

## مقایسه نتایج تحلیل نویز الکتروشیمیایی بدست آمده از روش تبدیل فوریه سریع و موجک

محمد کرمی نژاد<sup>۱</sup>، مهدی عطارچی<sup>۲</sup>، بابک الیاسی<sup>۳</sup>

### چکیده:

تبدیل فوریه سریع (FFT) مبنای تحلیل های فرکانسی نویز الکتروشیمیایی است. محدودیت های این روش موجب تلاش برای بدست آوردن راه های ساده تر و کارآمد تری برای تفکیک وقایع الکتروشیمیایی شده است. تحقیق حاضر بر روی سیستم فولاد نرم غوطه ور در محیط دارای یون های  $Cl^-$  و  $HCO_3^-$  انجام شد. آزمون نویز الکتروشیمیایی تا زمان ۲۰ ساعت در بازه های نمونه برداری مختلف، انجام شده است. نتایج تحقیق حاضر نشان می دهد روش FFT قادر به شناسایی حالت خوردگی است و نتایج بدست آمده از آن برای حالات کلی تر قابل استفاده است. اما نتایج بدست آمده از تحلیل موجک (Wavelet)، الگوهای اجزاء رفتاری آنها را نیز نشان داده است. در سیستمی با مکانیزم ممانعت کنندگی  $HCO_3^-$ ، مقاومت بدست آمده از تحلیل موجک را می توان برای بررسی وقایع به خوبی استفاده کرد. تغییرات مقدار مقاومت فرکانس حدی پایین در منحنی های مقاومت طیفی نویز در سیستم حاضر با نتایج مقاومت نویز الکتروشیمیایی بدست آمده از آنالیز موجک همخوانی دارد.

کلمات کلیدی: تبدیل سریع فوریه، مقاومت نویز الکتروشیمیایی، موجک، خوردگی.

### مقدمه:

روش نویز الکتروشیمیایی از جدیدترین روش های بررسی فرآیندهای الکتروشیمیایی است. به علت عدم اعمال پتانسیل و جریان به سیستم مورد بررسی، این روش را می توان در جاهایی که روش های دیگر قادر به تحلیل سیستم نیستند استفاده کرد. عدم اعمال متغییری از خارج موجب سادگی سیستم های تشخیصی و کنترلی می شود. به علت تازگی این روش، اطلاعات موجود از توانایی های این روش کم است و امروزه تلاش های زیادی برای تحلیل نتایج بدست آمده از این روش می شود. در طی سال های گذشته روش تبدیل سریع فوریه یا FFT (Fast Fourier Transform) به عنوان مبنای روش اصلی در تحلیل نویز الکتروشیمیایی در دامنه فرکانسی استفاده شده است [۱ و ۲]، در حالی که روش موجک (Wavelet) عمری حدود ۷ سال دارد [۳]. در طی این مدت تحقیقات محدودی روی آن انجام شده

<sup>۱</sup> استاد - دانشگاه شهید باهنر کرمان.

<sup>۲</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد - دانشگاه شهید باهنر کرمان.

<sup>۳</sup> دانشجوی کارشناسی - دانشگاه شهید باهنر کرمان.

است. محققين نشان داده‌اند که از روش موجک ميتوان انتظار تحليل مکانیستیکی فرآيندهای الکتروشیمیایی را داشت. اصلی‌ترین گام را ژانگ و همکاران برداشتند [۴] و نشان دادند از اين روش می‌توان برای بررسی مورفولوژی نشست و فرآيند غالب در پوشش دهی استفاده کرد. از اين تحليل به منظور بررسی فرآيندهای خوردگی نيز به تازگی استفاده شده است. همانطور که گفته شد روش FFT توسط بسیاری از محققين بحث شده است. در اين تحقيق از مقاومت طیفی نويز،  $R_{sn}$ ، که توسط منسفلد تعريف شده است [۵] استفاده می‌شود. که براساس آن:

$$R_{sn}(f) = \left| \frac{V_{FFT}(f)}{I_{FFT}(f)} \right| = \left( \frac{V_{PSD}(f)}{I_{PSD}(f)} \right)^{1/2}$$

$V_{FFT}$  و  $I_{FFT}$  به ترتيب تابع  $FFT$  پتانسیل و جريان است. همين طور  $V_{PSD}$  و  $I_{PSD}$  به ترتيب دانسیته توزیع توانی پتانسیل و جريان هستند. اين تعريف می‌تواند حالت کلی سیستم (شکل بالا گذر، پايین گذر و شیب ناحیه Roll-Off) و مقاومتی مشابه مقاومت پلاریزاسیونی یا طیف نگاری امپدانس را بدست دهد (حالت حدی فرکانس پايین).

بیشتر تحليل های انجام شده به روش موجک با استفاده از نمودارهای توزیع انرژی یا EDP (Energy Distribution Plot) انجام می‌شود [۶ و ۴]. در اين روش از موجی به عنوان موج الگو استفاده می‌شود. اغلب محققين از الگوی db4 برای تجزیه نويز الکتروشیمیایی استفاده کرده‌اند. اين الگو قابلیت تطبیق بهتری با شکل موج نويز بدست آمده در فرآيندهای الکتروشیمیایی دارد. برای بدست آوردن EDPها سهم همبستگی الگوی انتخابی (db4) در فرکانس های مختلف، با موج اصلی بررسی می‌شود که نتیجه آن ضریبی است و از آن ضریب نسبت سهم انرژی هر گام (گام-بیانگر فرکانس های مختلف است) بدست می‌آید. برای سیستم های موجود اغلب از ۸ گام استفاده می‌شود. در اين حالت ضرایب گام‌های ۱ تا ۴ بیانگر سهم انرژی در فرآيندهای مانند جوانه زنی هستند. ۵ و ۶ گام های فرآيند های رشد و در نهایت گام های ۷ و ۸ بیانگر سهم فرآيندهای نفوذی است. اين دیاگرام ها را می‌توان برای نويز پتانسیل و مشخص کردن گام کنترل کننده واکنش (از لحاظ ترمودینامیکی) در حالت نرمال شده (تقسیم بر مقدار جمع ظرایب) و همچنین برای مقاومت نويز (هر مقدار انرژی ضریب پتانسیل تقسیم بر جريان) در حالت کمی اعداد استفاده کرد.

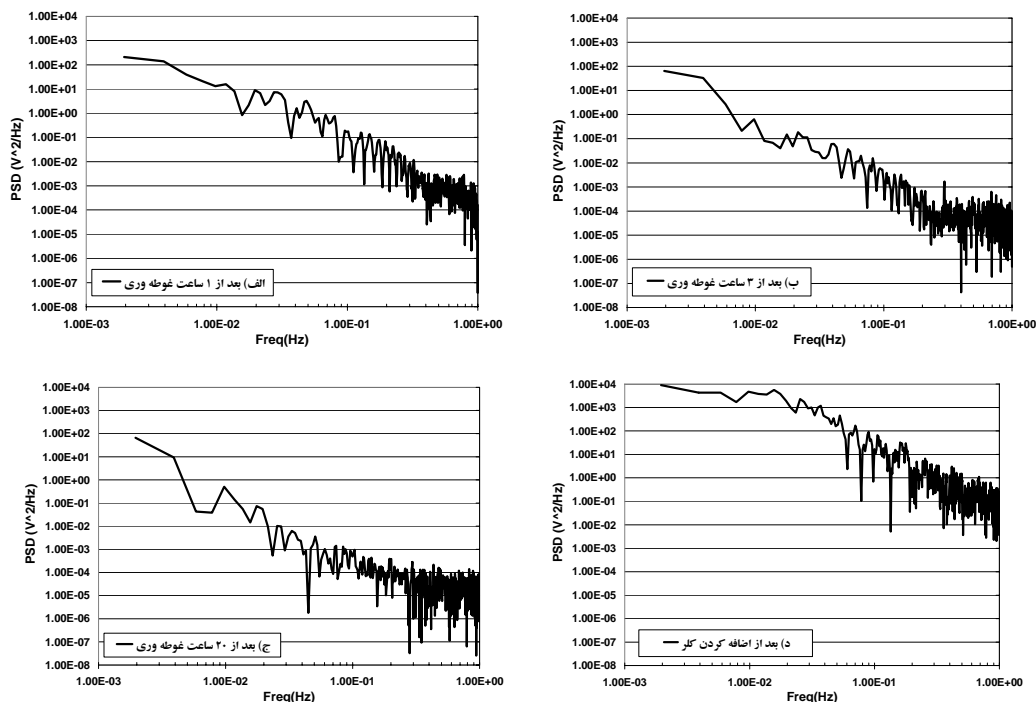
در اين تحقيق از ممانعت کننده  $HCO_3^-$  که تشدید کننده تشکیل لایه های سطحی در فولادهای نرم است استفاده شده است. همچنین حالت ایجاد حفره با استفاده از یون کلر بدست آمده است. و در اين سیستم نسبتاً شناخته شده [۷]، سعی در مقایسه نتایج بدست آمده از اين دو روش مهم تحلیلی می‌شود.

**مواد و روش تحقیق:**

نمونه ها از جنس فولاد کربنی DIN 1.0037 با سطح تماس  $1\text{ cm}^2$  آماده شده است. نمونه ها تا مش  $1000$  با کاغذ سنباده سائیده شده و با آب مقطر و استن شستشو شده اند. محلول الکترولیت از غلظت های  $0.5$  مولار  $\text{NaHCO}_3$  در آب مقطر تهیه گردید. یون خورنده کلر و غلظت آن  $500\text{ ppm}$  می باشد. ابتدا نمونه در حضور  $\text{HCO}_3^-$  به تعادل رسیده است (تا  $20$  ساعت) و سپس کلر به محلول به صورت محلولی  $10$  مولار به کل محلول اولیه (لیتر) اضافه شده است. نمونه گیری ها در  $1$ ،  $3$  و  $20$  ساعت در حضور  $\text{HCO}_3^-$  و بعد از اضافه کردن یون کلر انجام شده است. این حالت ها در مقاله حاضر به صورت حالت های الف، ب، ج و د (به ترتیب) نام برده می شود. دمای آزمایشات  $25^\circ\text{C}$  است. و آزمایشات  $3$  بار تکرار شده اند. برای تمام آزمون ها از سل استاندارد و الکتروود مرجع کالومل ( $\text{SCE}$ ) استفاده شده است. آزمون نویز الکتروشیمیایی در سل استاندارد و با استفاده از الکتروود مرجع گفته شده و با ترتیب الکتروود  $\text{WE} - \text{RE} - \text{WE}$  انجام شده است. پتانسیل و جریان به صورت همزمان و با دقت به ترتیب  $\mu\text{V}$  و  $\mu\text{A}$  ثبت شده است. سرعت نمونه برداری  $2\text{ Hz}$  است. نتایج نویز با استفاده از نرم افزار *Matlab* تحلیل شده است.

**نتایج و بحث:**

دیگرام های PSD برای نویز پتانسیل در شکل ۱ آورده شده است. شکل کلی این نمودار ها (PSDها) بیانگر حالت سیستم است.



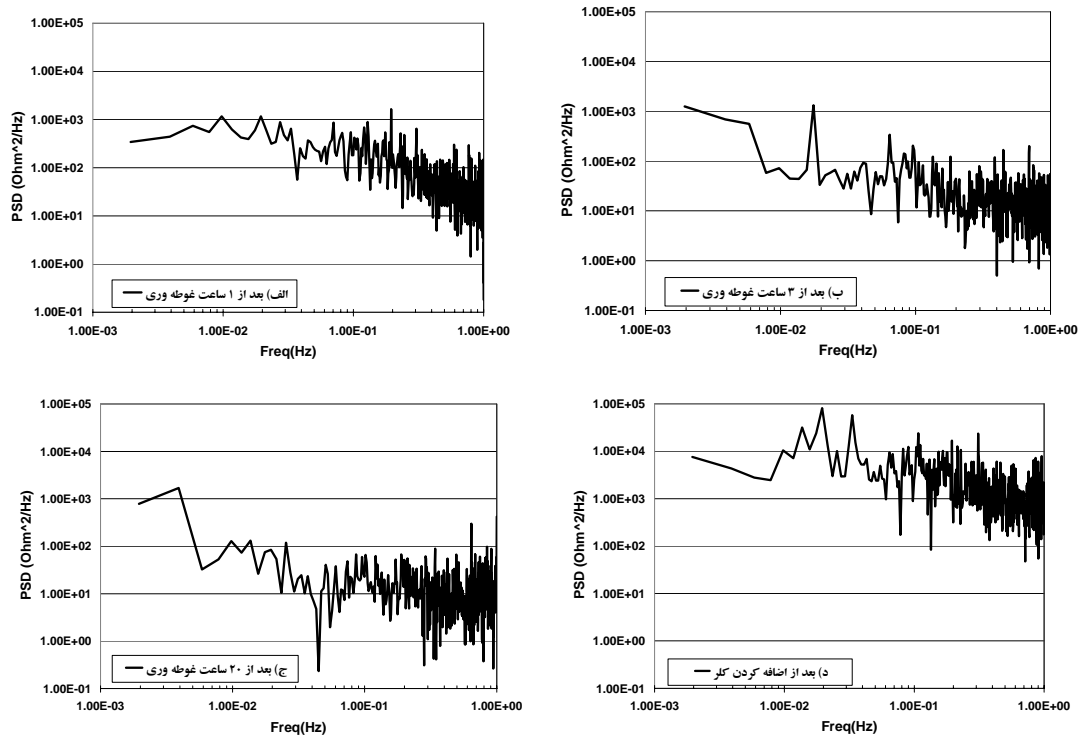
شکل ۱: منحنی های PSD برای نویز پتانسیل در شرایط مختلف.

همانطور که دیده می شود با گذشت زمان از ۱ به ۲۰ ساعت نقطه شکست به فرکانس های پایین تر حرکت می کند. این می تواند به علت تغییر گام کنترل کننده سرعت در اثر ترغیب تشکیل لایه سطحی باشد. در طول ۲۰ ساعت همانطور که در جدول ۱ آورده شده است شیب ناحیه Roll-Off این نمودارها از  $۲/۶-$  به  $۱/۶-$  تغییر کرده است. این به معنی حرکتی کند برای تشکیل لایه است. این متغیر یک کمیت قابل مقایسه نسبت به سیستم های دیگر به ما می دهد. اما نقطه شکست کیفیتی توضیحی است و بحث های آن بیشتر معنی مقایسه دارد. لازم به یاد آوری است این نمودارها در حالت استاندارد هستند. در حالت (د) شیب به  $۳/۵-$  رسیده است و منطبق بر نظر دیگر محققین [۸] بیانگر تولد و مرگ آهسته حفره ها در سیستم است. این یک نتیجه ارزشمند بدست آمده از نويز الکتروشیمیایی است.

جدول ۱: نتایج بدست آمده از شکل های ۱ و ۲.

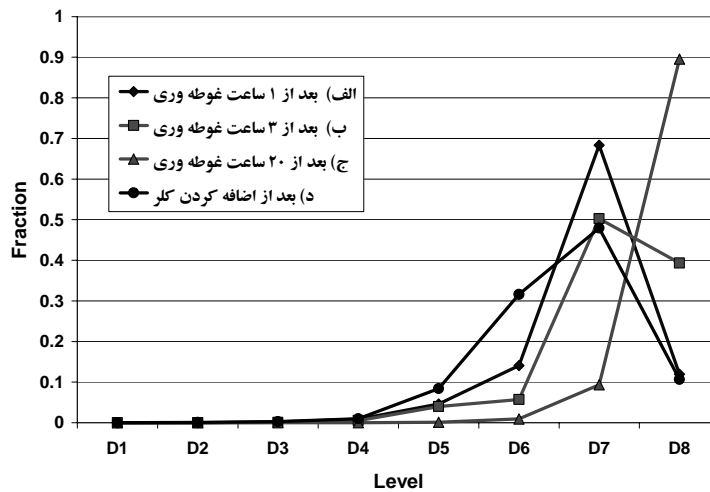
شرایط	مقاومت طیفی		
	نويز پتانسیل	شیب ناحیه Roll-Off	مقدار حدی فرکانس پایین
الف	$۲/۶-$	$۰/۹-$	۶۴۱
ب	$۲/۰-$	$۰/۵-$	۴۱۳
ج	$۱/۶-$	$۰/۴-$	۳۰۸
د	$۳/۵-$	$۰/۷-$	۱۸۱۴۸

نتایج شکل ۲ و جدول ۱ نشان می دهد بر اثر گذر زمان سهم واکنش های موضعی کم شده است و با گذشت زمان ۲۰ ساعت شیب نمودارها از  $۰/۹-$  به  $۰/۴-$  رسیده است و در عرض همان ۲ ساعت این شیب به  $۰/۵-$  رسیده بوده است. این می تواند به علت افزایش ظرفیت خازنی لایه سطح باشد. اگرچه این بحث مشابه بحث شکل ۱ در بالاست اما تفاوت در این است که در شکل ۱ درباره گام کنترل کننده سرعت می توان بحث کرد اما در اینجا مشابه نمودارهای بدی (Bode)، درباره حالت سیستم و جزء موثر در آن بحث می شود [۹]. مقدار حدی در فرکانس های همان مقاومت طیفی نويز است. همانطور که دیده می شود در طی این مدت (حالت (الف) تا (ج)) مقاومت سیستم در یک بازه نسبتا یکسان ثابت مانده است و اندکی نیز کاهش یافته است. در حالت (د) مقاومت به شکل قابل توجهی افزایش یافته است. اگرچه این افزایش کاملا در جهت عکس ادامه غوطه وری در محلول کربناتی است (کاهش مقاومت) اما پدیده ای کاملا متناقض با انتظارات است. چون کلمی بایست مقاومت را کاهش (افزایش سرعت خوردگی) دهد. این حالت مشابه بررسی خوردگی با استفاده از نمودارهای بدی است. اما در نويز، مدل سازی به علت محدودیت های فرکانسی و دستگاہی انجام پذیر نیست و این پدیده به شکل کامل قابل بررسی با این روش نیست.



شکل ۲: منحنی های PSD برای مقاومت طیفی نویز در شرایط مختلف.

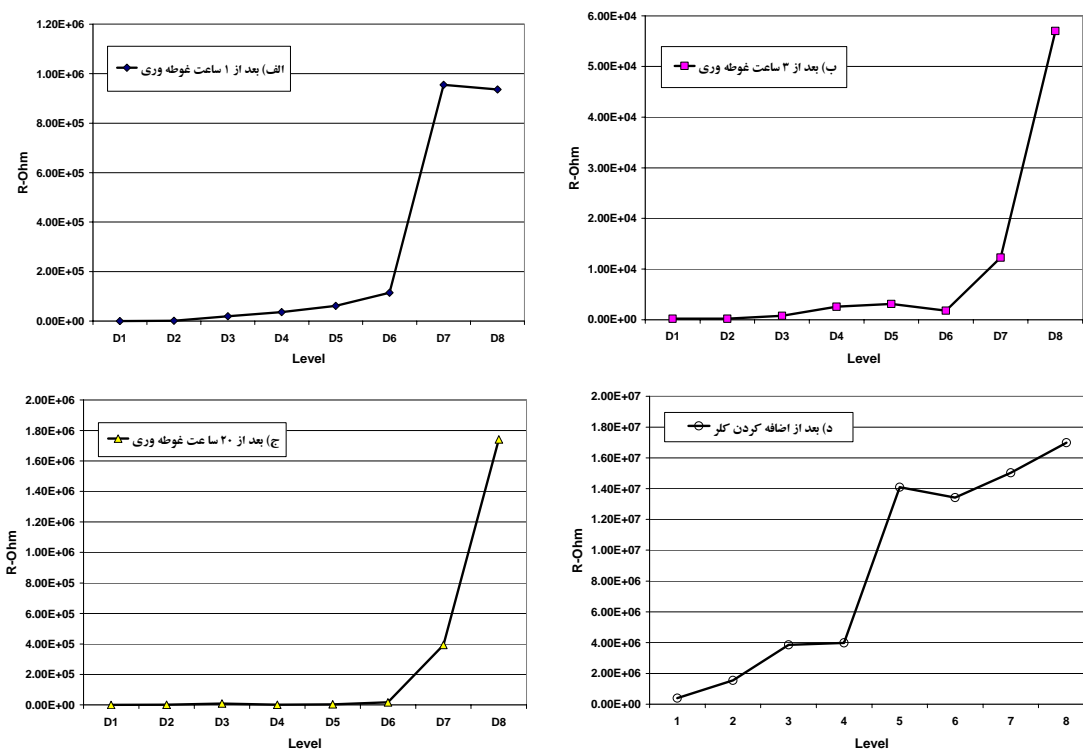
در شکل ۳ منحنی های EDP برای نویز پتانسیل در شرایط مختلف آورده شده است.



شکل ۳: منحنی های EDP نویز پتانسیل برای شرایط مختلف.

همانطور که دیده می شود سهم فرآیندهای نفوذی با گذر زمان افزایش می یابد که تاییدی بر تشدید ایجاد لایه است. به طوری که بعد از ۲۰ ساعت، ۹۰٪ انرژی در سطح ۸ است. با اضافه کردن کلر انتظار ایجاد حفره در لایه محافظ وجود دارد. همان طور که در بالا بحث شده، در این شرایط تولد و مرگ

آهسته حفره ها را داريم و تنها سهم انرژی سطح های پايين تر افزایش یافته ولی بازم مقدار بیشینه سهم انرژی در سطوح ۷ و ۶ است. سطح ۶ در دسته بندی فرآیندهای رشد است. یعنی در سیستمی که تولد و مرگ آهسته حفره ها وجود داشته باشد تنها نسبت انرژی ها کمی به سمت حالت های موضعی حرکت می کند و اثر انگشت (Finger Print) کاملاً متفاوتی ایجاد نمی کند. همانطور که در بالا گفته شده، منحنی های بدست آمده از نويز پتانسیل نشان دهنده گام کنترل کننده سرعت است و منحنی های EDP آنها نیز به عنوان اثر انگشت یا الگوی خاص آن واقعه بررسی می شود. اما منحنی های EDP برای مقاومت نويز الکتروشیمیایی تا کنون به عنوان الگوهای وقایع در نظر گرفته نشده اند و تنها بیانگر میزان مقاومت در سطوح مختلف تجزیه فرکانسی هستند. در شکل ۴ به علت اختلاف زیاد اعداد و از دست ندادن فرم نمودارها بر خلاف شکل ۳، منحنی های EDP مجزا و با مقیاس های مناسب هر کدام رسم شده است.



شکل ۴: منحنی های EDP برای مقاومت نويز الکتروشیمیایی.

مطابق آنچه تا کنون گفته شده، بعد از ۲۰ ساعت تمام مقاومت در سطوح ۷ و ۸ است و سطوح دیگر سطح ناچیزی دارند. بنابر اطلاعات اولیه این ممانعت کننده جذب سطحی می شود و تشکیل لایه های سطحی را ترغیب می کند. این مساله را می توان به حالات (الف) و (ب) شکل ۴ نسبت داد. یعنی مقاومت بیشتر در سطح های نفوذی به جذب سطحی اولیه نسبت داده می شود. و در حالت (ب) شروع جوانه زنی و رشد لایه سطحی در کنار حفاظت ناشی از لایه جذب شده و در حالت (ج) رسیدن به حالت پایدار لایه

سطحی. حالت (د) که یون کلر حضور دارد شکست لایه سطحی و تولد و مرگ آهسته حفره ها (بدست آمده از نتایج بالا) تنها به صورت افزایش مقدار مقاومت سطوح پایین تر دیده می شود و بر خلاف انتظار، کل مقاومت افزایش یافته است. این مسئله منطبق بر نتایج بدست آمده از منحنی های مقاومت طیفی نویز (شکل ۲ و جدول ۱) می باشد.

#### نتایج:

- ۱- در سیستمی حاضر منحنی های PSD پتانسیل بهتر از نتایج آنالیز موجک تولد و مرگ آهسته را تشخیص می دهند.
- ۲- تغییرات مقدار مقاومت فرکانس حدی پایین در منحنی های مقاومت طیفی نویز در سیستم حاضر با نتایج مقاومت نویز الکتروشیمیایی بدست آمده از آنالیز موجک همخوانی دارد.
- ۳- اگر چه منحنی های EDP نویز پتانسیل در تحلیل مکانیزم کمک کننده هستند اما نمی توانند اثر انگشت کاملاً متمایزی برای سیستم با تولد و مرگ آهسته حفره ها ایجاد کند.
- ۴- در بررسی گام های عملکرد ممانعت کننده در سیستم مورد بررسی می توان از مقاومت نویز بدست آمده از تحلیل موجک به خوبی استفاده کرد.

#### مراجع:

1. C. C. Lee, F. Mansfeld, 'Analysis of Electrochemical Noise Data for a Passive System in the Frequency Domain', Corrosion Science, 1998, Vol. 40, No. 6, 959-962.
2. F. Mansfeld, H. Xiao, 'Electrochemical Noise Analysis of Iron Exposed to NaCl Solutions of Different Corrosivity', J. Electrochem. Soc., 1993, Vol. 140, No. 8, 2205-2209.
3. A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, 'Using Wavelet Transform in the Analysis of Electrochemical Noise Data', Electrochimica Acta, 1999, 44, 4805-4816.
4. Z. Zhang, W. H. Leng, Q. Y. Cia, F. H. Cao, J. Q. Zhang, 'Study of the Zinc Electroplating Process Using Electrochemical Noise Technique', J. Electroanalytical Chemistry, 2005, 578, 357-367.
5. A. Nagiub, F. Mansfeld, 'Evaluation of Corrosion Inhibition of Brass in Chloride Media Using EIS and ENA', Corrosion Science, 2001, 43, 2147-2171.
6. C. Cai, Z. Zhang, F. Cao, Z. Gao, J. Zhang, C. Cao, 'Analysis of Pitting Corrosion Behavior of Pure Al in Sodium Chloride Solution With the Wavelet Technique', J. Electroanalytical Chemistry, 2005, 578, 143-150.
7. V. S. Sastri, 'Corrosion Inhibitors: Principles and Applications', John Wiley, New York, 1998.
8. A. Conde, D. E. Williams, 'Crevice Corrosion and Pitting Detection on 304 Stainless Steel Using Electrochemical Noise', Materials and Corrosion, 1999, 50, 585-590.
9. F. Mansfeld, Z. Sun, C. H. Hsu, 'Electrochemical Noise Analysis (ENA) for Active and Passive Systems in Chloride Media', Electrochimica Acta, 2001, 46, 3651-3664.

## Comparing Electrochemical Noise Result from Fast Fourier Transform and Wavelet

M. Attarchi<sup>1</sup>, M. Karaminezhaad<sup>2</sup>, B. Elyasi<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>mhdattarchi@yahoo.com

**Abstract:** Fast Fourier transform (FFT) is the basis of electrochemical noise frequency analysis. Limitation of this method simpler and better useable method for classifying electrochemical phenomena has been developed. Mild steel exposed to  $\text{Cl}^-$  and  $\text{HCO}_3^-$  solution are used in this study. Electrochemical noise test had been done 20 hr. This research clarify FFT method is able to identify corrosion phenomena in typical manner, But wavelet analysis shows partial manner pattern. Analysis in  $\text{HCO}_3^-$  inhibitor system, wavelet resistance can be used to corrosion partial phenomena. In present system changes of low limited frequency resistance in spectral resistance curves concur with wavelet analysis.

---

<sup>1</sup> MSC Student, Kerman University.

<sup>2</sup> Professor, Kerman University.

<sup>3</sup> BSC Student, Kerman University.