

# مقایسه روش‌های تحلیلی نوین الکتروشیمیایی در مطالعه رفتار خوردگی فولاد کربنی در دی اتانول آمین

احمد رنجبر<sup>۱</sup>، سعیدرضا اله‌کرم<sup>۱\*</sup> و امیررضا رشید فرخی<sup>۲</sup>

۱- دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، ایران

۲- شرکت پالایش گاز سرخون و قشم، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۹/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۵/۲/۲۳

## چکیده

روش نوین الکتروشیمیایی از جمله روش‌های مطالعه رفتار خوردگی می‌باشد که با توجه به قابلیت‌های خاص آن در تشخیص مکانیزم خوردگی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران بوده است. برای استفاده از این تکنیک روش‌های تحلیلی مختلفی استفاده شده است که در برخی موارد اختلاف‌های اساسی در نتایج آنها مشاهده می‌شود. برای بررسی بیشتر این تفاوت‌ها در این پژوهش از روش‌های تعیین شاخص موضعی شدن، آنالیز موجک و شیب نمودار PSD برای مطالعه رفتار خوردگی فولاد کربنی در محلول آبی دی اتانول آمین حاوی مقادیر مختلف  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  استفاده شده است و مشخص شد که روش‌های شاخص موضعی شدن و آنالیز موجک سازگاری بسیار بالایی را نشان می‌دهند، اما تغییرات شیب PSD روند مشخص و منطقی را نشان نمی‌دهد. با مقایسه نتایج آزمون پلاریزاسیون و مقاومت نوین هم مشاهده می‌شود که اگرچه روند تغییرات مقاومت نوین و مقاومت پلاریزاسیون تقریباً مشابه هستند، اما مقادیر مطلق نرخ خوردگی عمومی حاصل از این دو روش برابر نمی‌باشد.

کلمات کلیدی: فولاد کربنی، نوین الکتروشیمیایی، دی اتانول آمین، آنالیز موجک، خوردگی.

## مقدمه

### فرآیند شیرین‌سازی گاز ترش

اسیدی و پس از جذب، آمین کثیف (غنی از گازهای اسیدی) گفته می‌شود. پس از جذب، آمین کثیف در معرض دمای بالا قرار می‌گیرد تا گازهای جذب شده از آن خارج شوند و آمین به اصطلاح تمیز شده و به چرخه شیرین‌سازی بازگردد [۱]. حضور مقدار بالای  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  در بخش‌های مختلف واحد شیرین‌سازی از جمله آمین از یک طرف و دمای

دی اتانول آمین (DEA) از ترکیبات پرکاربرد جهت شیرین‌سازی گاز ترش می‌باشد که با جذب شیمیایی گازهای اسیدی آن را شیرین می‌کند. به آمین قبل از جذب، آمین تمیز (فقیر از گازهای

### روش‌های تحلیلی نوین الکتروشیمیایی

در روش نوین الکتروشیمیایی با داده‌های تصادفی مواجه هستیم که می‌توان برای آنها تحلیل تصادفی را به کار برد. توصیف این داده‌های تصادفی در قلمرو زمان و بررسی آماری آنها نخستین گام در جهت تجزیه و تحلیل داده‌ها است. روش‌های مختلفی برای تحلیل داده‌های نوین و تعیین مکانیزم خوردگی ارائه شده است. در این پژوهش سعی می‌شود تا با مقایسه نتایج برخی از این روش‌ها با یکدیگر و همچنین مقایسه نتایج نوین با روش پلاریزاسیون و میزان سازگاری آنها، توانایی روش نوین الکتروشیمیایی در بررسی رفتار خوردگی مورد ارزیابی قرار گیرد. روش‌های تحلیلی نوین که در این پژوهش استفاده شده‌اند، عبارتند از:

- شاخص موضعی شدن<sup>۱</sup>
- مقاومت نوین<sup>۲</sup>
- شیب نمودار PSD<sup>۳</sup>
- آنالیز موجک<sup>۴</sup>

### مواد و روش تحقیق

برای تهیه نمونه‌های سه الکترودی تست نوین الکتروشیمیایی سه قطعه مشابه از جنس فولاد ASTM A516 grade 70 که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ آمده است با سطح  $1 \text{ cm}^2$  آماده شده و پس از اتصال به سیم‌های مسی، با فاصله‌های برابر به صورت سرد مانع شدند. نمونه‌های تست پلاریزاسیون هم به صورت تک الکترودی و به همین روش تهیه شدند. سپس همه نمونه‌ها با سنباده ۲۰۰۰ مورد آماده‌سازی سطحی قرار گرفته و سطح آنها توسط آب مقطر و استون شسته شده و با هوای گرم خشک گردید. دستگاه اندازه‌گیری نوین الکتروشیمیایی که نوسانات پتانسیل و جریان را با کمک آمپر متر با مقاومت صفر<sup>۵</sup> (ZRA) اندازه می‌گیرد، مورد استفاده قرار گرفت.

بالای سیستم در برخی بخش‌ها از طرف دیگر، احتمال خوردگی را در این فرآیند افزایش می‌دهد. علاوه بر آن خود چرخه شیرین‌سازی در دمای بالا موجب تخریب دی‌اتانول آمین شده که منجر به تولید و تجمع تدریجی محصولات تجزیه آمین در سیستم می‌شود و تشدید خوردگی را به دنبال دارد [۲-۴].  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  محلول در آب به صورت جداگانه موجب تشکیل رسوباتی روی سطح می‌شوند و در حضور هم‌زمان این دو گاز، ترکیب و خواص این لایه سطحی هم تغییر می‌کند. وجود این لایه سطحی و خواص آن تاثیر جدی بر میزان خوردگی و مکانیزم آن دارد [۵]. خوردگی در این سیستم‌ها می‌تواند به صورت یکنواخت یا موضعی و یا ترکیبی از این دو باشد که هر کدام خطرات خاص خود را دارند و خوردگی موضعی در صورتی که با تشکیل و رشد حفرات عمیق همراه باشد می‌تواند بسیار فاجعه‌بار و ناگهانی موجب انهدام سیستم شود [۶]. اگر چه خوردگی عمومی فولاد کربنی در محیط‌های آمینی و حاوی  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  قبلاً مورد بررسی قرار گرفته است [۱۰-۱۱]، تشخیص خوردگی موضعی در چنین محیط‌هایی نیاز به بررسی‌های بیشتر دارد که در این مطالعه مورد نظر می‌باشد. در همین راستا از سیستم نوین الکتروشیمیایی که توانایی بررسی رفتار و مکانیزم خوردگی را دارد، استفاده شده است. در این روش که اولین بار توسط فردی به نام ایورسون [۱۱] معرفی گردید، نوسانات پتانسیل و جریان نسبت به زمان اندازه‌گیری می‌شود. از آنجایی که این جریان کم در اثر فرآیندهای خوردگی ایجاد می‌شود، می‌توان با روش‌های مختلف تحلیلی، میزان خوردگی و مکانیزم آن را از داده‌های نوین به دست آورد. عقیده بر این است که رخدادهای الکتروشیمیایی تصادفی روی سطح فلز در حال خورده شدن، باعث به وجود آمدن سیگنال‌های نوین جریان و پتانسیل می‌شود. این نوسان‌ها مربوط به فرآیندهایی هستند که در فصل مشترک فلز با محلول رخ می‌دهد [۱۲].

1. Localized Index  
 2. Noise Resistance  
 3. Power Spectral Density  
 4. Wevelet Analysis  
 5. Zero Resistance Ammeter

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد ASTM A516.

عنصر	درصدوزنی	عنصر	درصدوزنی	عنصر	درصدوزنی	عنصر	درصدوزنی	عنصر	درصدوزنی
C	۰/۲۲-۰/۱	Si	۰/۶	Mn	۱/۷-۱	P	۰/۰۳	Mo	۰/۰۸
Al	۰/۰۲	Cr	۰/۳	Cu	۰/۳	Ni	۰/۳	Fe	balance
Nb	۰/۰۱	Ti	۰/۰۳	V	۰/۰۲	S	۰/۰۳		

همین میزان محلول ۱:۱ اسید کلرید در یک ارلن ریخته شد. سپس مقدار ۱۰ mL از نمونه آمینی به زیر سطح محلول اضافه شد و ۱۵ قطره چسب نشاسته هم به محتویات ارلن اضافه شد. پس از آن تیتراسیون با محلول ۰/۲ نرمال تیوسولفات سدیم انجام شد و پایان تیتراسیون با تغییر رنگ محلول از آبی به بی‌رنگ مشخص شد.

$$H_2S \text{ (ppm)} = \quad (1)$$

۳۴۰ × (مقدار تیوسولفات مصرفی - مقدار ید اضافه شده) با اسیدی کردن محلول دی اتانول آمین و داشتن مقدار  $H_2S$  می‌توان مقدار  $CO_2$  را به دست آورد [۱۳].  
۵ mL از محلول آمین در ارلن ریخته شد و ۵ mL اسید سولفوریک ۴ نرمال به داخل ظرف کوچکی که از قبل داخل ارلن قرار گرفته بود ریخته شد. درب ارلن بسته شد و دستگاه اندازه‌گیری  $CO_2$  با چرخاندن شیر مسیر بورت از هوا صفر شد. شیر مسیر بورت به ارلن باز شد و اسید موجود در درپوش به آمین درون ظرف اضافه شد. محلول اشباع نمک طعام آغشته به متیل اورانژ که از قبل آماده شده، هم‌سطح نمک اشباع درون بورت قرار داده شد و در نهایت حجم گاز یادداشت گردید.

$$(2) \quad 0.9 = \frac{V_{CO_2}}{V_{amine}} \times \text{مقدار حجم خوانده شده بورت}$$

$$\text{Loading (lean, rich)} = \frac{\text{mol}_{CO_2}}{\text{mol}_{amine}} + \frac{\text{mol}_{H_2S}}{\text{mol}_{amine}} \quad (3)$$

$$(4) \quad \frac{\text{mol}_{CO_2}}{\text{mol}_{DEA}} + \frac{\text{mol}_{H_2S}}{\text{mol}_{amine}} \times \frac{0.445}{(\text{Wt}\% \text{DEA})(\text{SPGR.at. } 60^\circ \text{F})}$$

$$(5) \quad \frac{\text{mol}_{CO_2}}{\text{mol}_{DEA}} = \text{Wt}\% H_2S \times \frac{3.09}{\text{Wt}\% \text{DEA}}$$

1. Direct Current  
2. Moving Average Removal

هر سری از اطلاعات ضبط شده شامل ۱۰۲۴ نقطه با فاصله زمانی ۰/۵ s می‌باشد. برای حذف انحراف جریان مستقیم<sup>۱</sup> DC از روش حذف میانگین متحرک<sup>۲</sup> (MAR) با P=64 استفاده شد. برای تحلیل اطلاعات نویز هم نرم‌افزار Excel و Origin Pro به کار گرفته شدند. تست‌های پلاریزاسیون با دستگاه پتانسیواستات Bio-Logic SAS SP-300 انجام شدند و برای انجام تست‌ها از الکتروده Ag/AgCl اشباع به عنوان الکتروده مرجع و یک الکتروده پلاتین نیز به عنوان الکتروده کمکی استفاده شد. میزان پتانسیل اعمالی برای آزمون پلاریزاسیون از -۵۰۰ mV تا +۱۰۰۰ mV نسبت به OCP و سرعت روبش پتانسیل ۱ mV/s در نظر گرفته شد. در هر تست ۷۵ cc از محلول مربوطه در سل قرار گرفت و الکترودها در شرایط کاملاً آب‌بندی شده در محلول قرار داده شدند. محلول توسط هات پلیت گرم شده و پس از رسیدن به دمای مربوطه به مدت ۳۰ min در شرایط مورد نظر نگه‌داری شد و پس از آن پتانسیل مدارباز به مدت ۲ min اندازه‌گیری شده تا اطمینان حاصل شود که پتانسیل ثابت شده است و در نهایت تست پلاریزاسیون انجام می‌شد. همه تست‌ها در دمای  $90 \pm 2^\circ \text{C}$  که نزدیک به دمای عملیاتی سیال است و در فشار یک اتمسفر انجام گرفت. در این تست‌ها از سه سیال آمینی با غلظت متفاوت گازهای  $H_2S$  و  $CO_2$  استفاده شد که به نام‌های آمین کثیف (rich amine)، آمین تمیز (lean amine) و آمین نیمه کثیف (semirich amine) شناخته می‌شوند.

برای اندازه‌گیری مقدار  $H_2S$  در محلول از روش تیتراسیون یدومتری [۱۳] به شرح زیر استفاده شد. مقدار ۱۰ mL محلول ید ۰/۱ نرمال و به

## نتایج و بحث

## نتایج پلاریزاسیون

شکل ۱ نمودار پلاریزاسیون محلول‌های آمین تمیز، کثیف و نیمه‌کثیف را در دمای ۹۰°C نشان می‌دهد. همان‌طور که از منحنی‌های پلاریزاسیون سه محلول آمینی پیداست شاخه آندی حالت روئین‌شدن را نشان می‌دهد که حاکی از تشکیل یک لایه سطحی روی فولاد در محیط آمین است. مقادیر گازهای خورنده  $H_2S$  و  $CO_2$  موجود در این محلول‌ها اندازه‌گیری شده و به همراه دانسیته جریان روئینگی، دانسیته جریان خوردگی و نرخ خوردگی فولاد در جدول ۲ ارائه شده است.

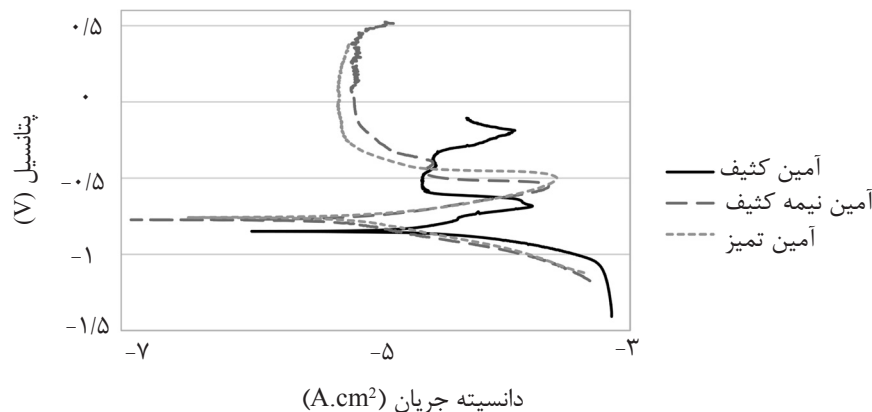
برای اندازه‌گیری نرخ خوردگی از دانسیته جریان خوردگی به دست آمده از روش برونیابی تافل طبق فرمول زیر استفاده شده است.

$$Corrosion Rate = \frac{0.128M i_{corr}}{nD} \quad (6)$$

که در آن:

Corrosion Rate نرخ خوردگی بر حسب  $mi/year$ ،  
 $i_{corr}$  دانسیته جریان خوردگی بر حسب  $\mu A.cm^{-2}$ ،  
 $n$  ظرفیت فلز،  $M$  جرم مولی فلز و  $D$  دانسیته فلز بر حسب  $g/cm^3$  می‌باشد.

مشاهده می‌شود که دانسیته جریان روئینگی حتی از دانسیته جریان خوردگی هم بیشتر می‌باشد و علاوه بر آن دچار افت و خیزهای شدیدی می‌شود که همه اینها می‌تواند ناشی از ناپایداری لایه سطحی و خواص حفاظتی پایین آن باشد. همان‌طور که قبلاً گفته شد این محلول‌ها مربوط به واحد شیرین‌سازی گاز ترش هستند. آمین تمیز<sup>۲</sup> که با احیای آمین کثیف<sup>۱</sup> در دمای بالا و خروج مقدار زیادی از گازهای خورنده از آن به دست می‌آید کمترین مقدار گازهای خورنده نسبت به سایر آمین‌های واحد شیرین‌سازی را دارا است که وارد چرخه شیرین‌سازی گاز ترش می‌گردد. مقادیر گازهای خورنده در آمین نیمه کثیف<sup>۳</sup> مابین آمین کثیف و تمیز می‌باشد.



شکل ۱ نمودار پلاریزاسیون فولاد در سه محلول آمینی واحد شیرین‌سازی.

جدول ۲ غلظت گازهای  $H_2S$  و  $CO_2$  حل شده و نتایج منحنی‌های پلاریزاسیون در سه محلول واحد شیرین‌سازی.

محلول	آمین تمیز	آمین نیمه‌کثیف	آمین کثیف
غلظت $H_2S$ (ppm)	۲۲۰	۵۰۰	۷۰۰
غلظت $CO_2$ (mL $CO_2$ /mL Amine)	۷	۱۲/۵	۱۵/۷
دانسیته جریان خوردگی ( $\mu A.cm^{-2}$ )	۱۴/۷۵	۲۴/۷۹	۹۱/۶۶
دانسیته جریان روئینگی ( $\mu A.cm^{-2}$ )	۱۴/۴۹	۳۲/۵۱	۹۸/۱۷
نرخ خوردگی ( $mi/year$ )	۶	۱۱	۴۱

1. Mills Per Year
2. Lean Amine
3. Rich Amine
4. Semirich Amine

تحلیل بصری نتایج نویز حاکی از تشدید نوسانات و افزایش دامنه آنها، با افزایش میزان گاز اسیدی ( $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$ ) جذب شده در دی‌اتانول آمین می‌باشد که نشان می‌دهد مکانیزم خوردگی با جذب بیشتر گازهای اسیدی، موضعی‌تر می‌شود و احتمالاً خواص حفاظتی لایه سطحی تشکیل شده روی فولاد کاهش می‌یابد.

از طرف دیگر در یک محلول ثابت با گذر زمان میزان نوسانات و دامنه آنها تغییرات زیادی نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل تغییر مکانیزم خوردگی با گذشت زمان باشد. همچنین در بیشتر زمان‌ها، بالاترین جریان مربوط به آمین کثیف و کم‌ترین جریان مربوط به آمین تمیز می‌باشد که نشان می‌دهد خوردگی عمومی در آمین کثیف بیشترین سرعت و در آمین تمیز کمترین سرعت را دارد. روش انحراف‌زدایی MAR که توسط تان و همکاران [۱۴] برای حذف شیب نمودار پتانسیل-زمان و جریان-زمان یا DC پیشنهاد شده است در میان محققین بسیار پر کاربرد است [۱۴-۱۶]. قسمت DC در این روش طبق رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$V_{i,DC} = \left( \frac{\sum_{i-p}^{i+p+1} V_i}{2p+2} \right) \quad V_{i,DC} = \left( \frac{\sum_{i-p}^{i+p+1} V_i}{2p+2} \right) \quad (11)$$

که در این رابطه:

$V_{i,DC}$  مقدار جریان یا پتانسیل در هر لحظه، میانگین متحرک در هر لحظه و  $p$  یک عدد حقیقی بین ۱ تا  $k$  می‌باشد [۱۶]. اختلاف  $V_{i,DC}$  و  $V_i$  در هر لحظه محاسبه شده و نمودار آن بر حسب زمان رسم شده و به عنوان پتانسیل یا جریان بعد از انحراف‌زدایی گزارش می‌گردد. لازم به ذکر است که در این پژوهش تمامی محاسبات این بخش با نرم‌افزار Excel 2013 انجام شده است.

برای تعیین مقدار مناسب  $p$  نظرات مختلفی ارائه شده است که یکی از آنها رابطه زیر می‌باشد.

$$P = \frac{32}{\Delta t} \quad (12)$$

که در آن  $\Delta t$  نشان‌دهنده فاصله ثبت داده‌ها می‌باشد که در این پژوهش برابر با ۰/۵ می‌باشد [۲۲].

همچنین آمین کثیف بیشترین دانسیته جریان روئینگی را نشان می‌دهد و ناحیه پایداری لایه روئین هم در آن به حداقل می‌رسد. توانایی  $\text{H}_2\text{S}$  در تأثیر گذاری بر میزان خاصیت اسیدی بوسیله قابلیت یونیزاسیون آن بر طبق واکنش زیر نشان داده می‌شود [۴]:



هر چه  $\text{H}^+$  توسط واکنش کاتدی احیای هیدروژن حذف می‌شود در نتیجه توسط واکنش بالا بیشتر تولید می‌شود. گاز هیدروژن به سهولت در سطح لخت فولاد که داخل آب بدون اکسیژن می‌باشد، بر طبق واکنش زیر ظاهر می‌گردد:



آنیون ( $\text{HS}^-$ ) به یون‌های  $\text{S}^{2-}$  و  $\text{H}^+$  تجزیه می‌گردد. یون  $\text{S}^{2-}$  با آهن واکنش می‌دهد که محصول آن تشکیل  $\text{FeS}$  سیاه می‌باشد که معمولاً به صورت محصول خوردگی در محل دیده می‌شود.  $\text{H}_2$  ممکن نیست که در محلول بالک موجود باشد، اما به صورت موضعی در لایه خوردگی، به صورت محصول خوردگی کاتدی تشکیل می‌شود و از سطح فلز به داخل بالک نفوذ می‌کند. یکی از علل خوردگی شدید در این سیستم، تشدید انحلال فیلم سولفیدی و ایجاد تخلخل در آن، در حضور مقادیر بالای DEA می‌باشد. در فاز آبی یون آهن موجود در ساختار  $\text{FeS}$  طبق واکنش‌های زیر می‌تواند با مولکول‌های آب تشکیل یون کمپلکس محلول در آب دهد که موجب حل شدن نسبی فیلم سولفیدی می‌شود. در حضور DEA به مقدار زیاد مولکول‌های آن در ساختار یون کمپلکس با برخی از مولکول‌های آب جایگزین شده و واکنش انحلال را به سمت راست پیش می‌برند [۲]. نفوذ یون‌های آهن نقش مهمی در این خوردگی ایفا می‌کند.

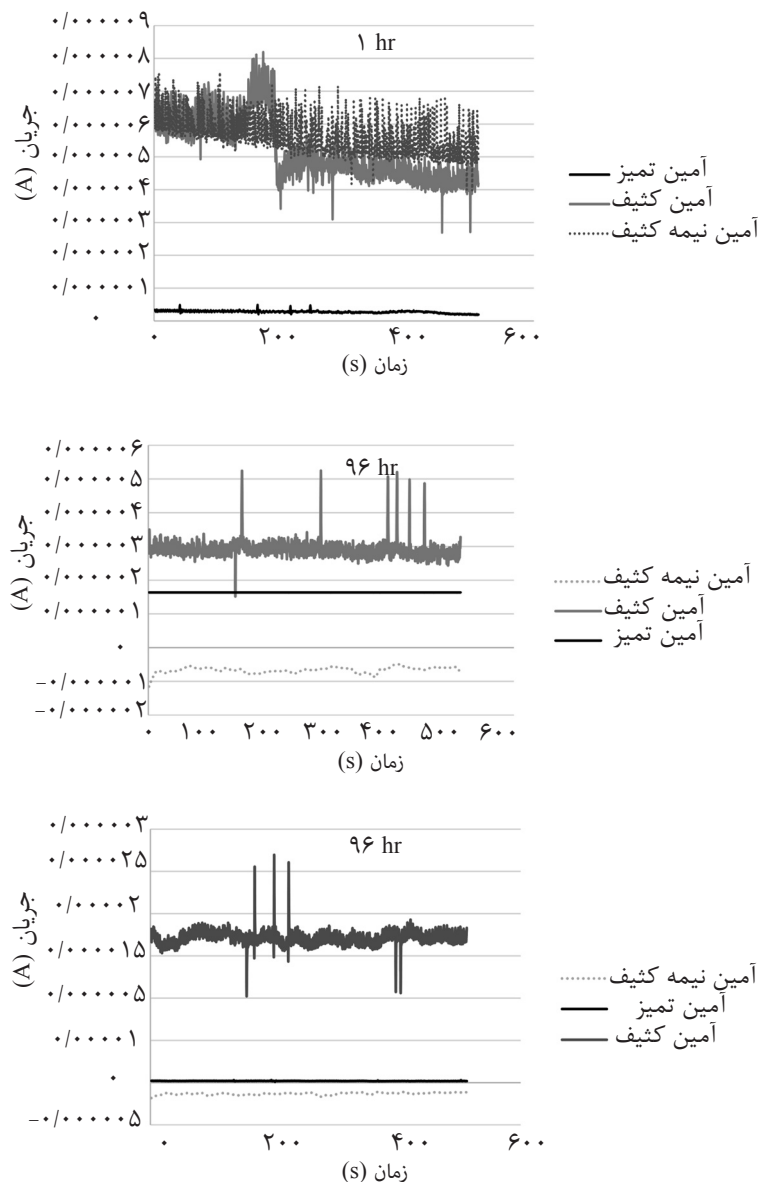


(۱۰)



نویز الکتروشیمیایی

نمودار نویز جریان سه محلول آمینی در دمای  $90^\circ\text{C}$  و در سه زمان ۱، ۴۸ و ۹۶ hr در شکل ۲ آمده است.



شکل ۲ نمودار نویز جریان سه محلول آمینی در زمان‌های ۱، ۴۸ و ۹۶ hr پس از غوطه‌وری.

### شاخص موضعی شدن

مقادیر شاخص موضعی شدن (LI) برای همه تست‌های انجام شده محاسبه گردید که نتایج آن در جدول ۳ آمده است. مقادیر LI برای آمین تمیز نسبتاً کمتر بوده و مقادیر زیر ۰/۰۰۱ تا بالای ۰/۱ در آن مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تغییر مکانیزم خوردگی با گذر زمان می‌باشد. به این صورت که در ابتدا خوردگی به صورت موضعی آغاز شده که می‌تواند ناشی از ناپایداری لحظات آغازین خوردگی باشد. سپس تا ۲ hr شرایط پایدار شده و خوردگی صرفاً به صورت یکنواخت رخ می‌دهد.

پس از آن تغییرات شدید در مقدار LI را می‌توان به تشکیل و تخریب موضعی لایه سطحی نسبت داد که گاهی خوردگی موضعی و گاهی خوردگی یکنواخت ایجاد کرده است. اما در ساعات پایانی خواص این لایه سطحی ثبوت بیشتری پیدا کرده و ترکیبی از مکانیزم خوردگی یکنواخت و موضعی حاکم شده است. در بررسی آمین نیمه کثیف می‌بینیم که خوردگی در کل نسبت به آمین تمیز موضعی‌تر بوده و مقادیر LI نزدیک به عدد یک هم مشاهده می‌شود که می‌تواند به جوانه‌زنی و رشد حفرات مربوط باشد.

جدول ۳ تغییرات شاخص موضعی شدن برای سه محلول آمینی در زمان‌های مختلف.

زمان (ساعت)	۰	۱	۲	۳	۶	۱۲	۲۴	۴۸	۷۲	۹۶
آمین تمیز	۰/۱۳۱	۰/۰۰۰۰۶۲۴	۰/۰۰۰۰۱	۰/۴۱۴	۰/۰۰۰۱۵	۰/۲۲۷	۰/۳۲۸	۰/۰۰۰۰۸۹	۰/۱۶۲	۰/۰۷۸
آمین نیمه کثیف	۰/۱۰۵	۰/۵۲۰	۰/۲۲۱	۰/۱۷۵	۰/۱۸۸	۰/۳۲۶	۰/۳۰۴	۰/۱۲۸	۰/۱۵۳	۰/۰۶۸
آمین کثیف	۰/۱۸۳	۰/۱۱۲	۰/۱۱۳	۰/۱۴۳	۰/۱۳۴	۰/۱۱۱	۰/۱۱۹	۰/۰۹۲	۰/۰۹۸	۰/۰۵۷

شدیدترین خوردگی موضعی را ایجاد کرده است.

#### مقاومت نویز و نرخ خوردگی

نتایج مقاومت نویز و نرخ خوردگی برای سه محلول آمینی تمیز، نیمه کثیف و کثیف در جدول ۴ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در مجموع در آمین تمیز کمترین نرخ خوردگی عمومی نسبت به سایر محلول‌ها وجود دارد که به غلظت کم گازهای خورنده در آن بر می‌گردد. با توجه به اینکه نتایج LI مکانیزم خوردگی در این محلول را متغیر نشان می‌دهد، می‌توان گفت در زمان‌هایی که خوردگی عمومی مکانیزم غالب است، مشکل جدی در این محلول وجود نخواهد داشت. تغییرات نرخ خوردگی با گذر زمان به تشکیل و تخریب لایه سطحی بر می‌گردد که در تحلیل شاخص موضعی شدن توضیح داده شد.

اما با این حال در ساعات پایانی باز هم پایداری نسبی ایجاد شده و مکانیزم خوردگی به صورت ترکیبی از خوردگی یکنواخت و موضعی می‌باشد. در آمین کثیف اگرچه غلظت گازهای خورنده افزایش می‌یابد، اما میزان تغییرات LI در زمان‌های مختلف کاهش جدی نشان می‌دهد. به دلیل غلظت بالای  $H_2S$  در محیط، لایه سطحی می‌تواند خیلی سریع و در زمان‌های اولیه تشکیل شود و ثبات نسبی پیدا کند. در نتیجه مکانیزم خوردگی با گذر زمان خیلی تغییر نمی‌کند. از طرفی مقدار LI همیشه زیر ۰/۲ است که نسبت به محلول قبلی خوردگی موضعی خفیف‌تری را نشان می‌دهد. با این حال در این محلول هم مکانیزم خوردگی در ساعات پایانی ترکیبی از خوردگی یکنواخت و موضعی می‌باشد. در مجموع آمین نیمه کثیف، نسبت به سایر آمین‌ها

جدول ۴ مقادیر مقاومت نویز (Rn) و نرخ خوردگی برای سه محلول آمینی در زمان‌های مختلف.

زمان (ساعت)	مقاومت نویز ( $\Omega.cm^2$ )			نرخ خوردگی (mi/year)		
	آمین تمیز	آمین نیمه کثیف	آمین کثیف	آمین تمیز	آمین نیمه کثیف	آمین کثیف
۰	۴۶۶۱	۱۸۰۳	۱۴۷۴۳	۲	۶	۱
۱	۱۰۹۶	۴۰۸	۲۲۴	۹	۲۶	۳
۲	۹۴۳	۹۸۳	۹۶	۱۱	۱۱	۱۱۲
۳	۷۱۷۰	۱۳۹	۱۱۳	۱	۷۸	۹۵
۶	۲۷۴	۲۰۵	۹۸	۳۹	۵۲	۱۱۱
۱۲	۵۱۵۲	۳۹۲	۱۱۷	۲	۲۷	۹۲
۲۴	۵۵۳۲	۸۹۸	۱۵۰	۱	۱۲	۷۲
۴۸	۸۷۱	۹۱۵	۱۴۴	۱۲	۱۱	۷۵
۷۲	۴۱۱۰	۶۱۱	۱۰۵	۲	۱۷	۱۰۳
۹۶	۴۸۲۷	۴۶۴	۱۱۷	۲	۲۳	۹۲

برای پتانسیل و هم جریان به صورت dB/decade محاسبه گردید و نتایج آن در جدول ۵ آمده است. با مقایسه شیب‌های به‌دست آمده با مقادیر شاخص موضعی شدن ملاحظه می‌شود که نه تنها ارتباط عددی خاصی برقرار نیست، بلکه روند تغییرات مکانیزم خوردگی براساس دو روش کاملاً ناهمخوان است و هیچ ارتباط منطقی را نشان نمی‌دهد. به عنوان مثال در آمین تمیز در زمان‌های ۱، ۲، ۶ و ۴۸ شاخص موضعی شدن مکانیزم خوردگی عمومی و در زمان‌های ۳ و ۲۴ مکانیزم موضعی را نشان می‌دهد. در حالی که شیب PSD در همین زمان‌ها مکانیزم موضعی یا مختلط را نشان می‌دهد و خوردگی در زمان ۶ hr را موضعی‌تر از ۲۴ hr مطرح می‌کند.

در منابع مطالعاتی در مورد شاخص موضعی شدن با اطمینان بیشتری صحبت شده و مواردی از ناکارآمدی روش استفاده از شیب PSD جهت تعیین مکانیزم خوردگی دیده می‌شود. گفته شده است که با افزایش تعداد داده‌های ورودی، خطای این روش بسیار بالا رفته و کارایی آن در تشخیص رفتار خوردگی تحت‌الشعاع قرار می‌گیرد. از طرفی با انجام تبدیل فوریه اطلاعات مربوط به زمان (ترتیب فعل و انفعالات) به کلی از بین می‌رود و از آنجایی که رفتار خوردگی و واکنش‌های الکتروشیمیایی تابع زمان می‌باشد، احتمال رسیدن به نتایج اشتباه بالا می‌رود [۱۷]. با این حال در این پژوهش به این نتایج اکتفا نشده و در ادامه یکی دیگر از روش‌های تحلیل نویز هم به کار گرفته می‌شود.

#### آنالیز موجک

در این بخش، با توجه به منابع [۱۸ و ۱۹] تبدیل گسسته موجک با تابع متعامد Daubechies ۴ در ۸ سطح تجزیه، روی داده‌های نویز جریان در محلول‌های آمینی، استفاده شده است. انرژی هر کریستال به صورت مجموع توان دوم داده‌های تبدیل شده در نظر گرفته می‌شود.

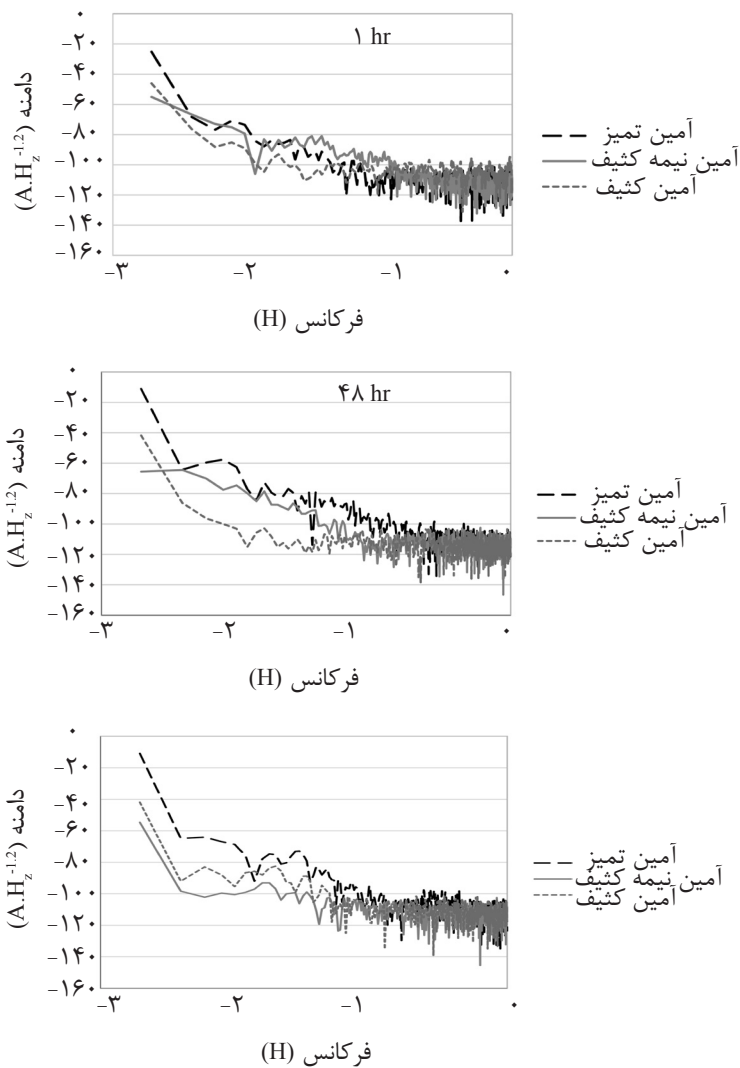
با بررسی مقادیر شاخص موضعی شدن و مقاومت نویز محلول آمین تمیز در جدول‌های ۳ و ۴ مشخص می‌شود که در بیشتر مواردی که مکانیزم خوردگی به سمت عمومی سوق پیدا می‌کند (مقادیر LI نزدیک به صفر) مقاومت نویز کاهش یافته و در نتیجه میزان خوردگی عمومی افزایش می‌یابد. این بدان دلیل است که تغییر مکانیزم خوردگی در این محلول با گذشت زمان شدید می‌باشد. اما در محلول‌های آمین نیمه‌کثیف و آمین کثیف که اختلاف مقادیر LI در زمان‌های مختلف کمتر است، چنین شرایطی برقرار نمی‌باشد. در آمین نیمه‌کثیف مقادیر نرخ خوردگی افزایش می‌یابد و در آمین کثیف به حداکثر می‌رسد. یادآوری می‌شود که این نرخ، مربوط به خوردگی عمومی می‌باشد که روند تغییرات این نتایج با نتایج روش پلاریزاسیون همخوانی نسبی دارد. با این حال میزان بسیار بالای نرخ خوردگی در برخی زمان‌ها و اختلاف عددی نرخ خوردگی حاصل از روش‌های پلاریزاسیون و نویز حاکی از این است که محاسبه نرخ خوردگی با استفاده از روش نویز الکتروشیمیایی صرفاً برای مقایسه نسبی نتایج حالات مختلف قابل استفاده است و مقدار مطلق آن لزوماً نمی‌تواند بیانگر شدت واقعی خوردگی باشد. دلیل این مساله هم تفاوت بنیادین این دو روش می‌باشد. روش نویز بدون اعمال پتانسیل خارجی می‌باشد، اما در روش پلاریزاسیون از پتانسیل خارجی استفاده می‌شود که باعث تغییر شرایط سطحی فلز می‌شود.

#### شیب PSD

تبدیل فرکانسی داده‌های نویز پتانسیل و جریان برای سه محلول آمینی با استفاده از تبدیل سری فوریه (FFT) در نرم‌افزار Origin Pro انجام شد. در این تبدیل از تابع پنجره Hanning<sup>۱</sup> استفاده شد و نمودار PSD بر حسب لگاریتم فرکانس رسم گردید. شکل ۳ نمودار PSD جریان مربوط به زمان‌های ۱، ۴۸ و ۹۶ hr را به عنوان نمونه نشان می‌دهد. شیب منطقه roll-off این نمودارها برای تمام زمان‌ها، هم

1. Window Function





شکل ۳ نمودار PSD جریان سه محلول آمینی در زمان‌های ۱، ۴۸ و ۹۶ hr پس از غوطه‌وری.

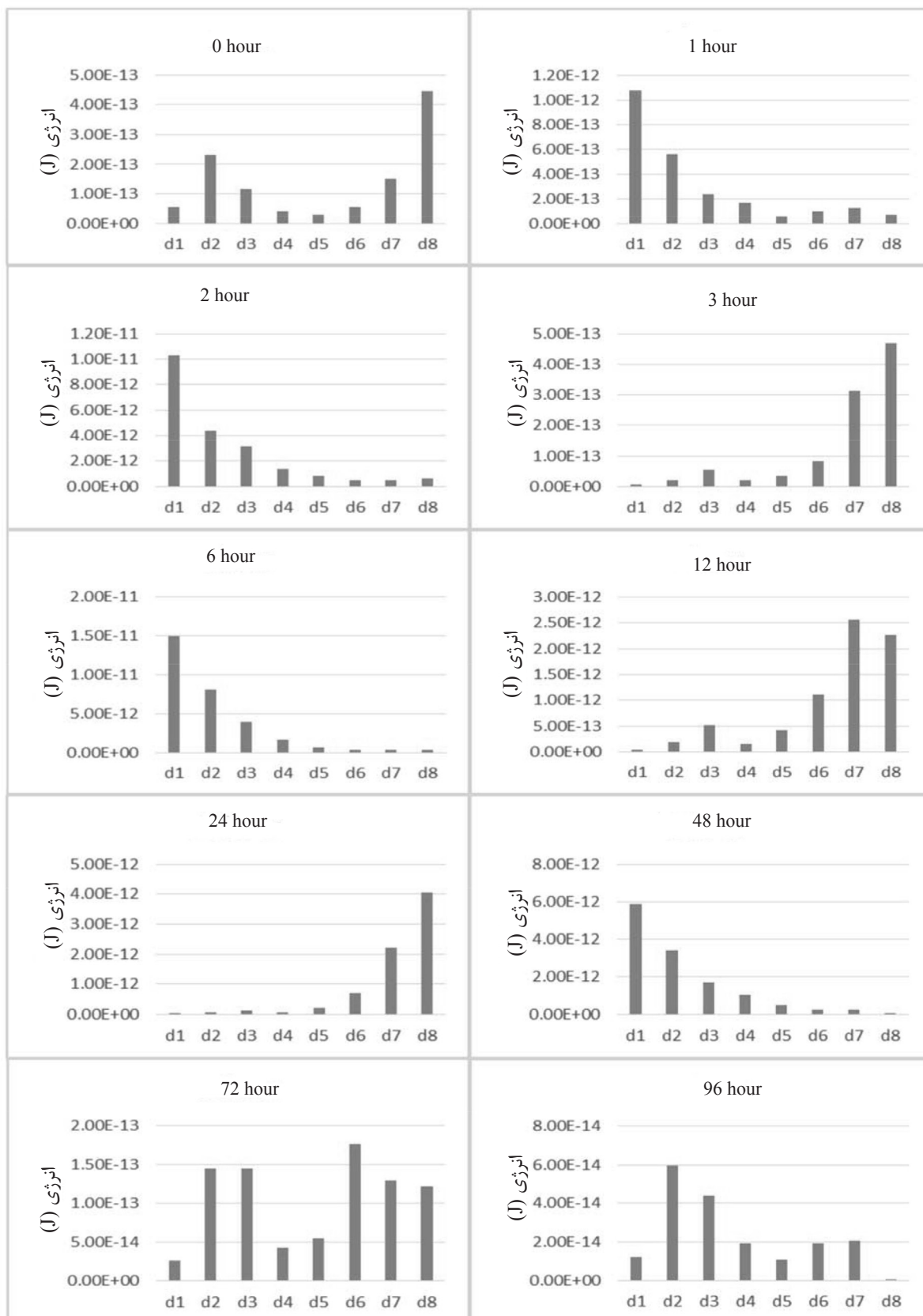
جدول ۵ مقادیر شیب منطقه Roll-Off نمودارهای PSD برای سه محلول آمینی در زمان‌های مختلف.

آمین کثیف		آمین نیمه کثیف		آمین تمیز		زمان (hr)
شیب PSD پتانسیل	شیب PSD جریان	شیب PSD پتانسیل	شیب PSD جریان	شیب PSD پتانسیل	شیب PSD جریان	
-۴۹	-۱۹/۶	-۳/۷	۴/۱	-۱۸/۸	-۰/۳	۰
-۶/۳	-۲/۵	-۱۲/۴	-۱۷/۱۶	-۳۵/۷	-۲۵/۳	۱
-۸/۵	-۳/۸	-۲۰/۸	-۲۹/۸	-۲۷/۷	-۱۱/۶	۲
-۶	۰/۴	-۱۴/۲	-۵/۱	-۲۸/۸	-۱۳/۶	۳
-۸/۲	۴/۸	-۹/۸	۸/۵	-۱۸/۶	-۱۰/۶	۶
-۱۳/۶	-۱/۳	-۱۷/۹	-۳/۳	-۲۷/۵	-۱۸	۱۲
۱/۷	-۷/۶	-۴۱/۶	-۴۵/۵	-۲۱/۸	-۳۱/۴	۲۴
۱/۳	-۲/۵	-۱۴/۳	-۲۸/۱	-۳۳/۷	-۱۹/۴	۴۸
-۲۴/۵	-۱۴	-۷/۲	-۲۹/۷	-۳۴/۴	-۱۴/۷	۷۲
-۲۸/۳	-۶/۴	-۱۷/۲	-۳۴/۵	-۲۰/۱	-۴/۳	۹۶

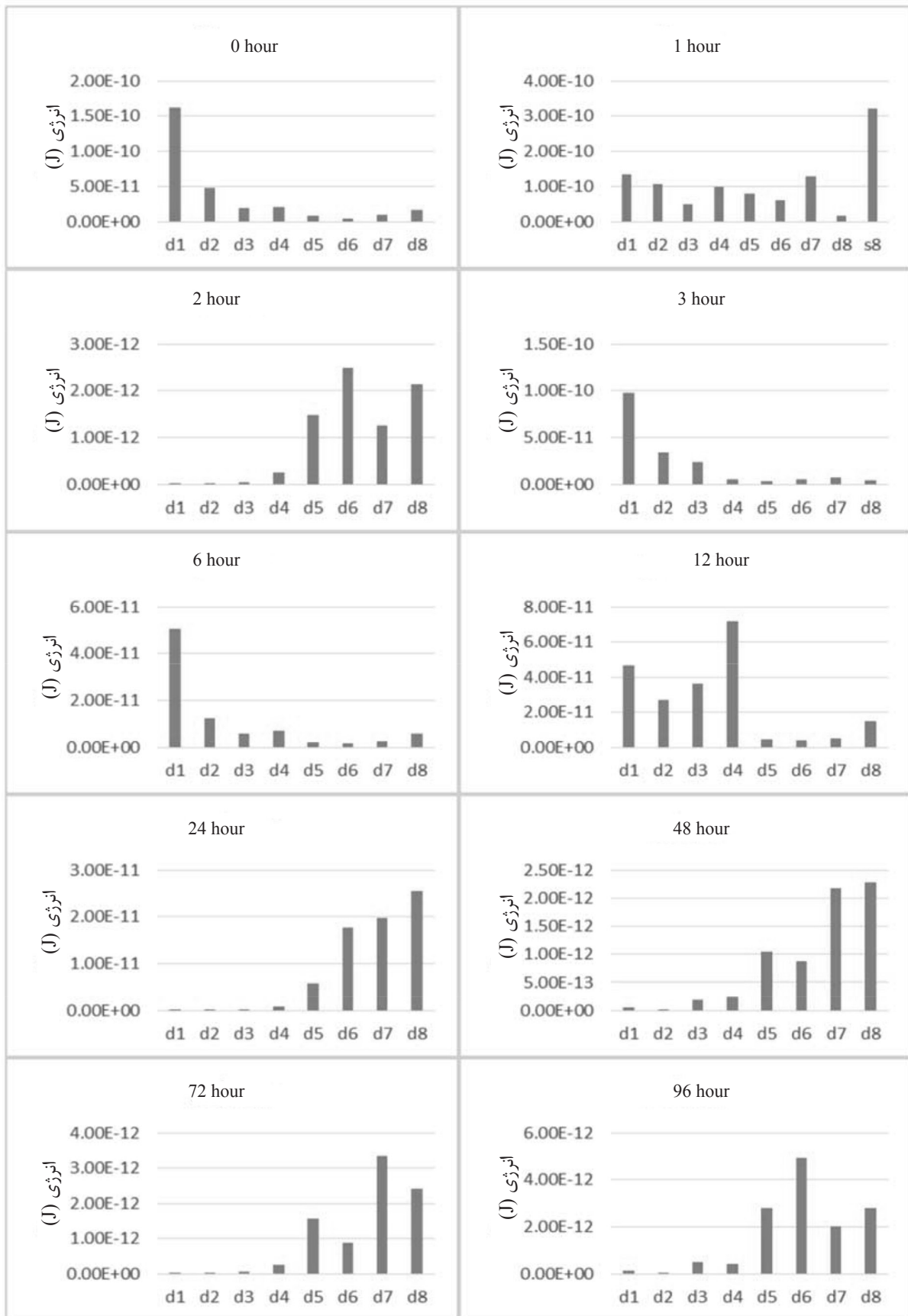
شماخص موضعی شدن افزایش می‌یابد. اگر نسبت انرژی کریستال‌های بالا به انرژی کریستال‌های پایین خیلی افزایش یابد، شماخص موضعی شدن هم به مقادیر بالای ۰/۲ می‌رسد. اما در صورت توزیع تقریباً یکنواخت انرژی کریستال‌ها و مقدار قابل توجه انرژی کریستال‌های میانی (d4, d5) شماخص موضعی شدن مقادیری زیر ۰/۲ و نزدیک به آن را نشان می‌دهد. با توجه به این روند تغییرات و نسبت انرژی کریستال‌ها با شماخص موضعی شدن می‌توان گفت که توزیع انرژی کریستال‌ها کاملاً با مکانیزم خوردگی ارتباط دارد. با افزایش انرژی کریستال‌های بالا خوردگی موضعی‌تر می‌شود و بالعکس. هرچه نسبت انرژی کریستال‌های پایین به انرژی کریستال‌های بالا افزایش یابد، مکانیزم غالب به سمت خوردگی عمومی پیش می‌رود و می‌توان خوردگی را به میکروکوپل‌های اولیه که در اثر اختلاف پتانسیل میکروکریستال‌های سطحی فلز ایجاد می‌شوند ربط داد و هرچه نسبت انرژی کریستال‌های بالا به انرژی کریستال‌های پایین افزایش یابد، خوردگی موضعی و تشکیل میکروکوپل‌های ثانویه در اثر وجود محصولات خوردگی، مکانیزم غالب خواهد بود. در حالت میانی که توزیع تقریباً یکنواخت انرژی وجود دارد و یا انرژی کریستال‌های میانی قابل توجه است، مکانیزم خوردگی به صورت مختلط می‌باشد.

در برخی منابع [۲۰ و ۲۱] تفسیری مشابه این تفسیر، برای آنالیز مویک به کار برده شده است. اما برخی محققین از جمله هومبورگا [۲۲] از عکس تحلیل فوق استفاده کرده‌اند. ایشان انرژی کریستال‌های پایین و میانی را مرتبط با خوردگی موضعی و انرژی کریستال‌های بالا را مربوط به خوردگی عمومی دانسته‌اند. البته استفاده از انرژی کریستال‌های میانی برای بیان خوردگی موضعی در پژوهش حاضر هم قابل دفاع بوده و منطقی به نظر می‌رسد اما در مورد انرژی کریستال‌های بالا و پایین اختلاف نظر وجود دارد.

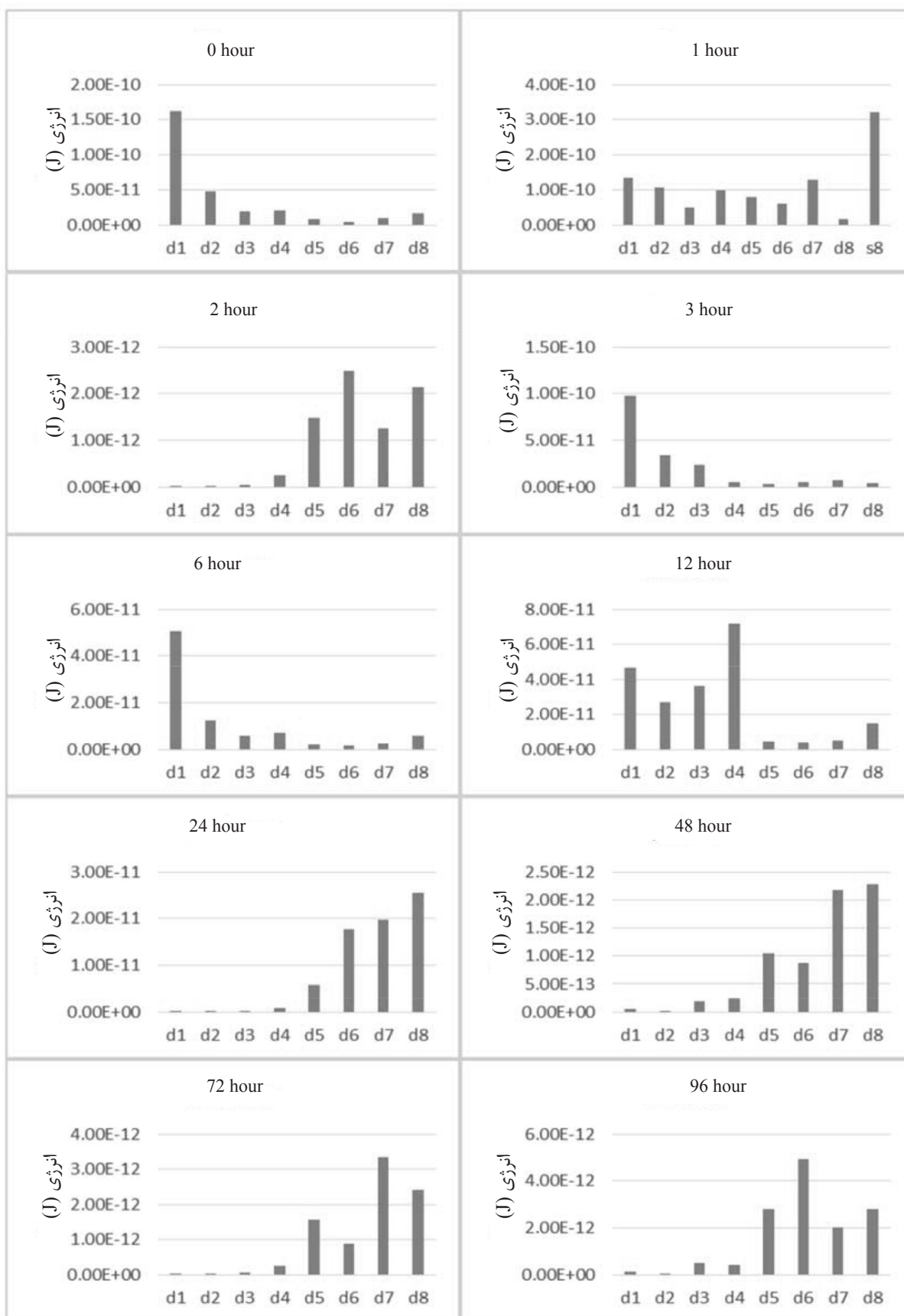
همه تبدیل‌ها و محاسبات این قسمت در نرم‌افزار Origin Pro 8.6 انجام گرفت و شکل‌های ۴، ۵ و ۶ انرژی هشت کریستال جزئیات را به ترتیب برای آمین تمیز، آمین نیمه‌کثیف و آمین کثیف در زمان‌های صفر تا ۹۶ hr نشان می‌دهند. در شکل ۴ مشاهده می‌شود که در زمان صفر ساعت، توزیع انرژی کریستال‌ها تقریباً متوازن است. قبلاً در این حالت شماخص موضعی ۰/۱۳۱ به‌دست آمده بود. در زمان‌های ۱ و ۲ hr انرژی کریستال‌های پایین (d1, d2, d3) شدیداً بالا رفته و انرژی کریستال‌های بالا (d6, d7, d8) به حداقل می‌رسد و به خط صفر نزدیک می‌شود. طبق جدول ۳ در این شرایط شماخص موضعی شدن به ترتیب ۰/۰۰۰۶ و ۰/۰۰۰۱ بوده است. در زمان ۳ hr شرایط برعکس شده و انرژی کریستال‌های بالا نسبت به کریستال‌های پایین خیلی بیشتر است. شماخص موضعی شدن در این زمان ۰/۴۱۴ بوده است. در زمان ۶ hr مجدداً انرژی کریستال‌های پایین غالب شده و هم‌زمان شماخص موضعی شدن به ۰/۰۰۱۵ می‌رسد و در زمان ۱۲ hr انرژی کریستال‌های بالا زیاد شده و شماخص موضعی شدن هم تا ۰/۲۲۷ افزایش می‌یابد. در ۲۴ hr باز هم انرژی کریستال‌های بالا زیاد بوده و شماخص موضعی شدن برابر با ۰/۳۲۸ می‌باشد. در ۴۸ hr انرژی کریستال‌های پایین بالا رفته و شماخص موضعی شدن تا ۰/۰۰۰۸۹ کاهش می‌یابد. در ۷۲ hr توزیع انرژی تقریباً یکنواخت و شماخص موضعی شدن ۰/۱۶۲ دیده می‌شود. در ۹۶ hr هم مقدار انرژی کریستال‌های پایین کمی بیشتر می‌شود و شماخص موضعی شدن به ۰/۰۷۸ می‌رسد. این تغییرات نشان می‌دهد که هر گاه انرژی کریستال‌های پایین افزایش می‌یابد، شماخص موضعی شدن کاهش می‌یابد و هرچه نسبت انرژی کریستال‌های پایین به انرژی کریستال‌های بالا بیشتر شود، شماخص موضعی شدن شدیداً به صفر نزدیک می‌شود و به مقادیر کمتر از ۰/۰۱ می‌رسد. در حالت مقابل با افزایش انرژی کریستال‌های بالا



شکل ۴ توزیع انرژی سطوح مختلف کریستالی آنالیز موجک برای محلول آمین تمیز در زمان‌های مختلف.



شکل ۵ توزیع انرژی سطوح مختلف کریستالی آنالیز موجک برای محلول آمین نیمه کثیف در زمان‌های مختلف.



شکل ۶ توزیع انرژی سطوح مختلف کریستالی آنالیز موجک برای محلول آمین کثیف در زمان‌های مختلف.

نشان می‌دهد. همین امر باعث می‌شود که نتوان با قاطعیت یک مکانیزم خوردگی را معرفی کرد اما می‌توان گفت که مکانیزم خوردگی نسبت به زمان‌های دیگر عمومی‌تر شده است. در زمان‌های ۱ و ۲۴ hr هم میزان انرژی کریستال‌های بالا شدیداً افزایش یافته و خوردگی موضعی را نشان می‌دهد که با نتایج شاخص موضعی شدن همخوانی دارد. تنها در زمان ۱۲ hr نتیجه دو روش آنالیز موجک و شاخص موضعی شدن با هم سازگار نیست که با توجه به میزان بالای سازگاری در سایر زمان‌ها می‌توان آن را به خطای آزمایش نسبت داد. نتایج آنالیز موجک مربوط به محلول آمین کثیف که در شکل ۶ آمده است توزیع انرژی تقریباً مشابه را در همه زمان‌ها نشان می‌دهد. به این صورت که بیشترین انرژی در کریستال‌های پایین وجود دارد اما انرژی کریستال‌های بالا یا میانی خیلی هم کم نبوده و میزان آن قابل توجه است. در چنین شرایطی می‌توان گفت که مکانیزم خوردگی ترکیبی از خوردگی عمومی و موضعی است، اما گرایش بیشتری به خوردگی یکنواخت داشته است. مقادیر شاخص موضعی شدن هم در همه زمان‌ها در حدود ۰/۱ بوده است که تاییدکننده نتایج آنالیز موجک می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

در آنالیز نوین الکتروشیمیایی روش‌های مختلفی در حوزه زمانی و فرکانسی برای تعیین مکانیزم خوردگی ارائه شده است. مقایسه این روش‌ها در این پژوهش نشان می‌دهد که نتایج روش تعیین شاخص موضعی شدن و آنالیز موجک همخوانی بالایی نشان می‌دهند و در تشخیص مکانیزم خوردگی کارایی مناسبی دارند. اما نتایج شیب PSD هیچ روند منطقی و قابل توجیهی نداشته است. از طرفی روند تغییرات نرخ خوردگی به‌دست آمده برای خوردگی عمومی از روش نوین الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون تافل تقریباً مشابه می‌باشد و می‌تواند

کیم [۲۱] برای توضیح این مطلب بیان می‌دارد که محدوده فرکانسی کریستال‌های مختلف در هر پژوهش، متفاوت بوده و لذا تفسیر مکانیزمی انرژی کریستال‌ها هم قابل تغییر است. با توجه به پارامترهای مختلف از جمله جنس نمونه و شرایط سطحی، شرایط محلول، تعداد پالس‌های تست نوین، فاصله زمانی آنها و تعداد سطوح تجزیه موجک، این محدوده فرکانسی تغییر کرده و لذا استفاده از یک تحلیل خاص با توجه به منابع و بدون در نظر گرفتن شرایط آزمون، صحیح نمی‌باشد و می‌تواند منجر به نتایج اشتباه شود. به همین جهت در پژوهش حاضر به یک روش تحلیلی نوین اکتفا نشده و از روش‌های مختلفی بهره گرفته شده است. بررسی انرژی کریستال‌ها در شکل ۵ که نتایج آنالیز موجک مربوط به آمین نیمه کثیف می‌باشد و مقایسه آن با مقادیر شاخص موضعی شدن نشان می‌دهد که انرژی کریستال‌های متوسط (d4, d5) در زمان‌های ۲، ۶، ۴۸، ۷۲ و ۹۸ hr مقداری افزایش یافته است. این در حالی است که در شکل قبل در اکثر موارد انرژی این دو کریستال بسیار پایین بوده است. پس می‌توان انتظار داشت که مکانیزم خوردگی مخلوطی از خوردگی عمومی و موضعی باشد. مقادیر شاخص موضعی شدن هم در این موارد در حدود ۰/۱ تا ۰/۲ بوده که نتایج آنالیز موجک را تایید می‌کند. باید توجه داشت که افزایش انرژی کریستال‌های میانی به مقدار کم هم روی نتیجه‌گیری بسیار تاثیرگذار است و لزومی ندارد که حتماً به مقادیر انرژی در حد کریستال اول برسد. البته در برخی منابع [۲۲] انرژی کریستال‌های اول و آخر (d1, d8) در تحلیل مکانیزم خوردگی خیلی مورد توجه نبوده و به این ترتیب مقایسه بین سایر کریستال‌ها راحت‌تر می‌گردد. در زمان‌های ۰ و ۳ hr انرژی کریستال‌های میانی کم شده و انرژی کریستال‌های پایین افزایش می‌یابد. در مقایسه با شکل قبل در زمان‌های مربوط به خوردگی عمومی میزان انرژی کریستال‌های بالا مقداری افزایش را

فی مابین شرکت پالایش گاز سرخون و قشم و پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران می‌باشد. بدین‌وسیله از شرکت پالایش گاز سرخون و قشم در خصوص حمایت‌های معنوی و مالی ایشان نسبت به تحقیق فوق صمیمانه تشکر و قدردانی می‌گردد.

برای بیان نسبی تغییرات شدت خوردگی عمومی مورد استفاده قرار گیرد، اما مقادیر مطلق آنها با هم یکسان نیست.

### تشکر و قدردانی

مقاله فوق مستخرج از قرارداد به شماره: ۲۶۶۰۸۸

### مراجع

- [1]. Polasek J. and Bullin J., "Selecting amines for sweetening units", Energy Progress, Vol. 4, pp. 146-149, 1984.
- [2]. Raeissi K. and Golzar M. A., "Passivation behavior of carbon steel in hydrogensulfide-containing diethanolamine and diglycolamine solutions", Corrosion, Vol. 65, pp. 595-600, 2009.
- [3]. Kakaei M., Neshati J., Hoseiny H. and Poursaberi T., "An A non-equilibrium approach to study the corrosion behavior of carbon steel in diethanolamine-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> systems", Corro. Sci., Vol. 104, pp. 132-143, 2016.
- [4]. Qi Y., Luo H., Zheng Sh., Chen Ch., Lv Zh. and Xiong M., "Effect of Temperature on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in Hydrogen Sulphide Environments", Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 9, pp. 2101-2112, 2014.
- [5]. Sun W., Nescic S. and Papavinasam S., "Kinetics of iron sulfide and mixed iron sulfide/carbonate scale precipitation in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion", Corrosion Nacexpo, 06644, 2006.
- Nescic S., Li H., Huang J. and Sormaz D., "An Open Source Mechanistic Model for CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Corrosion of Carbon Steel", Corrosion, Atlanta, Georgia, NACE 09572, 2009.
- [6]. Sun J., Sun C., Sun Ch., Zhang G., Li X., Zhao W., Jiang T., Liu H., Cheng X. and Wang Y. "Effect of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S impurities on the corrosion behavior of X65 steel in water-saturated supercritical CO<sub>2</sub> system", Corro. Sci., Vol. 107, pp. 31-40, 2016.
- [7]. Hu X., Barker, R., Neville A. and Gnanavelu A., "Case study on erosion-corrosion degradation of pipework located on an offshore oil and gas facility", Wear, Vol. 271, pp. 1295-1301, 2011.
- [8]. Garcia Arriaga V., Alvarez Ramirez J., Amaya M. and Sosa E., "H<sub>2</sub>S and O<sub>2</sub> influence on the corrosion of carbon steel immersed in a solution containing 3 M diethanolamine", Corro. Sci., Vol. 52, pp. 2268-2279, 2010.
- [9]. Zhang N., Dezhi Z. and Guoqing X., "Effect of Cl<sup>-</sup> accumulation on corrosion behavior of steels in H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> methyl diethanolamine (MDEA) gas sweetening aqueous solution", J. Natural Gas. Sci. & Eng., Vol. 30, pp. 444-454, 2016.
- [10]. Iverson W. P., "Transient voltage changes produced in corroding metals and alloys", J. Electrochem. Soc., Vol. 115, pp. 617-618, 1968.
- [11]. Loto C., "Electrochemical noise measurement technique in corrosion research", Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 7, pp. 9248-9270, 2012.
- [12]. Skoog A., West M. and Holler F., "Analytical chemistry", Suanders College Pub., 7<sup>th</sup> Edition, 1995.
- [13]. Tan Y., Bailey S. and Kinsella B., "The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical noise analysis (ENA)", Corro. Sci., Vol. 38, pp. 1681-1695, 1996.

- [14]. Yang Y., Zhang T., Shao Y., Meng G. and Wang F., "*Effect of hydrostatic pressure on the corrosion behaviour of Ni–Cr–Mo–V high strength steel*", Corro. Sci., Vol. 52, pp. 2697-2706, 2010
- [15]. Liu, X., Zhang T., Shao Y., Meng G. and Wang F., "*In-situ study of the formation process of stannate conversion coatings on AZ91D magnesium alloy using electrochemical noise*", Corro. Sci., Vol. 52, pp. 892-900, 2010.
- [16]. Anita, T., Pujar M. G., Shaikh H., Dayal R. K. and Khatak H. S., "*Assessment of stress corrosion crack initiation and propagation in AISI type 316 stainless steel by electrochemical noise technique*", Corrosion science, Vol. 48, pp. 2689-2710, 2006.
- [17]. Smulko J., Darowicki K. and Zielinski A., "*Pitting corrosion in steel and electrochemical noise intensity*", J. Electrochemistry Communications, Vol. 4, pp. 388-391, 2002.
- [18]. Aballe A., Bethencourt M., Botana F. J. and Marcos M., "*Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data*", J. Electrochimica Acta, Vol. 44, pp. 4805-4816, 1999.
- [19]. Rios E. C., Zimer A. M., Pereira E. C. and Mascaro L. H., "*Analysis of AISI 1020 steel corrosion in seawater by coupling electrochemical noise and optical microscopy*", Electrochimica Acta, Vol. 124, pp. 211–217, 2014.
- [20]. Kim J. J., "*Electrochemical noise analysis of localized corrosion by wavelet transform*", Met. Mater. Int., Vol. 16, pp. 747–753, 2010.
- [21]. Homborga A. M., Tingab T. and Zhang X., "*Time–frequency methods for trend removal in electrochemical noise data*", Electrochimica Acta, Vol. 70, pp. 199–209, 2012.