



## Avaliação Qualitativa do Grau de Sensitização em Aços Inoxidáveis Austeníticos por Imagem

Geraldo L. B. Ramalho<sup>1</sup>, Victor M. Pinheiro<sup>2</sup>, Rodrigo F. Guimarães<sup>3</sup>, Francisco Nélio C. Freitas<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Prof. Campus Maracanaú – IFCE. Mestre em Engenharia de Teleinformática – UFC. e-mail: gramalho@ifce.edu.br

<sup>2</sup>Graduando em Tecnologia de Manutenção Industrial – IFCE. e-mail: victor.moitapinheiro@gmail.com

<sup>3</sup>Prof. Campus Maracanaú – IFCE. Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais – UFC. e-mail: rodrigofg@ifce.edu.br

<sup>4</sup>Prof. Campus Maracanaú – IFCE. Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais – UFC. e-mail: fneliocf@ifce.edu.br

**Resumo:** A sensitização é um processo de empobrecimento de cromo nas ligas de aços inoxidáveis austeníticos. Esse fenômeno está relacionado a um aumento da susceptibilidade à corrosão intergranular, principal causa de falhas em equipamentos construídos com estas ligas. Este trabalho propõe um método para avaliação automática do grau de sensitização utilizando processamento digital de imagens. Os resultados experimentais mostram que a metodologia pode ser aplicada na classificação automática do grau de sensitização de amostras de aços inoxidáveis austeníticos como ferramenta de auxílio à inspeção de equipamentos.

**Palavras-chave:** Aços Austeníticos, Inspeção e Análise de Falhas, Processamento Digital de Imagens

### 1. INTRODUÇÃO

Tão importante quanto o desenvolvimento de novos materiais é o monitoramento das condições dos equipamentos que compõem a estrutura das plantas petroquímicas. Este monitoramento ainda é um desafio, especialmente quando estes equipamentos continuam em operação.

O prejuízo envolvido em uma parada de uma unidade de refino de petróleo de pequeno porte (como por exemplo, a unidade de refino de petróleo da Petrobras/LUBNOR), pode causar um prejuízo em torno de US\$ 50mil/dia. Contudo para refinarias de maior porte, o prejuízo pode chegar a US\$ 50mil/hora (GUIMARÃES, 2005). Este prejuízo está diretamente relacionado ao fenômeno da corrosão, em especial, a corrosão naftênica, principal agente de deterioração dos equipamentos do setor petroquímico.

Uma das condições para que ocorra corrosão naftênica é a presença de fluidos em altas velocidades em regime turbulento e, segundo Babaiian-Kibala (1993), quando o petróleo é submetido a temperaturas entre 230 e 400°C maior é a probabilidade de ocorrer corrosão naftênica. A temperatura, necessária para o processamento de óleos crus, dependendo de sua intensidade e tempo, pode ser um agente prejudicial aos aços, agindo diretamente na formação de precipitados (BRANDI, 1992; SEDRICKS, 1996). A precipitação de carbonetos nos aços é responsável pela não uniformidade da distribuição dos elementos de liga na matriz. Nos aços inoxidáveis austeníticos este processo é agravado pela precipitação de carboneto de cromo. O efeito causado por este tipo de precipitação é conhecido por sensitização.

A sensitização é um processo de empobrecimento de cromo nas ligas de aços inoxidáveis austeníticos. Esse empobrecimento ocorre principalmente como resultado da precipitação de carbonetos de cromo, do tipo  $M_{23}C_6$ , preferencialmente nos contornos de grão da microestrutura do material. O enfraquecimento de cromo na região do contorno de grão leva a um aumento da susceptibilidade à corrosão intergranular e, portanto, o grau de sensitização é um indicador a ser monitorado em procedimentos de inspeção, especialmente na indústria de petróleo e gás natural.

A avaliação da sensitização é realizada basicamente através de dois métodos comumente empregados, um qualitativo e outro quantitativo. O método qualitativo baseia-se na norma ASTM A262 prática A (ASTM A262-10, 2010), a qual descreve o processo de preparação da amostra a ser analisada e define uma classificação em três níveis de sensitização (*step*, *dual*, *ditch*). Uma amostra é classificada qualitativamente como *step* se não há evidências de precipitados de carbonetos nos contornos de grãos. Um aço nestas condições é liberado para uso, pois está livre da susceptibilidade à corrosão intergranular (IGC, do inglês *intergranular corrosion*). Se aparece algum precipitado de



carboneto nos contornos de grãos, a amostra é classificada como *dual*, estando mais susceptível à IGC. Caso pelo menos um grão possua todos os seus contornos preenchidos por precipitados de carboneto, esta amostra é classificada como *ditch*. Particularmente para este caso, não é possível afirmar que o material está comprometido, sendo necessário executar outras análises mais aprofundadas, preferencialmente utilizando métodos quantitativos.

O método quantitativo mais frequentemente utilizado em estudos recentes é um método eletroquímico comumente chamado de Double Loop EPR (do inglês *Double Loop Electropotentiokinetic Reactivation*) (MAJIDI & STREICHER, 1984). Esse método baseia-se no procedimento eletroquímico da voltametria cíclica, que mede a corrente anódica e a corrente de reativação dentro de um intervalo de variação de potencial elétrico que vai desde o potencial de corrosão até o potencial de passivação. A corrente medida depende diretamente da área passivada do eletrodo de trabalho. Quando o material contém precipitado de carboneto suficiente para causar o empobrecimento de Cr, a formação de filme de passivação nestas áreas fica enfraquecido. O método fornece um número no intervalo [0,1] que é proporcional ao grau de sensitização do material. Este método, entretanto, requer um procedimento que envolve o uso de equipamentos caros, preparação cuidadosa e soluções químicas corrosivas e tóxicas.

Neste trabalho, apresentamos um método de avaliação quantitativa do grau de sensitização que se baseia num processo de segmentação automática da micrografia. Neste processo, a micrografia é submetida a um processamento digital para a segmentação dos contornos de grão nos quais houve precipitação de carbonetos de cromo. O procedimento requer uma preparação prévia do material e um ataque eletroquímico para revelar os precipitados antes do imageamento. Contudo essa preparação, baseada na norma ATSM A262 prática A, é simples o suficiente para ser realizada em campo e utiliza pouca quantidade de material tóxico.

O restante deste trabalho está organizado da seguinte forma: na seção 2 são descritos o método de preparação das amostras, a obtenção das imagens micrográficas e o método de estimativa do grau de sensitização por imagem; na seção 3 são apresentados os resultados experimentais e uma discussão sobre estes resultados; na seção 4 são apresentadas as conclusões e as perspectivas de trabalhos futuros.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Para este estudo foram utilizadas amostras de um aço inoxidável austenítico AISI 316 com baixa concentração de carbono, cuja composição química é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química (% em massa) dos aços utilizados.

Liga	Cr	Mo	Ni	C	Si	Mn
AISI 316	17,410	2,216	10,707	0,037	0,445	10,707

As amostras foram analisadas na condição como recebida e posteriormente foram solubilizadas, a fim de dissolver os precipitados provenientes do processo de fabricação. De posse de amostras solubilizadas foram iniciados os tratamentos térmicos na temperatura de precipitação de carbonetos, principalmente o do tipo  $M_{23}C_6$ . A temperatura utilizada no tratamentos térmico foi a de 700°C com tempos de 100, 250, 350 e 750 minutos, seguidos de resfriamento rápido em água.

A preparação das amostras para imageamento foi feita através de procedimentos metalográficos clássicos seguido de ataque eletroquímico baseado na norma ASTM A262 prática A. O procedimento envolve o lixamento da amostra seguido de ataque químico em solução de 10% de ácido oxálico, o qual dissolve o material correspondente aos carbonetos. A quantidade de material removida é uma função da concentração da solução, da distância entre os eletrodos, do potencial aplicado e do tempo. Para este estudo foi utilizada uma distância de 3mm entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo submetidos uma diferença de potencial de 6V.

No processo de imageamento digital por microscopia ótica foi utilizada uma câmera digital de 3 megapixels com ampliação ótica de 200x. Para cada amostra foram registradas 5 imagens tons de

cinza  $g(x,y) \in [0, 255]$  para obter uma boa cobertura da área de teste. A remoção do material correspondente aos precipitados de carbonetos aparece em tons escuros. Nestas regiões, a luz incidente sobre a superfície da amostra sofre uma reflexão espalhada e os pixels correspondentes obtêm tonalidade mais escura do que nas regiões mais reflexivas do material atacado, ou seja, a matriz dos grãos conforme ilustrado na Figura 1. Se a quantidade de precipitado de carbonetos é suficientemente alta, uma quantidade grande de pixels terá tons escuros na imagem micrográfica. A área correspondente aos pixels escuros é proporcional à extensão da perda de Cr na vizinhança dos carbonetos. Portanto, uma relação entre a área desses pixels e o tamanho da área imageada determina um número proporcional ao grau de sensibilização do material.

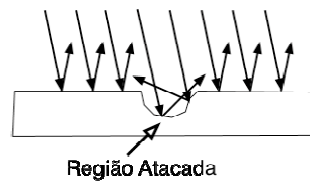


Figura 1 – A luz incidente sobre a área atacada é refletida de forma espalhada, não especular. Adaptado de BABOIAN, 2005

As micrografias são submetidas a um algoritmo de processamento digital de imagens usando o MATLAB como plataforma de prototipagem. O algoritmo compreende duas etapas. Na primeira, a imagem é segmentada utilizando o método não paramétrico de limiarização automática por histograma (OTSU, 1979) para obter um limiar subótimo  $L$  no intervalo  $[0, 255]$  que distingue regiões claras de regiões escuras. Neste processo uma imagem binária  $f(x,y) \in \{0,1\}$  é obtida a partir da Equação 1. Na imagem binária ficam evidenciados os precipitados de carbonetos rotulados com “0” e o restante da matriz dos grãos é rotulada com “1”.

$$f(x,y) = \begin{cases} 1, & \text{se } g(x,y) > L \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (1)$$

A segunda etapa do algoritmo consiste na contagem do número de pixels de valor “0”. Em seguida é calculada a razão entre esse número e o tamanho da imagem em pixels. Assume-se que a quantidade de pixels escuros correspondentes aos precipitados é muito superior à quantidade de pixels escuros correspondentes a outras estruturas da micrografia como contornos de grão *step* e maclas (ou geminação). A razão média obtida do conjunto de 5 imagens de cada amostra é tomado. Considera-se que a razão média entre a quantidade de pixels escuros e o número total de pixels da imagem é um valor proporcional ao grau de sensibilização do aço, sendo portanto proporcional à sua susceptibilidade à IGC.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando a metodologia de preparação das amostras e revelação de contornos e precipitados por ataque eletroquímico foram geradas 25 micrografias para um conjunto de 5 amostras. As amostras foram previamente classificadas de acordo com a norma ATSM A 262 A em *step*, *dual* e *ditch*. Três casos típicos de sensibilização estão ilustrados na micrografias da Figura 2. A imagem da Figura 2 (a) mostra uma amostra classificada como *step* já que os contornos de grão estão livres de *ditches*. Na Figura 2 (b) o tratamento térmico provocou a precipitação de carbonetos nos contornos formando algumas *ditches*. A Figura 2 (c) apresenta uma amostra com contornos totalmente circundados por *ditches*.

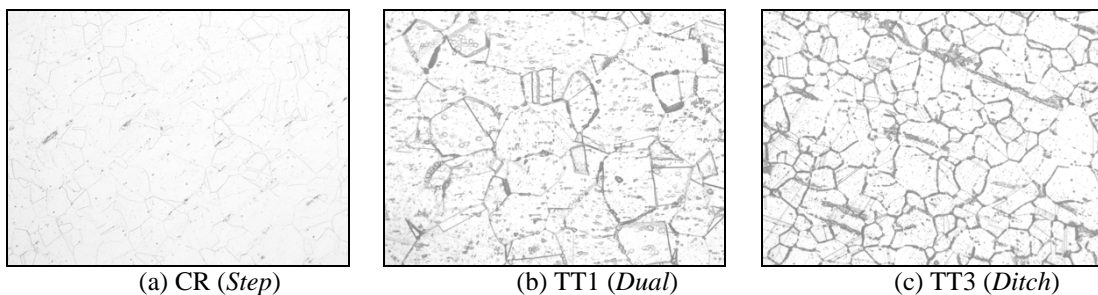


Figura 2 – Micrografia de uma amostra AISI 316 (a) como recebida contendo apenas *steps*, (b) na condição *dual* após tratamento de 700°C durante 750min, apresentando algumas *ditches* e (c) submetida a um tratamento de 700°C durante 8640 min mostrando grão totalmente circundados por *ditches*. Todas as micrografias foram fotografadas com ampliação de 200x.

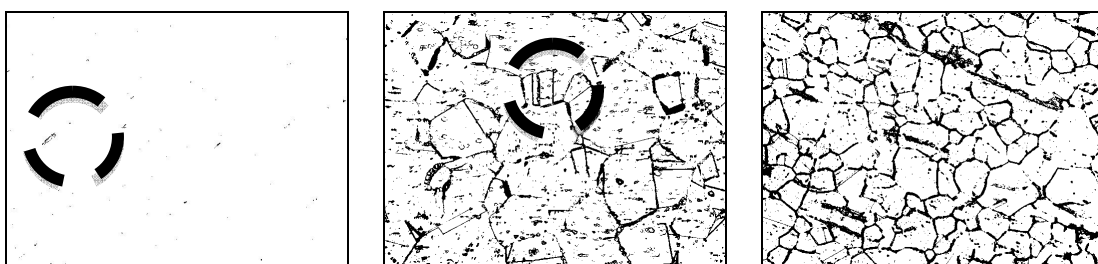
Na Tabela 2 são exibidos dados de 5 amostras utilizadas nos experimentos e os valores estimados do grau de sensitização pelo método proposto. Percebe-se uma diferença significativa nas faixas de valores do grau de sensitização estimado para as três classificações *step*, *dual* e *ditch*. Importante ressaltar que o valor estimado para o grau de sensitização é maior conforme aumenta a susceptibilidade à IGC. Entretanto, caso a região imageada compreenda muitas estruturas escuras além das *ditches*, o valor estimado será maior do que para outras regiões com igual ou maior quantidade de *ditches*, como é o caso das amostras TT1 e TT2, respectivamente. Em geral, essas estruturas escuras correspondem a outros precipitados que não o carboneto  $M_{23}C_6$ , problemas decorrentes da forma de preparação da amostra ou ainda devido a um procedimento de ataque químico com tempo muito superior ao necessário.

Tabela 2 – Valores do grau de sensitização estimado para diferentes amostras de aço inoxidável austenítico 316

Amostra	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Classificação (ASTM A262-A)	Grau de sensitização Estimado por imagem
CR	-	-	Step	0,0002
SO	30	1050	Step	0,0027
TT1	750	700	Dual	0,0934
TT2	900	700	Dual	0,0879
TT3	8640	700	Ditch	0,1782

CR = como recebida; SO = solubilizada; TT = tratamento térmico

Conforme pode ser observado na Figura 3, o método proposto utiliza um algoritmo de segmentação que é sensível ao modo de preparo das amostras e ao tipo de precipitado decorrente do tratamento térmico. Observa-se pelas imagens binárias da Figura 3 que existe uma diferença visual significativa entre cada amostra, no que se refere à área dos precipitados. Contudo, as estruturas indesejadas (em destaque) são contabilizadas na contagem de pixels escuros. Isto afeta significativamente o valor medido, em especial para amostras no estado *step* ou *dual*.





(a) CR (*Step*)

(b) TT1 (*Dual*)

(c) TT3 (*Ditch*)

Figura 3 – Resultado da segmentação das micrografias da Figura 2 exibindo a amostra (a) como recebida, (b) tratamento térmico de 700°C durante 750min com destaque para estruturas indesejadas e (c) tratamento térmico de 700°C durante 8640min

Embora o valor do grau de sensitização não forneça uma informação precisa para uma avaliação quantitativa, a condição do material pode ser determinada com boa acurácia. Todas as amostras utilizadas nos experimentos foram classificadas corretamente utilizando a medida proposta como discriminante. Para realizar a classificação automática das micrografias quanto à susceptibilidade à ICG utiliza-se o seguinte critério:

- A amostra é classificada como *step* se o grau de sensitização estimado for menor do que 0,01
- A amostra é classificada como *dual* se o grau de sensitização estimado estiver na faixa entre 0,01 e 0,1
- A amostra é classificada como *ditch* se o grau de sensitização estimado for maior do que 0,1

## 6. CONCLUSÕES

A sensitização em aços inoxidáveis austeníticos está associada à quantidade de precipitados de carbonetos, os quais provocam o empobrecimento de Cr e conseqüente aumento da susceptibilidade à IGC. Considerando que o grau de sensitização tem relação direta com a área dos precipitados, foi proposto um método que utiliza um algoritmo de processamento digital de imagens que realiza a segmentação da micrografia e posterior contagem de pixels escuros. A relação entre o número de pixels escuros e a área da imagem fornece um número que representa o grau de sensitização da amostra.

Alguns problemas foram detectados com essa abordagem. Manchas e outros tipos de precipitados podem aparecer como pixels escuros na micrografia, contribuindo para um erro na estimativa do grau de sensitização. Além disso, a preparação da amostra e a intensidade do ataque influenciam diretamente na quantidade de material removido e, portanto, também contribuem para o erro da estimativa.

Embora não tenham sido obtidos resultados satisfatórios para estimar quantitativamente o grau de sensitização, o método proposto é útil para estimar o grau de sensitização de forma qualitativa, podendo ser empregado na classificação automática de réplicas micrográficas obtidas em campo ou em laboratório. Em trabalhos futuros pretende-se investigar novos métodos de segmentação que possibilitem diferenciar os precipitados das manchas similares tornando o método robusto a essas interferências.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A262–10**: Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. ASTM International. West Conshohocken, Palo Alto, 2010

BABAIAN-KIBALA, E., CRAIG Jr., H. L., RUSK, G. L., BLANCHARD, K. V., ROSE, T. J., UEHLEIN, B. L. Naphthenic Acid Corrosion in a Refinery Setting. **CORROSION** 93, n. 631. Houston.1993

BABOIAN, R. **Corrosion Tests and Standards: Applications and Interpretation**. ATSM International. 2ª. Edição, Palo Alto, 2005. 886 p.



BRANDI, S. D.; **Estudo da Soldabilidade do Aço Inoxidável Duplex DIN W. Nr 1.4462 (UNS S31803)**. Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

GUIMARÃES, R. F. **Avaliação Comparativa do Linings dos Aços AISI 444 e AISI 316L para Aplicação em Torres de Destilação de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Federal do Ceará, 2005. 109 p.

MAJIDI, A. P. , STREICHER, M. A. The Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 Stainless Steels. **Corrosion – National Association of Corrosion Engineers**, vo.. 40, no. 11, nov. 1984. p. 584 – 593.

OTSU, N. A Threshold Selection Method for Gray-Level Histograms. **IEEE Transaction on Systems, Man and Cybernetics**, vol. SMC-9, No. 1, jan. 1979. p. 62 – 66.

SEDRICKS A.J. **Corrosion of Stainless Steels**. Wiley-Interscience Publications, second edition, New York, USA, 1996.