, não será aqui abordado, pois para este trabalho, o que é relevante é o máximo tamanho de trinca permissível numa estrutura fragilizada pelo hidrogênio, independente do mecanismo que gerou esta trinca.

Aceita-se como regra geral que as trincas em meios aquosos tem dimensões pequenas o suficiente para evitar que o eletrólito entre em contato com a ponta da trinca. Assume-se, portanto, que a ponta da trinca encontra uma concentração de hidrogênio semelhante ao do volume do material sem a trinca, assim como assumiu Sofronis (1987) em seu trabalho de doutorado.

2.4.1 Fragilização pelo hidrogênio dos aços inoxidáveis dúplex

Recentemente, muitas pesquisas tem apontado a fragilização por hidrogênio, resultante da proteção catódica, em aços inoxidáveis dúplex e superdúplex, em água do mar (OLSEN, et al. 2009) (OLSEN, et al. 2008) (COMER; LOONEY, 2008).

Outros trabalhos ainda avaliam a perda de propriedades destes aços, quando submetidos a outros meios geradores de hidrogênio, quando da aplicação de um potencial (COCCO, et al. 2008) (ROYCHOWDHURY; KAIN, 2008).

A fim de melhor entender o fenômeno, a permeação do hidrogênio nestes aços também tem sido estudada (ZAKROCZYMSKY; OWCZAREK, 2002) (OLDEN; THAULOW; JOHNSEN, 2008) (TURNBULL; HUTCHINGS; MAY, 1991) (TURNBULL; HUTCHINGS, 1994).

Baptista e Brito (2008) encontraram fratura frágil em corpos-de-prova submetidos a vários potenciais aplicados (-800, -900, -1000 e -1100 mV_{ECS}), e encontraram um valor de K_{IEAC} para todos, e em três regiões, metal de base, metal de solda e ZAC (zona afetada pelo calor) para aços inoxidáveis superdúplex S32760.

Ensaio de baixa taxa de deformação realizados por Oltra, Bouillot e Magnin (1994) mostraram que, retirando-se o material trincado do “encharcamento” pelo hidrogênio, a trinca parava. Isto significa que é necessário uma contínua introdução de hidrogênio na estrutura do metal para que a fragilização ocorra.

De acordo com a Tabela 2.1, retirada de Turnbull e Hutchings (1994), a solubilidade do hidrogênio na austenita é 2.500 vezes maior do que na ferrita. Porém, o coeficiente de difusão é $5,5 \times 10^{-5}$ menor. Espera-se, portanto, que a ferrita transporte o hidrogênio e que este se aloje na austenita.

Tabela 2.1: Solubilidade e difusividade da ferrita e austenita a 293K (TURNBULL; HUTCHINGS, 1994).

	Solubilidade (S) (átomos H/Fe)	Difusividade (D) (m ² /s)	S_{γ}/S_{α}	D_{γ}/D_{α}
Ferrita	$2,8 \times 10^{-8}$	$6,0 \times 10^{-12}$	$2,5 \times 10^3$	$5,5 \times 10^{-5}$
Austenita	$7,0 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-16}$		

Delafosse e Magnin (2001) também demonstraram, estudando um aço dúplex submetido ao ensaio de tração através de um espectrômetro de massa iônico secundário, que somente os grãos de austenita em contato com a trinca possuíam hidrogênio, como na Figura 2.18. A região em branco representa os grãos de austenita com hidrogênio. Pode-se afirmar então que a matriz austenítica serve como reservatório de hidrogênio para a ferrita, que só irá receber os átomos quando do surgimento de uma falha. A fragilidade da austenita é explicada pelo modelo de plasticidade induzida pelo hidrogênio.

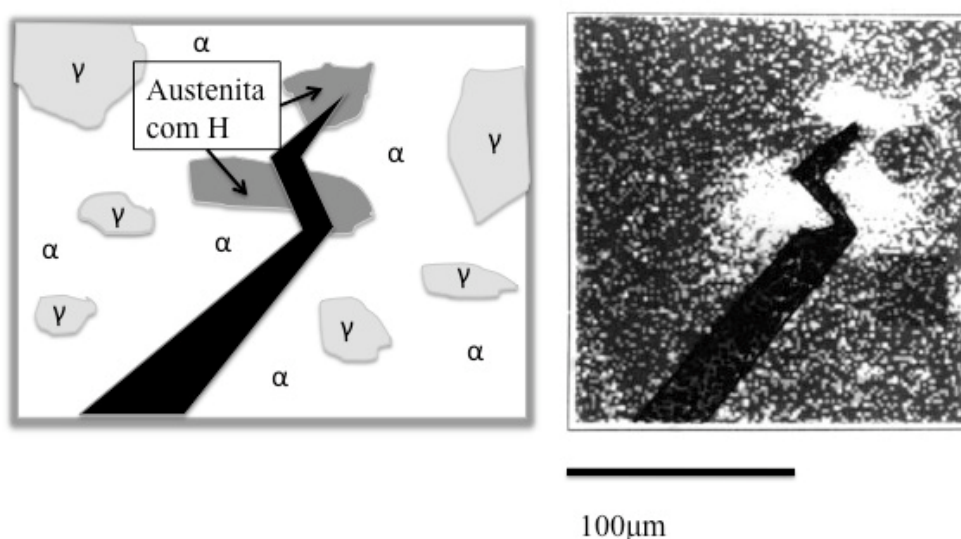


Figura 2.18: À esquerda, esquematização da imagem ao lado, tirado por espectrômetro de massa iônico secundário (branco = austenita rica em deutério) de um aço duplex submetido ao ensaio de tração com baixa taxa de deformação com 30 bar de pressão de hidrogênio e deutério. (DELAFOSSÉ; MAGNIN, 2001)

2.4.2 Mecanismo de Fragilização pelo Hidrogênio

O mecanismo de fragilização pelo hidrogênio ainda não está completamente elucidado pela comunidade científica. Várias teorias têm sido postuladas, não havendo nenhuma aceita como geral para todos os casos. Uma exceção é o caso dos aços inoxidáveis austeníticos e metais com forte tendência a formação de hidretos, para os quais já se tem uma explicação razoável para a fragilização (DICK, 1986).

Nestes casos, pode-se dividir o fenômeno de fragilização em dois sistemas distintos: os sistemas formadores de hidretos e os sistemas não-formadores de hidretos. No primeiro, o hidrogênio reage quimicamente com o metal, formando hidretos estáveis. Neste caso, a solubilidade diminui com o aumento de temperatura. No segundo, não há reação química entre o metal e o hidrogênio (SOFRONIS, 1987).

Pode-se distinguir também o fenômeno de absorção de hidrogênio de duas formas, isto é, fragilização por hidrogênio externa (FHE) e fragilização por hidrogênio interna (FHI). Na FHE, o hidrogênio é absorvido durante a utilização do material, havendo um gradiente de concentração desde a superfície. Na FHI, o hidrogênio se encontra homogeneamente disperso, tendo sido introduzido no material durante a fabricação ou reparo (DICK, 1986).

As teorias da fragilização, de acordo com Dick (1986) e Jambo e Fófano (2008) são:

1. Teoria da pressão interna: Zapffe e Sims foram os primeiros a desenvolver esta teoria para explicar o caso de aços que apresentavam concentração de hidrogênio maior do que a solubilidade de equilíbrio do hidrogênio no material. O hidrogênio em excesso na rede cristalina se precipitaria, na forma molecular, em defeitos internos, tais como microporosidades, desenvolvendo pressão interna suficiente para o alargamento dos poros e conseqüente formação de microtrincas. Esta teoria não pode explicar, entretanto, a fragilização em pressões reduzidas de hidrogênio.
2. Teoria da decoesão: Este modelo foi proposto inicialmente em 1958 por Troiano, sendo acrescentada depois por Oriani. Baseia-se no princípio que o hidrogênio atômico absorvido pelo material diminui a coesão interna entre os átomos da rede cristalina. Esta diminuição se deve à doação do elétron de hidrogênio para a nuvem eletrônica do metal, causando o aumento da força repulsiva, diminuindo a força de ligação entre os átomos. Outro fator importante é que as tensões aumentam sua solubilidade, aumentando a concentração de hidrogênio na ponta da trinca. Segundo Oriani, estas concentrações elevadas provocariam a fratura em regime totalmente elástico. Este efeito contradiz conceitos básicos de fractomecânica, na qual o local máximo de tensões se situa no seio da zona plástica. Segundo esta teoria, o avanço da trinca não se daria a partir da ponta

desta, mas sim por nucleação constante de microtrincas no seio desta zona, e por união destas com a trinca principal.

3. Transformação martensítica da austenita: A introdução de hidrogênio na austenita produz expansão da rede cristalina e tensões suficientes para que parte da austenita se transforme em martensita. Esta transformação pode gerar trincas na superfície, já que o fenômeno se restringe a zonas superficiais, devido a baixa difusividade do hidrogênio na austenita.
4. Formação de hidretos: Certos metais tais como paládio, nióbio, zircônio e titânio tem forte tendência a formar hidretos, em diferentes formas alotrópicas. As tensões mecânicas favorecem a formação de hidretos, sendo a ponta da trinca um local altamente tensionado, um local preferencial para nucleação de hidretos. Estes, por sua vez, favorecem a fratura por clivagem, que facilitam o crescimento da trinca. No caso do titânio e do zircônio, que apresentam duas fases alotrópicas α e γ , e podem existir como dúplex, são mais susceptíveis, pois os hidretos se formam na interface destas duas fases, causando fratura intergranular. Este fato foi confirmado para o aço inoxidável dúplex por Turnbull e Hutchings (1994).
5. Teoria da plasticidade localizada: Muitos pesquisadores tem sugerido que o hidrogênio age reduzindo a tensão requerida para movimentação de discordâncias. Portanto, o crescimento da trinca se dá por uma deformação plástica extremamente localizada na ponta da trinca (SHREIR; JARMAN, 1994).

Dentre as várias teorias, a baseada na decoesão parece ser a mais satisfatória explicação do caso mais comum de fragilização (aços de alta resistência) de fragilização intergranular por hidrogênio. A Fragilização transgranular parece ser um pouco mais problemática (SHREIR; JARMAN, 1994).

2.4.3 Difusão do hidrogênio em metais

Para aplicar as leis de difusão para o hidrogênio, é importante entender como é feita a sua absorção no metal. Colocando-se um pedaço de metal num eletrólito que contém íons deste metal, resulta na formação de uma dupla camada elétrica na interface metal-eletrólito, assim como apresentado na Figura 2.19. O modelo mais simples para esta dupla

camada é uma placa de capacitor na interface, a chamada dupla camada de Helmholtz (DELUCCIA, 1985).

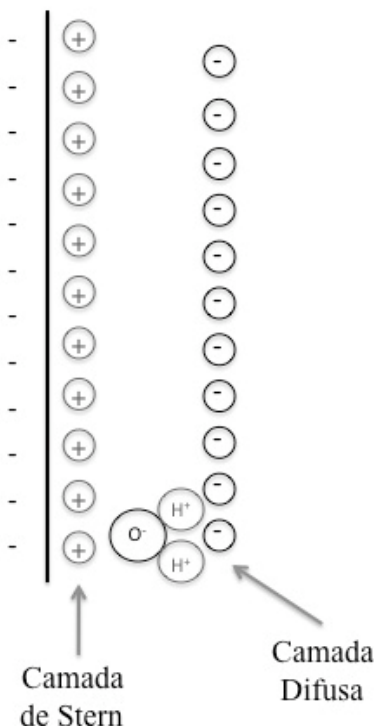


Figura 2.19: Modelo de dupla camada

As partículas carregadas que cruzam a dupla camada podem ser cátions ou ânions. No caso de um anodo, a superfície do metal está negativa, a camada de Stern positiva e a camada difusa (Gouy-Chapman) contém ânions solvatados pela molécula da água. No caso de uma polarização catódica, os elétrons introduzidos se acumulam na superfície, e assim a energia de ativação é aumentada, que leva ao incremento da dupla camada. A energia de ativação é a energia que as espécies devem ultrapassar para percorrer a dupla camada. Este aumento leva à diminuição de diluição de cátions metálicos pelo aumento da barreira energética. Porém, gera maior quantidade de hidrogênio na camada de Stern, já que é necessário equilibrar eletricamente a superfície. Quanto mais elétrons chegam à superfície do metal, mais hidrogênio é gerado (DELUCCIA, 1985).

A mobilidade do hidrogênio nos metais é alta, excedente em muitas ordens de grandeza de outros átomos intersticiais. A causa desta grande mobilidade ainda não está esclarecida, porque a natureza de interação entre o hidrogênio e o metal ainda não está bem

compreendida. Os modelos existentes de difusão de hidrogênio são baseados numa analogia feita no já conhecido comportamento dos elétrons nos sólidos (ORIANI; HIRTH; SMIALOWSKI, 1985).

A difusão no reticulado por saltos intersticiais é o principal mecanismo de difusão de hidrogênio em metais. O coeficiente de difusão no reticulado D pode ser descrito pela relação de Arrhenius, como mostra a Equação 2.50.

$$D = D_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{Equação 2-50}$$

onde E_a é a energia de ativação (J/mol), R é a constante dos gases (8,314 J/molK) e T é a temperatura (K) (OLDEN; THAULOW; JOHNSEN, 2008).

A Primeira Lei de Fick descreve a difusão de hidrogênio (fluxo de átomos de hidrogênio) de uma região de alta concentração de hidrogênio para uma região de baixa concentração, como mostra a Equação 2-51.

$$J_x = -D(\nabla C)_t \quad \text{Equação 2-51}$$

Em um metal ideal, sem “aprisionadores” (dependente do tempo), o processo de difusão é descrito pela Segunda Lei de Fick (ver Equação 2-52)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad \text{Equação 2-52}$$

onde C é a concentração, t é o tempo e x , y e z correspondem à posição geométrica que se quer medir a concentração (OLDEN; THAULOW; JOHNSEN, 2008).

A solução da Segunda Lei de Fick é a base principal para o cálculo da distribuição de hidrogênio em metais. Soluções analíticas da Equação 2-52 podem ser colocadas em difusão uniaxial (os átomos só se difundem em uma direção). A forma da Lei de Fick para o caso de uma dimensão, fica como a Equação 2-53 (OLDEN; THAULOW; JOHNSEN, 2008).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Equação 2-53}$$

A solução de parede grossa assume que somente um dos lados está tendo influência na concentração de hidrogênio. Esta solução, para uma concentração constante de hidrogênio na subsuperfície C_i , e concentração do hidrogênio no estado estacionário uniforme C_0 , é descrita pelas equações 2-54, na qual a equação 2-55 representa a função erro.

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_i - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad \text{Equação 2-54}$$

onde:

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-u^2) du \quad \text{e} \quad u = \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad \text{Equação 2-55}$$

onde $C(x,t)$ é a variação da concentração de hidrogênio com a profundidade e com o tempo (OLDEN; THAULOW; JOHNSEN, 2008)

Com este cálculo, é possível obter um perfil de distribuição da concentração de hidrogênio como função da profundidade e do tempo, como mostra a Figura 2.20.

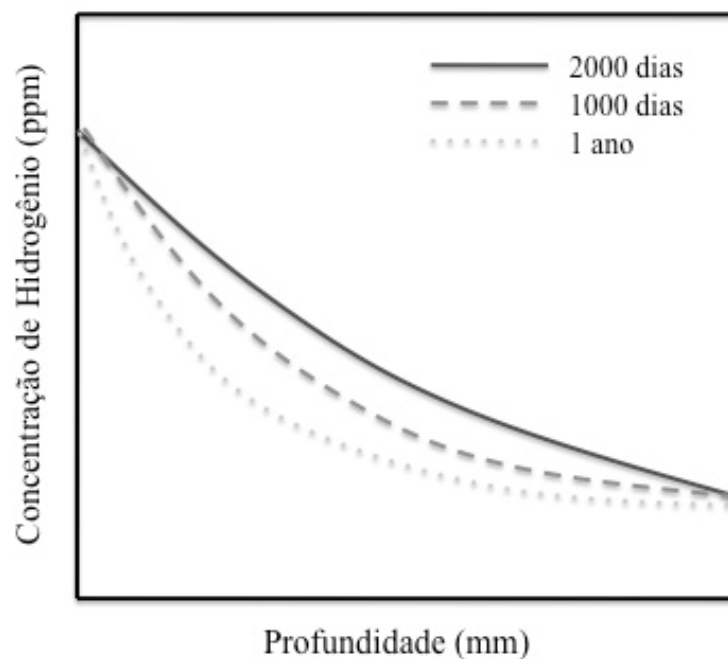


Figura 2.20: Variação da concentração de hidrogênio para soluções de paredes grossas.

2.4.4 Teste eletroquímico de permeação

Este método foi desenvolvido por Devanathan e Stachurski para determinar os coeficientes de difusão de hidrogênio em membranas metálicas. O método de permeação se baseia na medição instantânea do fluxo de hidrogênio que abandona a superfície de uma membrana metálica em função do tempo, a partir do momento em que se inicia a introdução de hidrogênio na superfície oposta da membrana (SOFRONIS, 1987).

Diferentemente dos métodos gasovolumétricos, na permeação eletroquímica, o carregamento e a extração de hidrogênio se dão através de reações eletroquímicas. A membrana metálica sujeita à permeação de hidrogênio atua como eletrodo bipolar, separando os eletrólitos de dois compartimentos isolados de uma dupla célula eletroquímica. Em um dos compartimentos, chamado compartimento catódico, ocorre a descarga de hidrogênio, que após permear pela membrana, é extraído do compartimento chamado anódico (SOFRONIS, 1987).

O hidrogênio difundido através da membrana é oxidado eletroquimicamente, mantendo-se o potencial anódico constante, com o uso de um potenciostato. A densidade de corrente anódica medida, fornece uma medida direta do fluxo de hidrogênio ($i = ZFJ$), sendo J é o fluxo, Z o número de elétrons envolvidos e F a constante de Faraday. O eletrólito usado no lado externo da membrana é alcalino (ORIANI; HIRTH; SMIALOWSKI, 1985). Uma representação esquemática deste método está apresentada na Figura 2.21.

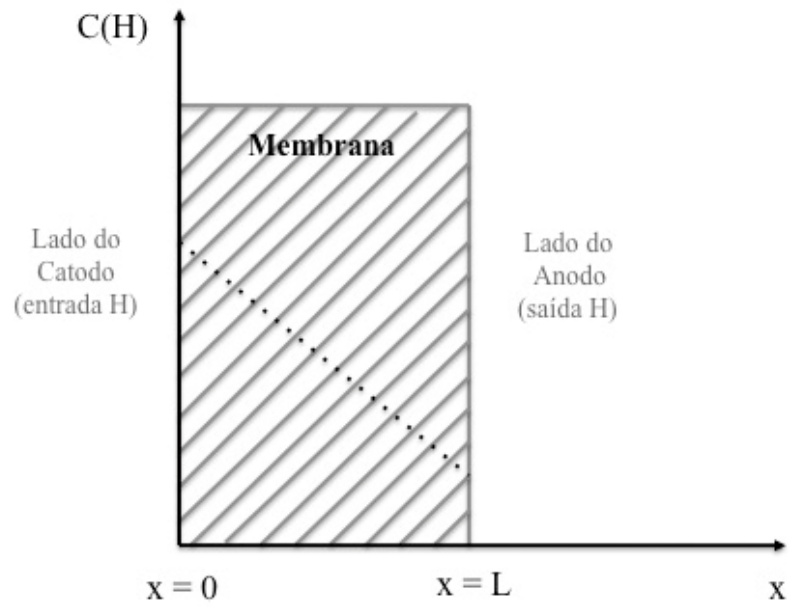


Figura 2.21: Permeação eletrolítica de hidrogênio através de uma fina membrana de metal.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Concentração de hidrogênio versus profundidade

O material utilizado como referência para os cálculos foi o superdúplex UNS S32760. A espessura considerada é de 18,6 mm, para um tubo de diâmetro de 6" ($\Phi_{\text{ext}} = 6,225''$), tendo como exemplo uma estrutura real utilizada em estruturas marítimas da Petrobras.

Para se obter o perfil de hidrogênio versus profundidade, utilizou-se as relações descritas no Item 2.4.3. Os valores de C_0 , C_i e D utilizados estão apresentados na Tabela 3.1. Esta tabela foi obtida através de dados experimentais para o aço considerado em Johnsen, et al. (2007). A temperatura utilizada foi de 22 °C, pois esta é a temperatura mais próxima da temperatura de trabalho das estrutura marítima em estudo.

Tabela 3.1: Valores utilizados na obtenção do gráfico do hidrogênio em função da distância da superfície. (TURNBULL; HUTCHINGS, 1994)

	4 °C	22 °C	80 °C
C_i [ppm]	40	145	560
C_0 [ppm]	1	1	1
D [m ² /s]	$3,4 \cdot 10^{-14}$	$0,5 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$

A concentração de hidrogênio foi calculada conforme a Segunda Lei de Fick, utilizando o método de paredes grossas. Foram considerados 4 períodos diferentes, isto é, 30, 60, 120 e 240 meses. Estes valores foram utilizados para gerar um gráfico de concentração de hidrogênio versus profundidade.

Num segundo momento neste trabalho, utilizar-se-á as mesmas condições para obter um gráfico semelhante, considerando um tempo de 10 anos, para diferentes potenciais, já que cada potencial gera uma determinada concentração na subsuperfície C_i .

3.2 Concentração de hidrogênio versus tenacidade à fratura

Para a obtenção do perfil de hidrogênio versus tenacidade à fratura, utilizou-se dados obtidos das experiências de Baptista e Brito (2008) e em Barth e Troiano (1972). No primeiro, foram realizadas ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo meio em corpos-de-prova padronizados de mecânica da fratura. Os corpos foram mantidos por no mínimo um mês nos potenciais de -800, -900, -1.000 e -1.100 mV_{ECS}, em relação ao eletrodo de calomelano saturado, sendo posteriormente submetidos ao ensaio de *step loading* sob carga prescrita. Os ensaios foram realizados em água do mar sintética na temperatura ambiente, para o metal de solda (MS), metal de base (MB) e zona afetada pelo calor (ZAC).

Obteve-se, portanto, valores de tenacidade à fratura (K_{IEAC}) para os quatro diferentes potenciais especificados acima, mais um sem aplicação de potencial e em três regiões distintas (MS, MB e ZAC). O K_{EAC} obtido sem aplicação de potencial é apenas indicativo, tendo em vista que fraturou de maneira dúctil, e uma análise da mecânica da fratura elastoplástica deveria ser realizada para se obter o valor real de tenacidade à fratura. Com estes dados, pode-se, portanto, obter uma relação entre potencial e tenacidade à fratura.

Para relacionar o potencial com a concentração de hidrogênio, utilizou-se um gráfico como aquele da Figura 3.1, obtido em um teste eletroquímico de permeação conduzido por Barth e Troiano (1972). Este teste foi realizado em um aço carbono 1045, em uma solução 3N NaCl.

Uma hipótese seria que o comportamento do potencial versus concentração de hidrogênio do superdúplex seja similar ao do aço 1045, diferindo apenas em valor. Este aço foi utilizado pois é um aço de alta resistência que também é susceptível de fragilização, é foi o único que possuía esta relação. Assim, o valor de concentração de hidrogênio na subsuperfície C_i da Tabela 3.1 na condição estudada (22 °C) foi utilizado para relacionar linearmente os valores obtidos do gráfico da Figura 3.1 com os possíveis valores para o superdúplex. Observa-se que o valor é correspondente a um potencial de -1050 mV_{ECS}. Este dois gráficos irão então gerar um único gráfico de concentração de hidrogênio versus tenacidade à fratura.

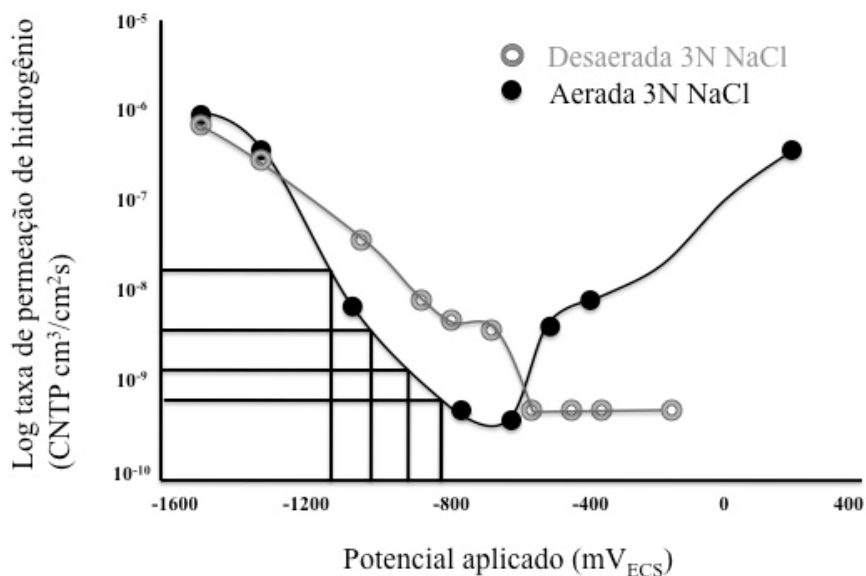


Figura 3.1: Teste eletroquímico de permeação de hidrogênio em aço carbono 1045, e os pontos de potenciais que foram utilizados em Baptista e Brito (2008). Gráfico retirado de Shreir, Jarman e Burstein (1994) apud Barth e Troiano (1972).

O procedimento de conversão da taxa de permeação para concentração de hidrogênio se encontra no Anexo A. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.1.

Os dados calculados são provenientes de um aço carbono SAE 1045, de forma que precisam ser relacionados linearmente com a concentração na subsuperfície C_i do superdúplex. Assim, se em -1.050 mV_{ECS} se obtém o valor de 145 ppm de concentração na superfície do superdúplex, então, via uma simples regra de três, pode-se encontrar os valores de concentração no superdúplex para os outros potenciais.

Com os quatro pontos obtidos, cria-se um gráfico, como o da Figura 3.2, que irá apresentar um caráter exponencial. Através de uma linearização de curvas, pode-se obter a Equação 3-1. Esta equação irá relacionar o potencial (abscissa) com a concentração de hidrogênio (ordenada) para o aço carbono. Substituindo-se o potencial de -1050 mV na abscissa, obtém-se a concentração do hidrogênio no aço 1045 para este potencial. Como se tem esta concentração para o superdúplex neste potencial, uma regra de três fornece os valores de concentração de hidrogênio para os outros potenciais.

$$y = 0,0008 \times e^{0,012x}$$

Equação 3-1

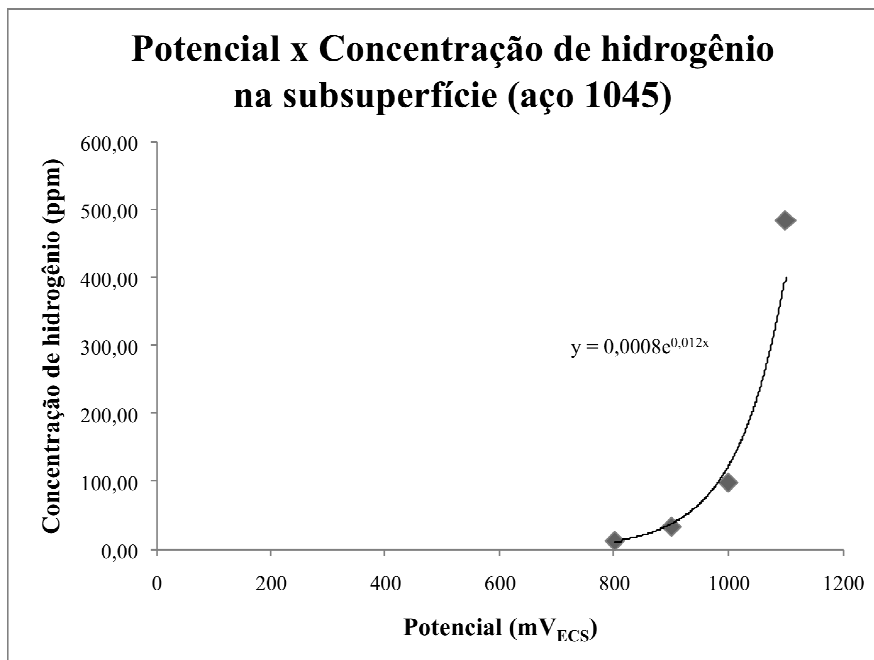


Figura 3.2: Gráfico do potencial versus concentração de hidrogênio para o aço 1045.

3.3 Tenacidade à fratura versus tamanho crítico de trinca

Os gráficos de tenacidade à fratura (K_{IEAC}) versus tamanho crítico de trinca foram obtidos no programa Crackwise 4, versão 4.1.5497.0, que utiliza a norma inglesa BS7910 (2008), nível 2A.

Para a geometria da trinca, utilizou-se a mais crítica que pode ser encontrada em um hardpipe de 6'' (6,625'' de diâmetro externo) com 18,6 mm de espessura de parede (B). Para isso, especificou-se uma trinca tipo superficial externa, na direção circunferencial, em uma placa curvada.

O valor de W (comprimento) foi igual ao tamanho da circunferência externa, e equivale a $2\pi R_{ext}$ (528,38 mm). O raio médio R_m foi de 84,138 mm. Não foi considerado nenhum desalinhamento, considerado um defeito primário para a construção de um hardpipe.

O menor valor de tamanho de trinca a foi de 0,1 mm e o comprimento $2c$ de 100 mm. Este último foi especificado grande o suficiente para se encontrar uma resposta constante. O parâmetro angular foi máximo.

As propriedades mecânicas do material utilizadas para cálculo foram 598 MPa para resistência ao escoamento σ_e (temperatura de trabalho = temperatura ambiente); 806 MPa de resistência à tração σ_r ; 207.000 MPa de módulo de Young; coeficiente de Poisson de 0,3; ponto de corte no diagrama FAD de 1,1739, como se utiliza normalmente; sem descontinuidade na curva de resistência.

As tensões primárias e secundárias foram variadas para simular uma estrutura real exposta a variadas tensões. Nas tensões primárias, somente foram consideradas as tensões de membrana P_m , descartando-se as tensões de flexão P_b . O fator de intensidade de tensão k_{tm} e k_{tb} foram considerados iguais a 1. Nas tensões secundárias, somente a tensão residual de membrana Q_m foi considerada, descartando-se as tensões residuais de flexão Q_b , de flexão térmicas Q_{tb} e de membrana térmicas Q_{tm} .

Para cada gráfico, manteve-se a tensão residual Q_m constante, e variou-se a tensão primária P_m em 50, 60, 70, 80 e 90 % da tensão de escoamento σ_y . A tensão residual Q_m foi variada em 40, 60, 80 e 100 % da tensão de escoamento σ_y . Estas tensões foram estipuladas para representar uma gama de situações que podem ser medidas através de uma análise de integridade estrutural para P_m e elementos finitos para Q_m . Através desta variação espera-se analisar o comportamento da estrutura na presença de uma trinca para diversas situações que podem ser encontradas em uma situação real.

A tenacidade foi variada de 60 a 170 MPa \sqrt{m} , que foi a variação obtida nos diversos potenciais aplicados. Os demais parâmetros se encontram na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Demais parâmetros introduzidos no programa

Crackwise.

<i>Parâmetro Crítico</i>	<i>Altura da trinca a</i>
Interações	500
Valor base	0,1
Passo inicial	5
Passo mínimo	0,001
<i>Parâmetro susceptível</i>	<i>Tenacidade K_{IEAC}</i>
Máximo	60
Mínimo	170
Pontos	50

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Concentração de hidrogênio versus distância da superfície

A partir da Segunda Lei de Fick, chegou-se à Figura 4.1, na qual se observa a concentração do hidrogênio em função da profundidade para diferentes tempos, para uma solução de paredes grossas (o hidrogênio só entra em um dos lados da peça).

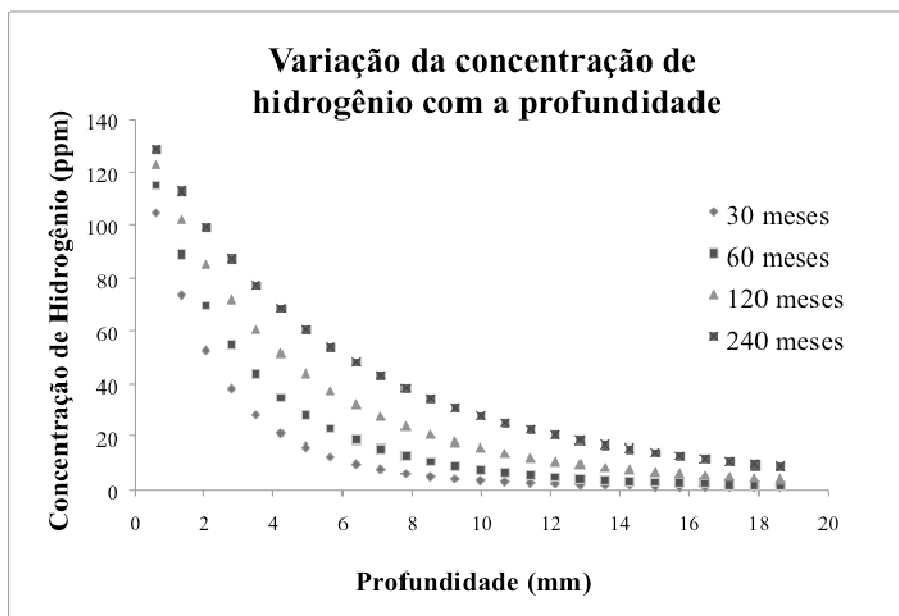


Figura 4.1: Simulação da concentração de hidrogênio através da seção de um hardpipe, pelo método de paredes grossas.

Pela Figura 4.1, nota-se que para a espessura de parede considerada, a concentração de hidrogênio já alcança a concentração estacionária para tempos menores que 10 anos e mesmo para tempo maiores alcança valores muito baixos de concentração de hidrogênio, resultando em valores maiores de tenacidade à fratura quanto mais profunda for a trinca.

4.2 Concentração de hidrogênio versus tenacidade à fratura

Para gerar este gráfico, foi preciso estabelecer primeiro uma relação entre o potencial da proteção catódica e a concentração de hidrogênio na subsuperfície para o superdúplex. O gráfico obtido está apresentado na Figura 4.2. Os valores são dados na Tabela 4.1.

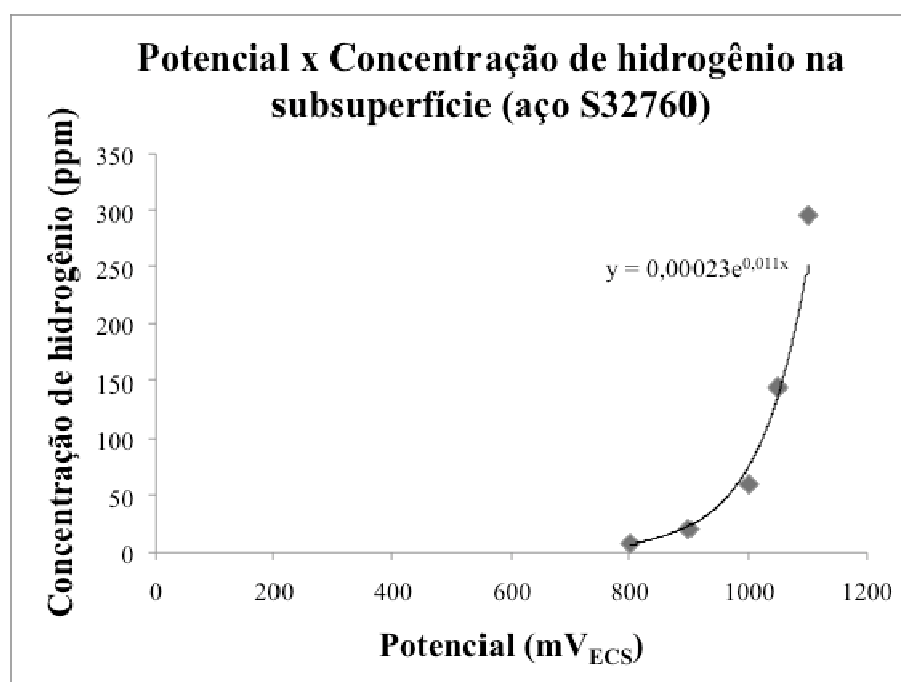


Figura 4-2: Simulação da concentração de hidrogênio versus potencial para o aço superdúplex.

Tabela 4.1: Variação do potencial com a concentração de hidrogênio para o aço SAE 1045 (BARTH e TROIANO, 1972) e a estimativa para o superdúplex.

Potencial (mV _{ECS})	0	800	900	1000	1050	1100
Concentração H ₂ aço 1045 (ppm)	3,00*	12,90	32,30	96,80	237,25*	484,40
Concentração H ₂ S32760 (ppm)	1,83	7,88	19,74	59,16	145,00	296,05

* Valor encontrado através de interpolação

** Valor considerado normal devido o processo de fabricação para o aço carbono (JACKSON e HUBBARD, 1979)

Relacionando-se os valores da Tabela 4.1 com os valores de tenacidade à fratura obtidos em Baptista e Brito (2008), obtém-se os dados apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Relação entre concentração de hidrogênio e tenacidade à fratura.

Concentração H₂ (ppm)	1,83	7,88	19,74	59,16	296,05
K _{IEAC} base (MPa√m)	165	103	98	95	89
K _{IEAC} solda (MPa√m)	141	108	85	92	64
K _{IEAC} ZAC (MPa√m)	165	107	92	89	95

Os dados acima apresentados, quando combinados, geram as Figuras 4.3, 4.4 e 4.5, com exceção do ponto sem aplicação de potencial, já que este não apresentou fratura frágil.

Como se pode notar na Figura 4.3, a curva se ajustou bem aos pontos para o metal de base, já que este possui pouca heterogeneidade, e a trinca percorre o mesmo material ao aumentar de tamanho.

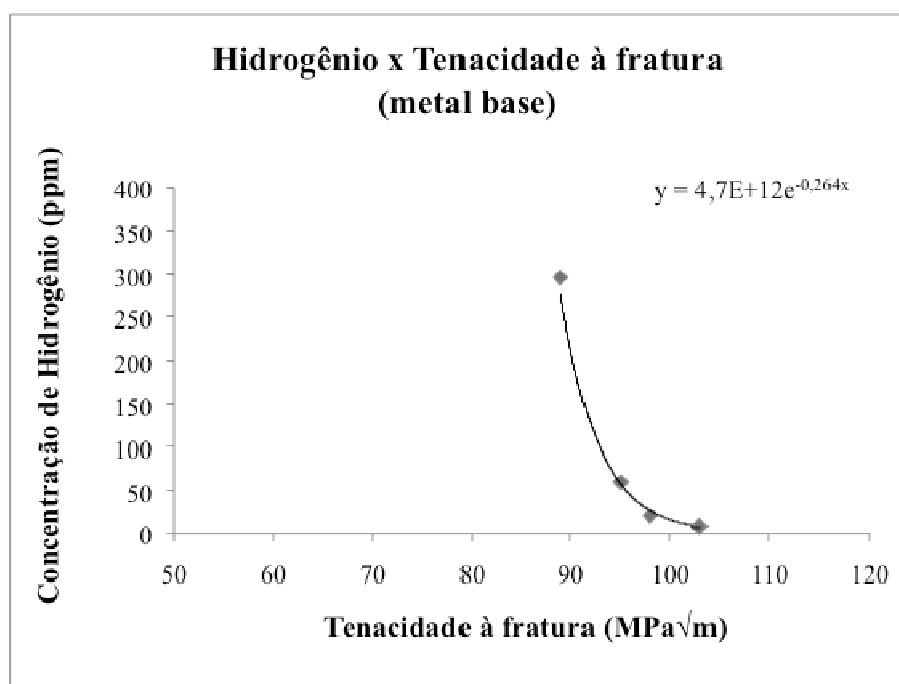


Figura 4.3: Concentração de hidrogênio versus tenacidade à fratura para metal de base.

A Figura 4.4 apresenta a concentração de hidrogênio em função da tenacidade à fratura para o metal de solda, que foi o que apresentou os menores valores de tenacidade à fratura e, por isso, foi usado como base para os cálculos posteriores.

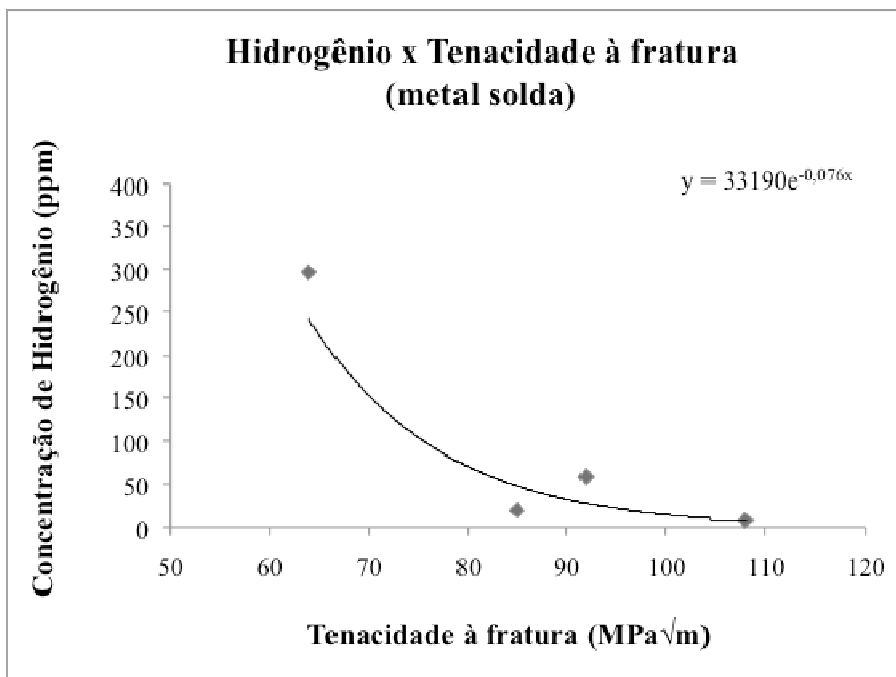


Figura 4.4: Concentração de hidrogênio versus tenacidade à fratura para metal de solda.

A ZAC, apresentada na figura 4.5, foi a região que apresentou tenacidade com aplicação de $-800 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ maior do que em $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, provavelmente devido à dificuldade de se fazer a trinca percorrer esta região, podendo encontrar, durante seu crescimento, regiões de maior tenacidade fora da ZAC.

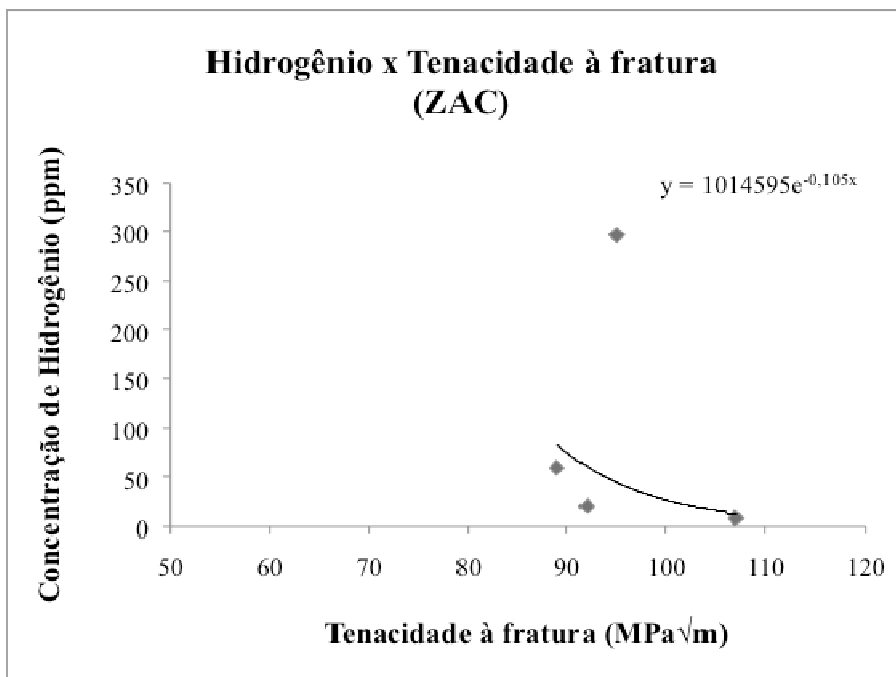


Figura 4.5: Concentração de hidrogênio versus tenacidade à fratura para ZAC.

Em todos os casos, a tenacidade à fratura diminui exponencialmente com o aumento da concentração de hidrogênio.

Com os gráficos acima apresentados, pode-se criar uma relação entre concentração do hidrogênio em função da profundidade, para diversos potenciais diferentes, como mostra a Figura 4.6. Esta possibilidade pode ser usada como ferramenta, pois torna o potencial uma variável controlável.

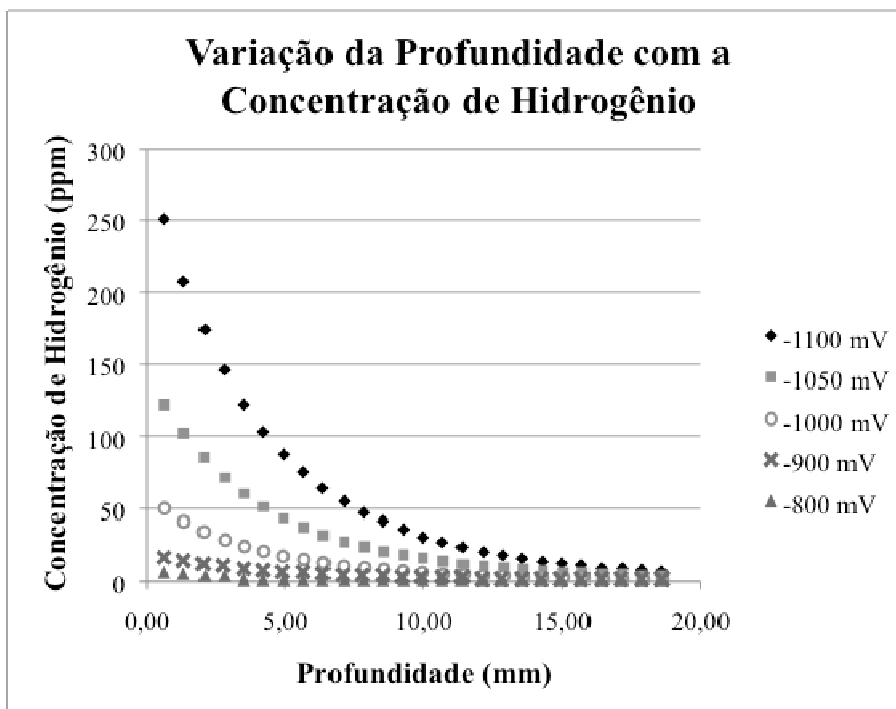


Figure 4.6: Variação da concentração de hidrogênio com a profundidade para diversos potenciais

4.3 Tenacidade à fratura versus tamanho crítico de trinca

As Figuras 4.7 a 4.10 foram geradas a partir dos dados produzidos pelo software Crackwise, como detalhado no Item 3.3. Mantendo-se a tensão residual constante, foi calculado o tamanho crítico para diversos valores de tensão primária, já que esta é a única que pode ser modificada, em caso de necessidade.

Para uma tensão secundária de 100 % da tensão de escoamento, apresentado na Figura 4.7, pode-se supor que para os valores de tenacidade encontrados nos ensaios, os tamanhos críticos de trinca variam de 0,29 a 0,82 mm em função de P_m para as menores profundidades calculadas, e entre 1,90 e 4,86 mm para as maiores.

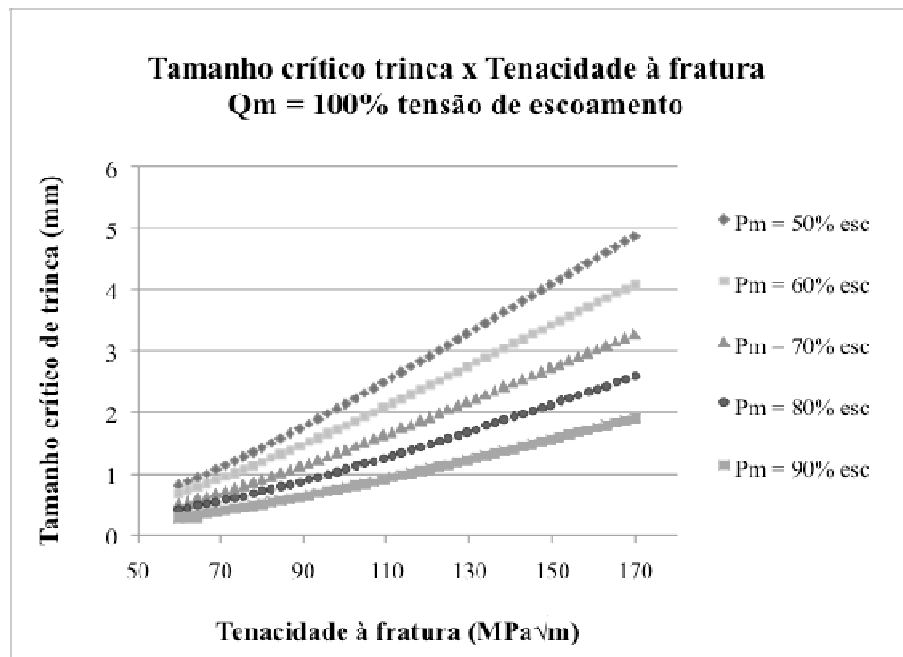


Figura 4.7: Tamanho crítico de trinca versus tenacidade para tensão residual de membrana igual a 100 % da tensão de escoamento.

Para uma tensão secundária de 80 % da tensão de escoamento, apresentado na Figura 4.8, pode-se supor que para os valores de tenacidade encontrados nos ensaios, os tamanhos críticos de trinca variam de 0,36 a 1,11 mm em função de P_m para as menores profundidades calculadas, e entre 2,27 e 5,97 mm para as maiores.

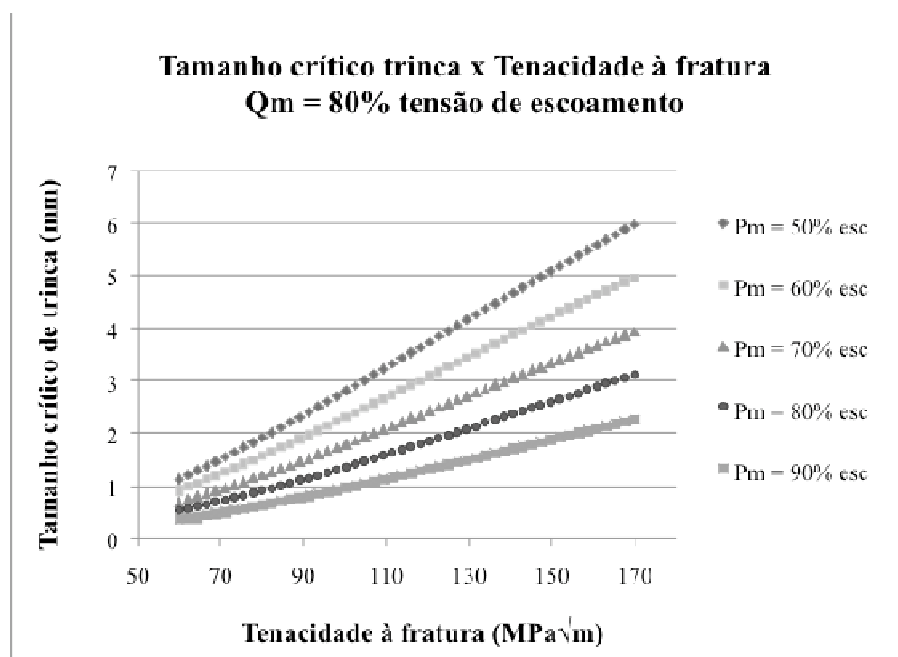


Figura 4.8: Tamanho crítico de trinca versus tenacidade para tensão residual de membrana igual a 80 % da tensão de escoamento.

Para uma tensão secundária de 60 % da tensão de escoamento, apresentado na Figura 4.9, pode-se supor que para os valores de tenacidade encontrados nos ensaios, os tamanhos críticos de trinca variam de 0,47 a 1,56 mm em função de P_m para as menores profundidades calculadas, e entre 2,72 e 7,41 mm para as maiores.

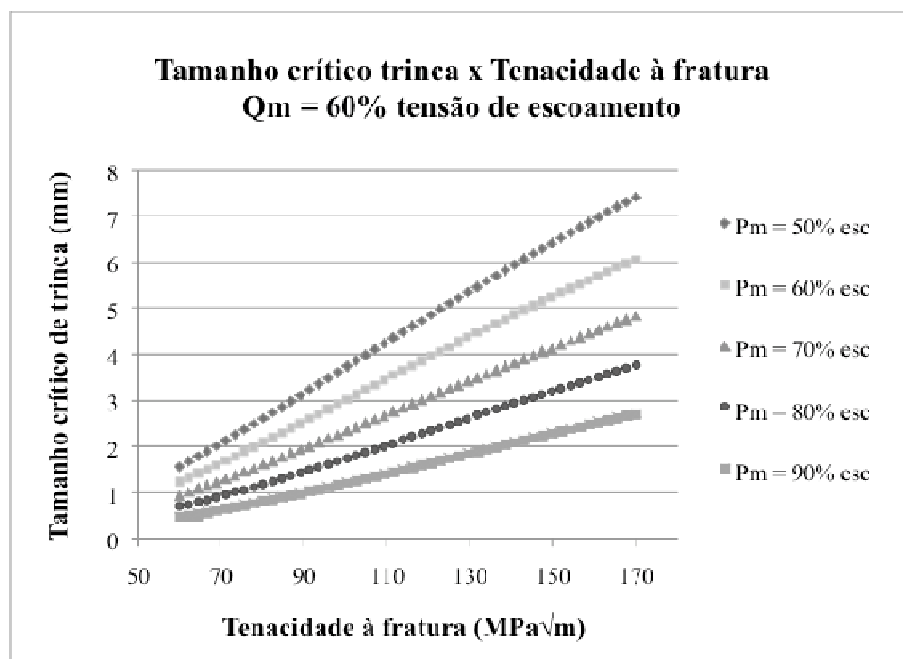


Figura 4.9: Tamanho crítico de trinca versus tenacidade para tensão residual de membrana igual a 60 % da tensão de escoamento.

Para uma tensão secundária de 40 % da tensão de escoamento, apresentado na Figura 4.10, pode-se supor que para os valores de tenacidade encontrados nos ensaios, os tamanhos críticos de trinca variam de 0,64 a 2,31 mm em função de P_m para as menores profundidades calculadas, e entre 3,27 e 9,24 mm para as maiores.

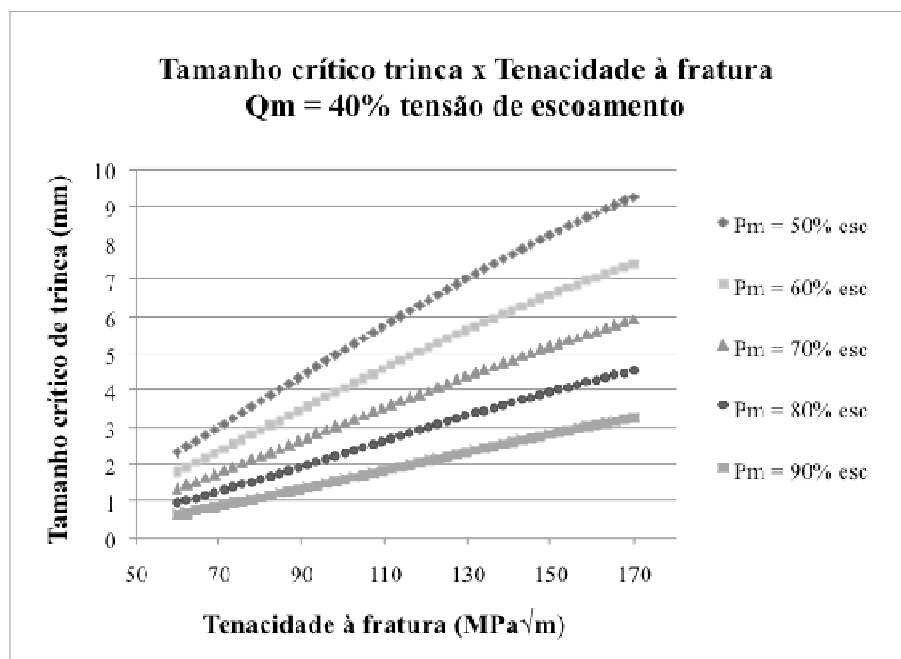


Figura 4.10: Tamanho crítico de trinca versus tenacidade para tensão residual de membrana igual a 40 % da tensão de escoamento.

Estes valores encontrados não estão considerando a real concentração de hidrogênio na ponta da trinca. Assim, para se saber o tamanho crítico verdadeiro de trinca, deve-se incluir nos cálculos a concentração de hidrogênio para tal profundidade, e conseqüentemente, a real tenacidade.

Para isso, será feito uma simulação para avaliar o comportamento de várias trincas. Supondo-se que a máxima profundidade de trinca que se possa encontrar não pode ultrapassar aquelas calculadas pelo software *crackwise*, então estes valores serão utilizados como referência para os cálculos.

Variou-se, portanto, a profundidade de acordo com os máximos tamanhos críticos de trinca calculados pelo software *crackwise* em cada situação de tensão, calculando-se em seguida a concentração de hidrogênio para aquela profundidade específica. Este valor foi usado para calcular a tenacidade no metal de solda para aquela concentração de hidrogênio, que então foi usada para calcular o tamanho crítico de trinca.

Todos os cálculos foram realizados utilizando a curva de tendência dos respectivos gráficos. As tabelas com os resultados encontram-se no Anexo B. Observou-se, nestas tabelas, que para as primeiras profundidades, o tamanho crítico de trinca era maior do que

a profundidade. Em determinada profundidade, este comportamento se inverte, e o tamanho crítico passava a ser menor do que a profundidade.

Observa-se então que não há variação do tamanho crítico com a profundidade devido à variação da concentração do hidrogênio, mas somente um único valor de tamanho crítico para toda a seção em determinado nível de tensão. Esta observação vem do fato de que abaixo do valor onde ocorre a inversão o tamanho da trinca sempre será menor que o tamanho crítico, e por isso, sempre estará em um valor seguro, ao contrário de quando ocorre a inversão, na qual o tamanho crítico será sempre menor que o tamanho da trinca, ou seja, a trinca nunca chegará neste tamanho, visto que passou a ser crítico antes de atingí-lo. Estes valores estão apresentados na Tabela 4.3, com os cálculos já simulados para os diferentes potenciais.

Tabela 4.3: Tamanho crítico de trinca obtidos com a simulação para diferentes potenciais.

	Qm = 100 % Pm = 50 %			Qm = 100 % Pm = 60 %			Qm = 100 % Pm = 70 %			Qm = 100 % Pm = 80 %			Qm = 100 % Pm = 90 %		
	a _c considerando cálculo	a _c sem considerar cálculo	Ganho*	a _c considerando cálculo	a _c sem considerar cálculo	Ganho*	a _c considerando cálculo	a _c sem considerar cálculo	Ganho*	a _c considerando cálculo	a _c sem considerar cálculo	Ganho*	a _c considerando cálculo	a _c sem considerar cálculo	Ganho*
a _c sem considerar variação do hidrogênio com a espessura	0,82			0,67			0,53			0,39			0,29		
a _c para - 1050 mV	1,23	1,18	0,41	0,96	0,93	0,29	0,74	0,73	0,21	0,53	0,53	0,14	0,32	0,32	0,03
a _c para - 1000 mV	1,73	1,62	0,91	1,37	1,30	0,70	1,06	1,02	0,53	0,79	0,76	0,40	0,50	0,48	0,21
a _c para - 900 mV	2,32	2,15	1,50	1,86	1,74	1,19	1,45	1,38	0,92	1,09	1,05	0,70	0,70	0,69	0,41
a _c para - 800 mV	2,78	2,59	1,96	2,24	2,11	1,57	1,76	1,68	1,23	1,34	1,29	0,95	0,88	0,85	0,59
	Qm = 80 % Pm = 50 %			Qm = 80 % Pm = 60 %			Qm = 80 % Pm = 70 %			Qm = 80 % Pm = 80 %			Qm = 80 % Pm = 90 %		
a _c sem considerar variação do hidrogênio com a espessura	1,11			0,90			0,70			0,51			0,36		
a _c para - 1050 mV	1,79	1,70	0,68	1,35	1,30	0,45	1,04	1,01	0,34	0,73	0,72	0,22	0,46	0,45	0,10
a _c para - 1000 mV	2,41	2,23	1,30	1,84	1,73	0,94	1,43	1,36	0,73	1,04	1,00	0,53	0,67	0,66	0,31
a _c para - 900 mV	3,14	2,87	2,03	2,43	2,26	1,53	1,90	1,79	1,20	1,41	1,34	0,90	0,93	0,90	0,57
a _c para - 800 mV	3,69	3,40	2,58	2,90	2,70	2,00	2,28	2,15	1,58	1,71	1,63	1,20	1,14	1,10	0,78
	Qm = 60 % Pm = 50 %			Qm = 60 % Pm = 60 %			Qm = 60 % Pm = 70 %			Qm = 60 % Pm = 80 %			Qm = 60 % Pm = 90 %		
a _c sem considerar variação do hidrogênio com a espessura	1,56			1,24			0,94			0,68			0,47		
a _c para - 1050 mV	2,63	2,45	1,07	1,96	1,86	0,72	1,49	1,43	0,55	0,98	0,96	0,30	0,62	0,61	0,15
a _c para - 1000 mV	3,38	3,08	1,82	2,56	2,38	1,32	1,97	1,85	1,03	1,35	1,29	0,67	0,87	0,84	0,40
a _c para - 900 mV	4,26	3,85	2,70	3,27	3,01	2,03	2,54	2,37	1,60	1,78	1,69	1,10	1,18	1,13	0,71
a _c para - 800 mV	4,90	4,48	3,34	3,80	3,52	2,56	2,98	2,79	2,04	2,14	2,02	1,46	1,42	1,37	0,95
	Qm = 40 % Pm = 50 %			Qm = 40 % Pm = 60 %			Qm = 40 % Pm = 70 %			Qm = 40 % Pm = 80 %			Qm = 40 % Pm = 90 %		
a _c sem considerar variação do hidrogênio com a espessura	2,31			1,79			1,34			0,95			0,64		
a _c para - 1050 mV	4,02	3,68	1,71	3,00	2,81	1,21	2,13	2,02	0,79	1,46	1,41	0,51	0,92	0,90	0,28
a _c para - 1000 mV	4,90	4,43	2,59	3,72	3,42	1,93	2,69	2,52	1,35	1,90	1,80	0,95	1,22	1,18	0,58
a _c para - 900 mV	5,93	5,33	3,62	4,56	4,16	2,77	3,36	3,12	2,02	2,41	2,27	1,46	1,59	1,52	0,95
a _c para - 800 mV	6,63	6,05	4,32	5,16	4,75	3,37	3,87	3,61	2,53	2,82	2,66	1,87	1,89	1,81	1,25

Apresenta-se aqui também a Tabela 4.4 que contém as equações empregadas para os cálculos acima.

Tabela 4.4: Equações empregadas nos cálculos de tamanho crítico de trinca (a_c), onde a abscissa representa a tenacidade.

		Tensão primária (P_m)			
		100 % σ_e	80 % σ_e	60 % σ_e	40 % σ_e
Tensão secundária (Q_m)	90 % σ_e	$y = 0,014x - 0,695$	$y = 0,01x - 0,782$	$y = 0,02x - 0,854$	$y = 0,024x - 1,568$
	80 % σ_e	$y = 0,02x - 0,932$	$y = 0,024x - 1,043$	$y = 0,028x - 1,108$	$y = 0,033x - 1,057$
	70 % σ_e	$y = 0,025x - 1,107$	$y = 0,03x - 1,206$	$y = 0,036x - 1,261$	$y = 0,042x - 1,17$
	60 % σ_e	$y = 0,031x - 1,355$	$y = 0,037x - 1,464$	$y = 0,044x - 1,47$	$y = 0,052x - 1,224$
	50 % σ_e	$y = 0,037x - 1,568$	$y = 0,045x - 1,691$	$y = 0,054x - 1,699$	$y = 0,064x - 1,394$

Primeiramente, observa-se que em todos os casos ocorreu um aumento do tamanho crítico de trinca. Para os maiores valores de P_m e Q_m , esse ganho foi insignificante. Porém, em situações mais amenas, houve um ganho em mais de 4 mm, o que é muito representativo. Verifica-se também um ganho representativo quando da mudança do potencial.

5. CONCLUSÕES

Através de parâmetros mensuráveis e/ou controláveis, foram gerados os gráficos propostos, a partir de relações teóricas e experimentais. Uma simulação final permitiu a verificação do comportamento da tenacidade ao longo da espessura, e constatou-se que mesmo com a variação da concentração do hidrogênio ao longo da profundidade, para cada situação de tensão e potencial, há somente um tamanho crítico de trinca.

Os cálculos mostraram também que, em todos os casos, houve um ganho do tamanho crítico de trinca, quando comparado a uma situação em que a tenacidade é considerada a mesma ao longo da espessura do componente. Isso significa que o aumento da tenacidade ocasionada pela diminuição da concentração de hidrogênio é mais significativo que o fator geométrico. Em casos mais críticos, esse ganho foi insignificante provavelmente devido ao já pequeno tamanho inicial. Porém houve casos em que o ganho foi mais de 4 mm.

Porém, evidenciou-se que mesmo os tamanhos críticos de trinca calculados por este método se mostraram muito pequenos para as tensões consideradas seguras pelas normas vigentes, aumentando-se a possibilidade de um defeito crítico passar despercebido.

Com este trabalho, mostra-se, portanto, a necessidade de se prever planos de inspeção mais criteriosos para estes materiais quando expostos a potenciais usuais na proteção catódica, com redundância suficiente para diminuir ao máximo a probabilidade de se encontrar defeitos que podem sair da fabricação já sendo críticos.

As simulações mostraram ainda que uma diminuição do potencial elétrico da proteção catódica, mesmo dentro do limite de proteção do aço carbono, há um ganho significativo do tamanho crítico de trinca. Isto gera a possibilidade de se trocar o sistema de proteção catódica de estruturas que possam estar sendo afetadas, visando uma diminuição do potencial. No caso de proteção catódica por corrente impressa isto ficaria ainda mais fácil.

Ainda é preciso agir com cautela na utilização destes gráficos, e uma análise mais minuciosa deve ser feita quanto à difusão do hidrogênio para a zona tensionada na ponta

da trinca. Esta difusão também depende do tempo, e por isso, o cálculo deve ser feito à partir de quando a trinca foi formada.

BIBLIOGRAFIA

ANDERSON, T. L.. **Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications**. 2. ed. College Station: Crc Press, 1995.

ANTUNES, A. E. B.. Tensões residuais na soldagem: Aspectos básicos. **Revista Brasileira de Ciências Mecânicas**, Guaratinguetá, p. 394-403, 1995.

BAPTISTA, W.; BRITO, R. F. **Avaliação dos aços superdúplex quanto à resistência à corrosão por pites e frestas, corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio**. Relatório final do projeto PD 11502. RT TMEC N° 009/2008, Rio de Janeiro: Cenpes/Petrobrás, 2008.

BARTH, C. F.; TROIANO, A. R.. Cathodic Protection and Hydrogen in Stress Corrosion Cracking. **Corrosion: NACE**, Cleveland, v. 28, n. 7, p.259-263, 1972.

BRANCO, C. M.; FERNANDES, A. A.; CASTRO, P. M S. T. de. **Fadiga de Estruturas Soldadas**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **BS7910**. Guide to methods for assessing the acceptability of flaws in metallic structures. London: 2008

CALLISTER, W. D.. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2007.

COCCO, V. Di. et al. Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel. **Engineering Fracture Mechanics**, Cassino, v. 75, p.705-714, 2008.

COMER, A.; LOONEY, L.. Crack propagation resistance of Zeron 100 GTA and SMA weld metal in synthetic seawater under cathodic overpotential. **Internation Journal Of Fatigue**, Dublin, v. 30, p. 444-452, 2008.

DELAFOSSÉ, D.; MAGNIN, T.. Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems. **Engineering Fracture Mechanics**, Saint-Etienne, v. 68 p. 693-729, 2001.

DELUCCIA, J. J.. Electrochemical Aspects of Hydrogen in Metals. In: NATIONAL SYMPOSIUM ON TEST METHODS FOR HYDROGEN EMBRITTLEMENT, 2, 1985,

Philadelphia. **Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control**. Los Angeles: ASTM, 1988. p. 17 - 34.

DET NORSKE VERITAS. **DNV-RP-F112**: Design of duplex stainless steel subsea equipment exposed to cathodic protection. Hovik, 2008.

DICK, L. F. P.. **Estudos eletroquímicos de permeação de hidrogênio e determinação de concentrações críticas de hidrogênio em um aço de alta dureza**. 1986. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1986.

DUTRA, A. C.; NUNES, L. P.. **Proteção Catódica**: Técnica de Combate à Corrosão. 4. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.

FARAHMAND, B.. **Fracture Mechanics of Metals, Composites, Welds, and Bolted Joints**: Application of LEFM, EPFM and FMDM Theory. Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 2000.

GDOUTOS, E. E.. **Fracture Mechanics**: An Introduction. 2. ed. Xanthi: Springer, 2005.

GENTIL, V.. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1982.

GIRALDO, C. P. S. **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis dúplex**. 2001. 127 f. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

GUNN, R. G.. **Duplex Stainless Steel**. Cambridge: Woodhead Publishing, 1997.

HEARN, E. J.. **Mechanics of Materials 2**: An Introduction to the Mechanics of Elastic and Plastic Deformation of Solids and Structural Materials. 3. ed. Woburn: Butterworth Heinemann, 1997.

HOSFORD, W. F.. **Mechanical Behavior of Materials**. New York: Cambridge University Press, 2005.

JACKSON, W. J.; HUBBARD, M. W.. **Steel Making for Steel Founders**. Steel Casting Research and Trade Association, Great Britain, 1979.

JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. **Corrosão**: Fundamentos, Monitoração de Controle. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderan, 2008.

KOU, S. **Welding Metallurgy**. 2. ed. Wiscosin: John Wiley & Sons, Inc, 2003.

LONDOÑO, A. J. R. **Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex**. 2001. 241 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MASUBUCHI, K.. **Analysis of Welded Structures**. New York: Pergamon, 1980.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K.. **Mechanical Behavior of Materials**: 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2009.

OLDEN, V.; THAULOW, C.; JOHNSEN, R.. Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels. **Materials And Design**, Trondheim, v. 29, p.1934-1948, 2008.

OLTRA, R.; BOUILLOT, C.; MAGNIN, T.. The role of hydrogen in stress corrosion cracking of duplex stainless steel. In: CONFERENCE HELD AT THE NATIONAL PHYSICAL LABORATORY, 605, 1994, Teddington. **Hydrogen Transport and Cracking in Metals: Proceedings of a Conference Held at the National Physical Laboratory**. London: Maney Publishing, 1995. p. 248 - 253.

OLSEN, V. et al. Application of hydrogen influenced cohesive laws in the prediction of hydrogen induced stress cracking in 25%Cr duplex stainless steel. **Engineering Fracture Mechanics**, Trondheim, v. 75, n. 8, p.2333-2351, 2008.

OLSEN, V. et al. Influence of hydrogen from cathodic protection on the fracture susceptibility of 25% Cr duplex stainless steel - constant load SENT testing and FE-modeling using hydrogen influenced cohesive zone elements. **Engineering Fracture Mechanics**, Trondheim, v. 76, n. 7, p.827-844, 2009.

ORIANI, R. A.; HIRTH, J.P.; SMIALOWSKI, M.. **Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys**. Park Ridge: Noyes Publications, 1985.

PEREZ, N. **Fracture Mechanics**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

ROBERGE, P. R.. **Handbook of Corrosion Engineer**. New York: McGraw-Hill Book company, 2000.

ROYCHOWDHURY, S.; KAIN, V.. Embrittlement of a duplex stainless steel in acidic environment under applied cathodic potentials. **Journal Of Materials Engineering And Performance**, Tronbay, v. 17, n. 5, p.705-714, 2008

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. (Ed.). **Corrosion: Metal/Environmental Reactions**. 3. ed. Woburn: Butterworth Heinemann, 1994.

SHUKLA, A.. **Practical Fracture Mechanics in Design**. 2. ed. Kingston: Marcel Dekker, 2005.

SOFRONIS, P.. **Mechanics of Hydrogen Embrittlement**. 1987. 324 f. Tese (Doutorado) - University Of Illinois, Urbana, 1987.

STANDARD NORGE. **NORSOK M-WA-01: Design guideline to avoid hydrogen induced stress cracking in subsea duplex stainless steels**. Rev. 1. Lysaker, 2005.

TALBOT, D.; TALBOT, J.. **Corrosion Science and Technology**. Florida: CRC Press LLC, 1998.

TIMOSHENKO, S.; GOODIER, J. N.. **Theory of Elasticity**. 2. ed. New York: McGraw-Hill Book company, 1951.

TURNBULL, A.; HUTCHINGS, R. B.; MAY, A. T.. Measurement of hydrogen transport in a duplex stainless steel. **Scripta Metallurgica Et Materialia**, Teddington, v. 25, p.2657-2662, 1991.

TURNBULL, A.; HUTCHINGS, R. B.. Analysis of hydrogen atom transport in a two-phase alloy. **Materials Science And Engineering**, Teddington, p.161-171, 1994.

ZAKROCZYMSKY, T.; OWCZAREK, E.. Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel. **Acta Materialia**, Warsaw, v. 50, p. 2701-2713, 2002.

ANEXO A – CONVERSÃO DA TAXA DE PERMEAÇÃO PARA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Por conceito, vazão é o volume por unidade de tempo (cm^3/s). Fluxo, no entanto, é dado pela vazão em uma unidade de área ($\text{cm}^3/\text{s}\cdot\text{cm}^2$). A taxa de permeação dada no gráfico da figura 3.1 é portanto, o fluxo de permeação do hidrogênio.

Pela Segunda Lei de Fick, têm-se:

$$J = -D \times \frac{\partial C}{\partial x} = -D \times \frac{(C_i - C_0)}{x} \quad \text{Equação A-1}$$

sendo J o fluxo em $\text{mols}/\text{m}^2\cdot\text{s}$, D a difusividade em m^2/s , e C a concentração (C_i na subsuperfície e C_0 no estado estacionário) em mols/m^3 .

Nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) o volume de 1 cm^3 , fornece uma quantidade x de número de mols. Estas condições são:

$$P = 101,3 \text{ kPa}$$

$$V = 1 \text{ cm}^3 = 1.10^{-3} \text{ l}$$

$$R = 8,3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$T = 273,15 \text{ K}$$

Nestas condições pode-se utilizar a equação geral dos gases:

$$PV = nRT \quad \text{Equação A-2}$$

Isolando-se n , encontra-se um valor de número de mols igual a $4,46 \times 10^{-5}$. Portanto, 1 cm^3 na CNTP equivale a $4,46 \times 10^{-5}$ mols de átomos de hidrogênio.

Transformando-se as unidades utilizadas no gráfico da figura 3.1 (CNTP $\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{s}$) para a unidade padrão da equação 3-1, temos:

$$\frac{\text{CNTPcm}^3}{\text{cm}^2\cdot\text{s}} = 0,446 \frac{\text{mols}}{\text{m}^2\cdot\text{s}} \quad \text{Equação A-3}$$

Para os valores de -800, -900, -1000 e -1100 mV_{ECS}, encontrou-se, através do gráfico da figura 3.1, os valores aproximados de fluxo de $8 \cdot 10^{-10}$, $2 \cdot 10^{-9}$, $6 \cdot 10^{-9}$ e $3 \cdot 10^{-8}$ em CNTP $\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{s}$, que respectivamente, transformando para as unidades da equação 3-1, fica $3,568 \cdot 10^{-10}$, $0,892 \cdot 10^{-9}$, $2,676 \cdot 10^{-9}$ e $1,338 \cdot 10^{-8}$ mols/ m^2s .

Fazendo-se $C_0 = 0$ para facilitar os cálculos na equação 3-1, pode-se encontrar o valor de C_i , substituindo-se estes valores em J , o D a 22 °C da tabela 3.1 e x o valor da espessura da membrana utilizada para obter este gráfico.

Assim os valores de concentração molar encontrados, na mesma ordem dada anteriormente: 7,36; 17,84; 53,52 e 267,6 mols/ m^3 , respectivamente.

Pela tabela 3.2 têm-se os dados utilizados para o cálculo da massa molar do aço 1045. Pela literatura obteve-se a densidade do 1045 de 7860 kg/m^3 .

Tabela A.1: Cálculo massa molar aço 1045.

	C	Mn	Si	Fe	P	S	Total (g/mol)
% em massa	0,47	0,67	0,19	98,64	0,017	0,014	
Massa molar g/mol	12	54,9	289,1	55,8	31	32	
Massa molar 1045	0,056	0,368	0,549	55,04	0,005	0,004	56,02

Transformando-se a densidade para g/mol, pode-se dividir a densidade pela massa molar, para obter-se a concentração molar do aço 1045. Assim, 7.860 kg/m^3 equivale a 7.860.000 g/m^3 , que dividido pela massa molar do 1045 (56,02 g/mol), obtém-se 140307 mols/ m^3 .

Pode-se agora utilizar os valores de concentração encontrados anteriormente para criar uma relação entre concentração de hidrogênio e concentração do aço, dividindo-se um pelo outro. A unidade de partes por milhão é igual a 10^{-6} , e é conveniente apresentá-la nesta ordem de grandeza.

Para cada potencial estudado (-800, -900, -1000 e -1100 mV_{ECS}), portanto, encontrou-se um valor de concentração de hidrogênio em relação ao aço 1045, que equivale a 12,9; 32,3; 96,8 e 484,4 ppm respectivamente.

ANEXO B – TABELAS DE TAMANHOS CRÍTICOS DE TRINCAS ($Q_M = 100\%$)

a_c	$Q_m = 100\% \sigma_e$ Pm = 50 % σ_e				$Q_m = 100\% \sigma_e$ Pm = 60 % σ_e				$Q_m = 100\% \sigma_e$ Pm = 70 % σ_e				$Q_m = 100\% \sigma_e$ Pm = 80 % σ_e				$Q_m = 100\% \sigma_e$ Pm = 90 % σ_e							
	a_c 1050 mV	a_c 1000 mV	a_c 900 mV	a_c 800 mV	a_c 1050 mV	a_c 1000 mV	a_c 900 mV	a_c 800 mV	a_c 1050 mV	a_c 1000 mV	a_c 900 mV	a_c 800 mV	a_c 1050 mV	a_c 1000 mV	a_c 900 mV	a_c 800 mV	a_c 1050 mV	a_c 1000 mV	a_c 900 mV	a_c 800 mV				
0,82	1,18	1,62	2,15	2,59	0,67	0,93	1,30	1,74	2,11	0,53	0,73	1,02	1,38	1,68	0,39	0,53	0,76	1,05	1,29	0,29	0,32	0,48	0,69	0,85
0,88	1,19	1,62	2,16	2,59	0,72	0,94	1,30	1,75	2,12	0,57	0,73	1,02	1,38	1,68	0,42	0,53	0,76	1,05	1,29	0,31	0,32	0,49	0,69	0,86
0,94	1,20	1,63	2,16	2,60	0,77	0,94	1,31	1,75	2,12	0,61	0,73	1,03	1,39	1,68	0,45	0,53	0,76	1,05	1,29	0,33	0,32	0,49	0,69	0,86
1,01	1,21	1,64	2,17	2,61	0,83	0,95	1,31	1,76	2,13	0,65	0,74	1,03	1,39	1,69	0,48	0,53	0,77	1,05	1,29	0,35	0,32	0,49	0,69	0,86
1,07	1,21	1,65	2,18	2,61	0,88	0,96	1,32	1,76	2,13	0,69	0,74	1,03	1,39	1,69	0,51	0,53	0,77	1,06	1,30	0,38	0,32	0,49	0,69	0,86
1,14	1,22	1,66	2,19	2,62	0,94	0,96	1,33	1,77	2,14	0,74	0,74	1,04	1,40	1,69	0,55	0,54	0,77	1,06	1,30	0,40	0,33	0,49	0,69	0,86
1,21	1,23	1,67	2,19	2,63	0,99	0,97	1,33	1,78	2,14	0,78	0,75	1,04	1,40	1,70	0,58	0,54	0,77	1,06	1,30	0,42	0,33	0,49	0,69	0,86
1,28	1,24	1,67	2,20	2,63	1,05	0,97	1,34	1,78	2,15	0,83	0,75	1,05	1,40	1,70	0,62	0,54	0,78	1,06	1,30	0,45	0,33	0,49	0,69	0,86
1,35	1,25	1,68	2,21	2,64	1,11	0,98	1,34	1,79	2,15	0,88	0,76	1,05	1,41	1,70	0,65	0,54	0,78	1,07	1,30	0,48	0,33	0,49	0,69	0,86
1,43	1,26	1,69	2,22	2,65	1,17	0,99	1,35	1,79	2,16	0,93	0,76	1,05	1,41	1,71	0,69	0,55	0,78	1,07	1,31	0,50	0,33	0,50	0,70	0,86
1,50	1,27	1,70	2,23	2,66	1,24	0,99	1,36	1,80	2,16	0,97	0,76	1,06	1,42	1,71	0,73	0,55	0,78	1,07	1,31	0,53	0,33	0,50	0,70	0,86
1,58	1,28	1,71	2,24	2,66	1,30	1,00	1,36	1,81	2,17	1,02	0,77	1,06	1,42	1,71	0,76	0,55	0,79	1,07	1,31	0,56	0,33	0,50	0,70	0,87
1,65	1,29	1,72	2,24	2,67	1,36	1,01	1,37	1,81	2,17	1,08	0,77	1,07	1,42	1,72	0,80	0,55	0,79	1,08	1,31	0,59	0,33	0,50	0,70	0,87
1,73	1,29	1,73	2,25	2,68	1,43	1,01	1,38	1,82	2,18	1,13	0,78	1,07	1,43	1,72	0,84	0,56	0,79	1,08	1,31	0,62	0,34	0,50	0,70	0,87
1,81	1,30	1,74	2,26	2,69	1,50	1,02	1,38	1,82	2,18	1,18	0,78	1,08	1,43	1,73	0,88	0,56	0,79	1,08	1,32	0,64	0,34	0,50	0,70	0,87
1,89	1,31	1,75	2,27	2,70	1,56	1,03	1,39	1,83	2,19	1,23	0,79	1,08	1,44	1,73	0,92	0,56	0,80	1,08	1,32	0,67	0,34	0,50	0,70	0,87
1,97	1,32	1,76	2,28	2,70	1,63	1,03	1,40	1,84	2,20	1,29	0,79	1,08	1,44	1,73	0,97	0,56	0,80	1,09	1,32	0,70	0,34	0,50	0,71	0,87
2,06	1,33	1,77	2,29	2,71	1,70	1,04	1,40	1,84	2,20	1,34	0,80	1,09	1,45	1,74	1,01	0,57	0,80	1,09	1,32	0,74	0,34	0,51	0,71	0,87
2,14	1,34	1,78	2,30	2,72	1,77	1,05	1,41	1,85	2,21	1,40	0,80	1,09	1,45	1,74	1,05	0,57	0,81	1,09	1,33	0,77	0,34	0,51	0,71	0,87
2,22	1,35	1,79	2,31	2,73	1,84	1,05	1,42	1,86	2,21	1,45	0,80	1,10	1,45	1,74	1,09	0,57	0,81	1,09	1,33	0,80	0,34	0,51	0,71	0,88
2,31	1,36	1,80	2,32	2,74	1,91	1,06	1,42	1,86	2,22	1,51	0,81	1,10	1,46	1,75	1,14	0,58	0,81	1,10	1,33	0,83	0,35	0,51	0,71	0,88
2,39	1,37	1,81	2,33	2,74	1,98	1,07	1,43	1,87	2,23	1,57	0,81	1,11	1,46	1,75	1,18	0,58	0,81	1,10	1,33	0,87	0,35	0,51	0,71	0,88
2,48	1,38	1,82	2,34	2,75	2,06	1,08	1,44	1,88	2,23	1,63	0,82	1,11	1,47	1,76	1,23	0,58	0,82	1,10	1,34	0,90	0,35	0,51	0,71	0,88
2,56	1,39	1,83	2,35	2,76	2,13	1,08	1,45	1,88	2,24	1,69	0,82	1,12	1,47	1,76	1,28	0,59	0,82	1,11	1,34	0,93	0,35	0,52	0,72	0,88
2,65	1,40	1,84	2,35	2,77	2,20	1,09	1,45	1,89	2,24	1,75	0,83	1,12	1,48	1,76	1,32	0,59	0,82	1,11	1,34	0,97	0,35	0,52	0,72	0,88
2,74	1,41	1,85	2,36	2,78	2,28	1,10	1,46	1,90	2,25	1,80	0,83	1,13	1,48	1,77	1,37	0,59	0,83	1,11	1,34	1,00	0,35	0,52	0,72	0,88
2,83	1,42	1,86	2,37	2,78	2,35	1,11	1,47	1,90	2,25	1,86	0,84	1,13	1,49	1,77	1,42	0,59	0,83	1,11	1,35	1,04	0,36	0,52	0,72	0,89
2,91	1,43	1,87	2,38	2,79	2,43	1,11	1,48	1,91	2,26	1,92	0,84	1,14	1,49	1,78	1,46	0,60	0,83	1,12	1,35	1,07	0,36	0,52	0,72	0,89
3,00	1,44	1,88	2,39	2,80	2,50	1,12	1,48	1,92	2,27	1,98	0,85	1,14	1,49	1,78	1,51	0,60	0,84	1,12	1,35	1,11	0,36	0,52	0,72	0,89
3,09	1,45	1,89	2,40	2,81	2,57	1,13	1,49	1,92	2,27	2,04	0,85	1,15	1,50	1,78	1,56	0,60	0,84	1,12	1,36	1,14	0,36	0,53	0,73	0,89
3,18	1,46	1,90	2,41	2,82	2,65	1,13	1,50	1,93	2,28	2,11	0,86	1,15	1,50	1,79	1,61	0,61	0,84	1,13	1,36	1,18	0,36	0,53	0,73	0,89
3,27	1,47	1,91	2,42	2,82	2,73	1,14	1,50	1,94	2,28	2,17	0,86	1,15	1,51	1,79	1,66	0,61	0,85	1,13	1,36	1,21	0,36	0,53	0,73	0,89
3,36	1,49	1,92	2,43	2,83	2,80	1,15	1,51	1,94	2,29	2,23	0,87	1,16	1,51	1,80	1,71	0,61	0,85	1,13	1,36	1,25	0,37	0,53	0,73	0,89
3,44	1,50	1,92	2,44	2,84	2,88	1,16	1,52	1,95	2,30	2,29	0,87	1,16	1,52	1,80	1,76	0,62	0,85	1,14	1,37	1,29	0,37	0,53	0,73	0,90
3,53	1,51	1,93	2,45	2,85	2,95	1,16	1,53	1,96	2,30	2,35	0,88	1,17	1,52	1,80	1,81	0,62	0,85	1,14	1,37	1,33	0,37	0,53	0,73	0,90
3,62	1,52	1,94	2,46	2,85	3,03	1,17	1,53	1,96	2,31	2,41	0,88	1,17	1,53	1,81	1,86	0,62	0,86	1,14	1,37	1,36	0,37	0,54	0,74	0,90
3,71	1,53	1,95	2,46	2,86	3,10	1,18	1,54	1,97	2,31	2,47	0,89	1,18	1,53	1,81	1,91	0,63	0,86	1,14	1,37	1,40	0,37	0,54	0,74	0,90
3,80	1,54	1,96	2,47	2,87	3,18	1,19	1,55	1,98	2,32	2,53	0,89	1,18	1,53	1,82	1,96	0,63	0,86	1,15	1,38	1,44	0,37	0,54	0,74	0,90
3,89	1,54	1,97	2,48	2,88	3,25	1,19	1,55	1,98	2,32	2,60	0,90	1,19	1,54	1,82	2,01	0,63	0,87	1,15	1,38	1,48	0,38	0,54	0,74	0,90
3,98	1,55	1,98	2,49	2,88	3,33	1,20	1,56	1,99	2,33	2,66	0,90	1,19	1,54	1,82	2,06	0,64	0,87	1,15	1,38	1,51	0,38	0,54	0,74	0,90
4,06	1,56	1,99	2,50	2,89	3,41	1,21	1,57	2,00	2,33	2,72	0,91	1,20	1,55	1,83	2,11	0,64	0,87	1,16	1,38	1,55	0,38	0,54	0,74	0,91
4,15	1,57	2,00	2,51	2,90	3,48	1,21	1,57	2,00	2,34	2,78	0,91	1,20	1,55	1,83	2,16	0,64	0,88	1,16	1,39	1,59	0,38	0,55	0,74	0,91
4,24	1,58	2,01	2,52	2,90	3,56	1,22	1,58	2,01	2,35	2,84	0,92	1,21	1,56	1,83	2,21	0,65	0,88	1,16	1,39	1,63	0,38	0,55	0,75	0,91
4,33	1,59	2,02	2,53	2,91	3,63	1,23	1,59	2,02	2,35	2,90	0,92	1,21	1,56	1,84	2,26	0,65	0,88	1,17	1,39	1,67	0,39	0,55	0,75	0,91
4,42	1,60	2,03	2,53	2,92	3,71	1,24	1,60	2,02	2,36	2,96	0,93	1,22	1,57	1,84	2,32	0,65	0,89	1,17	1,40	1,71	0,39	0,55	0,75	0,91
4,51	1,61	2,04	2,54	2,93	3,78	1,24	1,60	2,03	2,36	3,02	0,93	1,22	1,57	1,85	2,37	0,66	0,89	1,17	1,40	1,75	0,39	0,55	0,75	0,91
4,59	1,62	2,05	2,55	2,93	3,85	1,25	1,61	2,04	2,37	3,08	0,93	1,23	1,57	1,85	2,42	0,66	0,89	1,17	1,40	1,78	0,39	0,55	0,75	0,91
4,68	1,63	2,06	2,56	2,94	3,93	1,26	1,62	2,04	2,37	3,14	0,94	1,23	1,58	1,85	2,47	0,66	0,90	1,18	1,40	1,82	0,39	0,56	0,75	0,92
4,77	1,64	2,07	2,57	2,95	4,00	1,26	1,62	2,05	2,38	3,20	0,94	1,23	1,58	1,86	2,52	0,67	0,90	1,18	1,41	1,86	0,39	0,56	0,76	0,92
4,86	1,65	2,08	2,58	2,95	4,08	1,27	1,63	2,05	2,38	3,26	0,95	1,24	1,59	1,86	2,57	0,67	0,90	1,18	1,41	1,90	0,40	0,56	0,76	0,92

ANEXO B – TABELAS DE TAMANHOS CRÍTICOS DE TRINCAS ($Q_M = 80\%$)

Qm = 80 % σ_e Pm = 50 % σ_e					Qm = 80 % σ_e Pm = 60 % σ_e					Qm = 80 % σ_e Pm = 70 % σ_e					Qm = 80 % σ_e Pm = 80 % σ_e					Qm = 80 % σ_e Pm = 90 % σ_e				
a_c					a_c					a_c					a_c					a_c				
	a _c 1050 mV	a _c 1000 mV	a _c 900 mV	a _c 800 mV		a _c 1050 mV	a _c 1000 mV	a _c 900 mV	a _c 800 mV		a _c 1050 mV	a _c 1000 mV	a _c 900 mV	a _c 800 mV		a _c 1050 mV	a _c 1000 mV	a _c 900 mV	a _c 800 mV		a _c 1050 mV	a _c 1000 mV	a _c 900 mV	a _c 800 mV
1,11	1,70	2,23	2,87	3,40	0,90	1,30	1,73	2,26	2,70	0,70	1,01	1,36	1,79	2,15	0,51	0,72	1,00	1,34	1,63	0,36	0,45	0,66	0,90	1,10
1,19	1,71	2,24	2,88	3,41	0,96	1,30	1,74	2,27	2,71	0,75	1,02	1,37	1,80	2,16	0,55	0,72	1,00	1,35	1,63	0,39	0,46	0,66	0,90	1,11
1,27	1,72	2,25	2,89	3,42	1,03	1,31	1,75	2,28	2,71	0,80	1,02	1,37	1,80	2,16	0,58	0,72	1,00	1,35	1,63	0,42	0,46	0,66	0,90	1,11
1,36	1,73	2,26	2,90	3,43	1,10	1,32	1,76	2,28	2,72	0,85	1,03	1,38	1,81	2,17	0,62	0,72	1,01	1,35	1,64	0,45	0,46	0,66	0,90	1,11
1,44	1,75	2,28	2,92	3,44	1,17	1,33	1,76	2,29	2,73	0,91	1,03	1,39	1,82	2,17	0,67	0,73	1,01	1,36	1,64	0,47	0,46	0,66	0,91	1,11
1,53	1,76	2,29	2,93	3,45	1,24	1,34	1,77	2,30	2,73	0,96	1,04	1,39	1,82	2,17	0,71	0,73	1,01	1,36	1,64	0,51	0,46	0,66	0,91	1,11
1,62	1,77	2,30	2,94	3,46	1,31	1,35	1,78	2,31	2,74	1,02	1,04	1,40	1,83	2,18	0,75	0,74	1,02	1,36	1,65	0,54	0,47	0,67	0,91	1,11
1,71	1,79	2,32	2,95	3,47	1,39	1,36	1,79	2,32	2,75	1,08	1,05	1,40	1,83	2,18	0,80	0,74	1,02	1,37	1,65	0,57	0,47	0,67	0,91	1,11
1,81	1,80	2,33	2,97	3,49	1,47	1,37	1,80	2,33	2,76	1,14	1,06	1,41	1,84	2,19	0,84	0,74	1,02	1,37	1,65	0,60	0,47	0,67	0,91	1,12
1,90	1,82	2,34	2,98	3,50	1,54	1,38	1,81	2,34	2,77	1,20	1,06	1,41	1,84	2,20	0,89	0,75	1,03	1,37	1,66	0,63	0,47	0,67	0,92	1,12
2,00	1,83	2,36	2,99	3,51	1,62	1,39	1,82	2,35	2,77	1,26	1,07	1,42	1,85	2,20	0,93	0,75	1,03	1,38	1,66	0,67	0,47	0,67	0,92	1,12
2,09	1,84	2,37	3,01	3,52	1,70	1,40	1,83	2,35	2,78	1,33	1,08	1,43	1,86	2,21	0,98	0,75	1,04	1,38	1,66	0,70	0,47	0,67	0,92	1,12
2,19	1,86	2,38	3,02	3,53	1,78	1,41	1,84	2,36	2,79	1,39	1,08	1,43	1,86	2,21	1,03	0,76	1,04	1,38	1,67	0,74	0,48	0,68	0,92	1,12
2,29	1,87	2,40	3,03	3,54	1,87	1,42	1,85	2,37	2,80	1,46	1,09	1,44	1,87	2,22	1,08	0,76	1,04	1,39	1,67	0,77	0,48	0,68	0,92	1,12
2,39	1,89	2,41	3,05	3,55	1,95	1,43	1,86	2,38	2,81	1,52	1,09	1,45	1,87	2,22	1,13	0,77	1,05	1,39	1,67	0,81	0,48	0,68	0,92	1,13
2,49	1,90	2,43	3,06	3,57	2,03	1,44	1,87	2,39	2,81	1,59	1,10	1,45	1,88	2,23	1,18	0,77	1,05	1,39	1,68	0,84	0,48	0,68	0,93	1,13
2,59	1,92	2,44	3,07	3,58	2,12	1,45	1,88	2,40	2,82	1,66	1,11	1,46	1,89	2,23	1,23	0,77	1,06	1,40	1,68	0,88	0,49	0,69	0,93	1,13
2,69	1,93	2,45	3,09	3,59	2,20	1,46	1,89	2,41	2,83	1,72	1,11	1,47	1,89	2,24	1,29	0,78	1,06	1,40	1,68	0,92	0,49	0,69	0,93	1,13
2,80	1,94	2,47	3,10	3,60	2,29	1,47	1,90	2,42	2,84	1,79	1,12	1,47	1,90	2,24	1,34	0,78	1,06	1,41	1,69	0,96	0,49	0,69	0,93	1,13
2,90	1,96	2,48	3,11	3,61	2,38	1,48	1,91	2,43	2,85	1,86	1,13	1,48	1,90	2,25	1,39	0,79	1,07	1,41	1,69	1,00	0,49	0,69	0,93	1,14
3,00	1,97	2,50	3,12	3,62	2,46	1,49	1,92	2,44	2,86	1,93	1,13	1,49	1,91	2,25	1,45	0,79	1,07	1,41	1,69	1,04	0,49	0,69	0,94	1,14
3,10	1,99	2,51	3,14	3,63	2,55	1,50	1,93	2,45	2,86	2,00	1,14	1,49	1,92	2,26	1,50	0,80	1,08	1,42	1,70	1,08	0,50	0,70	0,94	1,14
3,21	2,00	2,53	3,15	3,64	2,64	1,51	1,94	2,46	2,87	2,07	1,15	1,50	1,92	2,27	1,56	0,80	1,08	1,42	1,70	1,11	0,50	0,70	0,94	1,14
3,31	2,02	2,54	3,16	3,65	2,72	1,52	1,95	2,47	2,88	2,14	1,15	1,51	1,93	2,27	1,61	0,80	1,09	1,43	1,71	1,16	0,50	0,70	0,94	1,14
3,42	2,03	2,55	3,18	3,67	2,81	1,53	1,96	2,48	2,89	2,21	1,16	1,51	1,94	2,28	1,67	0,81	1,09	1,43	1,71	1,20	0,50	0,70	0,95	1,14
3,52	2,04	2,57	3,19	3,68	2,90	1,54	1,97	2,49	2,90	2,28	1,17	1,52	1,94	2,28	1,72	0,81	1,09	1,44	1,71	1,24	0,51	0,71	0,95	1,15
3,62	2,06	2,58	3,20	3,69	2,99	1,55	1,98	2,49	2,90	2,35	1,18	1,53	1,95	2,29	1,78	0,82	1,10	1,44	1,72	1,28	0,51	0,71	0,95	1,15
3,73	2,07	2,60	3,22	3,70	3,08	1,56	1,99	2,50	2,91	2,42	1,18	1,53	1,95	2,29	1,84	0,82	1,10	1,44	1,72	1,32	0,51	0,71	0,95	1,15
3,83	2,09	2,61	3,23	3,71	3,16	1,57	2,00	2,51	2,92	2,49	1,19	1,54	1,96	2,30	1,90	0,83	1,11	1,45	1,72	1,36	0,51	0,71	0,95	1,15
3,94	2,10	2,62	3,24	3,72	3,25	1,58	2,01	2,52	2,93	2,56	1,20	1,55	1,97	2,30	1,95	0,83	1,11	1,45	1,73	1,40	0,52	0,71	0,96	1,15
4,04	2,12	2,64	3,25	3,73	3,34	1,59	2,02	2,53	2,93	2,63	1,20	1,55	1,97	2,31	2,01	0,84	1,12	1,46	1,73	1,45	0,52	0,72	0,96	1,16
4,14	2,13	2,65	3,27	3,74	3,43	1,60	2,03	2,54	2,94	2,70	1,21	1,56	1,98	2,31	2,07	0,84	1,12	1,46	1,73	1,49	0,52	0,72	0,96	1,16
4,25	2,14	2,66	3,28	3,75	3,51	1,61	2,04	2,55	2,95	2,78	1,22	1,57	1,99	2,32	2,13	0,84	1,13	1,46	1,74	1,53	0,52	0,72	0,96	1,16
4,35	2,16	2,68	3,29	3,76	3,60	1,62	2,05	2,56	2,96	2,85	1,22	1,57	1,99	2,32	2,18	0,85	1,13	1,47	1,74	1,57	0,52	0,72	0,97	1,16
4,46	2,17	2,69	3,30	3,77	3,69	1,63	2,06	2,57	2,96	2,92	1,23	1,58	2,00	2,33	2,24	0,85	1,13	1,47	1,75	1,62	0,53	0,73	0,97	1,16
4,56	2,18	2,70	3,31	3,78	3,78	1,64	2,07	2,58	2,97	2,99	1,24	1,58	2,00	2,33	2,30	0,86	1,14	1,48	1,75	1,66	0,53	0,73	0,97	1,17
4,66	2,20	2,72	3,33	3,79	3,86	1,65	2,07	2,58	2,98	3,06	1,24	1,59	2,01	2,34	2,36	0,86	1,14	1,48	1,75	1,71	0,53	0,73	0,97	1,17
4,76	2,21	2,73	3,34	3,80	3,95	1,66	2,08	2,59	2,99	3,13	1,25	1,60	2,02	2,34	2,42	0,87	1,15	1,48	1,76	1,75	0,53	0,73	0,97	1,17
4,87	2,22	2,74	3,35	3,81	4,04	1,67	2,09	2,60	2,99	3,20	1,25	1,60	2,02	2,35	2,47	0,87	1,15	1,49	1,76	1,79	0,54	0,74	0,98	1,17
4,97	2,24	2,76	3,36	3,82	4,12	1,67	2,10	2,61	3,00	3,27	1,26	1,61	2,03	2,35	2,53	0,88	1,16	1,49	1,76	1,83	0,54	0,74	0,98	1,17
5,07	2,25	2,77	3,37	3,82	4,21	1,68	2,11	2,62	3,01	3,33	1,27	1,62	2,03	2,36	2,59	0,88	1,16	1,50	1,77	1,88	0,54	0,74	0,98	1,18
5,17	2,26	2,78	3,38	3,83	4,29	1,69	2,12	2,63	3,01	3,40	1,27	1,62	2,04	2,36	2,65	0,88	1,16	1,50	1,77	1,92	0,54	0,74	0,98	1,18
5,27	2,28	2,79	3,40	3,84	4,37	1,70	2,13	2,63	3,02	3,47	1,28	1,63	2,04	2,37	2,70	0,89	1,17	1,51	1,77	1,97	0,55	0,75	0,99	1,18
5,37	2,29	2,81	3,41	3,85	4,46	1,71	2,14	2,64	3,03	3,54	1,29	1,63	2,05	2,37	2,76	0,89	1,17	1,51	1,78	2,01	0,55	0,75	0,99	1,18
5,47	2,30	2,82	3,42	3,86	4,54	1,72	2,15	2,65	3,03	3,61	1,29	1,64	2,06	2,38	2,82	0,90	1,18	1,51	1,78	2,05	0,55	0,75	0,99	1,18
5,57	2,32	2,83	3,43	3,87	4,63	1,73	2,16	2,66	3,04	3,67	1,30	1,65	2,06	2,38	2,88	0,90	1,18	1,52	1,78	2,10	0,55	0,75	0,99	1,19
5,67	2,33	2,84	3,44	3,88	4,71	1,74	2,16	2,67	3,04	3,74	1,30	1,65	2,07	2,39	2,93	0,91	1,19	1,52	1,79	2,14	0,56	0,75	0,99	1,19
5,77	2,34	2,85	3,45	3,88	4,79	1,75	2,17	2,67	3,05	3,81	1,31	1,66	2,07	2,39	2,99	0,91	1,19	1,52	1,79	2,18	0,56	0,76	1,00	1,19
5,87	2,35	2,87	3,46	3,89	4,87	1,76	2,18	2,68	3,06	3,87	1,32	1,66	2,08	2,40	3,05	0,91	1,19	1,53	1,79	2,23	0,56	0,76	1,00	1,19
5,97	2,37	2,88	3,47	3,90	4,95	1,77	2,19	2,69	3,06	3,94	1,32	1,67	2,08	2,40	3,10	0,92	1,20	1,53	1,80	2,27	0,56	0,76	1,00	1,19

ANEXO B – TABELAS DE TAMANHOS CRÍTICOS DE TRINCAS ($Q_M = 60\%$)

Qm = 60 % σ_e Pm = 50 % σ_e					Qm = 60 % σ_e Pm = 60 % σ_e					Qm = 60 % σ_e Pm = 70 % σ_e					Qm = 60 % σ_e Pm = 80 % σ_e					Qm = 60 % σ_e Pm = 90 % σ_e				
a_c	a_c 1050 mV	a_c 1000 mV	a_c 900 mV	a_c 800 mV	a_c	a_c 1050 mV	a_c 1000 mV	a_c 900 mV	a_c 800 mV	a_c	a_c 1050 mV	a_c 1000 mV	a_c 900 mV	a_c 800 mV	a_c	a_c 1050 mV	a_c 1000 mV	a_c 900 mV	a_c 800 mV	a_c	a_c 1050 mV	a_c 1000 mV	a_c 900 mV	a_c 800 mV
1,56	2,45	3,08	3,85	4,48	1,24	1,86	2,38	3,01	3,52	0,94	1,43	1,85	2,37	2,79	0,68	0,96	1,29	1,69	2,02	0,47	0,61	0,84	1,13	1,37
1,67	2,47	3,10	3,87	4,49	1,33	1,88	2,39	3,02	3,53	1,01	1,44	1,86	2,38	2,80	0,73	0,96	1,29	1,70	2,03	0,51	0,61	0,85	1,13	1,37
1,78	2,49	3,12	3,89	4,51	1,42	1,89	2,40	3,03	3,54	1,08	1,45	1,87	2,38	2,81	0,78	0,97	1,30	1,70	2,03	0,54	0,61	0,85	1,14	1,38
1,90	2,51	3,14	3,91	4,53	1,51	1,90	2,42	3,04	3,56	1,15	1,46	1,88	2,39	2,82	0,83	0,97	1,30	1,71	2,04	0,58	0,62	0,85	1,14	1,38
2,01	2,53	3,16	3,92	4,54	1,60	1,92	2,43	3,06	3,57	1,22	1,46	1,89	2,40	2,82	0,89	0,98	1,31	1,71	2,04	0,62	0,62	0,85	1,14	1,38
2,13	2,55	3,18	3,94	4,56	1,70	1,93	2,45	3,07	3,58	1,30	1,47	1,90	2,41	2,83	0,94	0,98	1,31	1,71	2,05	0,65	0,62	0,86	1,14	1,38
2,25	2,57	3,20	3,96	4,58	1,79	1,94	2,46	3,08	3,59	1,37	1,48	1,90	2,42	2,84	1,00	0,99	1,32	1,72	2,05	0,69	0,62	0,86	1,14	1,38
2,37	2,59	3,22	3,98	4,59	1,89	1,96	2,47	3,10	3,60	1,45	1,49	1,91	2,43	2,84	1,05	1,00	1,32	1,73	2,05	0,73	0,63	0,86	1,15	1,39
2,49	2,61	3,24	4,00	4,61	1,99	1,97	2,49	3,11	3,61	1,53	1,50	1,92	2,43	2,85	1,11	1,00	1,33	1,73	2,06	0,77	0,63	0,86	1,15	1,39
2,61	2,63	3,26	4,02	4,62	2,09	1,99	2,50	3,12	3,62	1,61	1,51	1,93	2,44	2,86	1,17	1,01	1,34	1,74	2,06	0,82	0,63	0,87	1,15	1,39
2,73	2,65	3,28	4,04	4,64	2,19	2,00	2,51	3,14	3,64	1,68	1,52	1,94	2,45	2,87	1,23	1,01	1,34	1,74	2,07	0,86	0,64	0,87	1,16	1,39
2,86	2,67	3,30	4,06	4,66	2,29	2,01	2,53	3,15	3,65	1,76	1,53	1,95	2,46	2,88	1,29	1,02	1,35	1,75	2,07	0,90	0,64	0,87	1,16	1,40
2,98	2,69	3,32	4,08	4,67	2,40	2,03	2,54	3,16	3,66	1,85	1,54	1,96	2,47	2,88	1,35	1,02	1,35	1,75	2,08	0,94	0,64	0,88	1,16	1,40
3,11	2,72	3,34	4,10	4,69	2,50	2,04	2,56	3,18	3,67	1,93	1,55	1,97	2,48	2,89	1,42	1,03	1,36	1,76	2,08	0,99	0,64	0,88	1,17	1,40
3,23	2,74	3,36	4,11	4,71	2,60	2,06	2,57	3,19	3,68	2,01	1,56	1,98	2,49	2,90	1,48	1,04	1,36	1,76	2,09	1,03	0,65	0,88	1,17	1,40
3,36	2,76	3,38	4,13	4,72	2,71	2,07	2,59	3,20	3,69	2,09	1,57	1,99	2,50	2,91	1,54	1,04	1,37	1,77	2,09	1,08	0,65	0,89	1,17	1,41
3,48	2,78	3,40	4,15	4,74	2,81	2,09	2,60	3,22	3,70	2,17	1,58	2,00	2,51	2,91	1,61	1,05	1,38	1,77	2,10	1,12	0,65	0,89	1,17	1,41
3,61	2,80	3,42	4,17	4,75	2,92	2,10	2,61	3,23	3,72	2,26	1,59	2,01	2,51	2,92	1,67	1,05	1,38	1,78	2,10	1,17	0,66	0,89	1,18	1,41
3,73	2,82	3,44	4,19	4,77	3,02	2,12	2,63	3,24	3,73	2,34	1,60	2,02	2,52	2,93	1,74	1,06	1,39	1,78	2,11	1,22	0,66	0,89	1,18	1,41
3,86	2,84	3,46	4,21	4,78	3,12	2,13	2,64	3,25	3,74	2,42	1,60	2,03	2,53	2,94	1,80	1,07	1,39	1,79	2,11	1,26	0,66	0,90	1,18	1,42
3,98	2,86	3,48	4,23	4,80	3,23	2,14	2,66	3,27	3,75	2,51	1,61	2,03	2,54	2,95	1,87	1,07	1,40	1,80	2,12	1,31	0,67	0,90	1,19	1,42
4,11	2,88	3,50	4,24	4,81	3,33	2,16	2,67	3,28	3,76	2,59	1,62	2,04	2,55	2,95	1,94	1,08	1,40	1,80	2,12	1,36	0,67	0,90	1,19	1,42
4,23	2,90	3,52	4,26	4,83	3,44	2,17	2,68	3,29	3,77	2,67	1,63	2,05	2,56	2,96	2,00	1,08	1,41	1,81	2,13	1,41	0,67	0,91	1,19	1,42
4,36	2,92	3,54	4,28	4,84	3,54	2,19	2,70	3,31	3,78	2,76	1,64	2,06	2,57	2,97	2,07	1,09	1,42	1,81	2,13	1,45	0,68	0,91	1,19	1,43
4,48	2,94	3,56	4,30	4,86	3,65	2,20	2,71	3,32	3,79	2,84	1,65	2,07	2,58	2,98	2,14	1,10	1,42	1,82	2,14	1,50	0,68	0,91	1,20	1,43
4,61	2,96	3,58	4,31	4,87	3,75	2,21	2,72	3,33	3,80	2,92	1,66	2,08	2,58	2,98	2,20	1,10	1,43	1,82	2,14	1,55	0,68	0,92	1,20	1,43
4,73	2,98	3,60	4,33	4,88	3,85	2,23	2,74	3,34	3,81	3,01	1,67	2,09	2,59	2,99	2,27	1,11	1,43	1,83	2,15	1,60	0,68	0,92	1,20	1,44
4,85	3,00	3,62	4,35	4,90	3,96	2,24	2,75	3,35	3,82	3,09	1,68	2,10	2,60	3,00	2,34	1,11	1,44	1,83	2,15	1,65	0,69	0,92	1,21	1,44
4,98	3,02	3,64	4,36	4,91	4,06	2,25	2,76	3,37	3,83	3,17	1,69	2,11	2,61	3,00	2,40	1,12	1,45	1,84	2,16	1,70	0,69	0,93	1,21	1,44
5,10	3,04	3,66	4,38	4,92	4,16	2,27	2,78	3,38	3,84	3,25	1,70	2,12	2,62	3,01	2,47	1,13	1,45	1,85	2,16	1,75	0,69	0,93	1,21	1,44
5,22	3,06	3,67	4,40	4,94	4,26	2,28	2,79	3,39	3,85	3,33	1,71	2,13	2,63	3,02	2,54	1,13	1,46	1,85	2,17	1,80	0,70	0,93	1,22	1,45
5,34	3,07	3,69	4,41	4,95	4,36	2,29	2,80	3,40	3,86	3,42	1,72	2,13	2,63	3,02	2,60	1,14	1,46	1,86	2,17	1,85	0,70	0,94	1,22	1,45
5,46	3,09	3,71	4,43	4,96	4,46	2,31	2,81	3,41	3,87	3,50	1,72	2,14	2,64	3,03	2,67	1,14	1,47	1,86	2,18	1,90	0,70	0,94	1,22	1,45
5,58	3,11	3,73	4,45	4,97	4,56	2,32	2,83	3,42	3,88	3,58	1,73	2,15	2,65	3,04	2,74	1,15	1,48	1,87	2,18	1,95	0,71	0,94	1,22	1,45
5,70	3,13	3,75	4,46	4,99	4,66	2,33	2,84	3,44	3,89	3,66	1,74	2,16	2,66	3,04	2,80	1,15	1,48	1,87	2,18	2,00	0,71	0,94	1,23	1,46
5,82	3,15	3,76	4,48	5,00	4,76	2,35	2,85	3,45	3,90	3,74	1,75	2,17	2,66	3,05	2,87	1,16	1,49	1,88	2,19	2,04	0,71	0,95	1,23	1,46
5,94	3,17	3,78	4,49	5,01	4,86	2,36	2,86	3,46	3,90	3,81	1,76	2,18	2,67	3,06	2,93	1,17	1,49	1,88	2,19	2,09	0,72	0,95	1,23	1,46
6,06	3,18	3,80	4,51	5,02	4,96	2,37	2,88	3,47	3,91	3,89	1,77	2,19	2,68	3,06	3,00	1,17	1,50	1,89	2,20	2,14	0,72	0,95	1,24	1,46
6,18	3,20	3,81	4,52	5,03	5,05	2,38	2,89	3,48	3,92	3,97	1,78	2,19	2,69	3,07	3,06	1,18	1,50	1,89	2,20	2,19	0,72	0,96	1,24	1,47
6,29	3,22	3,83	4,54	5,04	5,15	2,39	2,90	3,49	3,93	4,05	1,79	2,20	2,70	3,08	3,13	1,18	1,51	1,90	2,21	2,24	0,73	0,96	1,24	1,47
6,41	3,24	3,85	4,55	5,05	5,24	2,41	2,91	3,50	3,94	4,13	1,79	2,21	2,70	3,08	3,19	1,19	1,51	1,90	2,21	2,29	0,73	0,96	1,25	1,47
6,53	3,25	3,86	4,56	5,06	5,34	2,42	2,92	3,51	3,95	4,21	1,80	2,22	2,71	3,09	3,26	1,19	1,52	1,91	2,21	2,34	0,73	0,97	1,25	1,47
6,64	3,27	3,88	4,58	5,07	5,43	2,43	2,93	3,52	3,95	4,29	1,81	2,23	2,72	3,09	3,32	1,20	1,52	1,91	2,22	2,39	0,74	0,97	1,25	1,48
6,75	3,29	3,90	4,59	5,08	5,52	2,44	2,94	3,53	3,96	4,37	1,82	2,24	2,73	3,10	3,38	1,20	1,53	1,92	2,22	2,44	0,74	0,97	1,25	1,48
6,87	3,30	3,91	4,60	5,09	5,61	2,45	2,96	3,54	3,97	4,45	1,83	2,24	2,73	3,11	3,45	1,21	1,54	1,92	2,23	2,48	0,74	0,98	1,26	1,48
6,98	3,32	3,93	4,62	5,10	5,70	2,46	2,97	3,55	3,98	4,53	1,84	2,25	2,74	3,11	3,51	1,22	1,54	1,93	2,23	2,53	0,74	0,98	1,26	1,48
7,09	3,34	3,94	4,63	5,11	5,79	2,48	2,98	3,56	3,98	4,61	1,84	2,26	2,75	3,12	3,57	1,22	1,55	1,93	2,24	2,58	0,75	0,98	1,26	1,49
7,20	3,35	3,96	4,64	5,12	5,88	2,49	2,99	3,57	3,99	4,68	1,85	2,27	2,75	3,12	3,63	1,23	1,55	1,94	2,24	2,63	0,75	0,98	1,26	1,49
7,31	3,37	3,97	4,66	5,13	5,97	2,50	3,00	3,58	4,00	4,76	1,86	2,28	2,76	3,13	3,69	1,23	1,56	1,94	2,24	2,67	0,75	0,99	1,27	1,49
7,41	3,38	3,99	4,67	5,14	6,06	2,51	3,01	3,59	4,00	4,84	1,87	2,28	2,77	3,14	3,75	1,24	1,56	1,95	2,25	2,72	0,76	0,99	1,27	1,49

ANEXO B – TABELAS DE TAMANHOS CRÍTICOS DE TRINCAS (Q_M = 40 %)

Q _m = 40 % σ _e P _m = 50 % σ _e					Q _m = 40 % σ _e P _m = 60 % σ _e					Q _m = 40 % σ _e P _m = 70 % σ _e					Q _m = 40 % σ _e P _m = 80 % σ _e					Q _m = 40 % σ _e P _m = 90 % σ _e				
α _c	α _c , 1050 mV	α _c , 1000 mV	α _c , 900 mV	α _c , 800 mV	α _c	α _c , 1050 mV	α _c , 1000 mV	α _c , 900 mV	α _c , 800 mV	α _c	α _c , 1050 mV	α _c , 1000 mV	α _c , 900 mV	α _c , 800 mV	α _c	α _c , 1050 mV	α _c , 1000 mV	α _c , 900 mV	α _c , 800 mV	α _c	α _c , 1050 mV	α _c , 1000 mV	α _c , 900 mV	α _c , 800 mV
2,31	3,68	4,43	5,33	6,05	1,79	2,81	3,42	4,16	4,75	1,34	2,02	2,52	3,12	3,61	0,95	1,41	1,80	2,27	2,66	0,64	0,90	1,18	1,52	1,81
2,46	3,71	4,46	5,36	6,08	1,91	2,83	3,44	4,18	4,77	1,43	2,04	2,53	3,13	3,62	1,01	1,42	1,81	2,28	2,67	0,68	0,90	1,18	1,53	1,81
2,62	3,74	4,49	5,38	6,10	2,03	2,85	3,46	4,19	4,79	1,52	2,05	2,54	3,14	3,63	1,08	1,42	1,81	2,28	2,67	0,73	0,90	1,19	1,53	1,82
2,77	3,77	4,52	5,41	6,13	2,16	2,87	3,48	4,21	4,81	1,61	2,06	2,56	3,15	3,64	1,15	1,43	1,82	2,29	2,68	0,78	0,91	1,19	1,53	1,82
2,92	3,80	4,55	5,44	6,15	2,28	2,89	3,50	4,23	4,82	1,71	2,08	2,57	3,17	3,65	1,22	1,44	1,83	2,30	2,69	0,82	0,91	1,19	1,54	1,82
3,08	3,83	4,58	5,47	6,17	2,41	2,91	3,52	4,25	4,84	1,81	2,09	2,58	3,18	3,66	1,29	1,45	1,84	2,31	2,69	0,87	0,92	1,20	1,54	1,83
3,23	3,86	4,61	5,50	6,20	2,53	2,93	3,54	4,27	4,86	1,91	2,10	2,60	3,19	3,67	1,37	1,46	1,84	2,31	2,70	0,92	0,92	1,20	1,55	1,83
3,39	3,89	4,64	5,53	6,22	2,66	2,95	3,56	4,29	4,87	2,01	2,12	2,61	3,20	3,68	1,44	1,46	1,85	2,32	2,71	0,97	0,92	1,21	1,55	1,83
3,55	3,92	4,67	5,55	6,24	2,79	2,98	3,58	4,31	4,89	2,11	2,13	2,62	3,22	3,69	1,51	1,47	1,86	2,33	2,71	1,03	0,93	1,21	1,55	1,84
3,70	3,96	4,70	5,58	6,27	2,92	3,00	3,60	4,33	4,90	2,21	2,14	2,64	3,23	3,71	1,59	1,48	1,87	2,34	2,72	1,08	0,93	1,21	1,56	1,84
3,86	3,99	4,73	5,61	6,29	3,04	3,02	3,62	4,35	4,92	2,31	2,16	2,65	3,24	3,72	1,67	1,49	1,88	2,34	2,73	1,13	0,94	1,22	1,56	1,84
4,02	4,02	4,76	5,63	6,31	3,17	3,04	3,64	4,37	4,94	2,41	2,17	2,66	3,25	3,73	1,74	1,50	1,88	2,35	2,73	1,19	0,94	1,22	1,57	1,85
4,17	4,05	4,79	5,66	6,33	3,30	3,06	3,66	4,38	4,95	2,51	2,18	2,68	3,27	3,74	1,82	1,51	1,89	2,36	2,74	1,24	0,94	1,23	1,57	1,85
4,33	4,08	4,81	5,69	6,35	3,43	3,08	3,68	4,40	4,97	2,61	2,20	2,69	3,28	3,75	1,90	1,51	1,90	2,37	2,75	1,29	0,95	1,23	1,57	1,85
4,49	4,10	4,84	5,71	6,38	3,56	3,10	3,70	4,42	4,98	2,71	2,21	2,70	3,29	3,76	1,98	1,52	1,91	2,38	2,75	1,35	0,95	1,24	1,58	1,86
4,64	4,13	4,87	5,74	6,40	3,69	3,12	3,72	4,44	5,00	2,81	2,22	2,71	3,30	3,77	2,06	1,53	1,92	2,38	2,76	1,40	0,96	1,24	1,58	1,86
4,80	4,16	4,90	5,76	6,42	3,81	3,14	3,74	4,46	5,01	2,91	2,24	2,73	3,31	3,78	2,14	1,54	1,93	2,39	2,77	1,46	0,96	1,24	1,59	1,87
4,95	4,19	4,93	5,79	6,44	3,94	3,16	3,76	4,48	5,03	3,01	2,25	2,74	3,33	3,79	2,21	1,55	1,93	2,40	2,77	1,52	0,97	1,25	1,59	1,87
5,10	4,22	4,95	5,81	6,46	4,06	3,18	3,78	4,49	5,04	3,11	2,26	2,75	3,34	3,80	2,29	1,56	1,94	2,41	2,78	1,57	0,97	1,25	1,59	1,87
5,26	4,25	4,98	5,84	6,47	4,19	3,20	3,80	4,51	5,06	3,21	2,28	2,77	3,35	3,81	2,37	1,56	1,95	2,41	2,79	1,63	0,98	1,26	1,60	1,88
5,41	4,28	5,01	5,86	6,49	4,32	3,22	3,82	4,53	5,07	3,31	2,29	2,78	3,36	3,82	2,45	1,57	1,96	2,42	2,79	1,69	0,98	1,26	1,60	1,88
5,56	4,30	5,03	5,88	6,51	4,44	3,24	3,84	4,54	5,08	3,41	2,30	2,79	3,37	3,83	2,53	1,58	1,97	2,43	2,80	1,75	0,98	1,27	1,61	1,88
5,71	4,33	5,06	5,91	6,53	4,56	3,25	3,85	4,56	5,10	3,51	2,32	2,80	3,38	3,84	2,61	1,59	1,97	2,44	2,81	1,80	0,99	1,27	1,61	1,89
5,86	4,36	5,09	5,93	6,55	4,68	3,27	3,87	4,58	5,11	3,61	2,33	2,82	3,40	3,85	2,69	1,60	1,98	2,44	2,81	1,86	0,99	1,28	1,62	1,89
6,01	4,38	5,11	5,95	6,56	4,80	3,29	3,89	4,59	5,12	3,70	2,34	2,83	3,41	3,86	2,76	1,61	1,99	2,45	2,82	1,92	1,00	1,28	1,62	1,89
6,16	4,41	5,14	5,97	6,58	4,92	3,31	3,91	4,61	5,13	3,80	2,35	2,84	3,42	3,87	2,84	1,61	2,00	2,46	2,83	1,97	1,00	1,28	1,62	1,90
6,30	4,44	5,16	6,00	6,60	5,04	3,33	3,93	4,62	5,15	3,89	2,36	2,85	3,43	3,87	2,92	1,62	2,01	2,47	2,83	2,03	1,01	1,29	1,63	1,90
6,45	4,46	5,19	6,02	6,61	5,16	3,35	3,94	4,64	5,16	3,99	2,38	2,86	3,44	3,88	3,00	1,63	2,01	2,47	2,84	2,09	1,01	1,29	1,63	1,91
6,59	4,49	5,21	6,04	6,63	5,28	3,36	3,96	4,65	5,17	4,08	2,39	2,87	3,45	3,89	3,07	1,64	2,02	2,48	2,84	2,14	1,02	1,30	1,64	1,91
6,74	4,51	5,23	6,06	6,64	5,39	3,38	3,98	4,67	5,18	4,18	2,40	2,89	3,46	3,90	3,15	1,64	2,03	2,49	2,85	2,20	1,02	1,30	1,64	1,91
6,88	4,54	5,26	6,08	6,66	5,51	3,40	3,99	4,68	5,19	4,28	2,41	2,90	3,47	3,91	3,22	1,65	2,04	2,50	2,86	2,26	1,02	1,31	1,64	1,92
7,02	4,56	5,28	6,10	6,67	5,62	3,41	4,01	4,70	5,20	4,37	2,42	2,91	3,48	3,92	3,30	1,66	2,04	2,50	2,86	2,31	1,03	1,31	1,65	1,92
7,16	4,58	5,30	6,12	6,69	5,73	3,43	4,02	4,71	5,22	4,47	2,44	2,92	3,49	3,93	3,37	1,67	2,05	2,51	2,87	2,37	1,03	1,31	1,65	1,92
7,29	4,61	5,33	6,14	6,70	5,84	3,45	4,04	4,72	5,23	4,56	2,45	2,93	3,50	3,93	3,44	1,67	2,06	2,52	2,87	2,43	1,04	1,32	1,66	1,93
7,43	4,63	5,35	6,16	6,71	5,95	3,46	4,05	4,74	5,24	4,65	2,46	2,94	3,51	3,94	3,52	1,68	2,07	2,52	2,88	2,48	1,04	1,32	1,66	1,93
7,56	4,65	5,37	6,17	6,72	6,06	3,48	4,07	4,75	5,25	4,74	2,47	2,95	3,52	3,95	3,59	1,69	2,07	2,53	2,88	2,54	1,05	1,33	1,66	1,93
7,70	4,68	5,39	6,19	6,74	6,17	3,49	4,08	4,76	5,26	4,83	2,48	2,96	3,53	3,96	3,66	1,70	2,08	2,54	2,89	2,59	1,05	1,33	1,67	1,94
7,83	4,70	5,41	6,21	6,75	6,27	3,51	4,10	4,78	5,27	4,92	2,49	2,97	3,54	3,97	3,73	1,70	2,09	2,54	2,90	2,65	1,05	1,33	1,67	1,94
7,96	4,72	5,43	6,23	6,76	6,38	3,52	4,11	4,79	5,27	5,01	2,50	2,99	3,55	3,97	3,80	1,71	2,09	2,55	2,90	2,70	1,06	1,34	1,67	1,94
8,08	4,74	5,45	6,24	6,77	6,48	3,54	4,13	4,80	5,28	5,10	2,51	3,00	3,56	3,98	3,87	1,72	2,10	2,55	2,91	2,75	1,06	1,34	1,68	1,95
8,21	4,76	5,47	6,26	6,78	6,58	3,55	4,14	4,81	5,29	5,19	2,52	3,01	3,57	3,99	3,94	1,72	2,11	2,56	2,91	2,81	1,07	1,35	1,68	1,95
8,33	4,78	5,49	6,27	6,79	6,68	3,57	4,15	4,82	5,30	5,27	2,53	3,02	3,58	3,99	4,01	1,73	2,11	2,57	2,92	2,86	1,07	1,35	1,69	1,95
8,45	4,80	5,51	6,29	6,80	6,78	3,58	4,17	4,84	5,31	5,36	2,54	3,03	3,59	4,00	4,08	1,74	2,12	2,57	2,92	2,91	1,07	1,35	1,69	1,96
8,57	4,82	5,53	6,30	6,81	6,87	3,59	4,18	4,85	5,32	5,44	2,55	3,04	3,59	4,01	4,14	1,74	2,13	2,58	2,92	2,96	1,08	1,36	1,69	1,96
8,69	4,84	5,55	6,32	6,82	6,97	3,61	4,19	4,86	5,32	5,52	2,56	3,04	3,60	4,01	4,21	1,75	2,13	2,58	2,93	3,02	1,08	1,36	1,70	1,96
8,80	4,86	5,56	6,33	6,83	7,06	3,62	4,21	4,87	5,33	5,61	2,57	3,05	3,61	4,02	4,27	1,76	2,14	2,59	2,93	3,07	1,09	1,37	1,70	1,96
8,92	4,88	5,58	6,35	6,84	7,15	3,63	4,22	4,88	5,34	5,69	2,58	3,06	3,62	4,03	4,34	1,76	2,14	2,59	2,94	3,12	1,09	1,37	1,70	1,97
9,03	4,90	5,60	6,36	6,85	7,24	3,65	4,23	4,89	5,35	5,77	2,59	3,07	3,63	4,03	4,40	1,77	2,15	2,60	2,94	3,17	1,09	1,37	1,71	1,97
9,14	4,91	5,61	6,37	6,86	7,33	3,66	4,24	4,90	5,35	5,84	2,60	3,08	3,64	4,04	4,47	1,78	2,16	2,61	2,95	3,22	1,10	1,38	1,71	1,97
9,24	4,93	5,63	6,38	6,87	7,43	3,67	4,25	4,91	5,36	5,92	2,61	3,09	3,64	4,05	4,53	1,78	2,16	2,61	2,95	3,27	1,10	1,38	1,71	1,98