

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Aplicação Conjugada das Técnicas de Ruído Eletroquímico e de Processamento de Imagens na Detecção de Corrosão Localizada

Gil Roberto V. Pinheiro^a, José Antônio da C. Ponciano Gomes^b

Abstract

This work presents the joint application of two techniques, the electrochemical noise technique and image processing technique, to evaluate the localized corrosion process on stainless steel electrodes made using AISI 304, in NaCl medium. The electrochemical noise is a non-destructive technique (NDT) that enables the detection and study of localized corrosion processes, allowing detect occurrence of microscopic pits and other corrosive processes. However, do not inform the location on the surface of where pits occur. The image processing technique, in conjunction with the electrochemical noise technique, provides the corrosion detection, helps the evaluation of corrosion pits and can inform its location. The laboratory tests have shown sequences of images and noise signals with good correlation. The use of image processing technique enabled to observe the evolution of corrosion pits. The sequence of images, showing the location of the main pits in each electrode was compatible with the noise signal. All the noise signal and image processing was done using specifically developed routines and standard libraries of Matlab® software. After the test, the microscopy images from each electrode was compatible with the images obtained during the tests.

Keywords: electrochemical noise, image processing, signal processing.

Resumo

O presente trabalho apresenta a aplicação conjunta das técnicas de ruído eletroquímico e processamento de imagens para analisar a corrosão de eletrodos de aço inoxidável austenítico AISI 304, submetidos a processo de corrosão em meio de NaCl. O ruído eletroquímico é uma técnica não destrutiva que possibilita detectar a presença de processos de corrosão localizada, permitindo detectar a ocorrência de pites microscópicos e outros processos corrosivos. Contudo, não define a localização na superfície dos locais onde os pites ocorrem. A técnica de processamento de imagem, conjuntamente com o sinal de ruído eletroquímico, possibilitou localizar esse processo corrosivo e também determinar a evolução dos pites. A obtenção dos dados utilizou como base um sistema de coleta e processamento de potencial e corrente, desenvolvido para a finalidade deste trabalho, baseado no Software Matlab®, módulo de aquisição de dados, amplificadores e um microscópio dotado de uma câmera digital. Foram obtidas sequências de imagens e de sinais de ruído com boa correlação. A utilização das técnicas de processamento de imagem possibilitou visualizar a formação e a propagação de pites. A sequência de imagens, com a localização dos principais pites em cada eletrodo mostrou-se compatível com o sinal de ruído eletroquímico e com as imagens de microscopia,

^a Mestre, Engenheiro Eletrônico – COPPE/UFRJ, Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A.

^b Doutor, Engenheiro Metalúrgico – COPPE/UFRJ

obtidas após o teste. Permitiu também validar a correlação entre oscilações de sinais e a incidência efetiva de corrosão localizada, eliminando as eventuais falsas correlações com oscilações de natureza não eletroquímica, definidas comumente como uma relevante limitação da técnica de ruído eletroquímico.

Palavras-chave: ruído eletroquímico, processamento de imagem, processamento de sinais.

Introdução

A corrosão é a transformação de um material ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica, num determinado meio de exposição, resultando na formação de produtos dessa corrosão. Em indústrias de processo e nas instalações de produção, transporte e processamento de petróleo, os principais equipamentos são colunas de perfuração, oleodutos, gasodutos, vasos de pressão, reatores, torres de fracionamento, permutadores de calor, separadores de produção, tanques e vasos de pressão. A corrosão afeta e pode comprometer a integridade desses equipamentos, bem como das estruturas metálicas. As técnicas de monitoramento de instalações industriais em tempo real vêm ganhando importância, quando estão envolvidos a segurança, a rentabilidade e a redução de custos operacionais. Na gestão dos equipamentos industriais, um aspecto que traz grandes ganhos é a possibilidade de antecipação às falhas, que poderiam acarretar paradas não programadas, perdas materiais, riscos pessoais e ao meio ambiente. A principal causa da deterioração e falhas em equipamentos são os processos de corrosão. Assim, a monitoração, baseada inclusive nas técnicas apresentadas neste trabalho, viabiliza a adoção de medidas preventivas, como a injeção de inibidores de corrosão, mudança nas condições de operação ou a parada preventiva para manutenção. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma técnica de detecção de corrosão localizada baseada no ruído eletroquímico associada a imagens do processo de corrosão *In Situ*. Sendo, de fato, a aplicação conjunta das técnicas de ruído eletroquímico e de processamento de imagens, possibilitando analisar a corrosão de eletrodos de aço inoxidável austenítico AISI 304, submetidos a processo de corrosão em meio de NaCl. O ruído eletroquímico é uma técnica não destrutiva que possibilita detectar a presença de processos de corrosão, inclusive, permitindo detectar a ocorrência de pites microscópicos. Contudo, não define a localização na superfície dos locais onde os pites ocorrem. A técnica de processamento de imagem, conjuntamente com o sinal de ruído eletroquímico, possibilitou localizar os processos corrosivos e também determinar a evolução dos pites de corrosão. O presente trabalho mostra a viabilidade das técnicas eletroquímicas e de imagem na localização, avaliação e monitoração em tempo real dos processos de corrosão.

Metodologia

1. A Corrosão Localizada

Este trabalho se concentra na corrosão por pites (do inglês pit, "poço" ou "cova"), que é uma das formas da corrosão localizada, consistindo na formação de pequenas cavidades de profundidade significativa, quando comparada com a espessura do material. Ocorre de maneira extremamente localizada, sendo também chamada de puntiforme, por não apresentar ataque ao material circundante. A corrosão por pites ocorre em materiais metálicos que apresentam formação de películas protetoras passiváveis, geralmente sendo resultado da perda ou do rompimento da película protetora, de maneira localizada numa pequena área, onde

houve o rompimento da camada passivação. É um tipo de corrosão onde não se observa a redução homogênea da espessura, e, ocorrendo no interior de equipamentos, possui acompanhamento mais difícil. Na fabricação de equipamentos, o uso de ligas metálicas desempenha papel importante para a prevenção da corrosão localizada. Entre outras substâncias, o Cromo (Cr) tem sido muito utilizado na fabricação de ligas de ferro ou níquel como metal base. O Cromo forma uma película flexível, de espessura atômica, sobre a superfície do material. Cabe destacar que os aços passiváveis tem largo emprego na indústria do petróleo, sendo a corrosão localizada um problema típico nessa classe de materiais. O aço inoxidável é uma liga de ferro e cromo, podendo conter também níquel, molibdênio e outros componentes. Apresenta propriedades físico-químicas superiores aos aços comuns, sendo a principal característica a alta resistência à corrosão eletroquímica. Conforme a sua microestrutura, as principais famílias de aços inoxidáveis são: ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e duplex. A corrosão por pites em materiais passiváveis é facilitada e pode se iniciar a partir de vários mecanismos que ocasionem a perda da passividade e a ruptura da película protetora, tais como:

- Exposição do material a íons halógenos presentes no eletrólito.
- Aumento da temperatura.
- Exposição do material a um potencial eletroquímico que o deixe desprotegido.
- Ocorrência de tensões mecânicas variáveis, que ocasionem a ruptura da película protetora.

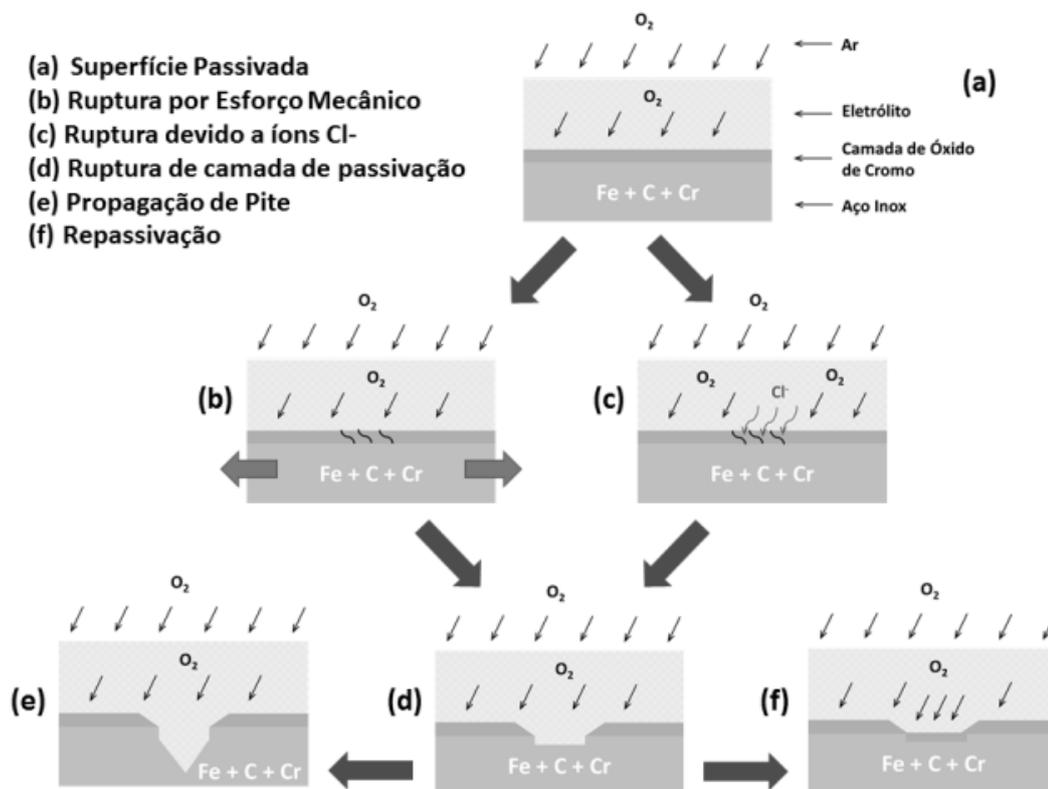
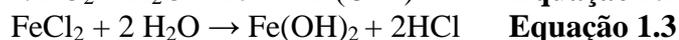
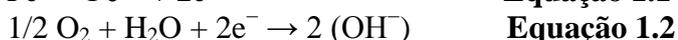


Figura-1.1 - Início, crescimento ou passivação de pite de corrosão

A Figura-1.1 ilustra os eventos possíveis quando há exposição de um material passivável num meio corrosivo: material sem corrosão passivado (a); ruptura da camada devido a tensões mecânicas (b); ruptura devido a íons halógenos (c); ocasionando dano à camada de passivação

(d); o trecho danificado da camada de passivação pode dar origem a um pite progressivo (e); a interrupção do crescimento de um pite se dá com a repassivação do material em seu interior (f), quando ocorre a reconstituição da película de passivação no interior do pite e a interrupção da corrosão no mesmo. O trecho repassivado também pode perder a passivação, portanto, a corrosão num pite pode evoluir ou se interromper ao longo do tempo. A Equação 1.1 apresenta a reação anódica que ocorre no interior de um pite, com a dissolução de íons ferro no eletrólito. Os elétrons gerados nessa reação fluem para a região catódica da peça, uma área passivada circundante ao pite, onde são consumidos conforme a Equação 1.2. Como resultado da Equação 1.1, o eletrólito no interior do pite ganha carga positiva, em contraste com a vizinhança do pite, que se torna negativamente carregado. A região no interior do pite, com carga positiva, atrai íons Cl^- , de carga negativa, causando aumento na acidez do eletrólito no interior do pite, conforme a Equação 1.3.



2. O Ruído Eletroquímico

O ruído eletroquímico é a designação genérica de flutuações elétricas de corrente e tensão que podem ser medidas através de eletrodos inseridos num meio eletroquímico corrosivo. Essas flutuações elétricas estão associadas a reações eletroquímicas que ocorrem aleatoriamente, tais como, a ruptura brusca de filmes de passivação e a dissolução iônica do metal. Conforme as Equações 1.1 a 1.3, as reações associadas aos pites de corrosão dão origem a fluxos de elétrons e a ocorrência de potenciais elétricos entre regiões anódicas e passivadas. De modo geral, as flutuações de corrente e tensão de ruído são de magnitude muito baixa, consistindo em amplitudes de variação de corrente elétrica da ordem de grandeza de 1×10^{-11} A até 1×10^{-4} A e amplitudes de variação de tensões da ordem de grandeza de 1×10^{-8} V até 1×10^{-1} V. Os espectros de frequência dos sinais de corrente e tensão de ruído eletroquímico normalmente se concentram em frequências muito baixas, inferiores a 10Hz, em soluções corrosivas com baixíssima velocidade de escoamento. Conforme a literatura (1) (2) (3), sendo a corrosão um processo não estacionário, os sinais de ruído eletroquímico, normalmente são avaliados através de parâmetros estatísticos (desvio padrão, curtose, valor médio, assimetria, resistência de ruído - R_n) e da Densidade Espectral de Potência (*PSD – Power Spectral Density*).

O arranjo de eletrodos empregado neste trabalho, normalmente utilizado para a medição do ruído eletroquímico, está apresentado na Figura-2.1, onde três eletrodos de mesmas dimensões e materiais é exposto ao meio corrosivo (eletrólito) numa célula eletroquímica. Dois eletrodos de trabalho (WE1 e WE2) e um eletrodo de referência (RE), são interligados respectivamente a um ZRA (*Zero Resistance Ammeter*) e a um HIA (*High Impedance Amplifier*). O ZRA possibilita a medição da corrente de ruído e o HIA a medição da tensão de ruído eletroquímico. O ZRA é um amplificador de impedância muito baixa (inferior a $10^{-2}\Omega$), atuando na prática como um amperímetro. O HIA é um amplificador de impedância elevada (superior a $10^9\Omega$), possibilitando a medição de potenciais sem afetar o equilíbrio eletroquímico dos eletrodos. A Figura-2.2 apresenta exemplos de gráficos de tensão (E_n) e de corrente de ruído (I_n), comparando-se os gráficos, nota-se a ocorrência simultânea de picos de sinal de tensão e corrente em determinados instantes de tempo, que estão associados a eventos do processo corrosivo, tais como a ruptura do filme de passivação, repassivação do material e

reações eletroquímicas de dissolução do metal. Analisando a polaridade relativa dos sinais de corrente e tensão, pode-se determinar em qual eletrodos cada evento se originou.

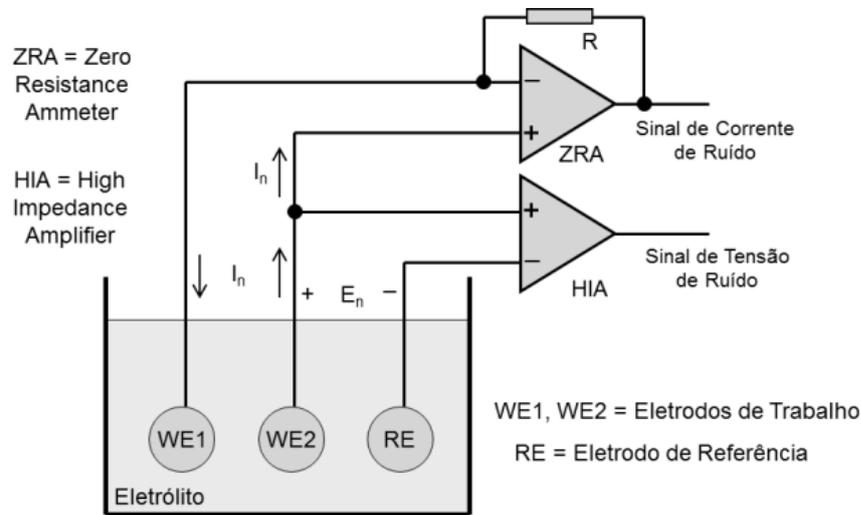


Figura-2.1 – Arranjo para medição de ruído eletroquímico

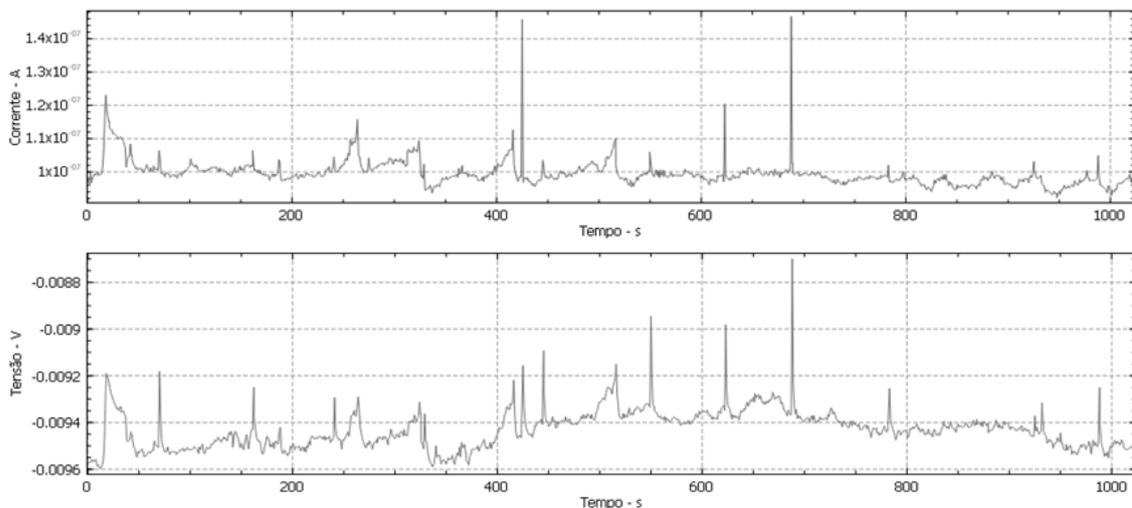


Figura-2.2 – Sinais de corrente (I_n) e tensão (E_n) de ruído eletroquímico

3. Captura e Processamento de Imagem

Em complemento aos sinais de ruído eletroquímico, o trabalho contou com a captura e o processamento de imagens *In Situ*. Foram utilizadas as seguintes etapas para a obtenção e processamento das imagens:

- Captura de imagem
- Detecção de mudanças na imagem
- Pré-processamento da imagem (conversão para tons de cinza, correção gama, binarização)
- Classificação e contagem de objetos na imagem (eventos associados a pites de corrosão)
- Aplicação de pseudo-cores e elementos auxiliares
- Geração de vídeo

Para todas as etapas do processamento de ruído e de imagens deste trabalho foi utilizado o programa Matlab. Foram desenvolvidas funções específicas para este trabalho com base em técnicas de processamento de imagem (4) e nas bibliotecas de aquisição de dados e de processamento de imagem (5) (6) do Matlab. Dada a extensa quantidade de imagens obtidas (mais de 25000 fotos), o uso do Matlab foi decisivo para automatizar o processo e viabilizar o trabalho. Nos programas criados em Matlab, as etapas listadas acima são executadas em sequência.

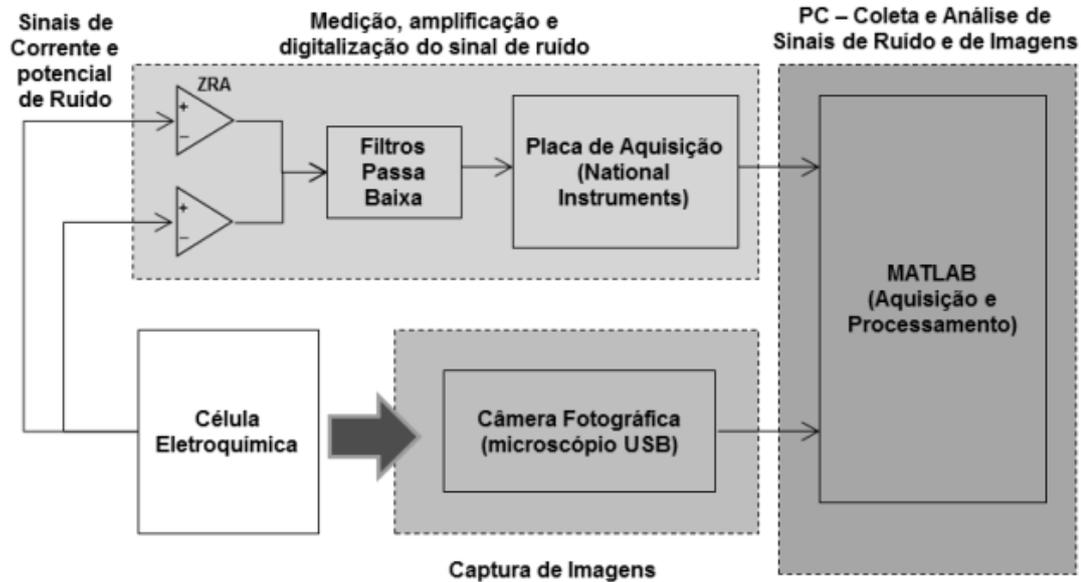


Figura-3.1 – Sistema de coleta e processamento de sinais de ruído eletroquímico e imagem

Para a captura de imagens foi utilizada uma câmera USB dotada de lente especial para macrofotografia, que permitiu enquadrar completamente os eletrodos WE1 e WE2 e parcialmente o eletrodo RE, com a resolução necessária. A imagem a ser fotografada era constituída por eletrodos de aço inoxidável AISI 304 polidos. Para possibilitar a captura de imagens da superfície sem brilhos e reflexos, a câmera foi adequadamente posicionada em relação a pequenas luminárias a LED posicionadas e ajustadas para não saturar a câmera. Cuidados adicionais foram necessários devido os objetos de imagem estarem submersos e as paredes do recipiente (célula eletroquímica) dos eletrodos serem refletoras.

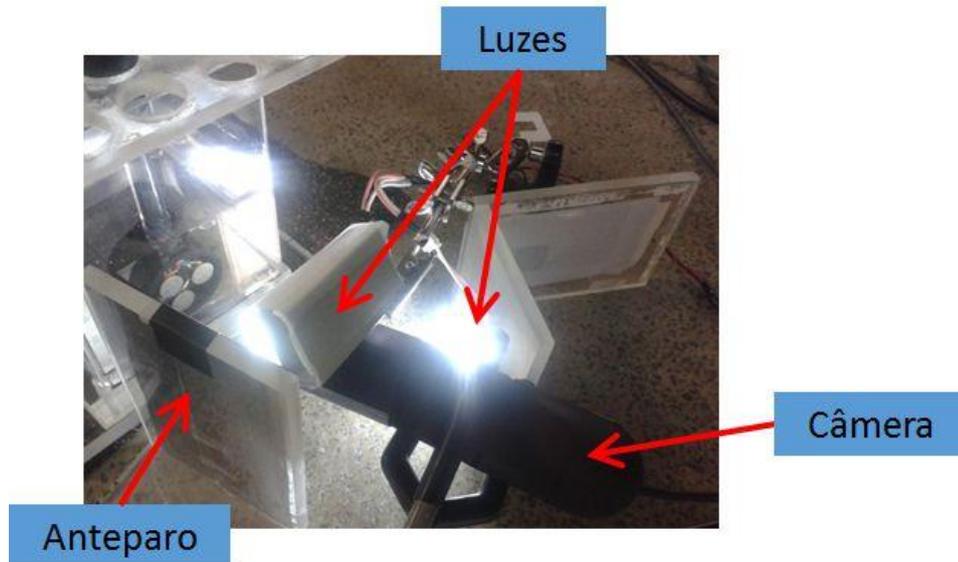


Figura-3.1 – Arranjo da câmera e iluminação

Para auxiliar na detecção de processos de corrosão em seu início foi acrescentado ao eletrólito uma pequena porção de corante bipiridina (2,2'-Bipiridina), que muda de cor com a presença de íons Fe^{2+} , liberados na corrosão localizada de um pite. O corante, que é inicialmente incolor, se torna avermelhado numa pequena região próxima a um pite de corrosão, possibilitando a sua localização. Com a ocorrência de sucessivos processos de corrosão, que liberam íons Fe^{2+} , o eletrólito gradualmente se tornou levemente avermelhado, porém, o algoritmo de detecção por comparação de imagens, conseguiu detectar eventos até o final dos testes, após decorridas mais de 36 h.

Resultados e discussão

A partir da sistemática apresentada, foi realizado um teste com mais de 36 h de duração, onde foram observados eventos temporais de ruído eletroquímico associados a eventos de imagem de processos corrosivos.

4. Sinais de Ruído Eletroquímico

O gráfico da Figura-4.1 apresenta os sinais de corrente (I_n) e de tensão (E_n) de ruído eletroquímico, indicados em μA e mV respectivamente, onde estão destacados alguns eventos numerados de 1 a 6, abrangendo um intervalo de 170m de teste, que durou mais de 40h. O gráfico procura mostrar a correlação dos eventos de ruído e imagem.

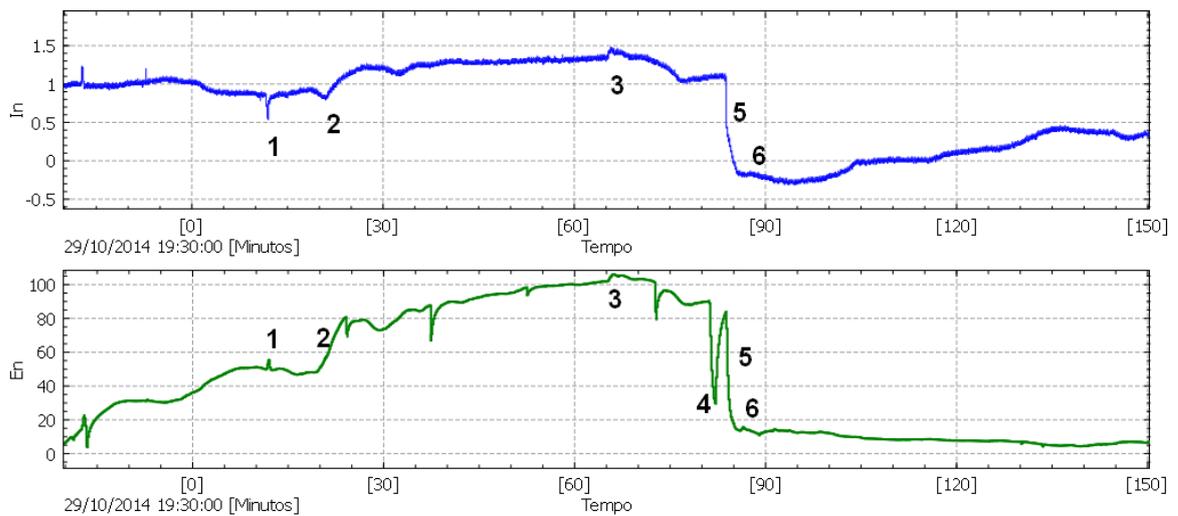


Figura-4.1 – Sinais de corrente (I_n em μA) e tensão (E_n em mV) de ruído eletroquímico

Os gráficos da Figura-4.2 apresenta a imagem dos eletrodos WE1 e WE2 abaixo e um pedaço do eletrodo RE, na parte superior. Nas figuras, foi escolhida a pseudo-cor azul para melhor visualização e as mudanças de imagem estão coloridas em verde. Em vermelho estão as regiões onde sequências de eventos de imagem foram observadas, indicando a ocorrência de um ou mais pites de corrosão próximos dentro de cada região. Vários eventos de imagem ocorreram simultaneamente a transições nos sinais de tensão e corrente de ruído eletroquímico. A linha tracejada indica a direção vertical na imagem dos eletrodos, esta informação é importante tendo em vista que havia um fluxo de convecção com velocidade da ordem de 1 mm/m. Esse fluxo auxiliou na dispersão do corante vermelho após um evento de corrosão, possibilitando visualizar eventos subsequentes.

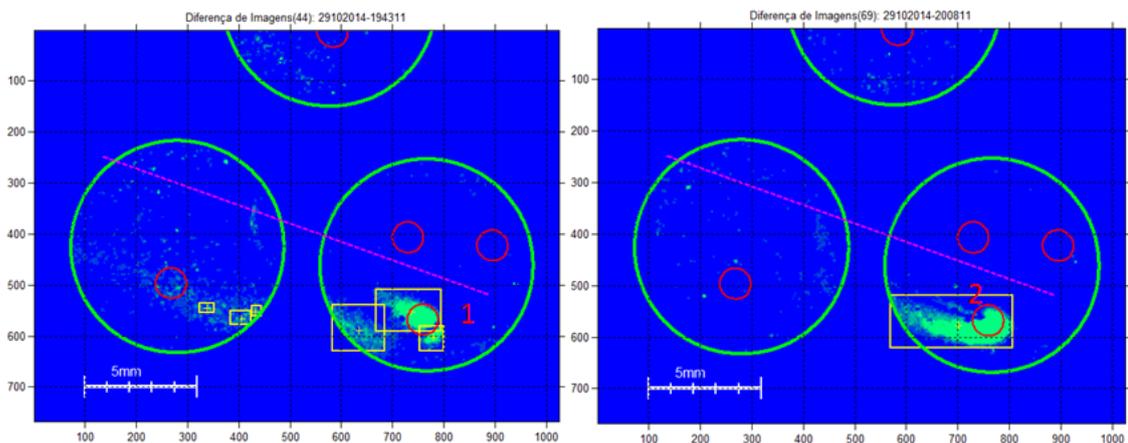


Figura-4.2 – Imagens com pseudo-cor e indentificação de mudança de cor, os círculos vermelhos são os locais onde eventos foram detectados. Os eventos 1 e 2 estão associados à Figura-4.1.

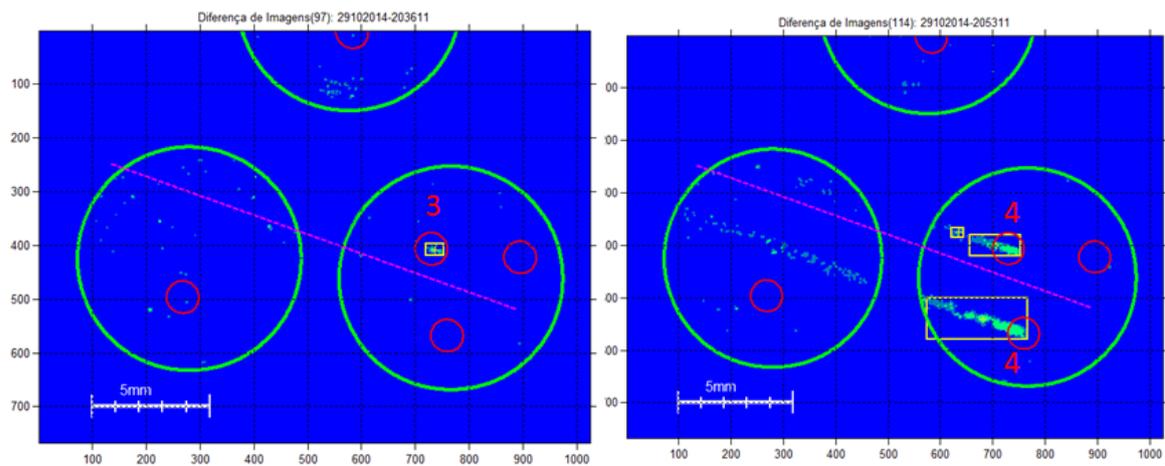


Figura-4.3 – Imagens com pseudo-cor e indentificação de mudança de cor, os círculos vermelhos são os locais onde eventos foram detectados. Os eventos 3 e 4 estão associados à Figura-4.1.

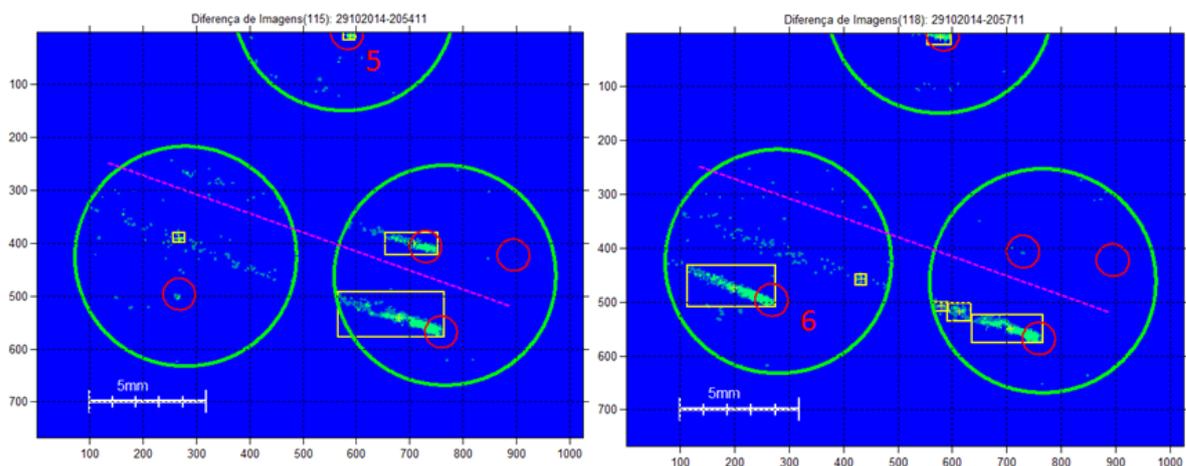


Figura-4.4 – Imagens com pseudo-cor e indentificação de mudança de cor, os círculos vermelhos são os locais onde eventos foram detectados. Os eventos 5 e 6 estão associados à Figura-4.1.

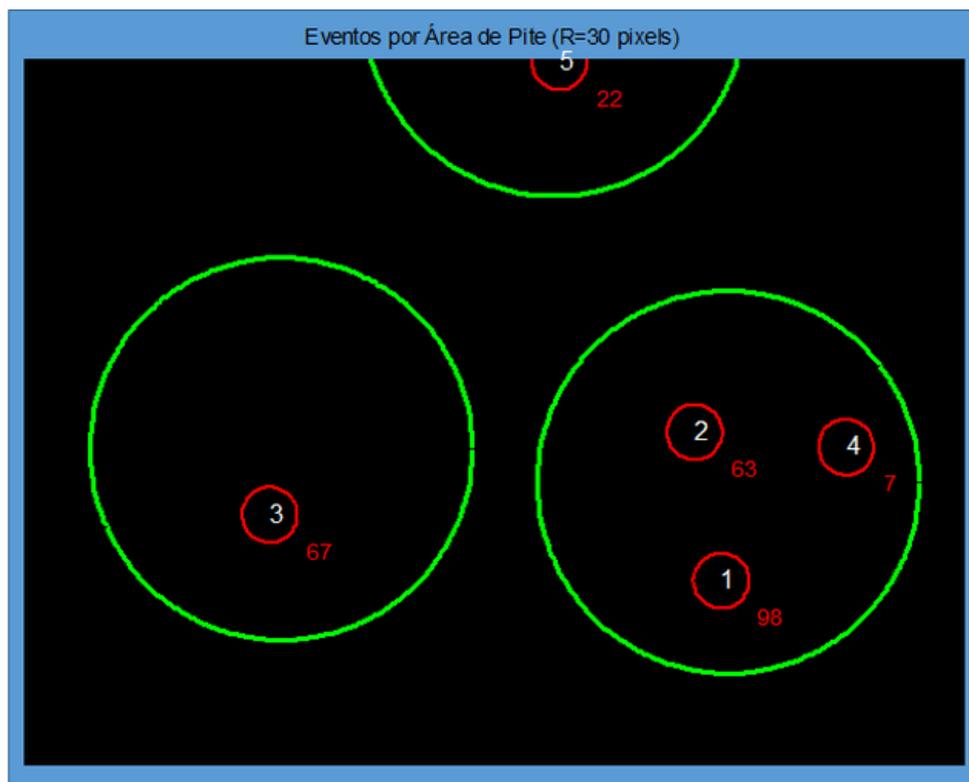


Figura-4.5 – Quantidade de eventos de imagem associados a cada região (círculo vermelho) numerada de 1 a 5 (números brancos).

Também é perceptível nas Figuras 4.3 e 4.4 os rastros formados na imagem pelos produtos de corrosão e o corante mais avermelhado (devido a presença de íons Fe^{2+}) em direção compatível com a convecção vertical. Uma das funções desenvolvida no programa em Matlab permitiu efetuar a contagem de eventos de imagem com tamanho mínimo (retângulo amarelo), contido ou associado a cada círculo vermelho (região de pite).

A partir da contagem de eventos buscou-se estabelecer um índice de severidade do processo corrosivo em cada região. A região com maior quantidade de eventos supostamente deveria ser a de maior corrosão. A Figura-4.5 mostra as quantidades de eventos associados a cada região, a saber: Região 1 – 98 eventos; região 2 – 63 eventos; região 3 – 67 eventos; região 4 – 7 eventos; região 5 – 22 eventos. O programa em Matlab possibilitou gerar um vídeo a partir da composição das imagens processadas, possibilitando visualizar em tempo acelerado os eventos do teste e a evolução dos pites em cada região dos eletrodos.

Após o ensaio em célula eletroquímica, foi feita uma análise por microscopia óptica nos eletrodos, para avaliar a extensão dos processos corrosivos. Cabe registrar que a imagem da Figura 4.6 foi compatível com a localização de eventos nas imagens obtidas ao longo dos testes, após o processamento das imagens e a detecção de objetos. A contagem de ocorrência de objetos, números vermelhos da Figura-4.5, forneceu uma noção da intensidade do processo corrosivo, que ocorreu internamente em cada região de pite e que acabou se confirmando em termos da extensão visual de cada área de concentração de pites. A região de número 4 (Figura 4.5) e sua dimensão reduzida está compatível com a limitada quantidade de eventos, o pite 1, com maior quantidade de eventos (98, pela Figura 4.5) está compatível com a maior

extensão. Também há coerência entre extensão por microscopia e quantidade de eventos em relação ao pite 3.

Na Figura-4.7 está mostrado o eletrodo WE1 e a imagem ampliada de cada região onde ocorreram eventos de imagem, a Figura-4.8 mostra o eletrodo WE2 e a área de maior concentração de eventos e a Figura-4.9 apresenta o eletrodo RE com a área de maior concentração de eventos. Cabe mencionar que apenas um trecho inferior do eletrodo RE estava no campo de visão da câmera, conforme mostrado nas Figuras 4.2 a 4.5, isso foi feito para que a câmera operasse com bom aumento e resolução adequada de eventos de imagem, porém, com alguma perda na área de visualização.

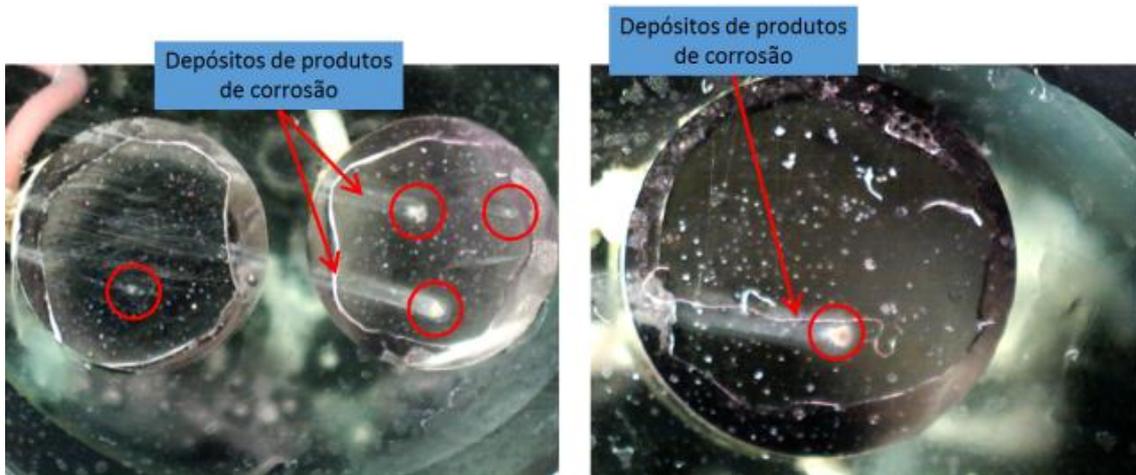


Figura-4.6 – Regiões com concentração de eventos nos eletrodo WE2 e WE1.

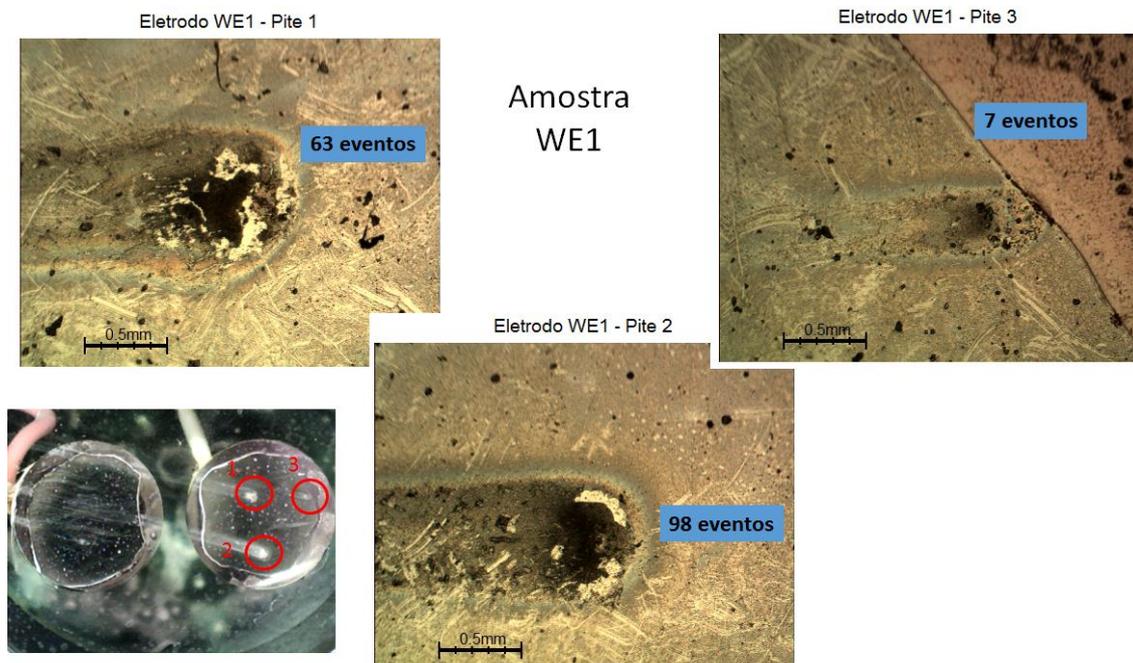


Figura-4.7 – Áreas com eventos repetidos no eletrodo WE1.

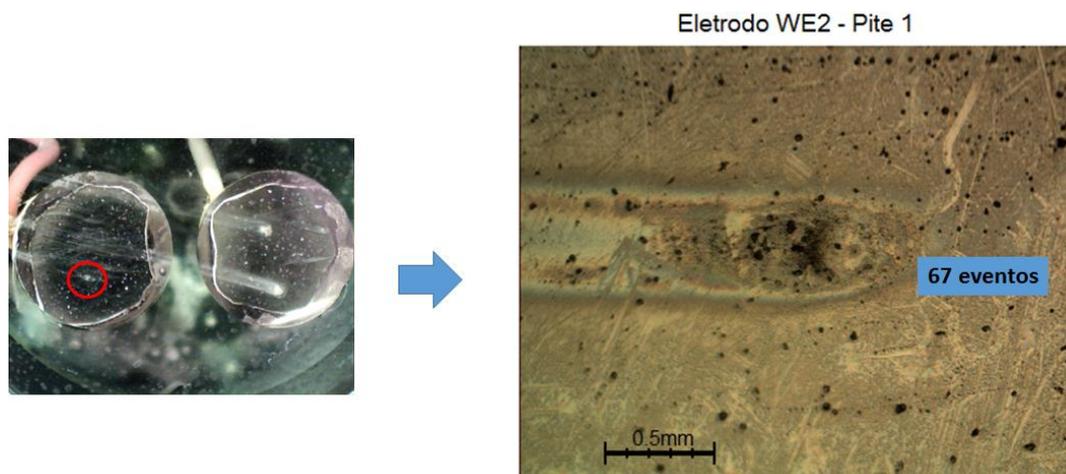


Figura-4.8 – Áreas com eventos repetidos no eletrodo WE2.

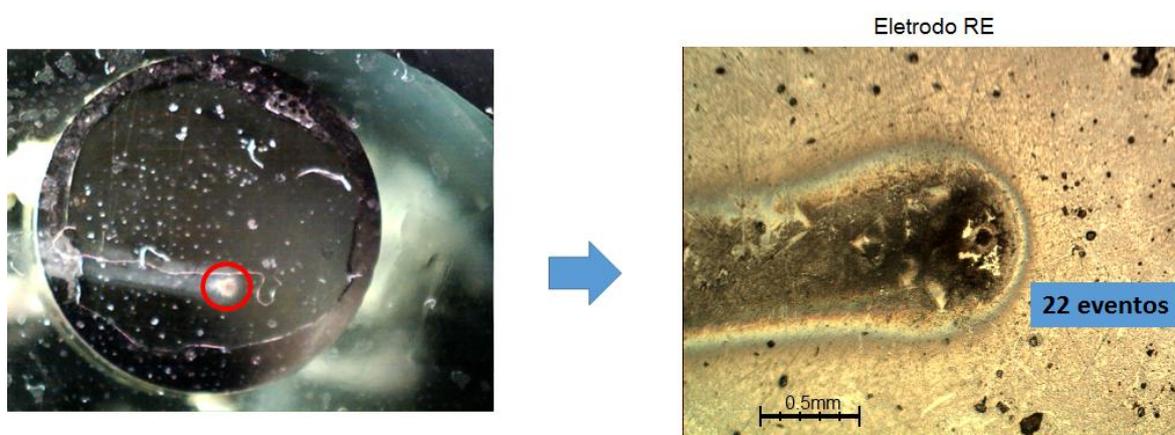


Figura-4.9 – Áreas com eventos repetidos no eletrodo RE.

Conclusões

Este trabalho apresentou a aplicação conjugada das técnicas de ruído eletroquímico e de processamento de imagens, visando a detecção e a determinação da posição dos processos de corrosão localizada em aço inox AISI 304, imerso em solução de NaCl de 1 mol/L de concentração.

O uso de programas especialmente desenvolvidos e bibliotecas padrão no Matlab viabilizou a coleta do sinal de ruído eletroquímico, das imagens e o processamento dos sinais e das imagens, de maneira sincronizada, permitindo analisar os resultados dessas técnicas em tempo real, de maneira sincronizada.

A instrumentação de medição de ruído (ZRA e HIA alimentados por bateria) desenvolvida em laboratório de corrosão, na COPPE/UFRJ, possibilitou efetuar medidas com baixo ruído de fundo.

As imagens obtidas permitiram ampliar o conhecimento a respeito dos eventos de ruído (pulsos significativos de sinal de corrente e tensão) eletroquímico observados, com relação à

localização dos eventos num dos três eletrodos utilizados, bem como avaliar a forma de onda para sinais na mesma região de pite.

O processamento de imagens possibilitou visualizar a formação e a evolução de pites, eliminando-se vários artefatos da imagem tais como: reflexos, bolhas, contornos de eletrodos e partículas em suspensão. A aplicação da informação de cor permitiu detectar as mudanças decorrentes do indicador de íons Fe^{2+} gerados nos processos de corrosão.

Os instantes da ocorrência e a localização das regiões dos principais pites em cada eletrodo se mostraram compatíveis com o sinal de ruído eletroquímico e as imagens de microscopia após o teste.

A classificação automática de eventos possibilitou determinar as regiões de localização dos pites.

A contagem de eventos em cada região de pite forneceu um índice para a severidade da corrosão nesses locais, que foi compatível com as imagens de microscopia óptica.

Referências bibliográficas

(1) HUET, F. *The Electrochemical Noise Technique. In: Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*, v. 22, Corrosion Technology, CRC Press, pp. 507–570, USA, 2006.

(2) REID, S., EDGEMON, G. L. *The use of Skewness, Kurtosis and Neural Networks for Determining Corrosion Mechanism from Electrochemical Noise Data*, Corrosion Journal - NACE, v. 176, 1998.

(3) LOWE, A., EREN, H., TAN, Y., et al. *Continuous Corrosion Rate Measurement by Noise Resistance Calculation*, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, v. 50, n. 5, pp. 1059–1065, 2001.

(4) RUSS, JOHN C. *The Image Processing Handbook*, CRC Press, 5th ed., 2007.

(5) GONZALEZ, RAFAEL C. et al. *Digital Image Processing Using MATLAB*, Gatesmark Publishing, 2009.

(6) MATHWORKS *Image Processing Toolbox User's Guide*, Matlab, 2014.