

УДК 541.13

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНГИБИТОРА НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ МЕТОДОМ ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЧЕБЫШЁВА И МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

© 2020 г. А. Л. Клюев<sup>a, \*</sup>, В. Н. Андреев<sup>a, \*\*</sup>, А. Д. Давыдов<sup>a</sup>, Б. М. Графов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: alexey.klyuev@phychе.ac.ru

\*\*e-mail: vandr@phychе.ac.ru

Поступила в редакцию 02.12.2019 г.

После доработки 11.03.2020 г.

Принята к публикации 15.06.2020 г.

Проведены измерения и анализ электрохимических шумов системы из двух идентичных стальных электродов в растворе NaCl без и с добавками ингибитора коррозии бензотриазола (БТА). Показано, что этот метод является удобным инструментом для тестирования защитных свойств ингибитора. Применение метода импедансной спектроскопии к этой же электрохимической системе позволило получить сведения о механизме действия ингибитора.

**Ключевые слова:** электрохимические шумы, шумовая спектроскопия Чебышёва, электрохимический импеданс, коррозия стали, ингибитор коррозии

DOI: 10.31857/S0424857020120099

### ВВЕДЕНИЕ

Методы измерения и анализа электрохимических шумов (ЭХШ) находят применение в исследовании по коррозии и защите металлов от коррозии [1–5]. Важным разделом этой тематики является применение ЭХШ для анализа эффективности ингибиторов коррозии [6–15]. Преимуществами метода ЭХШ является быстрота реакции на изменения коррозионного поведения металла, например, переход от равномерной коррозии к локальной, нарушение пассивного состояния металла под действием агрессивных анионов, репассивация питтингов. Такие изменения состояния металла в коррозионной среде приводят к резкому и значительному изменению интенсивности ЭХШ, интенсивность ЭХШ коррелирует с интенсивностью коррозионного процесса. Мониторинг коррозионной системы с использованием ЭХШ позволяет проследить за деградацией ингибитора и постепенным или быстрым ослаблением и прекращении защитного действия ингибитора [9]. Метод ЭХШ отличается простотой, а оборудование – низкой стоимостью [8].

В настоящее время метод ЭХШ часто используется в сочетании с другими методами – спектроскопией электрохимического импеданса [2, 8,

10, 12–14, 16], измерениями линейного поляризационного сопротивления [10, 13, 14, 16], вольтамперометрией [11, 12, 16]. Определение типа коррозии дополняется определением шумового сопротивления и сравнением с поляризационным сопротивлением [1, 2]. В большинстве опубликованных работ по анализу эффективности ингибиторов, например [8–10, 13], подчеркивается необходимость устранения тренда при шумовых измерениях.

В настоящей работе для определения влияния ингибитора на коррозионное поведение металла в коррозионной среде была использована шумовая спектроскопия Чебышёва [17] (ШСЧ), не чувствительная к влиянию тренда. Для того чтобы уменьшить влияние выбросов электрохимического шума использована ШСЧ с медианным усреднением [18].

Из нескольких имеющихся методов измерения ЭХШ было выбрано измерение флуктуаций разности потенциалов между двумя идентичными электродами без внешней поляризации [3].

Наряду с применением ШСЧ в этой работе использована спектроскопия электрохимического импеданса.

## ШУМОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЧЕБЫШЁВА

Разность потенциалов  $u(t)$  для пары идентичных электродов в растворе в любой момент времени  $t$  в идеальном случае должна быть равна нулю. Однако на практике это, как правило, не выполняется из-за стохастической природы элементарных электрохимических реакций, флуктуаций температуры, концентрации в приэлектродном слое электролита. Зафиксировать флуктуации разности потенциалов можно при помощи чувствительного высокоомного цифрового вольтметра с заданной частотой съема данных  $f_s$ .

Полученная реализация  $u(t)$  исходного шумового сигнала разбивается на  $M$  сегментов длиной  $N$ , образуя ансамбль  $\{u_{t,m}\}$ , где  $t = 0, 1, \dots, N-1$  – дискретное время,  $m = 0, 1, \dots, M-1$  – номер сегмента, причем  $M \gg N$ , а  $M \times N$  – длина реализации электрохимического шума. Для минимизации статистической погрешности измерений, длина реализации должна удовлетворять условию  $M \times N \geq 2^{14}$ . В работе использовано  $M \times N = 2^{16}$ , при  $N = 16$ .

Затем вычисляются трансформанты Чебышёва путем матричного перемножения квадратной матрицы  $Ch_{k,t}^{(N)}$  размером  $N \times N$ , составленной из ортонормированных полиномов Чебышёва, и каждым вектором-сегментом из ансамбля  $\{u_{t,m}\}$ .

$$Y_{k,m} = \sum_{t=0}^{N-1} Ch_{k,t}^{(N)} u_{t,m}, \quad k = 0, 1, \dots, N-1. \quad (1)$$

Затем проводится вычисление интенсивности каждой  $k$ -й из  $N$  спектральных линий путем возведения трансформант  $Y_{k,m}$  в квадрат и дальнейшего усреднения  $Y_{k,m}^2$  по  $M$ :  $Y_k^2 = \text{median}(Y_{k,m} Y_{k,m})$ . В данной работе вместо арифметического усреднения применен медианный тип усреднения, как более устойчивый к выбросам электрохимического шума [18].

Результатом расчета является линейчатый медианный спектр Чебышёва – зависимость интенсивности  $k$ -й спектральной линии, размерностью  $[B^2]$ , от номера спектральной линии  $k$ . На график наносятся интенсивности всех спектральных линий кроме  $k = 0; 1$ , которые содержат усредненную постоянную составляющую и линейный тренд исходного сигнала  $u(t)$ .

Дисперсия  $\sigma^2$  является одной из основных характеристик случайного процесса. Из теоремы Парсевала–Планшереля следует, что оценка дисперсии шумового сигнала  $\sigma^2$  может быть получе-

на путем усреднения шумового спектра по всем спектральным линиям  $k = 0, 1, \dots, N-1$ :

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} Y_k^2. \quad (2)$$

Поскольку значительный вклад в интенсивность нулевой и первой спектральных линий  $k = 0; 1$  вносят постоянная компонента сигнала и тренд, их использование в уравнении (2) непригодно. Поэтому предлагается использовать оценку  $\sigma_{2-(N-1)}^2$ , при вычислении которой усреднение проходит по всем спектральным линиям, кроме нулевой и первой:

$$\sigma_{2-(N-1)}^2 = \sigma_{2-15}^2 = \frac{1}{N-2} \sum_{k=2}^{N-1} Y_k^2. \quad (3)$$

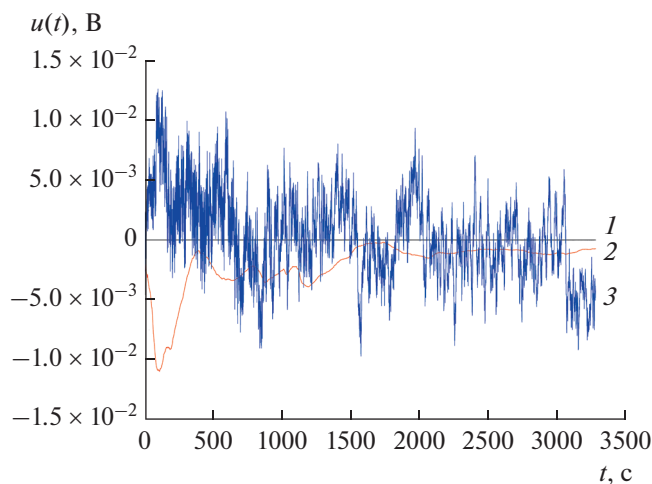
В уравнении (3) нижний индекс при  $\sigma_{2-15}^2$  показывает, что усреднение проходит по спектральным линиям со второй по пятнадцатую.

## СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

Спектроскопия электрохимического импеданса позволяет оценить скорость коррозии по величине комплексного сопротивления системы. Мы использовали модуль электрохимического импеданса, измеренного на частоте Найквиста  $f_N = \frac{1}{2} f_s$ , а также провели подбор параметров эквивалентных электрических схем, соответствующих изучаемым системам.

### Эксперимент

Измерения разности потенциалов между двумя идентичными электродами проводились по двухэлектродной схеме в электрохимической ячейке, помещенной в коробку Фарадея. Два круглых электрода – торцы отрезков проволоки диаметром 1 мм из стали 3 находились на расстоянии 2 мм друг от друга в полиэтиленовой втулке, залитой эпоксидной смолой. После отверждения смолы, рабочая поверхность полученного электродного блока полировалась наждачной бумагой с последовательно уменьшающимся размером зерна. Непосредственно перед погружением электродного блока в раствор происходит финальная полировка наждачной бумагой P2500, обезжиривание этанолом в ультразвуковой ванне 30 с. Исследования коррозионного поведения электродной пары проводилось в 3%-ном растворе NaCl (х. ч.) в бидистилляте. В качестве ингибитора использовалась БТА с различной концентрацией (мМ): 0.092, 0.92, 9.2 и 92.



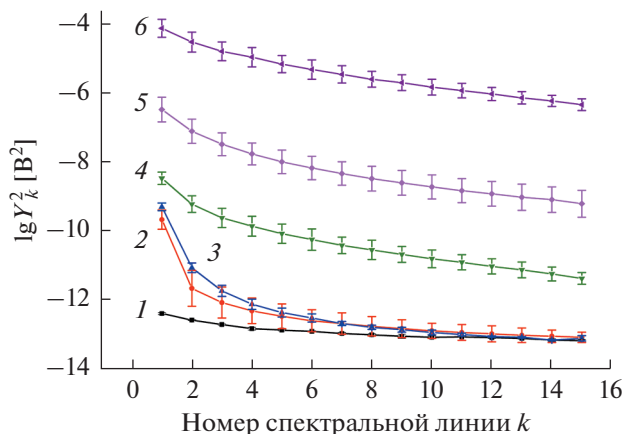
**Рис. 1.** Типичные реализации электрохимического шума  $u(t)$  для: (1) короткозамкнутого устройства для измерения шумов, (2) стали 3 в 3%-ном растворе NaCl, (3) стали 3 в 3%-ном растворе NaCl + 9.2 мМ БТА.

Эксперименты проводились в два этапа. На первом этапе фиксировалась реализация электрохимического шума  $u(t)$ , на втором этапе снимался спектр электрохимического импеданса. В каждом растворе эксперимент повторялся 6 раз.

**Этап 1.** Запись шумовых данных начиналась сразу после погружения электродного блока в рабочий раствор. Флуктуации разности потенциалов  $u(t)$  фиксировалась с частотой  $f_s = 20$  Гц при помощи оценочного комплекта EVAL AD7176-2 фирмы “Analog Devices”, США. Комплект включает в себя 24-битный АЦП, на входе которого высокоомный низкошумящий усилитель [19], и плату контроллера, обеспечивающего связь АЦП с ЭВМ.

Одна реализация содержит  $M \times N = 2^{16} = 65536$  отсчетов, что при частоте  $f_s = 20$  Гц составляет 3276.8 с. Расчет медианного спектра Чебышёва производился по описанному выше алгоритму.

**Этап 2.** Сразу по окончании записи реализации электрохимического шума  $u(t)$  снимался спектр электрохимического импеданса. Для этого электродный блок подключался к электрохимическому интерфейсу Solartron 1287A, сопряженному с анализатором частотного отклика Solartron 1255B (фирма АМТЕК – Solartron Analytical, США – Великобритания). Измерения импедансных спектров проводились по двухэлектродной схеме в потенциостатическом режиме, приложенная разность потенциалов равна 0 В, в диапазоне частот 1 МГц–10 мГц, амплитуда синусоиды 0.01 В.



**Рис. 2.** Медианные спектры Чебышёва для короткозамкнутого устройства для измерения шумов (1), и для стали 3 в 3%-ном растворе NaCl стали с различными добавками БТА  $c_{\text{БТА}}$ , мМ: 2 – 0, 3 – 0.092, 4 – 0.92, 5 – 9.2, 6 – 92.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены типичные записи флуктуаций разности потенциалов короткозамкнутого прибора и электрохимического шума электродного блока в коррозионной среде с ингибитором (9.2 мМ) и без ингибитора (0 мМ). Судя по ним, транзиенты электрохимического шума имеют значительный низкочастотный тренд, а введение в коррозионную среду ингибитора значительно увеличивает амплитуду флуктуаций.

Как было показано ранее [17], шумовая спектроскопия Чебышёва позволяет получать шумовые спектры напрямую, избегая дополнительной операции детрендринга. На рис. 2 приведены медианные спектры Чебышёва для всех использованных концентраций раствора. Приведенные спектры содержат все спектральные линии, за исключением спектральной линии  $k = 0$ , поскольку она содержит усредненную постоянную составляющую сигнала и не информативна. Из рисунка видно, что электрохимический шум при  $c_{\text{БТА}} = 0$  мМ (кривая 2) статистически значимо отличается от шума прибора (кривая 1) лишь на 1–5 спектральных линиях. Спектр электрохимического шума при минимальной исследованной концентрации  $c_{\text{БТА}} = 0.092$  мМ (кривая 3) не имеет статистически значимых различий со спектром для  $c_{\text{БТА}} = 0$  мМ (кривая 2). Увеличение концентрации БТА ведет к росту интенсивности электрохимического шума. Данная тенденция сохраняется до максимальной концентрации  $c_{\text{БТА}} = 92$  мМ.

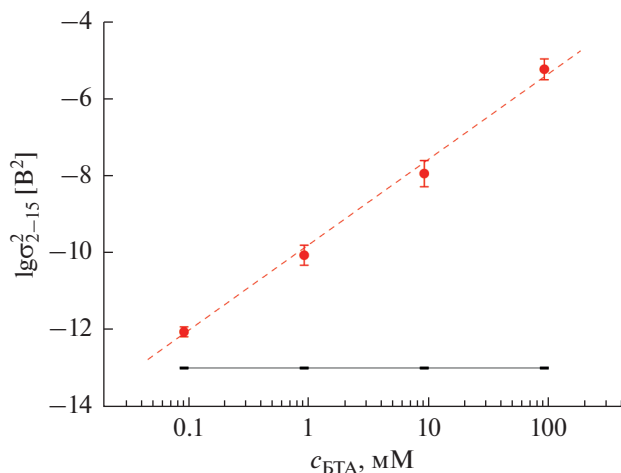


Рис. 3. Зависимость логарифма  $\sigma_{2-15}^2$  от логарифма концентрации (уравнение (3)). Сплошная горизонтальная линия – шум устройства.

Для каждого спектра по уравнению (3) была рассчитана оценка дисперсии  $\sigma_{2-15}^2$  и построена ее зависимость от концентрации ингибитора, рис. 3.

В результате регрессионного анализа была получена калибровочная прямая в билигарифмических координатах:

$$\lg(\sigma_{2-15}^2) = (-9.8 \pm 0.11) + (2.2 \pm 0.09) \times \lg(c_{\text{БТА}}), \quad R = 0.99, \quad SD = 0.98. \quad (4)$$

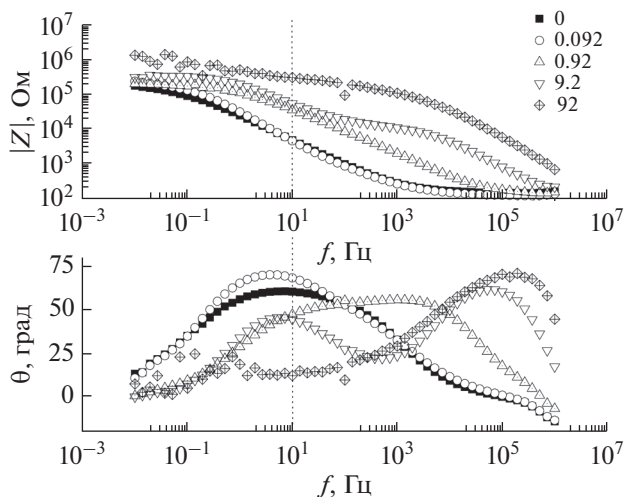


Рис. 4. Диаграммы Боде. Типичные импедансные спектры, полученные на стали в 3% растворе NaCl с различными добавками БТА  $c_{\text{БТА}}$ , mM (указаны на рисунке в правом верхнем углу). Вертикальная пунктирная линия отвечает частоте Найквиста  $f_N = \frac{1}{2} f_s = 10$  Гц.

На основании этого можно сделать вывод о том, что увеличение концентрации БТА на один порядок ведет к росту интенсивности электрохимического шума примерно на два порядка.

Типичные (усредненные) импедансные спектры для изучаемых концентраций приведены на рис. 4. В отсутствие ингибитора ( $c_{\text{БТА}} = 0$  mM) на спектре наблюдается одно релаксационное время в области низких частот: максимум фазы  $10^0$ – $10^1$  Гц. В присутствии ингибитора появляется второе релаксационное время в области высоких частот, изменяющееся с увеличением концентрации БТА: максимум фазы сдвигается с ростом концентрации от  $10^1$  до  $10^5$  Гц. Импедансный спектр, соответствующий максимальной концентрации  $c_{\text{БТА}} = 92$  mM, не отличается гладкостью в области низких частот. Это связано с помехами, вызываемыми флуктуациями напряжения с высоким уровнем ЭХШ (кривая б на рис. 2), сравнимыми по величине с амплитудой синусоидального сигнала, который накладывается на ячейку при измерении импеданса.

На рис. 5 представлена зависимость логарифма модуля импеданса  $|Z|$  при частоте Найквиста  $f_N = \frac{1}{2} f_s = 10$  Гц от логарифма концентрации БТА. В результате регрессионного анализа, была получена калибровочная прямая в билигарифмических координатах:

$$\lg(|Z|_{f=10 \text{ Hz}}) = (4.5 \pm 0.02) + (0.58 \pm 0.02) \times \lg(c_{\text{БТА}}), \quad R = 0.98, \quad SD = 3.7. \quad (5)$$

Судя по результатам, приведенным в табл. 1, линейная регрессия шумового параметра имеет меньший разброс ( $SD = 0.98$ ), чем импедансного параметра ( $SD = 3.7$ ).

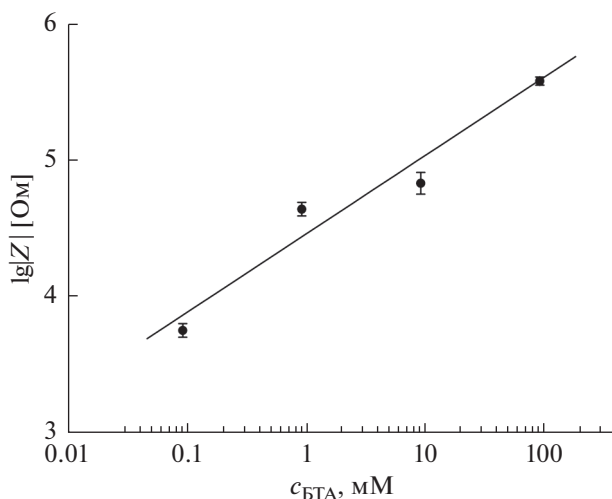


Рис. 5. Зависимость логарифма модуля импеданса  $|Z|$  при частоте Найквиста 10 Гц от логарифма концентрации БТА.

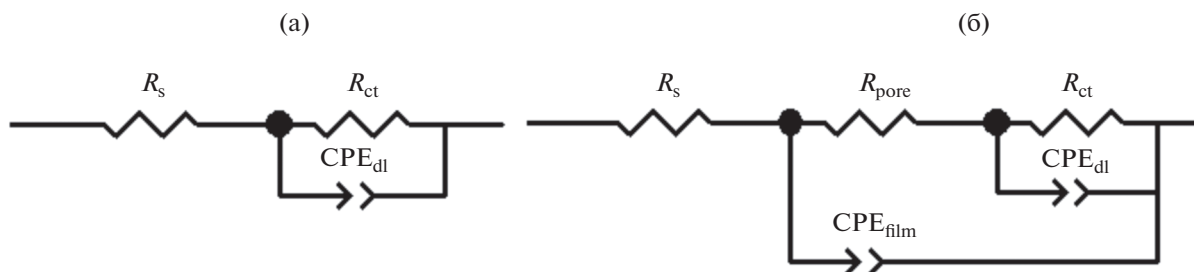


Рис. 6. Эквивалентные цепи коррозионной системы: (а) без ингибитора, (б) с ингибитором.

На основании анализа данных табл. 1 можно сделать вывод о том, что шумовой параметр  $\sigma_{2-15}$  имеет более сильную корреляционную связь с  $c_{\text{БТА}}$ , чем импедансный  $|Z|_{f=10 \text{ Hz}}$ , и является более чувствительным к изменению концентрации ингибитора. Как видно из рис. 4 и рис. 5, импеданс слабо различает концентрации 0.92 и 9.2 мМ, тогда как ЭХШ-метод обладает лучшей разрешающей способностью.

*Анализ эквивалентной электрической схемы*

Как видно из фазовой диаграммы Боде (рис. 4), импедансный спектр, соответствующий  $c_{\text{БТА}} = 0 \text{ мМ}$ , имеет одно релаксационное время в области низких частот, что соответствует одному RC-звену. В этом случае коррозионная система моделируется простой цепью Рэндлса [20], состоящей из сопротивления электролита  $R_s$ , емкости двойного электрического слоя, моделируемой элементом  $\text{CPE}_{\text{dl}}$  и сопротивления переноса заряда  $R_{\text{ct}}$ , моделирующего коррозионный процесс. Импеданс элемента постоянной фазы  $Z_{\text{CPE}}$  выражается следующим уравнением:

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = \frac{1}{T(j\omega)^n}, \tag{6}$$

где  $T$  и  $n$  это частотно независимые параметры.

При введении БТА в раствор, на фазовой диаграмме (рис. 4) в области средних частот появляется второе релаксационное время, которое смещается в область высоких частот с ростом  $c_{\text{БТА}}$ . Из трех возможных вариантов цепей с двумя релаксационными временами наиболее подходящим является модель электрода, покрытого пористой непроводящей пленкой [20, 21]. БТА адсорбируется на поверхности электрода, создавая дефектную непроводящую пленку. Непроводящая природа пленки БТА характеризуется емкостью, которая описывается элементом постоянной фазы  $\text{CPE}_{\text{film}}$ , а дефектность — сопротивлением электролита в порах  $R_{\text{pore}}$ , рис. 6.

Подобранные значения параметров эквивалентной электрической схемы приведены в табл. 2.

Эволюция параметров эквивалентных схем с ростом  $c_{\text{БТА}}$ , а также их связь с шумовым параметром  $\sigma_{2-15}$ , представлена на рис. 7. Из рисунка видно, что с ростом  $c_{\text{БТА}}$  сопротивление переноса заряда  $R_{\text{ct}}$  монотонно возрастает в пределах одного

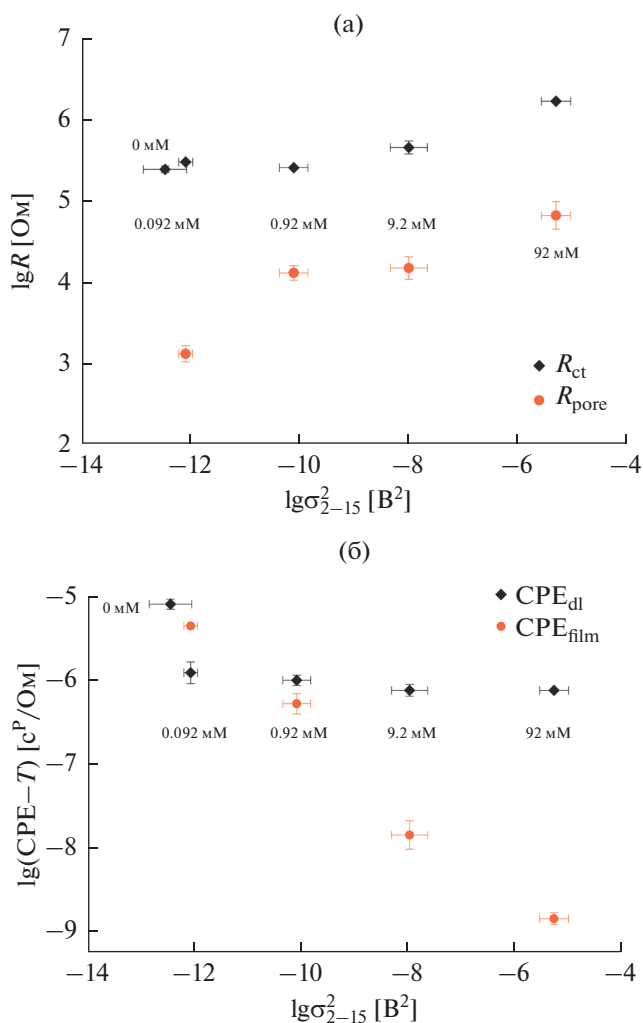


Рис. 7. Взаимосвязь между значениями параметров сопротивлений  $R_{\text{ct}}$  и  $R_{\text{pore}}$  (а) и емкостных элементов  $\text{CPE}_{\text{dl}}$  и  $\text{CPE}_{\text{film}}$  (б) эквивалентных цепей (рис. 6) и оценкой дисперсии  $\sigma_{2-15}$  при разных  $c_{\text{БТА}}$ .

**Таблица 1.** Параметры линейной регрессии

Наклон прямой	Значение наклона	Значение стандартной ошибки	Значение стандартной ошибки	Стандартное отклонение регрессии
$\lg(\sigma_{2-15})$ отн. $\lg(c_{\text{БТА}})$	2.2	0.09	4.1%	0.97
$\lg( Z _{f=10 \text{ Hz}})$ отн. $\lg(c_{\text{БТА}})$	0.58	0.02	3.4%	3.67

**Таблица 2.** Усредненные значения параметров эквивалентных электрических схем

$c_{\text{БТА}}$ , мм	$\lg \sigma_{2-15}^2 [B^2]$	$R_s$ , Ом	$R_{ct} \times 10^{-5}$ , Ом	$CPE_{dl} - T \times 10^7$ , с <sup>p</sup> /Ом	$CPE_{dl} - P$	$R_{pore} \times 10^{-4}$ , Ом	$CPE_{film} - T$ , с <sup>p</sup> /Ом	$CPE_{film} - P$	Эквивалентная схема
0	-12.5	184	2.4	82.2	0.73	—	—	—	6а
0.092	-12.1	158	3.1	12.5	0.93	0.1	$4.5 \times 10^{-6}$	0.77	6б
0.92	-10.1	176	2.6	10.1	0.65	1.3	$5.4 \times 10^{-7}$	0.75	6б
9.2	-8.0	197	4.6	7.6	0.72	1.6	$1.5 \times 10^{-8}$	0.84	6б
92	-5.3	196	16.8	7.6	0.61	6.9	$1.4 \times 10^{-9}$	0.86	6б

**Таблица 3.** Корреляционные зависимости между шумовым и импедансными параметрами

	$c_{\text{БТА}}$	$\sigma_{2-15}^2$	$R_s$	$R_{ct}$	$CPE_{dl} - T$	$CPE_{dl} - P$	$R_{pore}$	$CPE_{film} - T$	$CPE_{film} - P$
$c_{\text{БТА}}$	1								
$\sigma_{2-15}^2$	1.00	1							
$R_s$	0.94	0.96	1						
$R_{ct}$	0.86	0.90	0.97	1					
$CPE_{dl} - T$	-0.95	-0.92	-0.79	-0.70	1				
$CPE_{dl} - P$	-0.83	-0.86	-0.91	-0.82	0.63	1			
$R_{pore}$	0.95	0.94	0.88	0.75	-0.87	-0.91	1		
$CPE_{film} - T$	-0.99	-0.99	-0.93	-0.87	0.96	0.78	-0.92	1	
$CPE_{film} - P$	0.86	0.86	0.82	0.86	-0.86	-0.52	0.66	-0.90	1

порядка. Причиной этого может быть уменьшение площади поверхности электрода, контактирующей с электролитом. Об этом же свидетельствует незначительное уменьшение значений  $CPE_{dl}$ .

Наиболее сильная зависимость возникает между  $CPE_{film}$  и  $\sigma_{2-15}$  (табл. 3): с ростом концентрации интенсивность ЭХШ растет, а емкость пленки БТА падает. Это может быть связано с

увеличением толщины пленки. Сопротивление электролита в порах  $R_{pore}$  также растет, что можно связать с увеличением длины пор из-за увеличения толщины пленки.

## ВЫВОДЫ

На конкретном примере (сталь 3 в 3%-ном растворе NaCl без и с добавкой БТА) показано,

что шумовая спектроскопия Чебышёва, использующая полиномы Чебышёва дискретной переменной, может служить удобным инструментом для тестирования защитных свойств ингибитора коррозии. Этот метод свободен от осложнений, связанных с элиминацией тренда шума, более чувствителен к содержанию ингибитора в коррозионной среде, чем метод импедансной спектроскопии. Увеличение концентрации БТА на один порядок ведет к росту интенсивности электрохимического шума на два порядка. На основании результатов импедансных измерений сделан выбор эквивалентных электрических схем исследованной системы в отсутствие и при наличии в растворе ингибитора. Во втором случае выбрана модель электрода, покрытого пористой непроводящей пленкой.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mansfeld, F., The electrochemical noise technique – application in corrosion research. *18th International Conference on Noise and Fluctuations – ICNF 2005*, Gonzalez, T., Mateos, J., and Pardo, D., Eds., American Institute of Physics, 2005, p. 625.
2. *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Kearns, R., Scully, J.R., Robege, P.R., Reichert, D.L., and Dawson, J.L., Eds., West Conshohocken, PA: ASTM, 1994.
3. Huet, F., *Electrochemical noise technique*, in: *Analytical Methods in corrosion science and engineering*, Marcus, P. and Mansfeld, F., Eds., Boca Raton: CRC Press, 2006, p. 508.
4. Cottis, R.A., Interpretation of EN data, *Corrosion*, 2001, vol. 57, p. 265.
5. Cottis, R. and Turgoose, S., *Electrochemical Impedance and Noise. Corrosion Testing Made Easy*, Syrett, B.C., Series Ed., Houston, TX: NACE International, 1999.
6. Tan, Y.J., Baile, S., and Kinsella, B., The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using ENA, *Corros. Sci.*, 1996, vol. 38, p. 1681.
7. Tan, Y.J., Kinsella, B., and Bailey, S., Monitoring batch treatment inhibitor performance using ENA, *Br. Corros. J.*, 1997, vol. 32, p. 212.
8. Nagiub, A.M., Electrochemical noise analysis for different green corrosion inhibitors for copper exposed to chloride media, *Port. Electrochim. Acta*, 2017, vol. 35, p. 201.
9. Tan, Y., *Heterogeneous Electrode Processes and Localized Corrosion*. Hoboken, NJ: Wiley, 2013.
10. Hermoso-Diaz, I.A., Gonzalez-Rodrigues, J.G., and Uruchuru-Chavarin, J., Use of EIS and electrochemical noise fractal analysis to study *Salvia hispanica* as green corrosion inhibitor for carbon steel, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, vol. 11, p. 4253.
11. Slavcheva, E. and Schmitt, G., Screening of new corrosion inhibitors via electrochemical noise analysis, *Materials and Corrosion*. 2002, vol. 53, p. 647.
12. Ehsani, A., Mahjani, M.G., Hosseini, M., Safari, R., Moshrefi, R., and Shiri, H.M., Evaluation of *Thymus vulgaris* plant extract an eco-friendly corrosion inhibitor for stainless steel 304 in acidic solution by mean of electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical noise analysis and density functional theory, *J. Colloid and Interface Science*, 2017, vol. 490, p. 444.
13. Mehdipour, M., Ramezanzadeh, B., and Arman, S., Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, vol. 21, p. 318.
14. Lucio-Garcia, M.A., Gonzalez-Rodrigues, J.G., Martinez-Villafane, A., Dominguez-Patino, G., Neri-Flores, M.A., and Chacon-Nava, J.G., A study of hydroxyethyl imidazole as H<sub>2</sub>S corrosion inhibitor using electrochemical noise and electrochemical impedance spectroscopy, *J. Appl. Electrochem.*, 2010, vol. 40, p. 393.
15. Aballe, A., Bethencourt, M., Botana, F.J., Marcos, M., and Osuna, R.M., Electrochemical noise applied to the study of the inhibition effect of CeCl<sub>3</sub> on the corrosion behavior of Al–Mg alloy AA5083 in seawater, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, p. 1415.
16. Garcia-Ochoa, E. and Genesca J., Understanding the inhibiting properties of 3 amino-1,2,4-triazole from fractal analysis, *Surf. Coat. Technol.*, 2004, vol. 184, p. 322–330.
17. Grafov, B.M., Kluev, A.L., Kabanova, T.B., and Davydov, A.D., Chebyshev spectra resistance to trend of random noise, *Fluctuation Noise Lett.*, 2018, vol. 17, 1850028.
18. Grafov, B.M., Dobrovolskii, Yu.A., Klyuev, A.L., Ukshe, A.E., Davydov, A.D., and Astaf'ev, E.A., Median Chebyshev spectroscopy of electrochemical noise, *J. Solid State Electrochemistry*, 2017, vol. 21, p. 915.
19. <https://www.analog.com/en/design-center/evaluation-hardware-and-software/evaluation-boards-kits/eval-ad7176-2.html> (29.11.2019).
20. Orazem, M.E. and Tribollet, B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley, 2008, p. 159.
21. Kim, Y.S. and Kim, J.G., Electrochemical and quantum chemical studies of 1,2,3-benzotriazole as inhibitor for copper and steel in simulated tap water, *Mater. Trans.*, 2017, vol. 58, p. 76.