



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Derleme Makalesi

Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS)

Hüsnü GERENGİ^{a,*}, Mine KURTAY^a

^aKorozyon Araştırma Laboratuvarı, Kaynaşlı Meslek Yüksekokulu, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: husnugerengi@duzce.edu.tr

ÖZET

Sulu ortamda metaller, genellikle elektrokimyasal reaksiyonlarla korozyona uğrar. Metal/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen bu elektrokimyasal reaksiyonlar oldukça karmaşıktır. Dolayısıyla korozyon sürecini belirlemek için birçok elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir.

Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS), 2000 yılından beri birçok ortamda başarıyla uygulanan bir korozyon belirleme yöntemidir. Bu çalışmada, DEIS yönteminin çalışma prensibi detaylı bir şekilde açıklanmış, avantajları ve dezavantajları tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, DEIS

Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS)

ABSTRACT

Metals in aqueous environment usually corrode with electrochemical reactions. Electrochemical reactions that occur in metal/electrolyte interface are quite complex. Because of that complexity, many electrochemical methods are developed to determine corrosion process.

Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS) has been the most applicable method to determine corrosion process successfully since 2000. In this study, the operating principles of DEIS method are described in detail, the advantages and disadvantages are discussed.

Keywords: Corrosion, DEIS

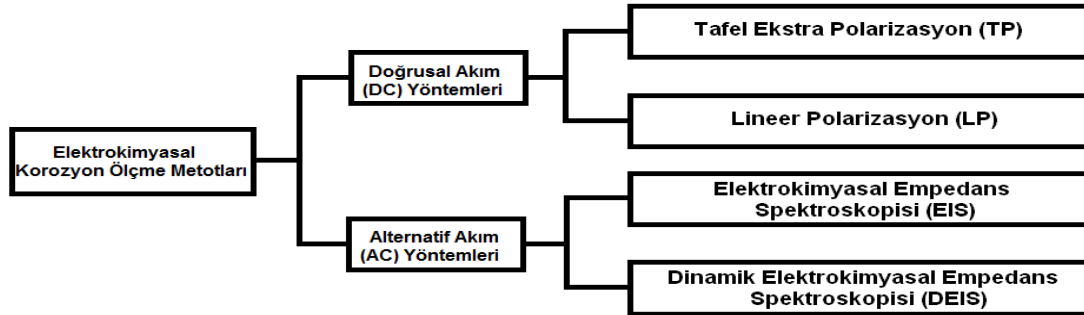
I. GİRİŞ

KOROZYON kelimesi Latince, çevresi tarafından aşındırma anlamına gelen “corrosus” dan türetilmiştir. Metallerin doğadaki bileşiklerine dönüşme eğilimi genellikle elektrokimyasal bir süreçtir ve bu dönüşüm olayına korozyon denir. Korozyon olayı endüstrinin her bölümünde kendini gösterir. ABD’de korozyonun 26 endüstri dalında yıllık yaklaşık 276 milyon dolarlık bir kayba neden olduğu ve korozyonun dolaylı olarak da en az bu kadar daha kayba neden olduğu tahmin edilmektedir [1]. Bu büyük rakamlar korozyonla mücadelenin sektörel bazda ne kadar önemli olduğunun göstergesidir.

Korozyon hızını belirlemek için birçok elektrokimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fakat araştırılan sistemde korozyon mekanizmasının başarılı bir şekilde aydınlatılması için uygulanan yöntem büyük önem arz etmektedir [2]. Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesi ilkesine dayanır. Bu doğrultuda galvanostatik ve potansiyostatik teknikler kullanılmaya başlanmıştır.

Galvanostatik yöntemde, incelenmekte olan elektroda inert bir yardımcı elektrot ile anodik veya katodik yönde sabit bir dış akım uygulanır. Bu akım altında belirli bir süre beklenerek elektrot potansiyeli yeniden ölçülür. Potansiyostatik yöntemde ise incelenen elektrotun potansiyeli bir potansiyostat ile belli bir değerde sabit tutularak bu potansiyele karşılık gelen akım ölçülür. Daha sonra başka bir potansiyelde ölçüm tekrarlanır. Potansiyostatın buradaki görevi, uygulanan dış akımı ayarlayarak elektrot potansiyelinin ölçüm süresince sabit kalmasını sağlamaktır.

Bu ölçüm teknikleri, araştırılan korozyon hücresine bağlı olarak oldukça detaylı hesaplamalara dayanır. Şekil 1’de korozyonun belirlenmesinde en çok tercih edilen elektrokimyasal yöntemler gösterilmiştir.



Şekil 1. En Çok Kullanılan Elektrokimyasal Korozyon Ölçme Yöntemleri

Darowicki ve arkadaşları tarafından 2000 yılında [3] yapılan bir çalışmada bilim dünyasına yeni bir elektrokimyasal yöntem olan Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) sunulmuştur. Geliştirilen bu yöntem, başta çukur korozyonunun oluşum mekanizmasını açıklamak [4], organik kaplamalarda zamanla oluşan hasarlarda meydana gelen korozyon mekanizmasını incelemek [5], kavitasyon sonucu oluşan korozyonun tespiti [6], inhibitörlü sistemlerde [7-10] inhibitörün ne zaman maksimum etkinlik gösterdiğinin belirlenmesi gibi sayısız çalışmada başarıyla kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemiyle benzer çalışma prensibine sahip olan DEIS yöntemine dair ülkemizde oldukça sınırlı çalışmalar yapılmıştır [11]. Yapılan bu çalışmanın

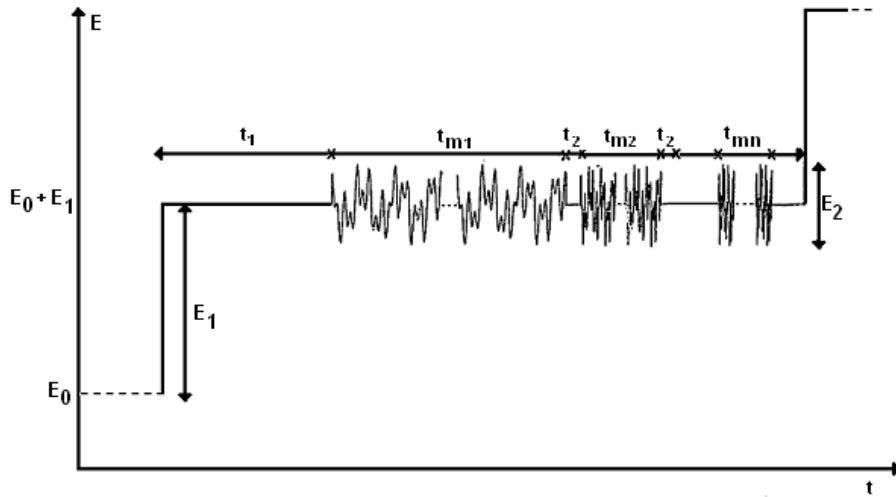
amacı DEIS yönteminin çalışma prensibini detaylı bir şekilde açıklamak, avantajlarını ve dezavantajlarını tartışarak bu yöntemle dair ilk Türkçe kaynağı kazandırmaktır.

II. YÖNTEM

A. TEORİK BETİMLEME

DEIS, pertürbasyonun (test amaçlı uyarım sinyali) çok sinüslü bir sinyal olduğu bir ölçüm tekniğidir. İncelenmekte olan sistem, aynı genlik fakat farklı frekanslara sahip bir dizi sinüs voltajı ya da akım sinyalleri ile karıştırılır. Pertürbasyon ve tepki, bütün ölçüm süresi boyunca sürekli olarak kayda geçirilir. Söz konusu kayıttan bir parça kesip almak için bir pencere fonksiyonundan yararlanılır. Bu parça daha sonra Fourier dönüşümüne tabi tutulur ve anlık bir empedans spektrumu tespit edilir. Analiz penceresinin uzunluğuna eşit bir zaman aralığı üzerinden spektrumun ortalaması alınır. Pencereyi hareket ettirerek ve analiz işlemini kaydın tamamı üzerinden tekrar ederek incelenen sürecin dinamiklerini yansıtan bir dizi anlık empedans spektrumları elde edilir. Bu şekilde sistemin zaman içerisindeki empedansının karakteristiğine tamamen erişilir.

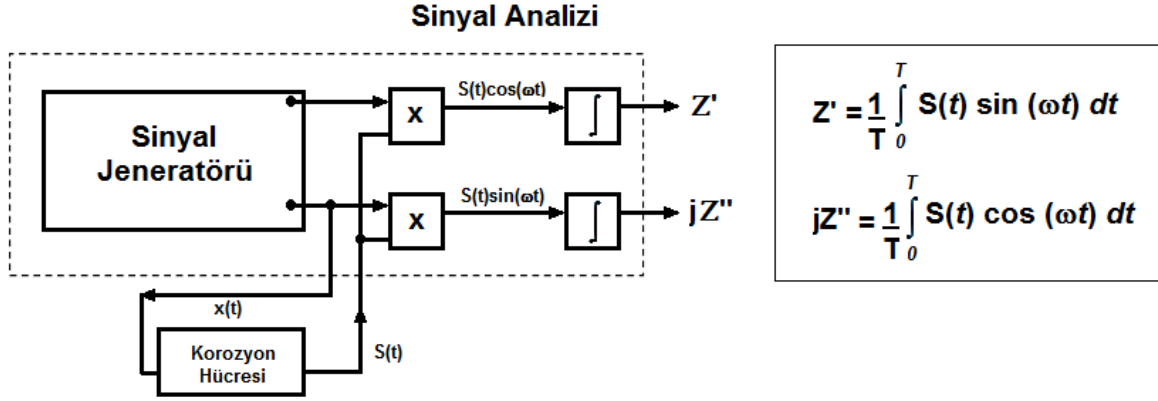
Şekil 2’de [12] zamana bağlı ölçülen potansiyel değerleri National Instruments tarafından üretilen bir elektronik analiz kartı [13] ile LabView [14] programı kullanılarak Şekil 3’te gösterildiği gibi analiz edilmektedir. Analiz sonunda Şekil 4’te belirtilen empedans grafiği oluşturularak, korozyon parametrelerinin hesaplanmasına geçilmektedir.



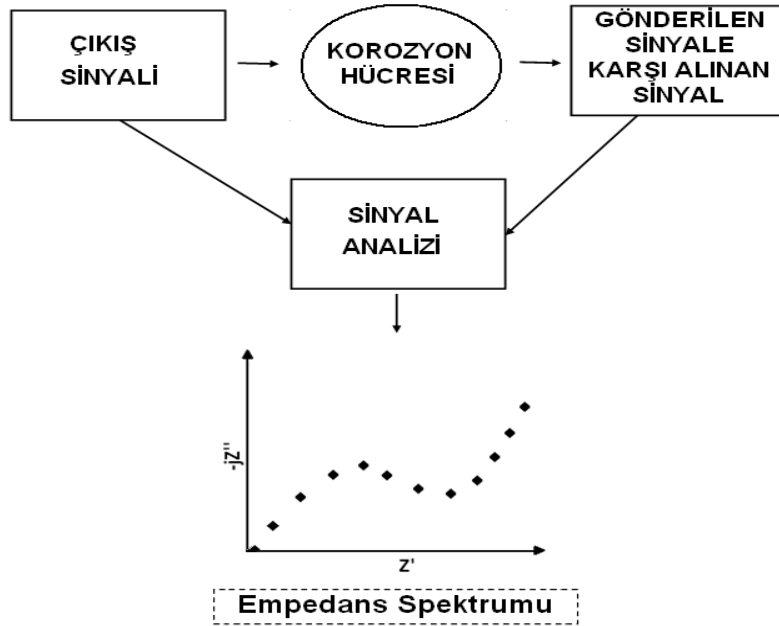
Şekil 2. DC potansiyel değeri E_0 dan kademeli olarak (E_0+E_1) değerleri belirleninceye kadar Fourier Dönüşüm voltametrisinden uygun dalga şekli uygulanır. t_1 ; DC potansiyel değeri E_0 dan (E_0+E_1) oluncaya kadarki bekleme süresi. t_2 ; uyarı dalgası uygulandıktan sonraya kadarki bekleme süresi. $t_{m1}...t_{mn}$; deneysel ölçüm sayısı. E_1 ; potansiyel adım aralığı, E_2 ; pikten pike ölçülen uyarı dalgası potansiyeli.

DEIS, tüm pertürbasyon frekansları ile sistemin eşzamanlı olarak uyarımını temel alan alternatif bir yaklaşımdır. Bir bileşke pertürbasyon sinyali (I_{ac}) akım sinusoidlerinin bileşimidir, bu sinusoidlerin her biri Şekil 5’te ($j= 1,2, \dots,k$) gösterildiği biçimde kendi genliğine i_j , frekansına ω_j ve faz kaymasına

ψ_j göre tanımlanmaktadır. Faz kaymalarının rastgele dağılımı söz konusu olduğunda, bileşenlerin yalancı (pseudo) - beyaz gürültü lokal senkronizasyonunda olduğu gibi maksimum değerlerin elde edilmesi mümkündür.



Şekil 3. DEIS yönteminde sinyal analizi

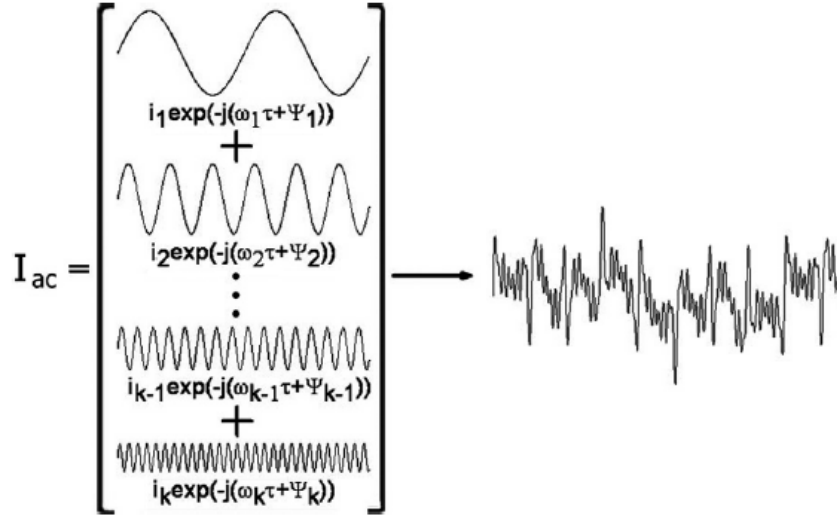


Şekil 4. DEIS yönteminde Empedans Spektrumunun elde edilmesi

Yeterli genlik ve faz açılarının seçimi ve bileşimi, LabView ortamında bu amaca yönelik olarak yazılmış bir uygulama ile gerçekleştirilir. Pertürbasyon sinyali daha sonra Potansiyostatik/galvanostatik sinyal ile birleştirilir.

Elde edilen sinyaller, bileşke genlikler ve faz açılarını vermek üzere dönüştürülmelidir. Bu işlem için Fourier ve Laplace dönüşümleri popülerdir; ancak zaman lokalizasyonu sağlamazlar. Dinamik koşullarda gerçekleştirilen deneylerde, sistemin anlık durumuna dair edinilen empedans verilerinin dağılımı problemleri bir konudur. Kısa süreli Fourier dönüşümü (STFT) bu problemi çözmektedir

[15,16]. Ancak zamanla oluşan empedans spektrum değişimini tespit etmek amacıyla, kısa süreli ayrık Fourier dönüşümü (STDFT) kullanılarak elde edilen sonlu uzunluğa sahip pencerelerin ayrışma sürecini kullanmak gerekir [17]. Pencere uzunluğu, pertürbasyon sinyal bileşimi baz alınarak seçilmektedir. Pencerenin uzunluğu; en düşük frekans bileşeninden oluşan en az birkaç periyodu içerebilecek kadar uzun ve sistemin pseudo durağanlığına dair varsayımı onaylayacak kadar kısa olmalıdır. Bu pencere, kaydedilen sinyalden parçalar keserek onları uygun pencere fonksiyonu ile dönüştürür. STDFT uygulaması, kesme sırasını tekrarlayarak zaman alanındaki empedans spektrum serisinin elde edilmesini sağlar [18,19].



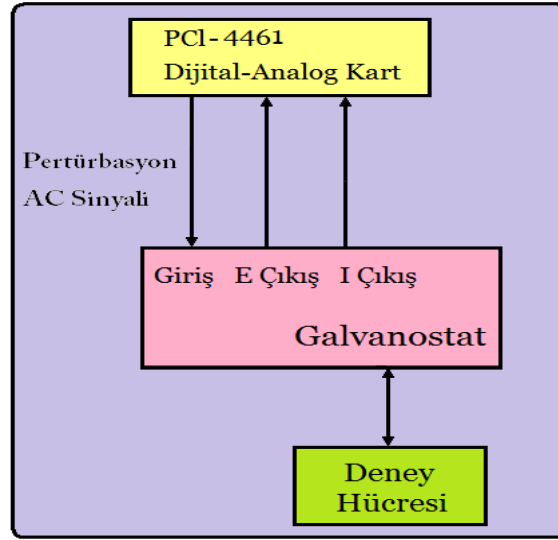
Şekil 5. Pertürbasyon sinyalinin bileşimi

B. DEIS DENEY DÜZENEGİ

DEIS yöntemi galvanostatik ve potansiyostatik şartlar altında başarıyla kullanılabilen elektrokimyasal yöntemdir [20,21]. Deneş düzeneği Şekil 6'da gösterildiği gibi pertürbasyon sinyali üreten bir PCI4461 National Instruments ölçüm kartı ve bir Potansiyostat/galvanostat'tan oluşmaktadır. Uygulanan pertürbasyon, uygulanan sisteme bağlı olmakla beraber genellikle; 4,5 kHz ile 700 mHz aralığında değişen frekanslardaki 20 sinüsoidden oluşan bir paket kullanılmaktadır. Temel sinüs sinyallerinin tamamı, 20 mV'a eşit genliğe sahip, 2500 ölçüm noktasını içine çeken Hamming analiz penceresi ile birlikte 12,8 kHz'lik örnekleme frekansının uygulanması ile 60 saniyede bir empedans ölçümü yapar.

Hızlı elde edilen verilerle, belirlenen zaman aralıkları kapsamında empedans eğrileri çizilir. EIS yönteminde, yaklaşık 30 ile 45 dakika (belirlenen frekans aralığına göre değişir) arasında bir spektra elde edilirken, DEIS yönteminde bu zaman aralığı içersinde 100 adet spektra elde edilmektedir. Burada amaç, bir sinyalden daha fazla bilgi almaktır. Bunun için matematiksel dönüşüm işlemleri uygulanır.

Sinyallerin analiz edilmesi direkt sinyalin kendisi veya sinyalin başka boyutlara (zaman, frekans, zaman-ölçek, vb) taşınarak gerçekleştirilmesiyle yapılmaktadır. Mevcut birçok dönüşüm tekniğinde farklı tip sinyaller ve amaçlar için STFT (Short-Time Fourier Transform) bağıntılar kullanılmaktadır.



Şekil 6. Deney Düzenegi

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

A. DEIS YÖNTEMİNİN DEZAVANTAJLARI

- DEIS yönteminin en önemli sorunlarından biri, ölçümlerin düşük frekans aralığı ile sınırlı olmasıdır. Süreç ne kadar durağan (stable) olursa o kadar düşük frekanslar kullanılabilir (ancak daha uzun bir analiz penceresi gereklidir).
- Genel olarak analiz penceresinin uzunluğunu arttırmak zaman çözünürlüğünü azaltırken frekans çözünürlüğünü iyileştirir. Buna karşın; analiz penceresinin uzunluğunun azaltılması, zaman çözünürlüğünü arttırmakta fakat frekans çözünürlüğünü zayıflatmaktadır. Diğer bir deyişle, pencere uzunluğunu arttırmak daha doğru sonuçlar elde edilmesini sağlar (bir empedans spektrumunu oluşturan noktalar, fazla sayıdaki sinyal periyotları baz alınarak tespit edilir); ancak spektrumun ortalaması daha uzun süreli bir zaman periyodu üzerinden alınır. Bu nedenle, sürecin dinamikleri, daha dar bir analiz penceresi kullanıldığı zamanki gibi iyi yansıtılmaz.
- DEIS deneylerinde doğru verilerin elde edilmesi, ölçüm düzeneğinin özellikleri, ekipmanın hesaplama gücü, kullanılan jeneratör ve tatbik edilen örnekleme frekansı diğer elektrokimyasal yöntemlere göre çok daha önemli parametrelerdir.

B. DEIS YÖNTEMİNİN AVANTAJLARI

- EIS ile aynı zaman aralığında bir yerine, yüz adet empedans spektrarı veren bir yöntemdir.
- Durağan olmayan koşullar altında, sistemlerin incelenmesi için cazip bir araç oluşturur ve ortak bir zaman-frekans analizi sağlar.
- Zaman içerisinde sistemde nasıl ve daha önemlisi ne zaman değişiklik olduğu hakkında bilgi vermektedir. Böylece sisteme tam olarak ne zaman müdahale edilmesi gerektiği belirlenebilir.

- Korozyon ölçüm yöntemleri uygulanmadan önce, sistemin stabil hale gelmesi için belli bir sürenin geçmesi beklenir. Bu sürenin belirlenmesi amacıyla her deney öncesi DEIS yöntemi kullanılabilir.
- Korozyon mekanizmasının oldukça hızlı değiştiği durumlarda anlık (on-line) bilgi edinmek, korozyonla mücadele için oldukça önemlidir. Özellikle inhibitörlü sistemlerde, inhibitörle çalışma elektrodu arasındaki etkileşimi zamana bağlı olarak ortaya koyan hâlihazırda kullanılan diğer elektrokimyasal yöntemlerden daha kapsamlı bilgi verir.

IV. SONUÇ

1. Her korozyon ölçme yönteminin kendine göre belli bir çalışma temeli vardır. Dolayısıyla, her yöntemde aynı sonuçların alınması beklenmez. Bu nedenle korozyon ölçümlerini mümkün olduğu kadar birden çok yöntemle yapmak, sistem hakkında daha doğru ve daha fazla bilgi sahibi olunmasını sağlar.
2. DEIS yöntemi özellikle çok korozif ortamlarda korozyonun belirlenmesinde STFT denklemleri kullanılarak, sistemin durağan olmasını beklemeden başarıyla kullanılabileceğini ispatlamıştır. LabView programı ile yapılan bu analizler oldukça iyi bir elektronik bilgisi gerektirmektedir. Fakat MATLAB programıyla elde edilen analiz sonuçları çok kolay bir şekilde 3D grafiklere dönüştürülebilmektedir. Bu grafikleri anlamak için temel korozyon bilgilerini bilmek yeterlidir.
3. Korozyon ölçme metodunu belirlemeden önce o yöntemin avantajlarını ve olası dezavantajlarını iyi bilmek gerekir. DEIS yöntemi ile yapılan deneysel çalışmalar, bir korozyon hücresindeki anlık korozyonun belirlenmesinde kullanılacak en elverişli yöntemlerden biridir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2013.26.4.208). Değerli katkılarından dolayı Prof.Dr. Gözen Bereket hocamıza çok teşekkür ediyoruz.

V. KAYNAKLAR

- [1] G. H. Koch, M. P.H. Brongers, N. G. Thompson, Y. P. Virmani, J. H. Payer, Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States, *Technical Report Documentation*, FHWA-RD-01-156, (2001) 1.
- [2] G.W. Walter, *Corros. Sci.* **15** (1975) 47.
- [3] K. Darowicki, J. Orlikowski, G. Lentka, *J. Electroanal. Chem.* **486(2)** (2000) 106.
- [4] S. Nagarajan, M. Karthega, N. Rajendran, *J. Appl. Electrochem.* **37** (2007) 195.
- [5] K. Darowicki, P. Slepiski, M. Szocinski, *Prog. Org. Coat.* **52** (2005) 306.
- [6] J. Ryl, K. Darowicki, P. Slepiski, *Corros. Sci.* **53** (2011) 1873.
- [7] H. Gerengi, K. Darowicki, G. Bereket and P. Slepiski, *Corros. Sci.* **51** (2009) 2573.
- [8] H. Gerengi, K. Darowicki, P. Slepiski, G. Bereket, J. Ryl, *J. Solid State Electrochem.* **14**

- (2010) 897.
- [9] H. Gerengi, P. Slepski, G. Bereket, *Mater. Corros.* **64(11)** (2013) 1024.
- [10] H. Gerengi, H. Göksu, P. Slepski, (2013) *Materials Research* DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392013005000174>
- [11] H. Gerengi, *Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemleriyle Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinç Alaşımlarına Benzotriazol'ün İnhibitör Etkisinin Araştırılması*, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir-Türkiye, (2008).
- [12] J. Hazi, D. M. Elton, W. A. Czerwinski, J. Schiewe, V. A. Vicente-Beckett, A. M. Bond, *J. Electroanal. Chem.* **437** (1997) 1.
- [13] National Instruments, <http://www.ni.com/> (Erişim Tarihi: 4 Kasım 2013)
- [14] National Instruments, <http://lab-view.com/> (Erişim Tarihi: 4 Kasım 2013)
- [15] R.G. Lyons, *Understanding Digital Signal Processing*, Addison-Wesley/Longman, New York, (1997).
- [16] L. Cohen, *Time-Frequency Analysis*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1995).
- [17] L. Cohen, C. Lee, Instantaneous frequency, in: B. Boashash (Ed.), *Time-Frequency Signal Analysis*, Wiley Halsted Press, Lingman Cheshire, (1992).
- [18] S. Krakowiak, K. Darowicki, P. Slepski, *J. Electroanal. Chem.* **575** (2005) 33.
- [19] S. Qian, D. Chen, *Joint Time-Frequency Analysis: Methods and Applications*, Prentice-Hall PTR, Englewood Cliffs, NJ, (1996).
- [20] S. Nagarajan, S. Tamilselvi, N. Rajendran, *Mater. Corros.* **58(1)** (2007) 33.
- [21] H. Gerengi, P. Slepski, E. Ozgan, M. Kurtay, (2013) *Mater. Corros.* (2013) DOI: [10.1002/maco.201307287](http://dx.doi.org/10.1002/maco.201307287)