

I SEMINÁRIO DE ANCORAGENS FIXAS EM ÁREAS NATURAIS

Mesa 2 - Ancoragens Fixas: trajetórias e perspectivas

**Materiais altamente resistentes à corrosão - opções e
perspectivas.**

Frederico Campos

(eng. mecânico e DT do Clube Excursionista Carioca)

14 de abril de 2018 – UNIRIO, Urca, Rio de Janeiro

Apoio



Apoio Institucional





Grampo em bloco da Prainha, fonte: acervo fotográfico do autor.

Índice:

1. Objetivos
2. Nomenclaturas e definições dos aços
3. Os tipos de corrosão, a resistência e os desafios
4. Os materiais usados na escalada
5. O mercado hoje e o mercado amanhã
6. Oportunidades de mercado
7. Perspectivas

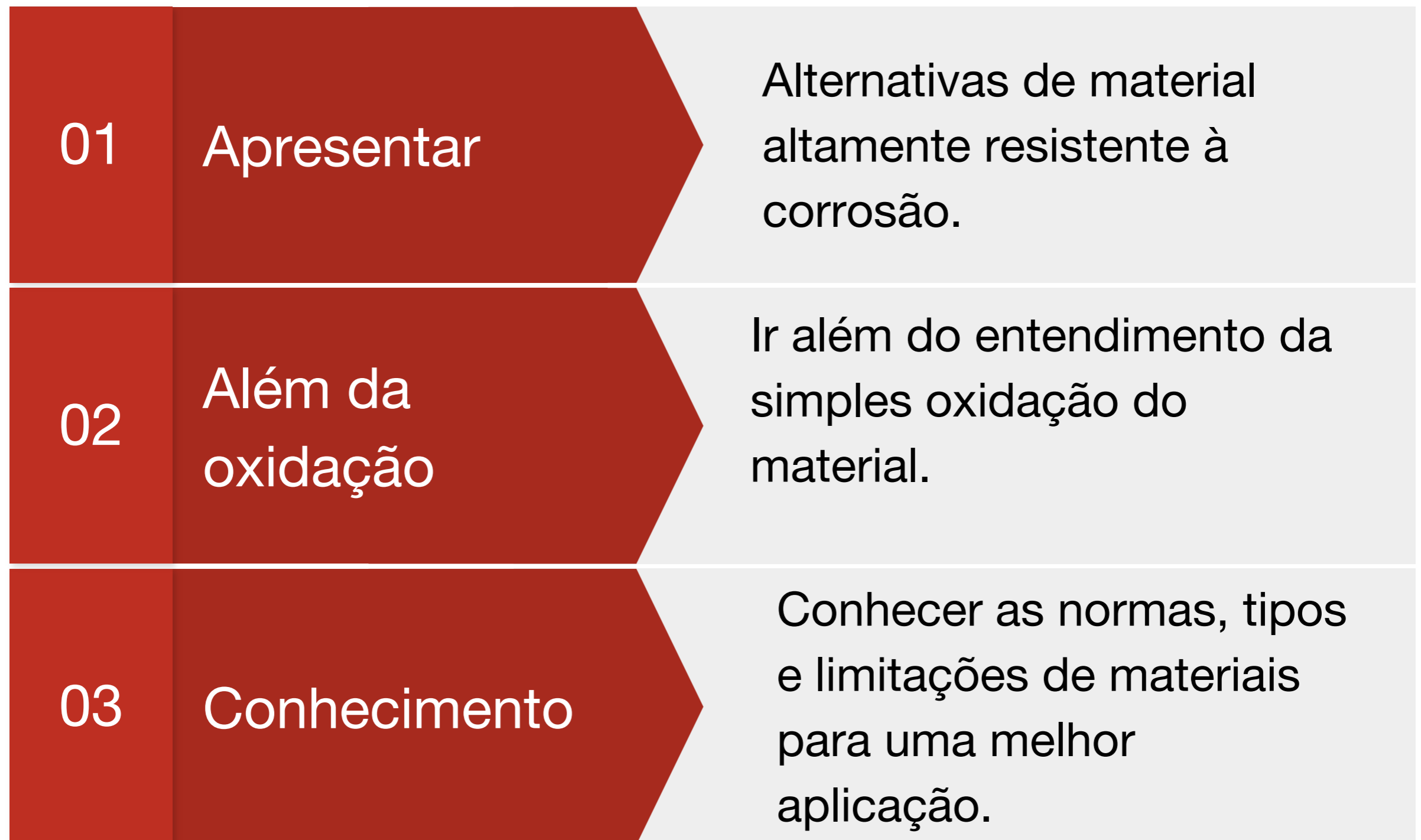


Proteção colada Ushba

Parte 1

Objetivos desta apresentação

1. Objetivo:



Parte 2

Nomenclaturas e definições

2.1. Nomenclaturas de aços resistentes à corrosão: indo além do nome “inox”:

Inoxidável, que não é passível de oxidação. Ou no linguajar popular: que não enferruja, como analogia a formação de óxido de ferro marrom nos aços.



A pergunta é: que nome dar um aço altamente resistente a corrosão?

Continuando ... 2.2. Nomenclaturas, as siglas do mercado:

Resposta:

HCR = High Corrosion Resistance, altamente resistente à corrosão.

CRA = Corrosion Resistant Alloy, liga resistente à corrosão.



2.3 Os organismos e exemplos de normas que definem estes aços:

- **AISI:** American Iron and Steel Institute, exemplo: AISI-316 (*norma básica da composição do material*).
- **ASME:** American Society of Mechanical Engineers, exemplo: ASME SA240 UNS S31600 TP316 (*norma para chapas, material inoxidável austenítico*).
- **ASTM:** American Society for Testing and Materials, exemplo: ASTM A276 TP316 (*norma para barra maciça que vai além de definir apenas a composição do 316*).
- **EURONORM:** Norma europeia, exemplo: 1.4404, que é semelhante ao AISI-316L na composição.

Parte 3

Antes de falar sobre materiais: os tipos de corrosão, a resistência, o alerta da UIAA e os desafios

3.1. Os tipos de corrosões e desafios de cada uma:

1. **Stress corrosion cracking (SCC)**, é a fragilização combinada por tensão e corrosão (tipicamente associada a concentrações de tensão na presença de cloretos).
2. **Corrosão cáustica (CC)**, pelo contato com soda cáustica na limpeza de peças.
3. **Liquid metal cracking (LMC)**, no caso de tratamento como o galvanização a quente.
4. **Corrosão por fadiga**, quando o estresse acelera a corrosão.
5. **Corrosão por fresta, (ou crevassa) e corrosão por pitting (ou corrosão alveolar)**, quando existe corrosão e minúsculos espaços para confinamento de líquido ou agentes corrosivos.
6. **Galvanic Corrosion (GC)**, corrosão galvânica ou corrosão bimetálica.
7. **Hydrogen embrittlement (HE)**, fragilidade do aço com a perda da ductilidade na presença de hidrogênio, ocorre em soldas e em tratamento superficial e pode acontecer mesmo com o titânio.

3.2. Evitando os tipos de corrosão:

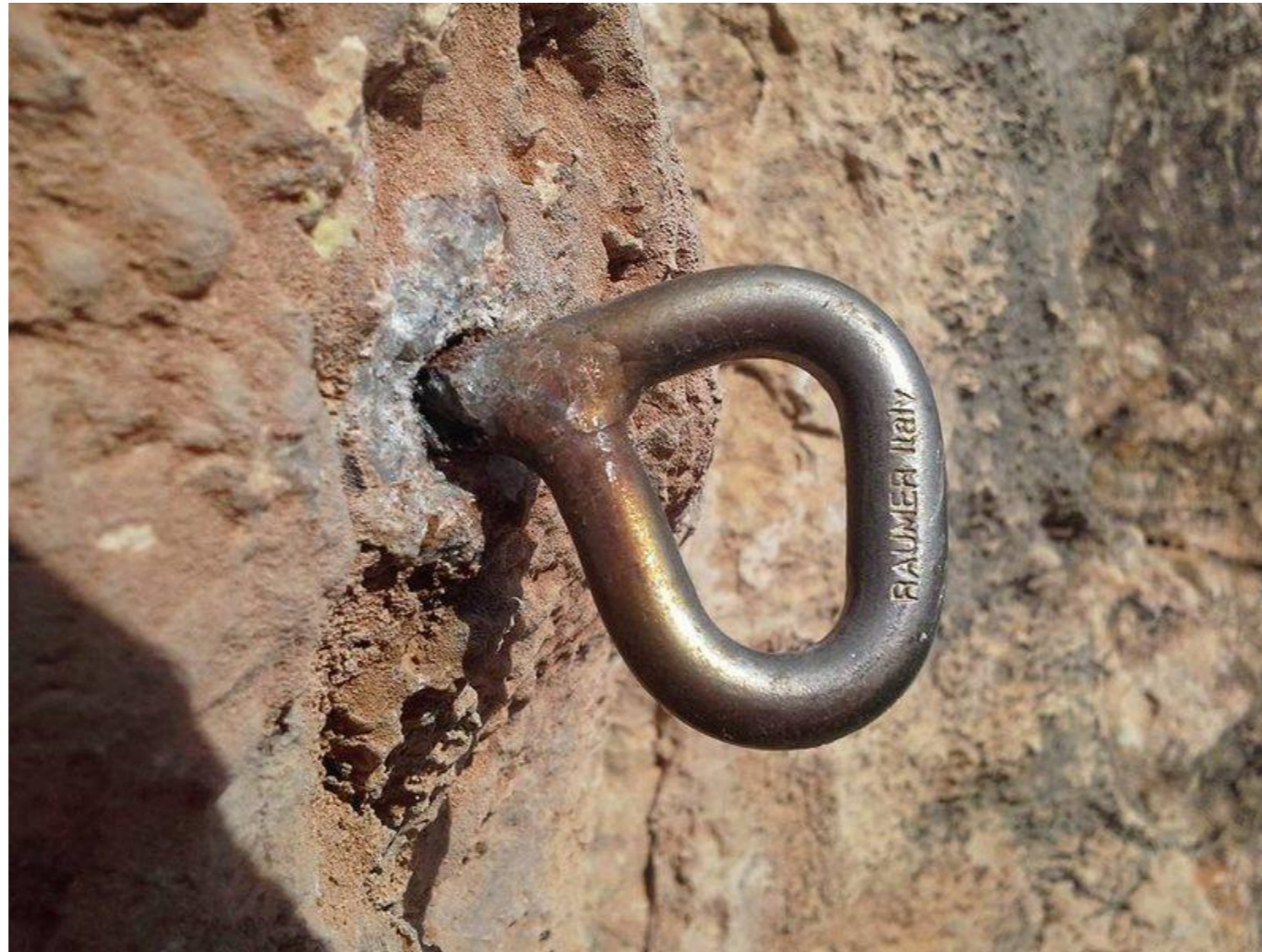
1. **Stress corrosion cracking (SCC)**, a chave é a seleção do material, uma vez que não podemos mudar o ambiente.
2. **Corrosão cáustica (CC)**, evitar e controlar o tipo de banho de limpeza das peças.
3. **Liquid metal cracking (LMC)**, controle de qualidade e tratamentos térmicos após revestimentos a quente.
4. **Corrosão por fadiga**, evitar a fadiga.
5. **Corrosão por fresta, (ou crevassa) e corrosão por pitting (ou corrosão alveolar)**, com polimento ou camada de passivação altamente resistente, de forma que as frestas não virem um ânodo, e uma outra parte maior vire o catodo, levando a corrosão galvânica localizada.
6. **Galvanic Corrosion (GC)**, não misture materiais dissimilares.
7. **Hydrogen embrittlement (HE)**, controle de qualidade no procedimento de soldagem.

3.3 Qual o tipo mais crítico no ambiente da escalada?

**Na minha opinião são dois:
SCC e galvânica ou fresta/pitting**

3.3.1 Stress corrosion cracking (SCC)

Stress corrosion cracking (SCC), fragilização por corrosão sob tensão.



<https://www.mountainproject.com/photo/112429698/suspected-scc-failed-bolt-in-sardinia>

Continuando ... 3.3.1. SSC: o grande vilão, aprendendo com o caso da Tailândia.

- Fabricação (tensões)
- Temperatura acima de 40°C
- Chuva (água)
- Composição mineral da rocha (cloretos)
- Posição da proteção (acúmulo de água)
- Vegetação (área sempre húmida)



SCC in a 316 stainless steel chemical processing piping system; photo courtesy [https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-101/Stress-Corrosion-Cracking-\(SCC\)/](https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-101/Stress-Corrosion-Cracking-(SCC)/)



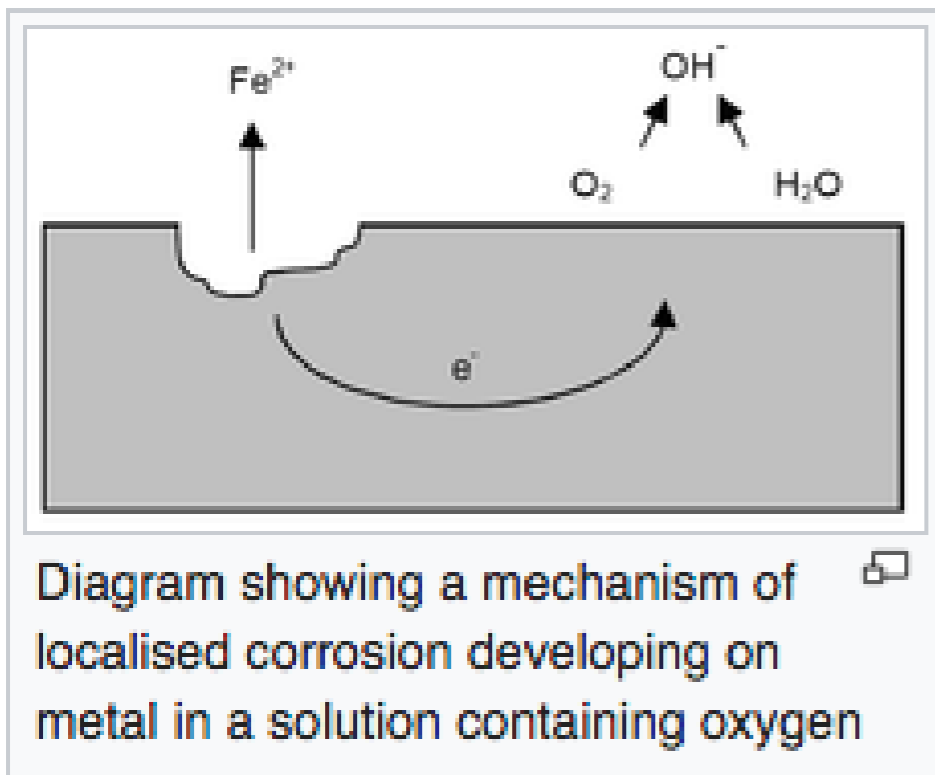
<https://corrosion.ksc.nasa.gov/stresscor.htm>

Todos estes elementos aceleram ou contribuem para o desenvolvimento da corrosão.



3.3.2 Corrosão galvânica por frestas e pitting + corrosão galvânica por metais dissimilares

Corrosão por fresta (ou crevassa) e corrosão por pitting (ou corrosão alveolar), quando existe corrosão e minúsculos espaços para confinamento de líquido ou agentes corrosivos formam um corrosão galvânica e a própria **corrosão galvânica**, ou corrosão bimetálica no caso de dois metais dissimilares com potenciais diferentes de corrosão



https://en.wikipedia.org/wiki/Pitting_corrosion



<https://francishaden.wordpress.com/2017/03/24/systematic-failure-analysis-of-failed-anchors-from-hong-kong/>

Materiais altamente resistentes à corrosão - opções e perspectivas

3.4. Corrosão em números: PREN, Pitting Resistance Equivalent Number:

Como se calcula o PREN para a resistência à corrosão por frestas e por pitting?

Fórmula típica: $PREN = Cr + 3.3Mo + 16N$

- **304** = PREN de 17 a 20, não é um HRC/CRA.
- **316** = PREN de 23 a 28, não é um HRC/CRA.
- **904** = PREN de 32 a 39.
- **Duplex** = PREN de 30 a 38.
- **Super-duplex** = PREN >40.

3.5 A atualização do comunicado da UIAA de 2012

3.5. A atualização do comunicado da UIAA de 2012:

<https://www.theuiaa.org/home/safety-commission-issues-update-of-corrosion-notice-for-anchors-in-marine-locations/>

“Editor’s Note: This extreme caution is an update of a notice first published in 2009 titled Extreme Caution advised for anchors in tropical, marine areas.”

“The issue of environmental degradation of anchors caused both by general corrosion as well as chloride stress corrosion cracking (SCC) is ongoing and was first reported in the UIAA newsletter of 19 October 2009.

The initial study found that up to 20 percent of anchors in more extreme locations such as a tropical and marine environments are at risk. However cases of anchor degradation have been reported in other locations and although not as frequent, any fixed anchor may be subject to corrosive degradation.”



Continuando... 3.5. O comunicado da UIAA:

Em 2105 foi definido pela UIAA as classificações de área:

https://www.theuiaa.org/documents/safety/UIAA-WARNING-ABOUT-CLIMBING-ANCHORS-FAILURES_Dec15.pdf

Table 3 Proposed UIAA anchor classes and characteristics

ANCHOR CLASS	LOCATION	CHARACTERISTICS	POTENTIAL MATERIALS (1)	REMARKS
1	highly aggressive SCC and/or corrosive environment	SCC in evidence: high chloride concentration, sea salt + other salts (from karst: limestone/dolomite) & acidic environment	Titanium grade 2 & some high-end High Corrosion Resistant (HCR) steels	Although SCC is a commonly associated with seaside cliffs, it can also occur in inland locations. The wind can blow salt over 100 km inland, and beyond the reach of sea breezes the rock itself can contain the ions that promote SCC.
2	SCC and corrosive environment	Rare SCC in evidence or suspected: chlorides, within the critical relative humidity (RH) range where the salt crust deposited by the wind is aggressive.	most of the High Corrosion Resistant (HCR) steels	
3	outdoor environment not aggressive enough to cause SCC	No SCC in evidence and none suspected: some corrosion agents	AISI 316(L) and better	304 steel is not recommended any more for outdoor use!
4	indoor use, climbing gyms		no limitation with respect to corrosion	Bolts in indoor gyms in proximity to industrial areas, swimming pools, or the sea may require additional corrosion resistance.

(1) actual anchors will be tested to confirm if they pass

ver: UIAA 123 / EN 959

3.6. Cloretos e pH de depassivação:

Entendo melhor a tabela da UIAA:

OS AÇOS INOXIDÁVEIS E OS MEIOS ÁCIDOS REDUTORES QUE CONTÊM CLORETOS:

A combinação entre os dois assuntos tratados anteriormente, nos leva a elaborar o quadro da figura 23, que pode ser considerado auto-explicativo.

Risco de corrosão	Soluções neutras	Ácidos redutores
Ausência de cloretos	Não	Possível corrosão uniforme
Presença de cloretos	Possível corrosão localizada	PERIGO!

Fig. 23



Fig. 25

3.7. Cloretos materiais:

Exemplos:

Steel grade	45% MgCl at 155oC	40% CaCl2 at 100oC	40% CaCl2 at 100oC, 0.9 x Rp0.2	25% NaCl, pH 1.5, 106oC	25% NaCl, 106oC	1500 ppm Cl- at 100oC
4307	Probable	Probable	Probable	Probable	Probable	Probable
4404	Probable	Probable	Probable	Probable	Possible	Probable
2201	Probable	Not probable	Not probable	Not probable	Not probable	Not probable
2304	Probable	Not probable	Not probable	Not probable	Not probable	Not probable
2404	Probable	Possible	Not probable	Not probable	Not probable	Not probable
2205	Probable	Not probable	Not probable	Not probable	Not probable	Possible
2507	Probable	Not probable	Not probable	Not probable	Not probable	Not probable
254 SMO	Probable	Not probable	Not probable	Not probable	Not probable	Not probable

3.8. Desafios do projeto de uma proteção ideal:

“Qualquer projeto é executável quando não existe limite de tempo e orçamento.” Autor desconhecido.

custo

X

durabilidade pela resistência à corrosão

X

resistência mecânica

X

praticidade de instalação

X

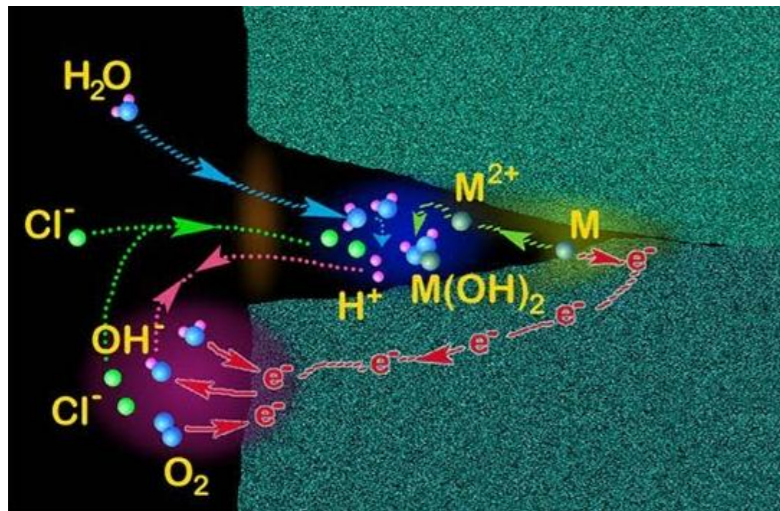
adequada ao local

Parte 4

Os materiais HRC/CRA

4. O que define um HRC/CRA?

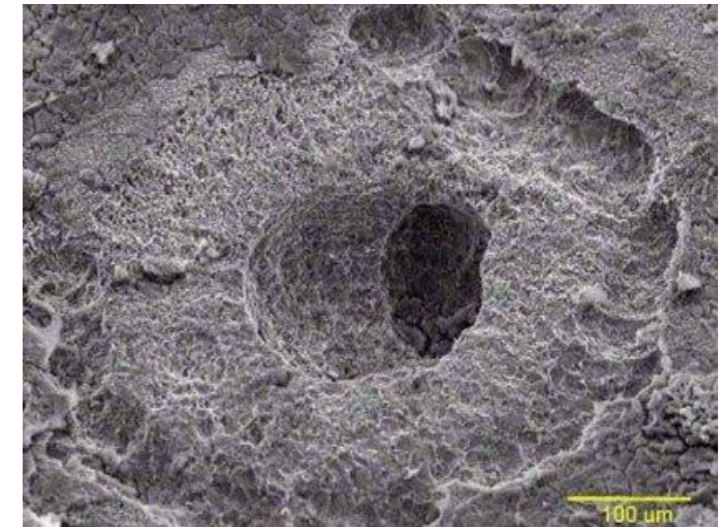
Não existe definição formal. Em geral na indústria é aceito dizer que um material que atende a **NACE MR 0175/ISO 15156** “*Corrosion Resistant Alloys for Sulphide Service*” com PREN acima do valor típico do inox 316, como **PREN > 30** já pode ser considerado de forma genérica um **HRC**.



www.cdcorrosion.com



www.ndt.net



<http://www.pmetlabservices.com/edx/>

4.1. Titânio



Definido pela ASTM como Grades 1, 2, 5 e ... 12, são todos nominalmente imunes a SCC.

- **Grade 5 Ti-6Al-4V:** Liga com 6%alumínio e 4%vanádio. Tensão de escoamento de até 560 MPa. Testado em ambiente salino com enorme resistência:

http://www.gruppofrattura.it/pdf/rivista/numero30/numero_30_art_12.pdf

- **Grade 2:** comercialmente puro. Tensão de escoamento de até 276 MPa.

4.2. Aços super austeníticos



Um exemplo é o 904L ou UNS N08904 ou 1.4539 é um aço inox austenítico “**aditivado**”.

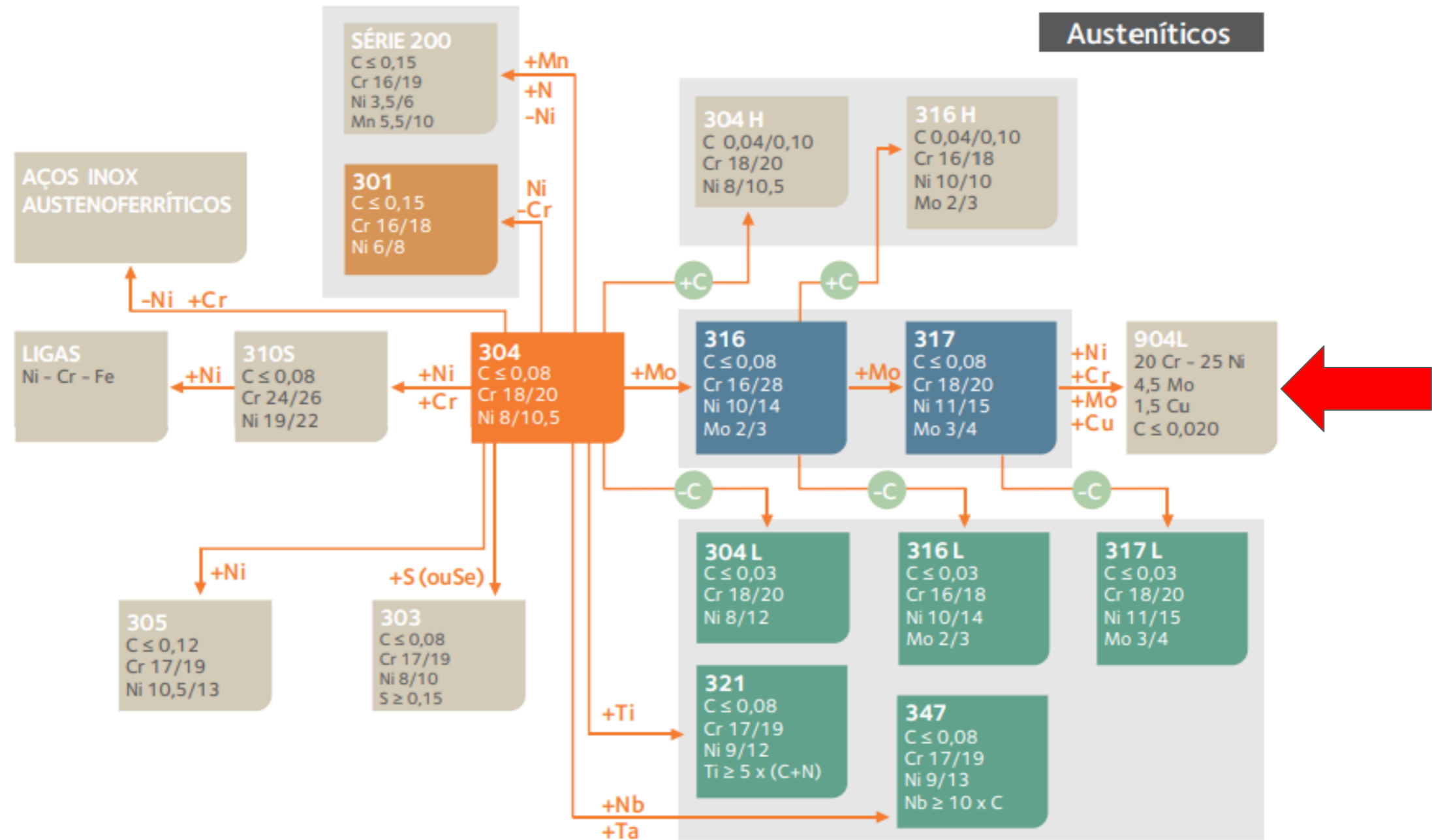
- **Alto teor de cromo, níquel e molibdênio** quando comparado com o AISI-316 e é caracterizado também pela presença de **cobre** em sua composição.
- **Muito resistente a pitting** em soluções com cloretos, além de alta resistência a corrosão por frestas pela formação de um filme protetor.
- **PREN > 32**, e também adequadamente resistente a **SCC**.
- Tensão de escoamento: **220 MPa**.

continua

4.2. Aços super austeníticos



Aços inoxidáveis da Série 300



<https://www.grupohumma.com.br/biblioteca/literatura/aplicacaoeespecificacao.pdf>

Continuando ... 4.2. Outro aços super austeníticos



Outro exemplo é o S31254 ou 1.4547 comercialmente chamado de **254 SMO**.

- Maior tensão de escoamento: **320 MPa**.
- Tem na composição até 6% de molibdênio.
- Alto **PREN > 40**.
- **Nota:** seu uso na indústria não encontrou muito espaço entre o 316 e o duplex.

4.3. Aços duplex (como UNS S31803 ou 2205 ou 1.4462)

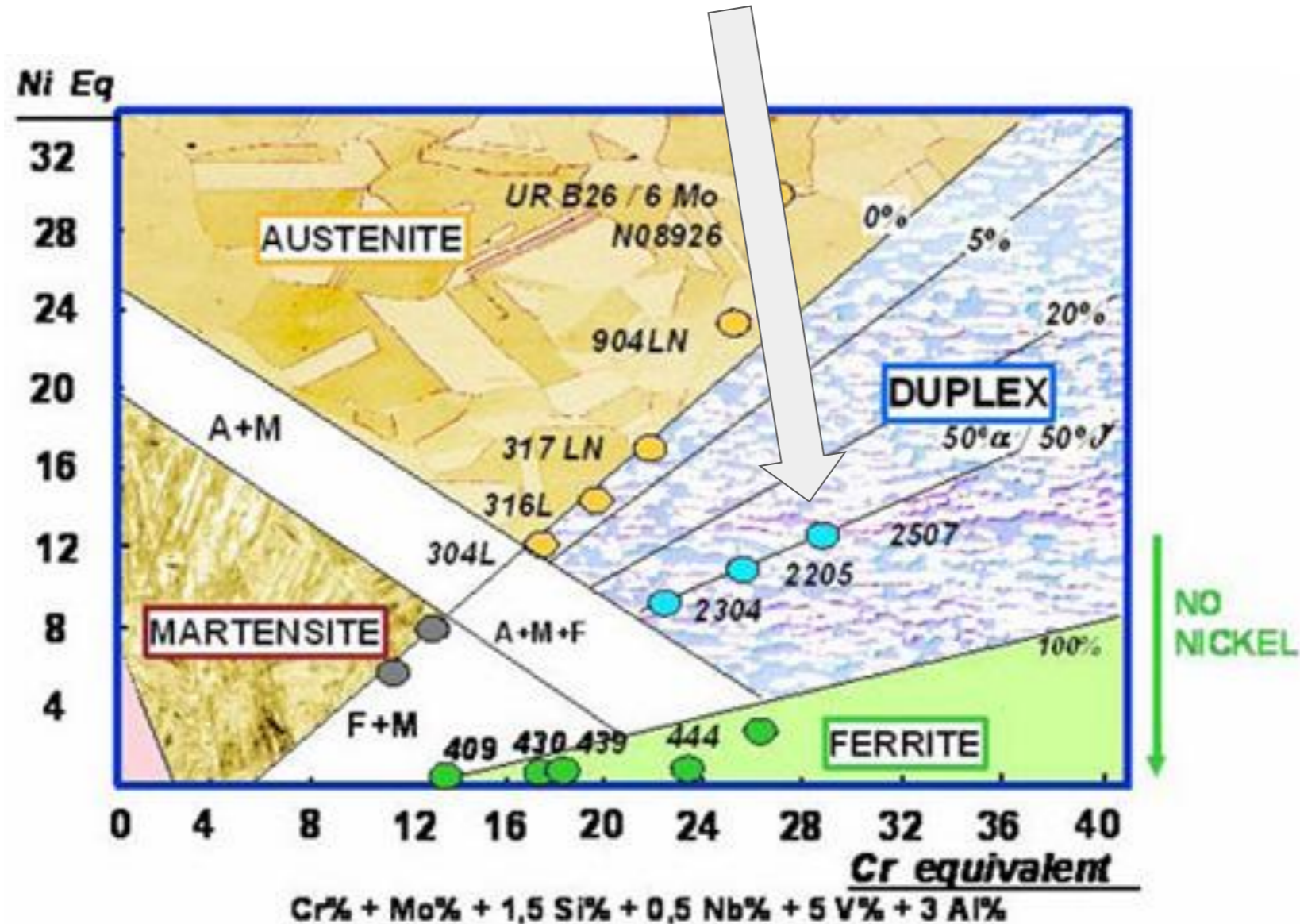
Microestruturas ferrítica e austenítica juntas na mesma liga. Resistência mecânica superior aos aços inoxidáveis austeníticos e aços inoxidáveis ferríticos isoladamente.

- **Super plasticidade:** enorme capacidade de deformação antes da ruptura.
- **Ainda maior resistência à corrosão** pela formação de filme passivador (proteção contra pitting e SCC) do que o 904.
- **Alta temperatura** necessária para efeito de SCC.
- Alta tensão de escoamento: **até 450 MPa.**

Continua ...

4.3. Aços duplex (como UNS S31803 ou 2205 ou 1.4462)

DUPLEX



<https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&LN=PT&site=kts&NM=364>

Parte 5

O mercado hoje de proteções HCR/CRA e o mercado amanhã

5.1 O mercado hoje, chapeletas HCR/CRA:

- **Petzl:** COEUR BOLT HCR 904.

O 904 é um aço super austeníticos.



- **Fixe:** SS Hanger - PLX-HCR 40 kN.

Nota: A Fixe declara no site apenas a marca “PLX” e em documentos de apoio cita: “PLX is a brand name of 1.4462 Duplex, UNS S31803”

<http://sizone.org/m/c/PLX%20Installation.pdf>

E houve recall dos lotes 0116 e 2216 por corrosão.



5.2. O mercado hoje, chumbadores e barras HCR/CRA:

- **Chumbador Hilti HST-HCR**, infelizmente a Hilit não declara o tipo de material exato usado neste chumbador. Sendo assim impossível confirmar a tolerância a SCC, principalmente pela tensão de instalação do chumbador e frestas na região da rosca.
- **Chumbador industrial de forma geral**, procure por: Wedge Anchors Bolts Duplex Steel UNS S31803 e 2205
http://www.duplexsteel.co/2205-duplex-steel-2205-uns-S32750-uns-S31803-S32205/duplex-steel-2205-fasteners/bolts_manufacturers/anchor-bolt.html
- **Barra roscada para colar**, procure por ASTM A479 UNS S31803 diam. $\frac{3}{8}$ " rosca UNC.



5.3 O mercado hoje, proteções coladas em HCR/CRA:

- **Fixe:** Hely Glue-In Bolt Duplex, em aço duplex, porém material exato não declarado.



5.3. O mercado hoje, proteções coladas em titânio:

- **Titan Climbing:** Eterna - Ti Glue-In Bolt



- **Ushba (Liberty Mountain):** Tortuga - Ti Glue-In Bolt



Fabricados em liga de titânio, sem informação detalhada, provavelmente Grade 2.

5.4. O mercado hoje, resumindo:

MATERIAL	COMPOSIÇÃO	PRODUTO	APLICAÇÃO POR CLASSE DA UIAA
304	Austenítico 18% cromo 8% níquel	<ul style="list-style-type: none"> • Fixe SS Glue-In Bolt (grampo P) • Metolius Stainless Steel Bolt Hanger (chapa) • Bonier PinGo 304L (chapa) 	-
316	Austenítico Parte do 304 + 2-3% molibdênio	<ul style="list-style-type: none"> • PETZL COEUR BOLT STAINLESS (chapa) • NAXEN Bolt Hanger Stainless (chapa) • RAUMER Superstar Resin (grampo P) 	Locação classe 3, ambientes externos não agressivos.
904	Super austenítico Parte do 316 + 4% de molibdênio + cobre	<ul style="list-style-type: none"> • PETZL COEUR BOLT HCR (chapa) 	Locação classe 2, ambientes externos com suspeita de SCC.
DUPLEX	Microestruturas ferrítica e austenítica juntas na mesma liga, 22% cromo, 6% níquel, 3% molibdênio	<ul style="list-style-type: none"> • Fixe SS Hanger - PLX-HCR (chapa) 	Locação classe 2, ambientes externos com certeza de SCC, atenção com o chumbador.
Titânio Gr. 2	Comercialmente puro	<ul style="list-style-type: none"> • Titan Climbing Eterna - Ti Glue-In Bolt (grampo P) 	Locação classe 1, ambientes externos com certeza de SCC.

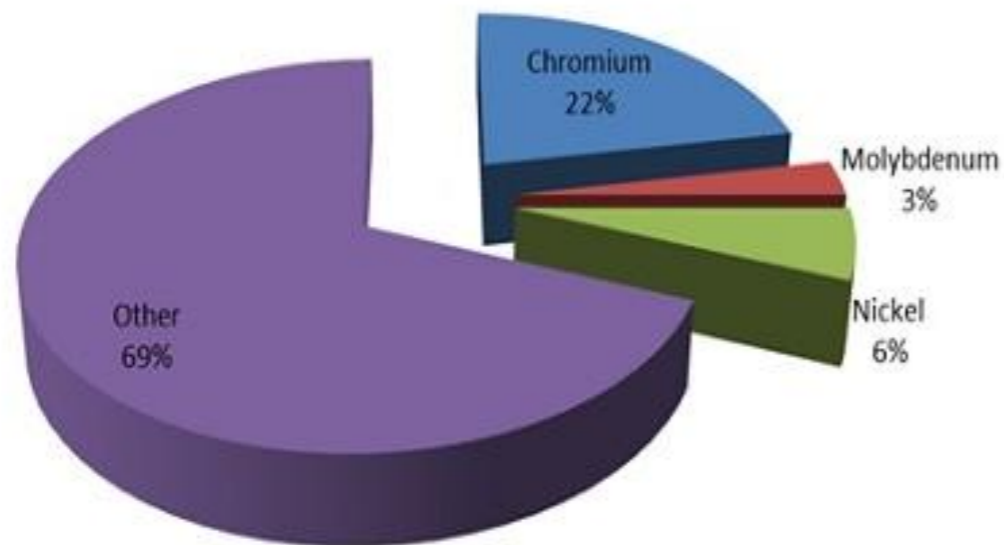
5.5. E o mercado amanhã, super-duplex:

**Duplex 22Cr
25Cr**

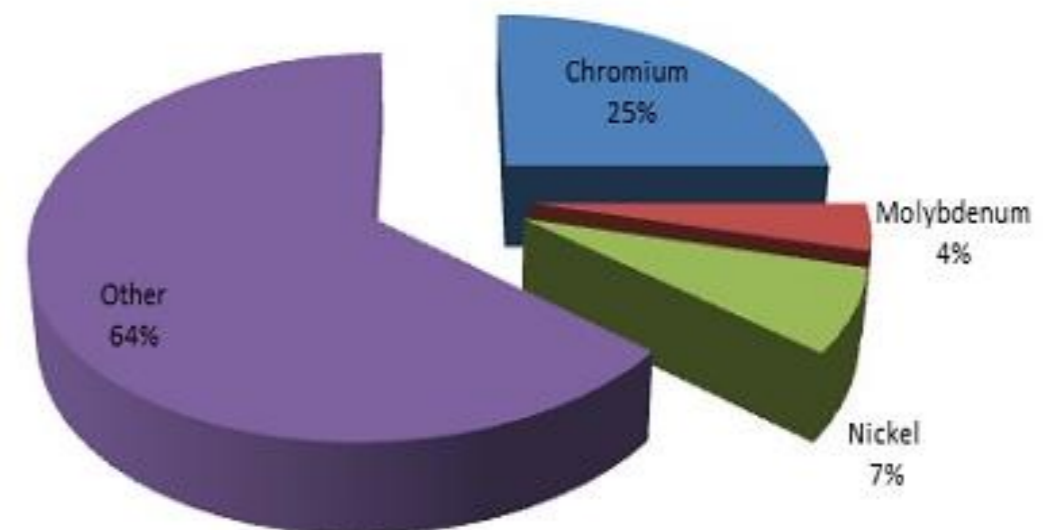
x

Super-duplex

22Cr Duplex - X2CrNiMoN22 5 3



25Cr Duplex - X2CrNiMoN25 7 4



5.5. Continuando ... super-duplex:

Super-duplex UNS S32550/S32760/S32750, um exemplo comercial é SANDVIK SAF 2507 (S32750)

- **Capaz de atender UIAA Classe 1**, tecnicamente imune a cloretos para formação de **SCC**.
- **Alta tensão de escoamento até 600 MPa** = baixa tensão residual % da instalação.
- **Camada passivadora** melhor que o duplex = altíssima resistência a corrosão por fresta e *pitting*.
- **PREN** = mais alto possível >40
- **Alta temperatura (50°C)** para formação de *pitting* conforme ASTM G48-Method A.
- **Custo** favorável sobre o titânio e razoável sobre o 316:
 - SD = 316 * 1,5 (50% mais caro) no mercado de chapas planas.
 - SD = Ti Grade 2 * 0,3 (1/3 do preço)
- Continua

5.5. Continuando ... super-duplex:

<https://www.materials.sandvik/en/materials-center/material-datasheets/billets/sandvik-saf-2507/>

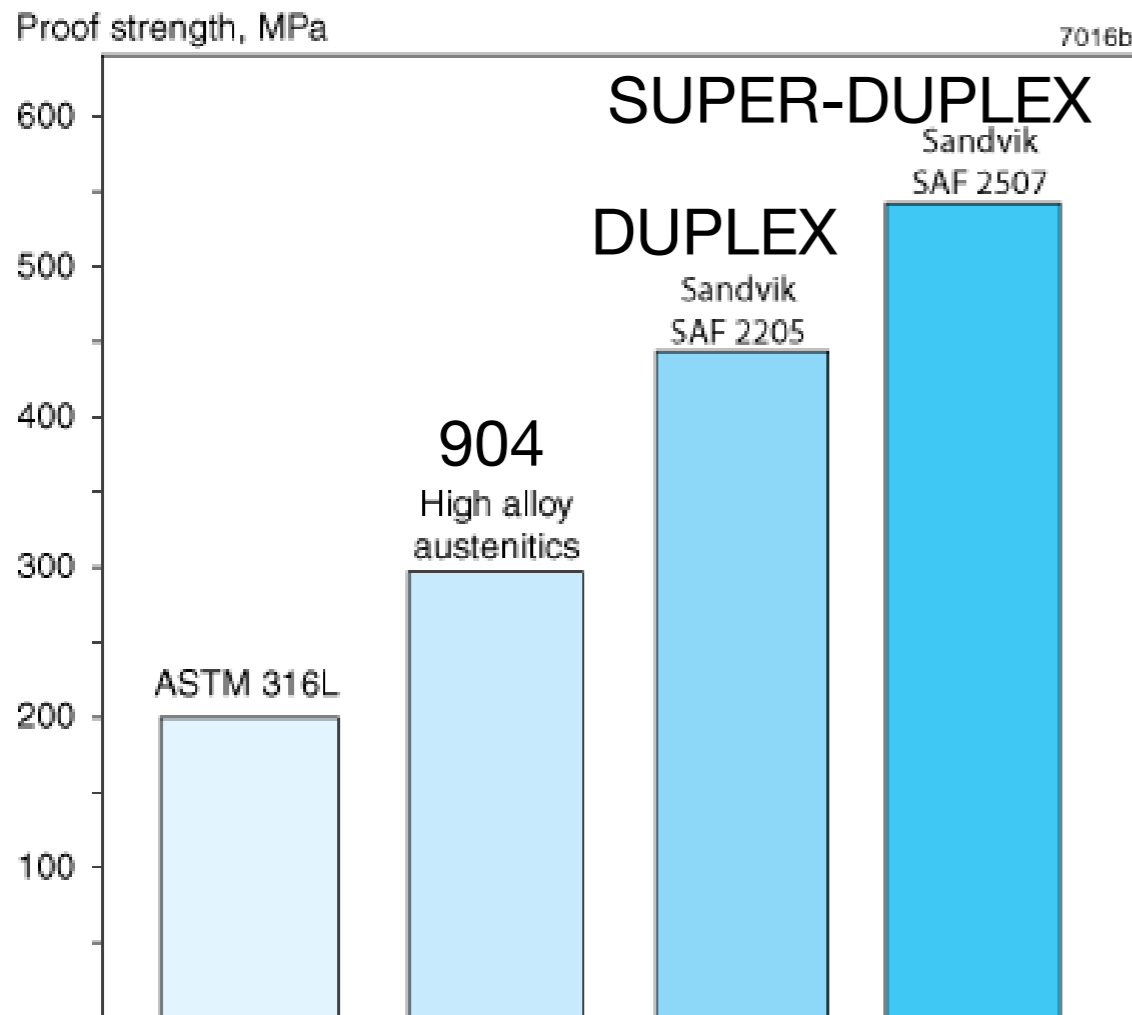


Figure 1. Comparison of proof strength, 0.2% offset, of Sandvik SAF 2507, high alloy austenitic grades and other grades, for material in the solution annealed and quenched condition.

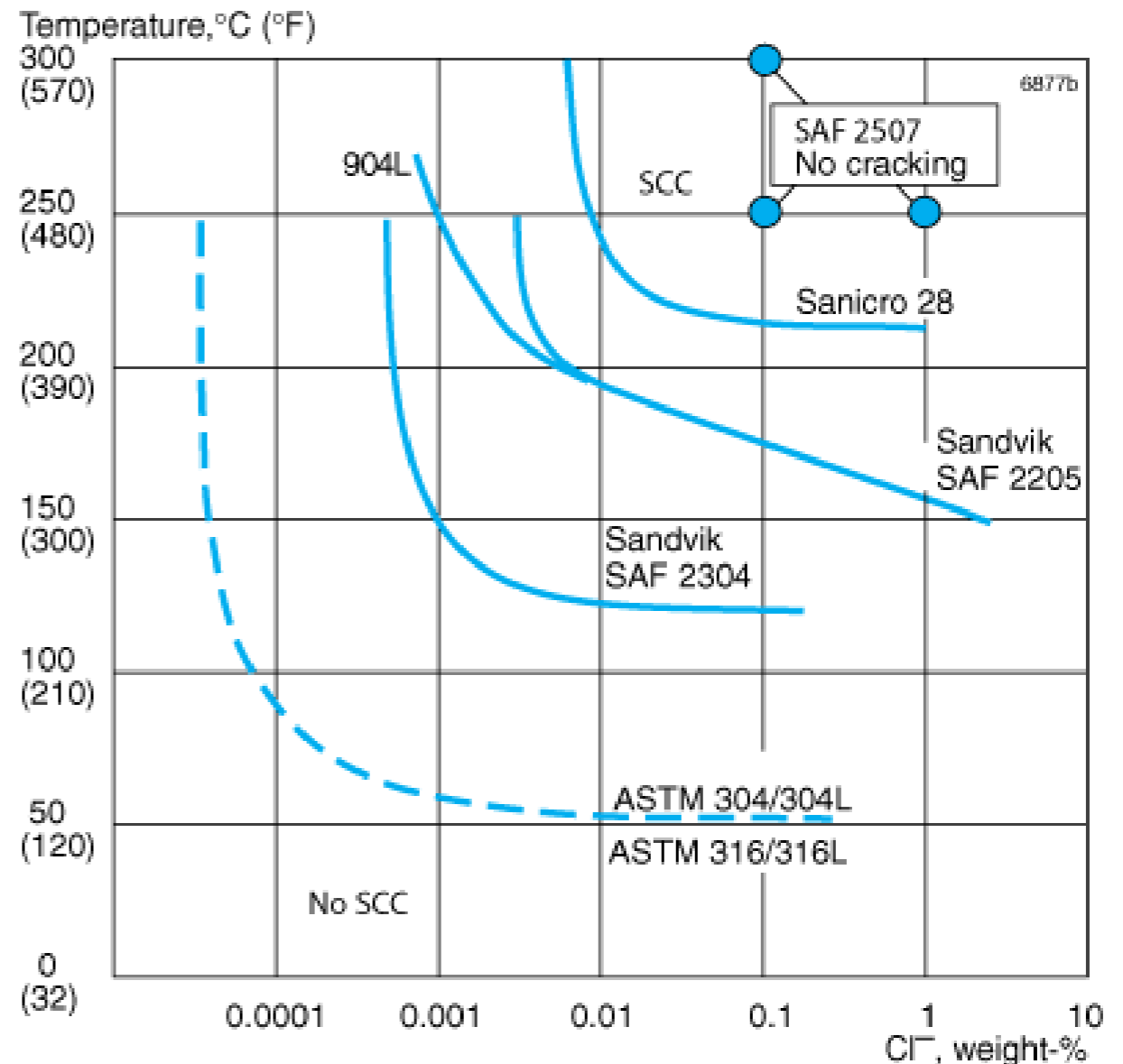


Figure 6. SCC resistance in oxygen-bearing (about 8 ppm) neutral chloride solutions. Testing time 1000 hours. Applied stress is equal to proof strength at testing temperature. The results are taken from the data sheet for Sandvik SAF 2507 tubes and should be interpreted as indicative.

5.5. Continuando ... super-duplex:

Nem tudo é perfeito para o super-duplex:

- **Dificuldade** de conformação.
- **Baixa temperatura de formação de fase sigma** durante processos de conformação ou solda +/- 400°C (mudanças na microestrutura que afeta resistência mecânica pela precipitação da ferrita causada por efeito do molibdênio).

Maiores informações:

<https://www.bssa.org.uk/topics.php?article=668>

5.6. Exagerando na resistência à corrosão no mercado de amanhã:

Inconel® 625 (N06625)

- Liga de níquel ainda mais resistente à corrosão em ambiente com **cloretos**, incluindo **submersão**.
- PREN > 45 até 50.

<https://www.researchgate.net/publication/285957249> Stress corrosion cracking SC C of nickel-based alloys e <https://super-metals.com/applications/corrosion-behavior-of-inconel-625/>

- Alta resistência **mecânica** pela adição de **nióbio** junto do molibdênio.
- Altíssimo custo, mas poderia ser “eterno”?
- Amplo uso em reatores de usinas **nucleares**.

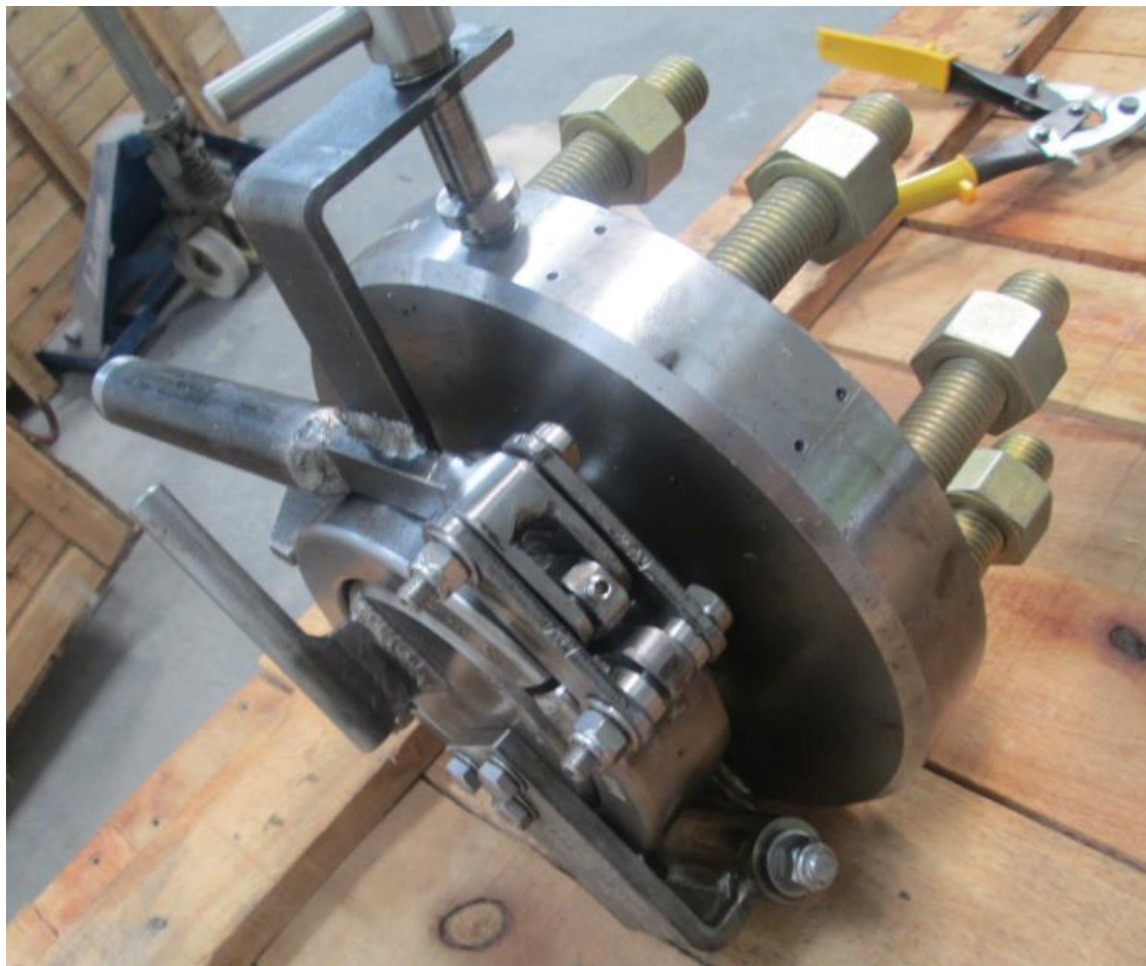
5.7. Exagerando (encarecendo) ainda mais no mercado de amanhã:

C95500 - Liga de cobre e alumínio.

- **Um dos mais fortes materiais não ferrosos existentes.**
- Extremamente mais resistentes a **SCC** e pitting que aços austeníticos. *Referência: ASM Cooper and Cooper Alloy ISBN: 0-87170-726-8*
- Alta resistência mecânica **290 MPa.**
- **Alto custo** US\$12,00/kg, versus 316 a US\$3,50/kg.

5.8. Barateando o mercado de amanhã !

- **Revestimento orgânico sobre aço “comum” para altíssima resistência à corrosão.**



Revestimento orgânico em tampa de abertura para água de produção de campos de petróleo em terra. Acervo do autor.

Parte 6

Oportunidades de mercado

6.1. Oportunidade passada: o caso da quebra da URSS e a sobra de titânio no mercado.

- **Ushba Mountain Works** - na década de 90, pós quebra da URSS, um enorme estoque de titânio ficou acessível. A Ushba entrou no mercado de proteções de escalada fixa, em proteções em gelo e ascensores com preços altamente competitivos.
- De onde veio tanto titânio? Talvez sobras de fornecedores do Project 705 (Лира/Lira, "Lyre"), o primeiro submarino nuclear com casco em titânio.



6.2. Oportunidade futura: o pré-sal brasileiro e as sobras de projeto da Petrobras

- Aços super-duplex estão sendo usados para as demandas de resistência à corrosão extrema pelo alto teor de H₂S nos campos do pré-sal. São ainda mais resistentes que os duplex à corrosão.
- Possível sobra no mercado após as quebras de estaleiros e empreiteiras. Além dos refugos de partes de fabricação.



Foto: spools em super-duplex, projeto Petrobras Replicantes P-66 a P-71. Acervo do autor.

Parte 7

Perspectivas para o futuro

7. Perspectivas: ganhando mais conhecimento iremos além da simples seleção de materiais:

FORMA

A **forma de instalação**, exemplo: evitando corrosão por crevassa e SCC com o uso de cola em barras roscadas para fixação de chapeletas em 904 mesmo em ambientes classe 1.

PROJETO

A **escolha seletiva de material** ao longo da via com atenção a inclinação da rocha, vegetação, sol, etc.

IMPACTO AMBIENTAL

O debate da **preservação** da rocha pelo impacto das repetidas manutenções. Onde chegaremos nos próximos 100 anos?

Literatura complementar:

- http://www.femerj.org/wp-content/uploads/SCC_atmosfera_marinha_prote%C3%A7%C3%B5es_aco_inoxid%C3%A1vel_nao_sensitizado.pdf
- <https://www.theuiaa.org/documents/safety/FEDME%20Report%20Tests%20On%20Anchors%20In%20The%20Environment%20Marine.pdf>
- <https://www.accessfund.org/uploads/SCC-Fixed-Climbing-Protection-Thailand-Angele-Sjong.pdf>

Obrigado !