



T.C
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

OKSİJENİK FOTOSENTETİK MİKROORGANİZMA TOPLULUĞUNUN
YUMUŞAK ÇELİK ÜZERİNDEKİ KOROZYON AKTİVİTESİ

BEDRİYE CEREN SOMUNCUOĞLU

Şubat 2010

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

OKSİJENİK FOTOSENTETİK MİKROORGANİZMA TOPLULUĞUNUN YUMUŞAK
ÇELİK ÜZERİNDEKİ KOROZYON AKTİVİTESİ

BEDRİYE CEREN SOMUNCUOĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Danışmanlar
Doç.Dr. Ayten ÖZTÜRK
Yrd. Doç. Dr. Hülya KAHYAOĞLU

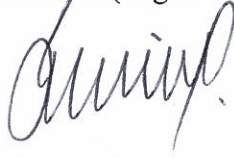
Şubat 2010

Doç.Dr.Ayten ÖZTÜRK ve Yrd.Doç.Dr.Hülya KAHYAOĞLU danışmanlığında **B.Ceren SOMUNCUOĞLU** tarafından hazırlanan “Oksijenik fotosentetik mikroorganizma topluluğunun yumuşak çelik üzerindeki korozyon aktivitesi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **BİYOLOJİ** Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

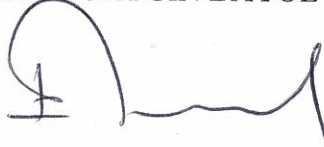
Başkan : Prof.Dr.Birgöl YAZICI (Çukurova Ü. Fen-Ede. F. Kimya Böl)



Üye : Doç.Dr.Gazi GÖRÜR (Niğde Ü. Fen-Ede. F. Biyoloji Böl.)



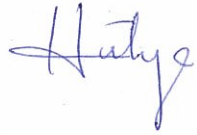
Üye : Yrd.Doç.Dr.Emel SAYGIN BAYOL (Niğde Ü. Fen-Ede. F. Kimya Böl.)



Üye : Doç.Dr.Ayten ÖZTÜRK (Niğde Ü. Fen-Ede. F. Biyoloji Böl.) (Danışman)



Üye : Yrd. Doç.Dr. Hülya KAHYAOĞLU (Danışman)



ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/....../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun/....../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Nurettin ACIR
MÜDÜR

ÖZET

OKSİJENİK FOTOSENTETİK MİKROORGANİZMA TOPLULUĞUNUN YUMUŞAK ÇELİK ÜZERİNDEKİ KOROZYON AKTİVİTESİ

SOMUNCUOĞLU, Bedriye Ceren

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyoloji Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ayten ÖZTÜRK

İkinci Danışman : Yrd. Doç. Dr. Hülya KAHYAOĞLU

Şubat 2010, 110 sayfa

Bu çalışmada Niğde Akkaya Göleti'nden alınan çamur örneklerinden Winogradsky kolonlarından zenginleştirme yoluyla oksijenik fotosentetik mikroorganizma karışık kültürü elde edilmiş ve aerobik ortamlarda korozyon sürecine etkisi ortaya konmuştur. Oksijenik fotosentetik mikroorganizma topluluğunun dört farklı ortamda demirli malzemeler üzerinde korozyon davranışı araştırılmıştır. Ayrıca sodyum benzoat korozyon inhibitörü olarak mikroorganizma ve besiyeri içeren sodyum klorürlü ortamda kullanılmıştır. Mikrobiyal topluluğun kolonizasyonunun korozyon davranışı mikroorganizma içermeyen ortamlarla kıyaslanarak zamana bağlı olarak elektrokimyasal teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu teknikler içerisinde Polarizasyon direnci, Tafel eğrileri ve AC-impedans ölçümleri yer almaktadır. Elektrot davranışları, mikroorganizmalı ortamla kontrol grubunun karşılaştırılması sayesinde belirlenmiştir. Elektrot yüzeyinde biyofilmin oluşturduğu zararın ve korozyonun derecesi fotoğraflanarak gösterilmiştir. Ayrıca kültürel sayım yoluyla ortamlarda yer alan mikroorganizma sayısı da belirlenmiştir. Sonuç olarak çalışılan bütün ortamlarda mikroorganizmalar başlangıçta oluşturdukları biyofilm etkisi ile korozyon hızını düşürürken daha sonra korozyon hızını arttırmışlardır. İnhibitör ilave edilerek yapılan deneylerde sodyum benzoatın korozyon inhibitörü olma özelliğini mikroorganizmaların değiştirdiği saptanmıştır.

Anahtar sözcükler: Biyokorozyon, oksijenik fotosentetik mikroorganizmalar, biyofilm, impedans, Tafel

SUMMARY

EFFECT OF OXIC PHOTOSYNTHETIC MICROBIAL CONSORTIA ON MILD STEEL

SOMUNCUOGLU Bedriye Ceren

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Biology

Supervisor : Assoc. Prof. Ayten ÖZTÜRK

Co-Adviser : Assist. Prof. Dr. Hülya KAHYAOĞLU

February 2010, 110 pages

In this study, mud samples collected from Akkaya Lake (Nigde) and Oxic photosynthetic microbial consortia were isolated, incubated and cultivated in Winogradsky columns under light and aerobic conditions. The effect of these aerobic microbial consortia on mild steel under four different media were investigated. Sodium benzoate was used as corrosion inhibitor in the sodium chloride media containing BG 11 medium. The influence of photosynthetic microbial consortia in a nutrient rich water-based medium, under aerobic and light conditions on the corrosion of the mild steel as a function of time was investigated by using electrochemical techniques. These techniques included the Tafel plot measurement and AC-impedance spectroscopy. The behavior of the electrode with microbial consortia was compared with control samples. The surface topography and the degree of corrosion damage of the biofilms were examined. Furthermore, the microbial cell was estimated by counting the colony forming unit (CFU) obtained from serial dilutions. From this study we have concluded that the existence of microorganisms in all media have initially decreased the corrosion rate by forming biofilms on the surface of the electrode, when the amount of microorganisms has increased, the corrosion rate on the surface has gradually increased. Experiments carried out with the inhibitor showed that microorganisms have changed inhibitor efficiency.

Keywords: Biocorrosion, oxygenic photosynthetic microorganisms, biofilms, impedance, Tafel

TEŞEKKÜR

Tezimi hazırlamamda maddi ve manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiren aileme sonsuz teşekkür ederim. Danışman hocalarım Doç. Dr. Ayten ÖZTÜRK ve Yrd. Doç. Dr. Hülya KAHYAOĞLU'na, değerli hocam Prof. Dr. Meysun İBRAHİM ABDULLAH'a teşekkürlerimi, sevgi ve saygımı sunarım. Sevgili arkadaşım Leyla ÇELİK'in bu dönemde sıkıntılarımı paylaştığı ve destek verdiği için teşekkür ediyorum. Ayrıca laboratuvar imkânlarından faydalanmama yardım eden başta Yrd. Doç. Dr. Emel BAYOL'a, Kimya Bölümü araştırma görevlilerinden Demet ÖZKIR'a, Yavuz SÜRME'ye ve kimya ve biyoloji bölümüne içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
SUMMMARY	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
FOTOĞRAF VB. MALZEMELER DİZİNİ	xiv
KISALTMA VE SİMGELER	xv
BÖLÜM I. GİRİŞ	1
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Korozyonun Tanımı	3
2.2 Korozyon Reaksiyonları	4
2.3 Korozyon Mekanizması	5
2.4 Korozyon Hızı	7
2.5 Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri	7
2.5.1 Elektrokimyasal yöntemler	7
2.5.2 Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi.....	8
2.5.3 Polarizasyon direnci yöntemi	8
2.6 Korozyon İnhibitörü	9
2.7 Korozyon Çeşitleri	10
2.7.1 Üniform korozyon (genel korozyon)	10
2.7.2 Çukur korozyonu	10
2.7.3 Galvanik korozyon	11
2.7.4 Çatlak korozyonu	11
2.7.5 Kabuk altı korozyonu	11
2.7.6 Filiform korozyonu.....	11
2.7.7 Seçimli korozyon	12
2.7.8 Taneler arası korozyon	12
2.7.9 Erozyonlu korozyon	12
2.7.10 Aşınmalı korozyon	12
2.7.11 Stres korozyonu	12

2.7.12 Yorulmalı korozyon	13
2.7.13 Kaçak akım korozyonu	13
2.7.14 Mikrobiyolojik korozyon	15
2.8 Mikrobiyolojik Korozyona Yol Açan Bakterilerin Sınıflandırılması	17
2.8.1 Anaerobik mikroorganizmalar	17
2.8.2 Aerobik mikroorganizmalar	18
2.8.3 Fakültatif mikroorganizmalar	18
2.8.4 Mikroaerofilik mikroorganizmalar	18
2.9 Mikroorganizmalarda Fotosentez Mekanizması	19
2.9.1 Fotosentezde hidrojen vericiler (donörler)	19
2.10 Biyofilm Nedir?	20
2.10.1 Biyofilmin yapısı ve genel özellikleri	21
2.10.2 Bakterilerin yüzeye tutunması	22
2.10.2.1 Dönüşümlü tutunma	22
2.10.2.2 Dönüşümsüz tutunma	22
2.10.3 Biyofilm oluşumu	23
2.10.4 Biyofilm oluşumunun engellenmesi ve kontrolü	23
2.10.5 Biyofilmlerin korozyonu azaltma etkileri	24
2.11 Mikrobiyolojik Korozyonun Oluşumu	25
2.12 Korozyonu Hızlandıran Mikroorganizmalar	27
2.12.1. Sülfat indirgeyen bakteriler (SRB)	27
2.12.2 Demir/ Mangan yükseltgeyici bakteriler	28
2.12.3 Kükürt/ Sülfür yükseltgeyici bakteriler	29
2.12.4 Asit üretici bakteriler	29
2.12.5 Şlaym (Slime) üreten bakteriler	30
2.12.6 Asit üreten mantarlar	30
2.13 Mikrobiyolojik Korozyonun Tespiti ve Önlenmesi	30
BÖLÜM III. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	33
BÖLÜM VI. MATERYAL ve METOT	52
4.1 Mikroorganizmaların Hazırlanması	52
4.2 Mikroorganizmanın Geliştirilmesi	52
4.2.1 BG11 besiyeri	53
4.2.2 Na ₂ SO ₄ ortamı	53
4.2.3 NaCl ortamı	54

4.2.4 Na- benzoat+NaCl ortamı	54
4.3. Elektrokimyasal Ölçümler	54
4.4 Deney Düzenekinin Kurulması	56
4.4.1 BG 11 besiyeri olan deney düzeneği	56
4.5 Kullanılan Cihazlar	58
BÖLÜM V. BULGULAR ve TARTIŞMA	59
5.1 Mikroorganizma Sonuçlarının Belirlenmesi	59
5.1.1 Korozyon hücresinden alınan BG11 besiyeri ortamında gelişen mikroorganizma sonuçları	59
5.1.2 Korozyon hücresinden alınan Na ₂ SO ₄ ortamında gelişen mikroorganizma sayım sonuçları.....	60
5.1.3 Korozyon hücresinden alınan BG11+NaCl ortamında gelişen mikroorganizma sayım sonuçları	61
5.1.4 Korozyon hücresinden alınan BG11+Na- benzoat ortamında bulunan mikroorganizma sayım sonuçları	61
5.2 Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	62
5.2.1 Alternatif akım impedans yöntemi ile korozyon dirençlerinin belirlenmesi.....	62
5.2.1.1 BG11 ve BG11+Mikroorganizma ortamlarında elde edilen deneysel bulgular.....	62
5.2.1.2 Na ₂ SO ₄ ve Na ₂ SO ₄ +Mikroorganizma ortamlarında elde edilen deneysel bulgular.....	67
5.2.1.3 %3.5 NaCl ve %3.5 NaCl+BG11 Mikroorganizma ortamlarında elde edilen deneysel bulgular	72
5.2.1.4 NaCl + BG11 + Na-Benzoat ve NaCl + BG11+Na-benzoat +Mikroorganizma ortamlarında elde edilen deneysel bulgular.....	76
5.2.2 Akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen deneysel bulgular	81
5.2.2.1 BG11 ve BG11+Mikroorganizma ortamlarında elde edilen deneysel bulgular.....	81
5.2.2.2 Na ₂ SO ₄ ve Na ₂ SO ₄ +Mikroorganizma ortamlarında elde edilen deneysel bulgular	84
5.2.2.3 %3.5 NaCl ve %3.5 NaCl+BG11 Mikroorganizma ortamlarında elde edilen deneysel bulgular	87

5.2.2.4 NaCl + BG11 + Na-Benzoyat ve NaCl + BG11+Na-benzoyat	
+ Mikroorganizma ortamlarında elde edilen deneysel bulgular.....	90
BÖLÜM VI. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	103
KAYNAKLAR	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Mikrobiyolojik Korozyondan En Çok Etkilenen Tipik Sanayi Dalları...	16
Çizelge 4.2	Elektrot olarak kullanılan çeliğin kütlece yüzde bileşimi (%)	54
Çizelge 5.1	BG11 besiyer ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	94
Çizelge 5.2	BG11 + Mikroorganizma kültür ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	95
Çizelge 5.3	0,1M Na ₂ SO ₄ kültür ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	96
Çizelge 5.4	0,1 M Na ₂ SO ₄ +mikroorganizma kültür ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	96
Çizelge 5.5	NaCl ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	97
Çizelge 5.6	NaCl+Besiyer+Mikroorganizma kültür ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	97
Çizelge 5.7	BG11+NaCl+ Na-benzoat ortamında elektrokimyasal parametreler...	98
Çizelge 5.8	BG11+NaCl+Na-Benzoat+Mikroorganizma kültür ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	99

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Korozyon hücresinin elemanları; Anot, katot, elektrolit, elektron iletkeni..5
Şekil 2.2	Korozyon çeşitleri.....14
Şekil 2.3	Bakterilerin paslanmaz çelik yüzeyde biyofilm oluşturma aşamalar.....23
Şekil 2.4	Mikrobiyolojik Korozyon Oluşum mekanizması25
Şekil 5.1	Korozyon hücresinden alınan BG11 besiyeri ortamındaki zamana bağlı fotosentetik mikroorganizmanın toplam sayım grafiği60
Şekil 5.2	Korozyon hücresinden alınan Na ₂ SO ₄ ortamında zamana bağlı fotosentetik mikroorganizmanın toplam sayım grafiği.....60
Şekil 5.3	Korozyon hücresinden alınan BG11+NaCl ortamında zamana bağlı fotosentetik mikroorganizmanın toplam sayım grafiği.....61
Şekil5.4	Korozyon hücresinden alınan BG11+Na-benzoat+NaCl ortamında zamana bağlı fotosentetik mikroorganizmanın toplam sayım grafiği62
Şekil 5.5	BG11 besiyer Bode eğrileri63
Şekil 5.6.a	BG11 besiyeri Nyquist eğrileri63
Şekil 5.6.b	BG11 besiyeri Nyquist eğrileri64
Şekil 5.7	BG11 besiyer + mikroorganizma Bode eğrileri.....64
Şekil 5.8.a	BG11 besiyer + mikroorganizma Nyquist eğrileri.....65
Şekil 5.8.b	BG11 besiyer +mikroorganizma Nyquist eğrileri65
Şekil 5.9	0.1 M Na ₂ SO ₄ , Bode eğrileri67
Şekil 5.10.a	0.1 M Na ₂ SO ₄ , Nyquist eğrileri68
Şekil5.10.b	0.1 M Na ₂ SO ₄ , Nyquist eğrileri68
Şekil 5.11	0.1 M Na ₂ SO ₄ +mikroorganizma, Bode eğrileri69
Şekil 5.12.a	0.1 M Na ₂ SO ₄ +mikroorganizma, Nyquist eğrileri70
Şekil 5.12.b	0.1 M Na ₂ SO ₄ + mikroorganizma, Nyquist eğrileri70
Şekil 5.13	%3.5 NaCl, Bode eğrileri72
Şekil 5.14.a	%3.5 NaCl, Nyquist eğrileri72
Şekil 5.14.b	%3.5 NaCl, Nyquist eğrileri73
Şekil 5.15	BG11 besiyer+ NaCl+ mikroorganizma, Bode eğrileri74
Şekil 5.16.a	BG11 besiyer+ NaCl+mikroorganizma, Nyquist eğrileri74
Şekil 5.16.b	BG11 besiyer+ NaCl+ mikroorganizma, Nyquist eğrileri.....75
Şekil 5.17	BG11 besiyer+ NaCl+ 0.1M Na-benzoat, Bode eğrileri76
Şekil 5.18.a	BG11 besiyer+ NaCl+ 0.1M Na-benzoat, Nyquist eğrileri77

Şekil 5.18.b	BG11 besiyer+ NaCl+ 0.1M Na-benzoat, Nyquist eğrileri.....	77
Şekil 5.19	BG11 besiyer+ NaCl+ mikroorganizma + 0.1M Na-benzoat, Bode eğrileri.....	78
Şekil 5.20.a	BG11 besiyer+ NaCl+ mikroorganizma + 0.1M Na-benzoat, Nyquist eğrileri	79
Şekil 5.20.b	BG11 besiyer+ NaCl+ mikroorganizma + 0.1M Na-benzoat, Nyquist eğrileri	79
Şekil 5.21.a	BG11 besiyer ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri	81
Şekil 5.21.b	BG11 besiyer ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri	82
Şekil 5.22.a	BG 11 besiyer + mikroorganizma ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri	83
Şekil 5.22.b	BG 11 besiyer + mikroorganizma ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri	83
Şekil 5.23.a	Na ₂ SO ₄ ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri	84
Şekil 5.23.b	Na ₂ SO ₄ ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri	85
Şekil 5.24.a	Na ₂ SO ₄ +Mikroorganizma ortamlarında elde edilen akım potansiyel eğrileri.....	86
Şekil 5.24.b	Na ₂ SO ₄ +Mikroorganizma ortamlarında elde edilen akım potansiyel eğrileri.....	86
Şekil 5.25.a	%3.5 NaCl ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri	88
Şekil 5.25.b	%3.5 NaCl ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri	88
Şekil 5.26.a	%3.5 NaCl+BG11 Mikroorganizma ortamlarında elde edilen akım potansiyel eğrileri	89
Şekil 5.26.b	%3.5 NaCl+BG11 Mikroorganizma ortamlarında elde edilen akım potansiyel eğriler	90
Şekil 5.27.a	NaCl + BG11 + Na-Benzoat ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri	91
Şekil 5.27.b	NaCl + BG11 + Na-Benzoat ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri	91
Şekil 5.28.a	NaCl + BG11+Na-benzoat + Mikroorganizma ortamlarında elde edilen akım potansiyel eğrileri.....	92
Şekil 5.28.b	NaCl + BG11+Na-benzoat + Mikroorganizma ortamlarında elde edilen akım potansiyel eğrileri	93
Şekil 5.29	Metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılım	100

Şekil 5.30	Ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları	101
Şekil 5.31	İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı	102

FOTOĞRAF VB. MALZEMELER DİZİNİ

Fotoğraf 2.1	SRB' lerin karışık kültür içinde bulunan farklı yapıları	28
Fotoğraf 4.1	Winogradsky Kolonları	52
Fotoğraf 4.2	HCH Instruments Electrochemical Workstation cihazı ve deney düzeneği.....	55
Fotoğraf 4.3	BG 11 besiyeri deney düzeneği (kontrol grubu)	56
Fotoğraf 4.4	Gelişmeye başlayan oksijenik fotosentetik mikroorganizmaları içeren beherdeki test ortamının üstten görünüşü	57
Fotoğraf 4.5	Mikroorganizmaların bulunduğu petri örnekleri	57
Fotoğraf 5.1	Petrilerden sayılan kolonilerin görünüşü	59
Fotoğraf 5. 2	(a): Mikroorganizmalı kültür ortamına maruz bırakılmış elektrot yüzeyi 1. gün, (b): 30. gün	84
Fotoğraf 5.3	(a) sodyum sülfat çözeltisine maruz bırakılan elektrot yüzeyi 21. gün, (b) mikroorganizma ve sodyum sülfat çözeltisine maruz bırakılan elektrot yüzeyi 21. gün.....	87
Fotoğraf 5.4	(a) Mikroorganizma içermeyen sodyum benzoatlı çözeltiye daldırılmış elektrot yüzeyi 0. gün , (b): mikroorganizma içeren sodyum benzoatlı çözeltiye daldırılmış elektrot yüzeyi 0.gün.....	93
Fotoğraf 5.5	(a) Mikroorganizma içermeyen sodyum benzoatlı çözeltiye daldırılmış elektrot yüzeyi 21. gün , (b): mikroorganizma içeren sodyum benzoatlı çözeltiye daldırılmış elektrot yüzeyi 21.gün.....	94

KISALTMA ve SİMGELER

KISALTMA/SİMGE

MIC	Mikrobiyolojik korozyon
EPS	Ekzopolisakkarit madde
SRB	Sülfat indirgeyen bakteri
IOB	Demir yükseltgeyen bakteri
AFM	Atomik güç mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EDXA	Enerji ayıran X ışınları analizi
EIS	Elektrokimyasal impedans spektrometresi
EN	Elektrokimyasal ses cihazı
BSS	Bazal tuz solüsyonu
R _p	Polarizasyon direnci
E _{COR}	Korozyon potansiyeli
NSS	Doğal tuz solüsyonu
MPN	Muhtemel sayı tekniği
XPS	X ışınlı fotoelektron spektrometresi
R _{CT}	Yük transfer direnci
R _f	Oksit film direnci
ESEM	Çevresel taramalı elektron mikroskobu
ZRA	Sıfır direnç ampermetre
XRD	X ışını difraktometre
AC	Alternatif akım

BÖLÜM I

GİRİŞ

Korozyon İngilizce “Corrosion” sözcüğünden aynen Türkçeye geçirilmiş bir sözcük olup, “paslanma, aşınma, çürüme, bozukluk, çürüklük” olarak açıklanmaktadır. Diğer bir korozyon tanımı ise, “çevrenin elektrokimyasal etkisi ile oluşan malzeme tahribi ve malzeme kaybı” şeklindedir [1]. Hayatımıza çeşitli şekillerde giren metal malzemeler fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik etkilerin tümüne birden maruz kalarak korozyona uğramakta ve büyük ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Yapılan araştırmalarda sadece Amerika Birleşik Devletlerinde yıllık 300 milyar dolardan daha fazla bir miktarın korozyondan korunmaya ve korozyona uğramış materyallerin yenilenmesine harcadığı tespit edilmiştir [2]. İngiltere’de oluşan korozyonun sebebi %10’u biyokorozyondan dolayı meydana gelmektedir. Ayrıca mikrobiyolojik korozyon yer altı boru hattında oluşan korozyonun ana sebebi olarak gösterilmektedir. Sülfat indirgeyen bakteriler korozyonu artıran bakteriler olarak rapor edilmiştir. Depolama tankları ve makinelerde delme gibi hasarlardan sorumludurlar. Mikrobiyolojik korozyonun çevre içinde ağır suyun kaybı gibi ekolojik etkileri de vardır. Sülfat indirgeyen bakteriler som balıkların ölümünde, kanalizasyon çalışanların ölümünde de büyük rol oynarlar [3]. Diğer ülkelere bakıldığında milli gelirlerinin % 3,5 ile % 5’i kadar bir kısmının, ülkemizde de Gayri Safi Milli Hâsıla’nın (GSMH) yaklaşık % 4,5’unun korozyon kayıplarına sarf edildiği tahmin edilmektedir. Ülke ekonomisi penceresinden değerlendirilirse göz ardı edilemeyecek kadar önem gösteren bu rakamlar korozyonla mücadele için korunma metotları ve politikalar geliştirilmesinin kaçınılmazlığını ortaya koymaktadır [2]. Korozyonu önlemek için korozyon sürecine etkili bütün faktörlerin bilinmesi gerekmektedir. Aerobik ya da anaerobik ortamda çok çeşitli mikroorganizmalar gelişmekte olup tek yönlü değil iki yönlü davranış gösterebilmektedir. Çünkü ortamda mikrobiyal gelişme sonucunda aynı mikroorganizmalar, ortam koşullarını değiştirerek korozyona neden oldukları gibi metal yüzeyinde biyofilm oluşturarak metali koruyabilmektedir [4]. Bilindiği gibi korozyon sürecine etkili çok çeşitli faktörler bulunmaktadır. Bu faktörler korozyon biyofilmin içeriği yani hangi tür ve hangi grup mikroorganizmalardan oluştuğu üzerinde oldukça etkilidir. Bu farklılıkların ortaya konulması korozyonu önlemeye yönelik çalışmaların yönünü değiştirmektedir. Genellikle bakteriyel tutunma ve biyofilm formasyonları hem doğal hem de endüstriyel ortamlarda karşılaşılır. Karışık biyolojik sistem formasyonları metal ve

biyofilm yüzeyinde çeşitli kimyasal değişimlere sebep olurlar. Bu değişikliklerden biri ara yüzeylerin pH derecelerini düşürmeleri ve oksijen gerilimini azaltmalarıdır. Böylece mikrobiyolojik korozyon adı verilen korozyon hızlandırılmış olur. Metal yüzeylerdeki mikrobiyolojik korozyon (MIC) ekonomik ve güvenlik açısından oldukça ciddi problemlere neden olur. Birçok araştırmalar MIC üzerine odaklanmıştır ve özellikle sülfat indirgeyen bakteriler üzerinde durulmuştur. Bununla birlikte sülfat indirgeyen bakteri olmayan bazı aerobik bakterilerde farklı yollarda korozyonu etkileyebilirler [5]. Biyofilmlerin varlığı bazı alanlarda örneğin endüstri ve tıp gibi önemli problemlerin bir kaynağı gibi karşımıza çıkmaktadır. Bununla birlikte gelişim mekanizmalarının benzerliği dolayısıyla başta metal olmak üzere çeşitli yapı malzemelerinde de bu biyoaktivitelerin varlığı birtakım bozulma mekanizmalarının gelişimine katkıda bulunmaktadır. Bunlardan biri de metal malzemede ortaya çıkan biyokorozyon olayıdır [6].

Korozyon gelişiminde etkili olan pH değişimleri su ortamındaki çözünmüş oksijen miktarına bağlı olarak da farklılıklar göstermekte ve bununla birlikte bazı fotosentetik organizmaların aktiviteleri de etkili olabilmektedir. Oksijenin fazla üretimi karbondioksitin azalmasına ve dolayısıyla pH'nın artışına neden olurken, organik yapıların oksijen tüketimi karbondioksit üreterek sudaki oksijen oranını azaltmakta, dolayısıyla pH oranı buna paralel olarak azalmaktadır [7].

Mikrobiyolojik korozyonla ilgili çalışmaların çoğu, aerobik veya anaerobik mikroorganizma türleriyle yapılmış olup, ekosistemde özellikle metallerin su ile temasta olduğu yaşam alanlarında var olan mikroorganizma topluluklarıyla özellikle oksijenik fotosentetik mikroorganizmalarla ilgili çalışmalara rastlanmamıştır. Bu çalışma, mikrobiyolojik korozyonu bu açıdan ele alınmış ilk çalışma olması nedeniyle önem taşımaktadır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1 Korozyonun Tanımı

Korozyon çok çeşitli biçimlerde tanımlanır.

- 1- Genel olarak maddelerin, özel olarak metal ve alaşımların çevrelerinin çeşitli etkileri ile kimyasal ve elektrokimyasal değişimi ya da fiziksel çözünme sonucu aşınması,
- 2- Bir maddenin etrafı ile verdiği tepkimelerle bozulma ya da parçalanması,
- 3- Doğrudan mekanik olmayan etkenlerle maddenin parçalanması,
- 4- Oksitli minerallerden metal elde edilmesinin ters işlemidir [8].

Korozyonun bir başka tanımı ise, metal ve alaşımların bulundukları ortam ile verdikleri istenmeyen reaksiyonlar olarak tanımlanabilirler. Kısaca ortam olarak adlandırılan metal çevresi çoğunlukla bir elektrolit çözeltisidir. Bu çözelti işletme koşullarına bağlı olarak farklı karakterlerde olabilir. Kimi ortamlar işletmenin gereği olarak hazırlanan çözeltiler olduğu halde kimi ortamlar da sulu ya da genel olarak sıvı fazda çözünen kirlilikler sonucu oluşur [9].

Korozyon çalışmaları üç açıdan önemlidir.

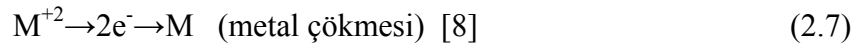
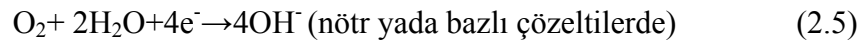
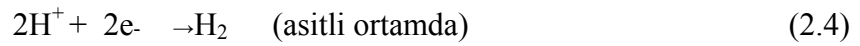
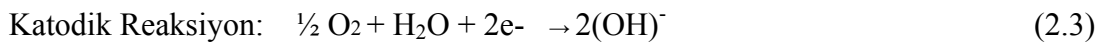
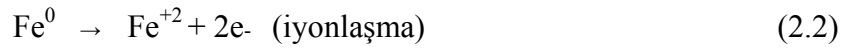
Ekonomik Açıdan: Korozyonla kaybolan ve işe yaramaz hale gelen metallerin, korozyon önlemleri ile kazanılması, bir başka deyişle kazanılmış malzemenin ömrünü uzatarak daha verimli olarak kullanılması sağlanır.

Güvenlik Açısından: Çalışmakta olan sistemlerde, korozyon sonucu meydana gelecek dayanım zayıflaması, sistemin çökmesine ve önemli kazalara neden olabilir. Örneğin nükleer santrallerde, güç merkezinin ve nükleer atıkların depolanması, taşınması vb. konularda güvenlik çok önemlidir. Korozyondan kaynaklanan ve beklenmedik anda ortaya çıkan arızalar, affedilmez niteliktedir.

Kaynakların korunması açısından: Dünya rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle boşa giden her türlü emek ve enerji dışında, metalik malzemelerin geleceği ait stokları da verimsizce kullanılmış olacaktır [10].

2.2 Korozyon Reaksiyonları

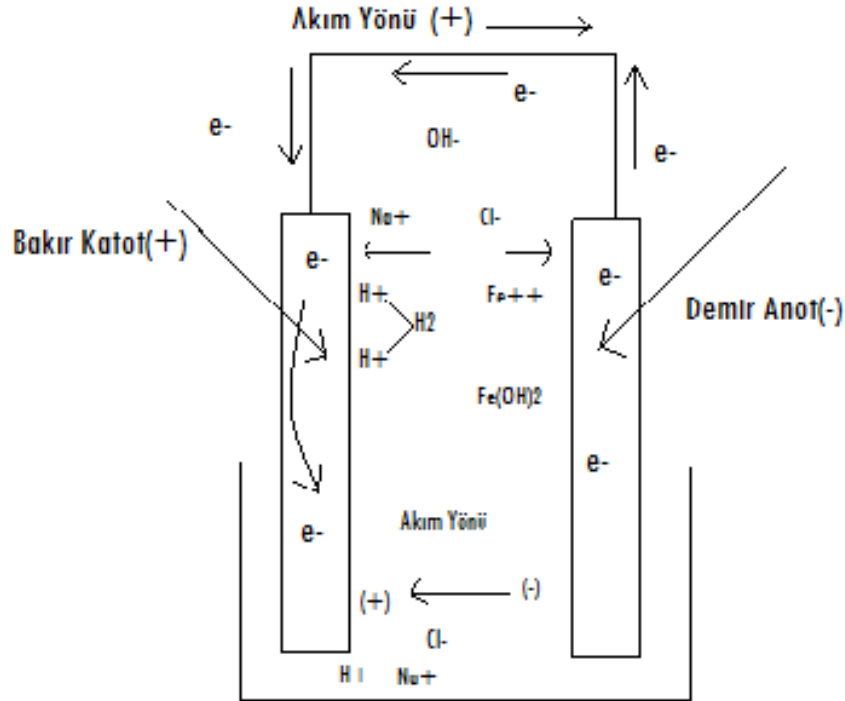
Korozyon sırasında anodik (elektron veren, yükseltgenme) reaksiyonlar (2.1) ile katodik (elektron alan, indirgenme) reaksiyonlar birlikte oluşur. Demir metalinin bulunduğu ortamdaki anodik (2.2) ve katodik reaksiyonlar şunlardır [11].



Asitler ya da asitli ortamlar içinde en genel yürüyen hidrojen indirgenmesi (2.4) tepkimesidir. Oksijen indirgenmesi [(2.3), (2.5)] çok genel tepkimedir, çünkü havaya değmekte olan herhangi bir çözelti içinde bu tepkime yürüyebilir. Metal iyonu indirgenmesi (2.6) ve metal çökmesi (2.7) tepkimeleri daha seyrek ve çoğu kez kimyasal süreç akımlarında olur. Yukarıdaki tepkimelerin ortak yönü hepsinin elektron harcamasıdır [8].

2.3 Korozyon Mekanizması

Bir korozyon olayının yürütülebilmesi için şekil 2.1'deki gibi bazı koşulların bir araya gelmesi gerekir.



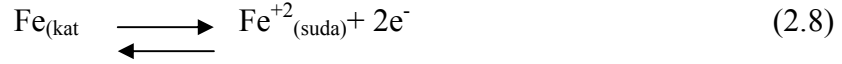
Şekil 2.1 Korozyon hücresinin elemanları; Anot, katot, elektrolit, elektron iletkeni [12]

- 1- Anot ve katot bölgeleri bulunmalıdır.
- 2- Anot ve katot arasında potansiyel farkı bulunmalıdır.
- 3- Anot ve katodu birleştiren elektronik iletken bir yol bulunmalıdır.

Anot ve katot elektriksel iletken olan, yani iyonlarına ayrılmış olan bir elektrolit içine daldırılmış olmalıdır. Suyun H^+ ve OH^- iyonlarına ayrışması bile bu koşulu yerine getirebilir. Böylece bir metal yüzeyine yoğunlaşan su bile elektrolit görevini görür. Bir boru hattının çevresindeki toprak ve nemlilik ya da deniz suyu elektrolit gibi davranırlar [12].

Demirin korozyonunda (2.8)'deki gibi elektrokimyasal tepkimeler meydana gelir;

Anodik Tepkime:



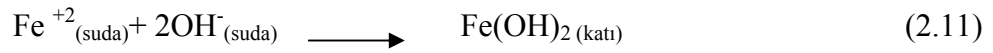
Oksijensiz Ortamda Katodik Tepkime (2.9):



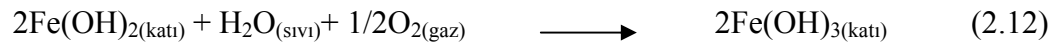
Oksijen İçeren Nötr veya Hafif Bazik Ortamlarda Katodik Tepkime (2.10):



Tepkime sonucunda oluşan (2.11) OH^{-} iyonları, Fe^{+2} iyonları ile demir(II) hidroksite dönüşür.



Demir(II)hidroksit,



tepkimesiyle demir(III)hidroksite (2.12) dönüşür. Ancak uygulamada demirin korozyonu, bu denli, basit değildir. Sulu çözeltilerde demirin korozyonu sonucunda Fe^{+2} , HFeO_2^{-} , Fe^{+3} , FeOH^{+} , FeO_4^{-} çözünen iyonlarını ve FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ katı bileşiklerini verdiği bilinmektedir [8,13].

2.4 Korozyon Hızı

Metal ve alaşımların korozyon dayanımları hakkında fikir edinmek için her birinin nicel olarak hesaplanan korozyon hızlarına bakılmalıdır. Korozyon hızı, metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Bölgesel korozyonun olduğu bölgelerde korozyon hızı, korozyonun derinliğine ilerlemesi biçiminde verilir. Korozyon hızının en kısa sürede ölçülmesi elektrokimyasal yöntemlerle mümkün olmaktadır. Bu yöntemlerde hız, akım yoğunluğu olarak verilmektedir. Elektrokimyasal olarak yürüyen korozyon olayı metal yüzeyinde veya metal/çözelti ara yüzeyinde yürür. Korozyon sırasındaki anodik ve katodik tepkimeler, tepkimenin olduğu yerler arasındaki serbest entalpi farkından dolayı yürür [11].

2.5 Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri

2.5.1 Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesidir. Dolaylı yoldan korozyon hızı ölçülmesinin özü akım-potansiyel ölçülmesidir. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanarak diğerinin değişimi kaydedilir. Akımın denetimli uygulanması halinde potansiyel değişimi ölçülür ve yöntem genel olarak “Koronopotansiyometrik Yöntem” ya da “İntensiyostatik Yöntem” olarak adlandırılır. Akımın değişik hızlarla sürekli değiştirilmesi ve buna karşılık değişen potansiyel değerlerinin sürekli kaydedilmesi de olanaklıdır. Bu durumda yöntemin adı “İntensiyostatik Yöntem” dir. Potansiyelin denetlenerek akım değişiminin ölçülmesi ise “Koronopotansiyometrik Yöntem” dir. Bu yöntemin uygulanmasında da uygulanan sabit potansiyel değerlerine karşı kararlı akım değerleri ölçülür. Potansiyelin belirli hızlarda değiştirilerek bunu karşılayan akım şiddetinin ölçülmesinde “Potansiyodinamik Yöntem”dir. Akım-potansiyel eğrisi elde edilirken çalışılacak potansiyel aralığı, korozyon hızının belirleneceği yöntemle göre seçilir [10].

2.5.2 Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya katodik yönde çizilen yarılogaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım, korozyon akımıdır. Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40-50 mV sonra başlaması ve akımın en az 10 kat artmasına kadar sürmelidir. Akımın 10 kat artmasını sağlayacak potansiyel aralığı eğrinin doğruluğu içindedir. Korozyon potansiyeli dolayındaki potansiyel aralığı ise; anodik eğrideki katodik akımın ya da katodik eğrideki anodik akımın katkısını indirmek içindir. Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi, aktivasyon denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Sözü edilen son iki durumda korozyon hızının ölçülmesi için, sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir [10].

2.5.3 Polarizasyon direnci yöntemi

Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesi için Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi, laboratuvar koşullarında kolayca uygulanabildiği halde uygulamada bazı zorlukları vardır. Akım-potansiyel eğrilerinin çizimi için gerekli düzen kurulsun bile, eğrilerin çizimi sırasında büyük akım geçeceğinden işletme koşullarında doğrudan uygulanması sakıncalıdır. Oysa Stern ve Geary'e göre akım-potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeli dolaylı çizgiseldir. Çizgisel olan $\pm 7\text{mV}$ 'luk aralığın eğimi ile korozyon akımı arasında aşağıdaki bağıntı vardır (2.16):

$$\Delta E / \Delta I = (1/I_{\text{cor}}) [(b_a \cdot b_c) / 2,3(b_a + b_c)] \quad (2.13)$$

$$B = (b_a \cdot b_c) / 2,3(b_a + b_c) \quad (2.14)$$

$$R_p = (1/I_{\text{cor}}) \cdot B \quad (2.15)$$

$$I_{\text{cor}} = B \cdot R_p \quad (2.16)$$

Bu bağıntıda R_p , polarizasyon direnci (2.15), B ise anodik (b_a) ve katodik (b_c) Tafel eğimlerine bağlı bir sabittir (2.14). $\Delta E/\Delta I$ ise akım-potansiyel eğrisinin eğimidir (2.13).

Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi çok kolay ve hızlı bir yöntemdir. Deney elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Bir üreteçten değişken bir direnç yardımıyla, deney elektrotu ile karşı elektrot arasına belirli akımlar uygulanır ve her akım uygulanmasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan miktarı kaydedilir. Korozyon potansiyeli, sıfır noktası kabul edilerek 2 ya da 3 nokta daha belirlenirse (yaklaşık 10 mV aralığında) hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilerek eğimi hesaplanır. Aynı işlem hem anodik hem de katodik yönde uygulanır. Hesaplanan polarizasyon direnci, çizilen eğrinin eğimidir. Bu nedenle iki yönde de aynı potansiyel aralığında çalışma zorunluluğu yoktur [10].

2.6 Korozyon İnhibitörü

Korozif bir ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan veya durduran maddelere inhibitör denir. İnhibitör olarak adlandırılan maddeler korozyon reaksiyonundan sorumlu olan elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği üzerine etkileyebildikleri oranla korozyon hızını değiştirirler. İnhibitörler etkiledikleri elektrokimyasal reaksiyonun türüne göre Evans tarafından üç gruba ayrılmıştır. Toplam korozyon reaksiyonunun anodik dalını yavaşlatan inhibitörler “anodik inhibitör”, katodik dalını yavaşlatanlar “katodik inhibitör”, her iki dalı birlikte yavaşlatanlara ise “karma inhibitörler” olarak adlandırılmışlardır [11].

İnhibitörler korozyondan sorumlu reaksiyonun kinetiğini değiştirdiğinden, etkinliğin ve etki mekanizmasının sağlıklı olarak belirlenebilmesi için korozyon reaksiyonunun kinetik mekanizmasının sağlıklı olarak bilinmesi gerekir. Korozyon inhibitörleri üzerine yapılan araştırmalar, başlıca inhibitörlü ve inhibitörsüz elektrolitler içinde metalin çözünme mekanizması ile ilgili temel düzenliklerde ki değişmelerin saptanması ve inhibitör etkinliklerinin molekül mekanizmasının belirlenmesi konularında yoğunlaştırılmıştır [9].

İnhibitörlerle ilgili araştırmalardan son yıllarda elde edilen sonuçları analiz etmek için inorganik ve organik inhibitörleri ayrı ayrı ele almak kolaylık sağlar. Bunların etki mekanizmaları birbirinden oldukça farklıdır. İnorganik inhibitörler çoğunlukla nötr elektrolitler içinde kullanılırlar ve anodik reaksiyon üzerine etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar. Nötr elektrolitler içinde, katodik depolarizatör olan O_2 ortamdaki tamamen uzaklaştırılmadıkça, korozyonun yavaşlatılması için sadece katodik reaksiyon kinetiğinin değişimine bağlı önemli bir etkiye çok az rastlanır [9].

Doğal sularda çok miktarda bulunan mikroorganizmaların etkileri özellikle inhibisyon üzerinde başlıca üç şekilde gerçekleşebilir:

1. Anaerobik koşullarda sülfat indirgeyici, aerobik koşullarda Thiobacillus ve Ferrobacillus gibi bakterilerin bulunması halinde, bunlar doğrudan korozyon olayına katılırlar. Bu organizmaların etkisiyle büyük miktarlarda korozyon ürünü birikintisi meydana gelir ve çukur korozyon riski artar.
2. Metal yüzeyinde mantar büyümesi olup su akışını önleyebilir.
3. Bakteri faaliyetleri sonucu inhibitör tüketilebilir ve bunun sonucunda koruma engellenir. Yani inhibitör madde mikroorganizmanın besin kaynağını oluşturabilir [9].

2.7 Korozyon Çeşitleri

Değişik ortamlarda oluşan korozyon olayları birbirinden oldukça farklılık arz etmektedir. Pratik olarak birbirinden ayırt edilebilen korozyon türleri şekil 2.2’de verilmiştir.

2.7.1 Üniform korozyon (genel korozyon)

Metal yüzeyinin her noktasında aynı hızla yürüyen korozyon çeşididir. Normal olarak korozyon olayının bu şekilde yürümesi beklenir. Üniform korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı derecede inceler [14].

2.7.2 Çukur korozyonu

Metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon türüdür. Bu tip korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır.

Anot, yüzeyin herhangi bir noktasında açılan çukurun içindeki dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş bir alandır. Korozyon sonucu çukur gittikçe büyüyerek metalin o noktadan kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle çukur tipi korozyon çok tehlikeli bir korozyon türü olarak kabul edilir [14].

2.7.3 Galvanik korozyon

İki farklı metalin bağlantısından ileri gelen bir korozyon çeşididir. Bu tip korozyona çok rastlanır. Metallerden daha soy olanı katot, daha aktif olanı ise anot olur Böylece bir korozyon hücresi meydana gelir. Bu hücrede yalnız anot olan metal korozyona uğrar [14].

2.7.4 Çatlak korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltinin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen transferi güçleşir. Bunun sonucu olarak bu bölgeler anot, çatlağın çevresindeki metal yüzeyleri katot olur. Çatlak korozyonu yalnız metal yüzeyinde bulunan bir çatlakta değil, metal olmayan bir malzeme ile metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir [14].

2.7.5 Kabuk altı korozyonu

Metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu veya başka bir nedenle oluşan bir kabuk (birikinti) altında meydana gelen korozyona kabuk altı korozyonu denir. Bu korozyon kabuk altının rutubetli olmasından ve yeteri kadar oksijen alamamasından kaynaklanır. Çünkü kabuk altında sıvı hareketi yoktur. Bu durum çatlak korozyonuna benzer bir ortam yaratır. Kabuğun altı anot, kabuk çevresi ise katot olur. Örneğin, boru yüzeylerini izole etmek amacı ile sarılan cam pamuğu yağış nedeniyle ıslanırsa, bu bölgelerde şiddetli bir kabuk altı korozyonu başlar [14].

2.7.6 Filiform korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon olayıdır. Filiform korozyonu, çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir [14].

2.7.7 Seçimli korozyon

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bu tip korozyona en iyi örnek, pirinç alaşımı içinde bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğrar [14].

2.7.8 Taneler arası korozyon

Bir metalin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyona taneler arası korozyon denir. Taneler arası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür [14].

2.7.9 Erozyonlu korozyon

Korozif çözeltilerin metal yüzeyinden hızla akması halinde, korozyon olayı yanında erozyon da meydana gelir. Bu durum korozyon hızının da artmasına neden olur. Bunun nedeni, korozyon ürünlerinin akışkan tarafından sürüklenerek götürülmesidir. Erozyonlu korozyon olayı daha çok hareketli akışkanların bulunduğu ekipmanlar da, (borular, dirsekler, valfler, pompalar, santrifüjler, pervaneler, karıştırıcılar, ısı değiştiriciler vb.) söz konusu olabilir [14].

2.7.10 Aşınmalı korozyon

Birbiri üzerinde kayan iki yüzeyin aşınması ile birlikte yürüyen korozyon olaylarına aşınmalı korozyon denir. Aşınmalı korozyon daha çok metallerin yığın halinde uzun mesafelere taşınmaları sırasında ve yumuşak bağlantı yapılmış elemanlar arasında görülür. Aşınmalı korozyonun oluşması için ortamda suyun bulunmasına gerek yoktur [14].

2.7.11 Stres korozyonu

Korozif ortamda bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme altında ise, metalin kırılması, korozyonun başlaması için uygun bir ortam yaratır. Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturduğu halde, stres altında iken kabuk oluşturamaz. Korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlamasına neden olur [14].

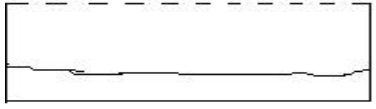
2.7.12 Yorulmalı korozyon

Periyodik olarak yükleme - boşaltma şeklinde etkiyen dinamik bir stres altında bulunan bir metal zamanla yorulur. Yorulmuş halde bulunan metal, normalden daha küçük gerilmelerin etkisi ile çatlayabilir. Yorulma ve korozyonun birlikte etkisi metalin kısa sürede çatlamasına neden olur [14].

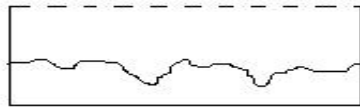
2.7.13 Kaçak akım korozyonu

Doğru akım ile çalışan raylı taşıt araçları, doğru akım taşıyan yüksek voltajlı elektrik hatları ve kaynak makineleri zemin içine kaçak akım yayarlar. Bu kaçak akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar. Örneğin bir yeraltı tren hattına paralel giden boru hattında kaçak akım korozyonu meydana gelebilir [14].

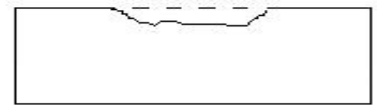
Şekil 2.2’de korozyon çeşitlerinin şematik şekli gösterilmiştir.



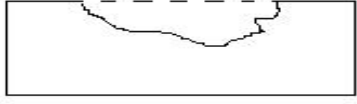
Genel Korozyon(Düzgün)



Genel Korozyon(D. Olmayan)



Bölgesel Korozyon(Ülser)



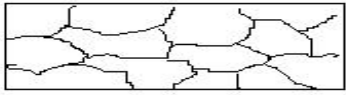
Bölgesel Korozyon(Krater)



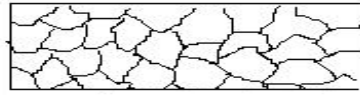
Çukur Korozyonu(Delici)



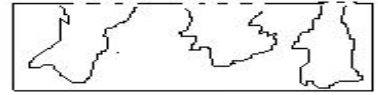
Çukur Korozyonu
(Mağara Ağı)



Seçimli Korozyon
(Örgü Arası)



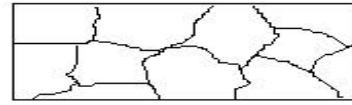
Vadi Korozyon
(Örgü İçi)



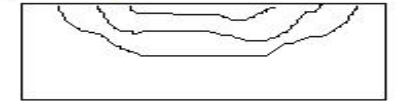
Seçimli korozyon
(Alaşım İçine)



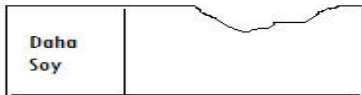
Seçimli Korozyon
(Kristal Seçme)



Vadi Korozyon
(Örgü İçi)



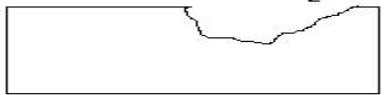
Seçimli Korozyon
(Dealloying)



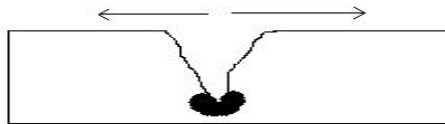
Galvanik Korozyon



Stres Korozyonu



Erozyonlu Korozyon



Yorulmalı Korozyon

Şekil 2.2 Korozyon çeşitleri [10]

2.7.14 Mikrobiyolojik korozyon

Biyokorozyon olarak da ifade edilen mikrobiyolojik korozyon (MIC) mikrop, bakteri ve mantar gibi mikroorganizmalar tarafından başlatılan veya hızlandırılan korozyondur [14]. Bu korozyon türü çizelge 2.1’de verildiği gibi çeşitli yapıların birçok metal malzemede elemanlarının bozulmasıyla sonuçlanan aktivitelere neden olmakta, dolayısıyla ülkeler ekonomisi açısından da maddi kayıplara neden olan bir olgu olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu mikroorganizmalar malzeme yüzeyinde bir film tabakası oluşturarak biyokorozyon mekanizmalarının gelişimine yol açarlar. Bu film tabakası biyofilm olarak da adlandırılmaktadır. Bu tür korozyon aktivitesi öncelikle çeşitli ortamlar etkisiyle metal yüzeydeki bu biyofilm tabakanın oluşumuyla başlamakta ve gelişmektedir. Biyokorozyon çeşitli metaller, karbon ve paslanmaz çelikler, alaşımlar üzerinde olduğu gibi ayrıca (bozulma faktörü olarak) taş, beton, plastikler, ahşap ve diğer kompozit yapı malzemeleri üzerinde de etkili olabilmektedirler [6].

Mikrobiyolojik korozyon hemen hemen bütün ortamlarda meydana gelmektedir. Toprak, tatlı su, deniz suyu, marina endüstrisi, yağ üretim merkezleri gibi bütün endüstri merkezlerinde meydana gelebilmektedir. Hatta ordu içinde bile meydana gelen bu sorun düşman güçlerinin makinelerinde meydana gelebilecek mikrobiyolojik korozyonda zarar gören silahlara anti materyal silahlar denmektedir [3].

Mikrobiyolojik korozyon, çözelti, metal ve mikroorganizmalardan oluşan üç faktörün bir araya gelmesiyle meydana gelen bir korozyon şeklidir. Mikrobiyolojik korozyon elektrokimyasal bir süreçtir. Mikroorganizmalar korozyon mekanizmasının yönünü, şiddetini ve boyutunu etkileme yeteneklerine sahiptirler. Mikrobiyolojik korozyonun başlaması için mikroorganizmaların varlığına ilave olarak su, elektron alıcısı, elektron vericisi, bir karbon kaynağı ve bir de enerji kaynağı ortamda olmak zorundadır [3].

Çizelge 2.1 Mikrobiyolojik korozyondan en çok etkilenen tipik sanayi dalları [15].

ALANLAR	SORUNLU ALANLAR	MİKROORGANİZMALAR
Petrol hatları depolama tankları (su, atık sular, gaz, yağ)	Durgun alanların iç tarafları Yanan petrol hatlarının ve tankların dış tarafı, özellikle ıslak nemli kil ve balçık bölgelerinde	Aerobik ve anaerobik asit üretenler Sülfat indirgeyen bakteriler Demir/mangan oksitleyici bakteriler Kükürt oksitleyici bakteriler
Soğutma sistemleri	Soğutma kuleleri Isı değiştiriciler Depolama tankları	Aerobik ve anaerobik bakteriler Metal oksitleyici bakteriler Suyun yüzeyinde duran ince bakteri tabakaları Algler Mantarlar
Rıhtım, iskele ve diğer sucul yapılar	Sıçratma zonları Deniz alçalması alanlarında	Sülfat indirgeyen bakteriler
Uzun yakıt tankerleri	Durgun alanları	Mantarlar
Enerji üreten tesisler	Isı değiştiriciler Kondansatörler	Anaerobik bakteriler Sülfat indirgeyen bakteriler
Yangın söndürücü sistemler	Durgun alanlar	Anaerobik bakteriler Sülfat indirgeyen bakteriler

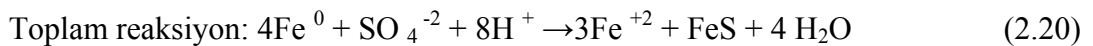
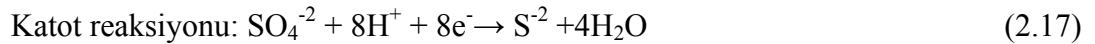
2.8 Mikrobiyolojik Korozyona Yol Açan Bakterilerin Sınıflandırılması

Korozyona neden olan bakterilerin sınıflandırılmasında ki ilk kriter, oksijene olan toleranslarıdır.

2.8.1 Anaerobik mikroorganizmalar

Oksijenin bulunduğu ortamlarda fonksiyon gösteremeyen mikroorganizmalardır. Anaerobik ortamlara doğada nadiren rastlanılır. Anaerobik mikroorganizmalar ise genellikle, oldukça havalandırılmış sistemlerde oluşan anaerobik mikro ortamlarda bulunurlar. Anaerobik mikroorganizmalar için en uygun yaşama alanı, aerobik mikroorganizmaların oksijeni kullanarak tükettiği ve anaerobik yaşama uygun bölgeler oluşturduğu kısımlardır. Anaerobik mikroorganizmaların, aerobik organizmalara yakın yaşamasının nedeni de budur.

Örneğin, Desufovibrio cinsi sülfat redükleyici (indirgeyici) bakteriler 25-30 C⁰ sıcaklıkta ve 6-7,5 pH derecesinde anaerobik ortamlarda yaşar. Bunlar sülfat iyonu kükürdünü redükleyerek sülfür iyonu haline dönüştürürler (2.17). Oluşan sülfür demirin korozyonunu hızlandırıcı olarak rol oynar. Böyle bir korozyon olayında anot ve katot reaksiyonları şöyledir [(2.18),(2.19),(2.20)] [14]:



2.8.2 Aerobik mikroorganizmalar

Metabolik faaliyetleri için oksijene ihtiyaç duyan mikroorganizmalardır. Aeroblar oksijeni enerji üretmek için gerekli bir elektron alıcı olarak kullanırlar.

Örneğin *Thiobacillus thiooxidans* gibi bazı aerobik bakteriler, her çeşit sülfür bileşimini ve elementel kükürdü sülfat haline oksitleyebilir. Bu tip bakterilerin faaliyeti için ortamda oksijen bulunması zorunludur. Reaksiyon sonucu (2.21) kükürt oksitlenerek sülfürik asit haline dönüşür [14].



2.8.3 Fakültatif mikroorganizmalar

Hem oksijenin bulunduğu ortamda hem de bulunmadığı ortamda faaliyetlerini sürdürebilen mikroorganizmalardır [14].

2.8.4 Mikroaerofilik mikroorganizmalar

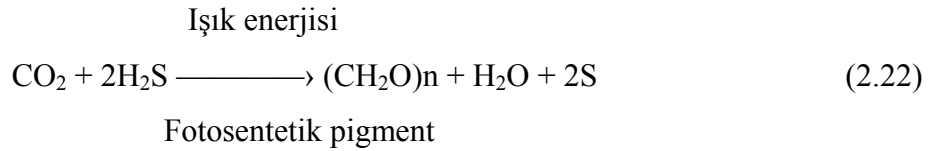
Fonksiyonlarını devam ettirebilme amacıyla oksijene ihtiyaç duyan ancak oksijenin düşük seviyelerde olmasını tercih eden mikroorganizmalardır [14].

Mikrobiyolojik korozyona neden olan mikroorganizma tipleri algler, mantarlar ve bakterilerdir. Algler, tatlı sulardan konsantre tuzlu sulara kadar birçok sucul ortamlarda bulunabilirler. Algler ışık varlığında oksijen üretir yani fotosentez yapar ve karanlıkta da oksijeni tüketirler. Oksijenin mevcut olması tuzlu su ortamlarındaki metallerin korozyonunda ana faktör olarak bulunur. Algler 32-104 F⁰ ısıda gelişirler ve pH dereceleri 5,5-9.0 olan ortamlarda büyürler. Mantarlar miselyum yapılarından meydana gelirler. Miselyumlar hareketsizdirler ve makroskopik boyutlarda görülebilirler. Mantarlar topraklarda sıklıkla bulunabilirler bununla birlikte bazı türleri sucul çevrelerde de yaşama yeteneklerine sahiptirler. Mantarlar organik maddeleri metabolize ederler ve organik asit üretirler. Bakteriler genellikle oksijen yeteneklerine göre sınıflandırılır. Aerobik türler metabolizma fonksiyonlarında kullandıkları oksijene ihtiyaç duyarken anaerobik türler oksijen varlığında yaşayamazlar. Fakültatif her iki ortamda da gelişebildikleri halde

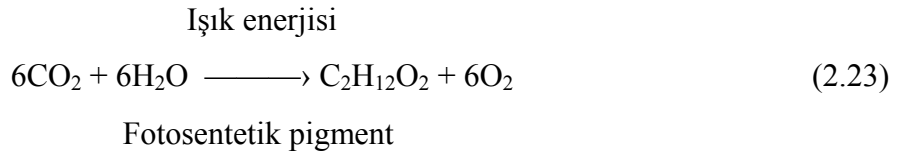
aerobik şartları tercih ederler. Mikroaerofilik bakteriler düşük konsantrasyonlu oksijene ihtiyaç duyarlar [15].

2.9 Mikroorganizmalarda Fotosentez Mekanizması

Bazı mikroorganizmalarda (fotootroflar) bulunan fotosentetik pigmentler güneş ışığı ile yayılan enerjiyi absorbe etme özelliğine sahiptirler ve bunu kimyasal enerjiye çevirerek metabolik olaylarda kullanırlar. Böyle mikroorganizmalar, havadaki serbest CO₂'i kendi yapılarında bulunan, hidrojen verici bileşiklerle H₂S redükte ederek (2.22), organik bileşiklerin esasını oluşturan basit karbonhidratlı substansları (CH₂O) sentezler (Fotosentez).

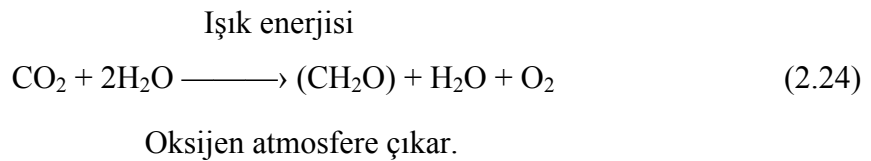


Hücrelerde sentezlenen CH₂O, glukoz için temel madde olarak yararlanılır. Reaksiyon sonunda oluşan kükürt (S) hücrede birikir. Yeşil bitkiler, hidrojen verici olarak, suyu kullanırlar, reaksiyonun sonunda oksijen açığa çıkar (2.23) [16].

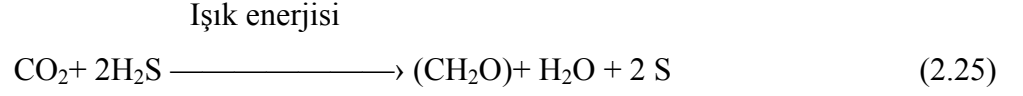


2.9.1 Fotosentezde hidrojen vericiler (donörler) ;

1- Su (H₂O): Yeşil bitkiler ve bazı algler, CO₂ 'in fotosentetik redüksiyonunda hidrojen vericisi olarak suyu kullanırlar (2.24) ve kendilerine organik sellüler bileşikleri sentez ederler.

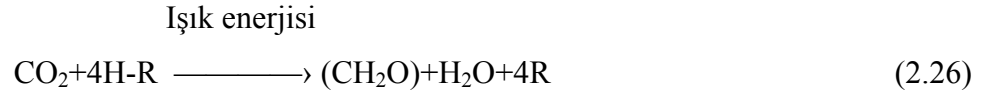


2- Hidrojen Sülfür (H₂S): İki grup fototrofik bakteri (yeşil sülfür bakteriler), kendilerinde bulunan bakterioklorofil pigmentler yardımıyla, hidrojen alıcısı olarak H₂ kullanılır (2.25), suyu kullanamazlar.

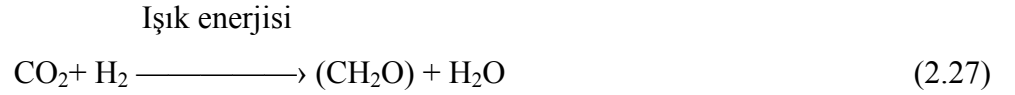


Bu reaksiyonda oksijen çıkmaz, kükürt oluşur ve bu da intra veya ekstrasellüler olarak birikir.

3- Organik Bileşikler: Fotosentetik bakteriler içinde çok az bir grup (fotoheterotroflar, Athiorhodaceae veya purpul sülfürsüz bakteriler), hidrojen vericisi olarak H₂O veya H₂S'i kullanamazlar. Bunlar organiklerden yararlanırlar (2.26).



4- Moleküler Hidrojen (H₂): Birçok fototrofik bakteriler fotosentez olayında moleküler hidrojenden, CO₂'i redükte etmek için yararlanırlar (2.27) [16].



2.10 Biyofilm Nedir?

Biyofilmler, hemen hemen tüm yüzeylerde, çeşitli ortamların elverişli koşullarında gelişme özellikleri olan bazı mikroorganizmaların oluşturdukları biyotabakalardır [6]. Metal yüzeylerde bulunan biyofilm bir mikroorganizma formudur, mikro ortamları çevreler. pH değiştirmeleri, oksijeni yok etmeleri ve mikroçevrelerde organik ve inorganik bileşimleri elektrokimyasal reaksiyonlarla sonuçlandırması korozyon oranını artırır. Mikroorganizmalar aynı zamanda hidrojen üretebilirler buda metallere zarara sebep olur. Birçok mikroorganizma ekstrasellüler zara sahiptir ve zehirli kimyasallardan organizmaları korur ve besinlerin zardan geçmesine izin verir. Biyofilmler koruyucu zarlarından dolayı birçok kimyasallara karşı dirençlidirler [15]. Biyofilmler mikrobiyolojik şartlara bağlı olarak metal solüsyonların ana yüzeylerinde çeşitli korozyonlara sebep olabilirler [17]. Mikrobiyel hücrelerin dönüşümsüz olarak polisakkarit matriks ve yüzey ile bağlantı

kurması ve bu yapıda üreyip gelişmesi sonucu makroskobik olarak opak yapıda, ortalama 100-500 mm yükseklikte koşullara göre değişen en ve boyda, kaygan, pürüzsüz, giderilmesi çok zor olan yapılardır. Matriks içinde kan pıhtısı, kristaller, toprak, metal korozyon artıkları bulunabilir bu nedenle biyofilmin rengi bulunduğu yere göre değişir [18].

2.10.1 Biyofilmin yapısı ve genel özellikleri

Biyofilm kütlelerinin %97 gibi büyük bir kısmını su oluşturur. Matriks içindeki diğer bileşenler ise; %1-2 EPS, %1-2 globuler glikoproteinler ve diğer proteinler, %1-2 nükleik asit, lipid, fosfolipitlerdir. Ancak bu oranlar mevcut organizmaların çeşidine, fizyolojik özelliklerine, gelişme ortamının doğasına, akışkanın tipine, genel fiziksel özelliklere göre değişebilmektedir. Polisakkarit, protein, DNA ve sudan oluşan ekstraselüler matriks biyofilm hücrelerinin tutunmasını sağlar. Yüzeye sıkıca tutunan bakteri burada çoğalarak önce mikrokolonileri, mikrokolonilerde büyüyerek ve genişleyerek biyofilm tabakasını oluşturur. EPS üretimi, organizmanın yüzeye dönüşümsüz olarak tutunması için gereklidir ve bu biyofilm oluşumunun bir göstergesidir. Olgun bir biyofilmin kütlelerinin %75–90'ını EPS oluşturmaktadır.

Biyofilmin yapısı, saf kültürler için türe, çoklu kültürler için substrata özgüdür. Heterojenik biyofilmlerde yapı çoğunlukla düzensizdir. Biyofilmin yapısı, etrafındaki akış oranı, farklı türlerin sayısı ve tipine bağlı olarak değişmektedir. Biyofilm kalınlığı laminar ve türbülant akış arasında maksimum seviyededir. Laminer alandaki kalınlık substrata ulaşabilirliğine, türbülant akışta ise aşınmaya bağlı olarak değişmektedir. Biyofilmler yoğun yüzeyler olarak bilinmekle birlikte, son yıllarda yapılan çalışmalarda, su ve besin maddesinin dağıtıldığı kılcal damar su kanallarının bulunduğu gözenekli bir yapısının olduğu belirlenmiştir. Biyofilm yapısındaki su kanalları mikrokolonilerin hem altında hem de arasında bulunmaktadır. Besinlerin biyofilm tabanına taşınması bu özel kanallarla olmaktadır. Hücresel atık biyofilmin yüzeyinde kanallarla gizlenir. Taşıma işlemi, su yardımıyla ya da pasif difüzyonla kolaylaştırılır. Kolaylaştırılmış taşıma biyofilm içerisine molekül taşınmasına yardımcı olur. Ayrıca su kanallarının, içteki alanlara oksijen taşıdığı da belirlenmiştir [19].

2.10.2 Mikroorganizmaların yüzeye tutunması

Mikroorganizmalar gelişim evrelerine göre planktonik ve yerleşik (sessile) olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Planktonik hücreler bireysel olarak serbest yaşarlar. Yerleşik hücreler ise bir yüzeye tutunur ve bir araya gelerek topluluk halinde fonksiyonlarını gerçekleştirirler. Bakterilerin yüzeye tutunmaları zamana bağlı bir oluşumdur ve bu durum dönüşümlü ve dönüşümsüz olmak üzere iki basamakta incelenebilir [19].

2.10.2.1 Dönüşümlü tutunma

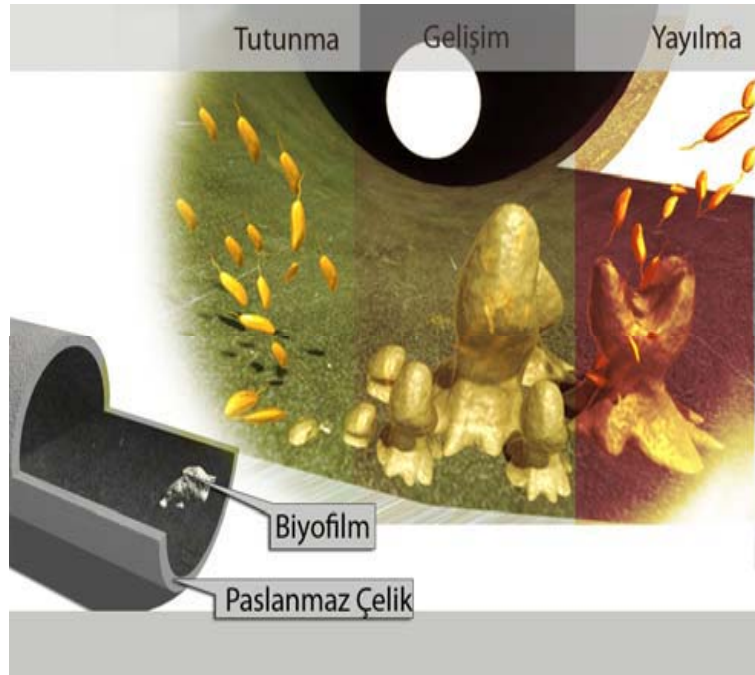
Dönüşümlü basamakta, bakteri hücresi yüzey ile tam olarak temas etmemekte, ancak bakteri hücresi ile yüzey arasında uzun mesafeli etkileşimler meydana gelmektedir. Bunlar elektrostatik güçler, hidrofobik etkileşimler ve Van der Waals güçleri olup zayıf etkileşimlerdir. Elektrostatik etkileşimler daha çok itici güçlerdir, çünkü bakteriler ve katı yüzeyler negatif yüklüdür. Yüzeyle ilk temasın gerçekleşmesinde hidrofobik etkileşimlerin katkısı büyüktür. Hücreler bu fazda, durulama gibi basit yıkama işlemleri ile kolayca uzaklaştırılabilirler. Dönüşümlü tutunma durumu, yapışan ve durgun haldeki hücreler arasındaki dengeli dağılımın bir sonucu olabilir. Burada mikroorganizma yüzeyin yakınındadır, ama henüz yüzeyle temas etmemiştir [19].

2.10.2.2 Dönüşümsüz tutunma

Dönüşümsüz tutunmada ise yüzeyle kısa mesafeli etkileşimler olan dipol-dipol etkileşimi, hidrofobik etkileşimler, iyon-dipol etkileşimi, iyonik ve kovalent bağlar ve hidrojen etkileşimleri oluşmaktadır. Mikroorganizmalar dönüşümlü olarak bağlanırken, yüzeyde yaşamak için yeterli besin maddesini olup olmadığını araştırır. Bakteri hücreleri flagella ve pili gibi organelleri ile ve EPS oluşturarak yüzeylere dönüşümsüz olarak bağlanabilirler. Katyonlar, çeşitli makromoleküller ve koloidal materyaller boru hattında tutulduğunda, mikroorganizmalar öncelikle organik materyale dönüşümlü olarak, sonra da flagella ve fimbriaları ile dönüşümsüz olarak tutunurlar. Yüzeye tutunan bakteri hücreleri, membrana bağlı proteinlerden EPS üretir. Ancak EPS oluşturmeyen bazı bakteri türlerinin de yüzeylere bağlanabildiği belirtilmektedir. Dönüşümsüz basamakta, hücrelerin yüzeylerden uzaklaştırılması fırçalama ve kazıma gibi güçlü işlemlerin yapılmasını gerektirmektedir [19].

2.10.3 Biyofilm oluşumu

Biyofilm oluşumunun son aşaması yüzey kolonizasyonudur. Tutunan bakteri gelişir ve daha sonra bölünür. EPS de, diğer planktonik hücrelerin yakalanması da sağlanır. Bu aşamada bir bakteri hücresi yüzeyde koloni oluşturduktan sonra (ilk koloni), aynı yüzeye diğer bakteriler de koloni oluşturur (ikincil koloni). Biyofilm büyüdükçe, polimer matrisinde kapsül oluşturmuş mikroorganizmalarda da artış görülür. Daha sonraki evrede ise, mikrokoloniler büyürler ve kompleks, mantar şeklindeki yapılara veya kulelere dönüşürler. Biyofilm gelişiminin kopma veya ayrılma evresinde tek bir bakteri veya bakteri kümeleri biyofilm tabakasından koparak ortama yayılır. Bu ayrılma işlemi dış kuvvetlerin etkisiyle olabileceği gibi, biyofilm oluşum basamağının bir parçası olarak tek bir hücrenin veya çoklu hücrelerin kopmasının bir sonucu olur. Şekil 2.3’de bakterilerin paslanmaz çelik yüzeyde biyofilm oluşum aşamaları gösterilmiştir [19]



Şekil 2.3 Bakterilerin paslanmaz çelik yüzeyde biyofilm oluşturma aşamalar [19]

2.10.4 Biyofilm oluşumunun engellenmesi ve kontrolü

Biyofilm oluşumunun kontrolü ve engellenmesinde ilk aşama biyofilm oluşmadan gerekli tedbirlerin alınmasıdır. İşletmelerde, belirli aralıklarda işletmeye uygun ve etkili bir temizlik işlemiyle mikroorganizmaların tutunabileceği organik maddeler uzaklaştırılmalı

ve bunu etkili bir dezenfeksiyon uygulaması izlemelidir. Gıda işletmelerinin büyük bir kısmında, temizlik sırasında biyofilmin uzaklaştırılması için yüzeye mekanik kuvvet uygulanmaktadır. Mekanik işlemler arasında yer alan otomatik fırça veya yüksek basınçla temizlik yapılması, jel temizleyiciler veya düşük basınçla yapılan temizlikten daha etkilidir. Son yıllarda biyofilm oluşumunu engelleme yöntemleri arasında elektriksel alanlar, katalize modifiye yüzeyler, ultrason, enzimler, amonyak ve formaldehit, deterjan maddeleri, yüksek basınçlı temizleme sistemleri kullanımı tercih edilmektedir. Ancak her birinin etkinliği uygulanan yüzeye, biyofilm oluşturan bakteri türüne ve uygulama şekillerine göre farklılık gösterebilmektedir. Planktonik hücrelerle kıyaslandığında, biyofilm oluşturan hücreler; antibakteriyel maddelere, iodin, iodinpolivinil-pirollidon kompleksi, klorin, monokloramin, peroksijenler ve gluteraldehit gibi biositlere ve ısıya karşı daha dayanıklıdır. Bu nedenle biyofilm üzerine yapılan araştırmaların bir diğer yönü de mikroorganizmalar tarafından oluşturulan ve her bir mikroorganizma için farklı kompozisyona sahip biyofilmin engellenmesi ve/veya ortadan kaldırılması üzerinedir. Biyofilm hücrelerinin antibakteriyel maddelere karşı dayanımının, planktonik hücrelerden en az 500 kat daha fazla olduğu ifade edilmektedir [19].

2.10.5 Biyofilmlerin korozyonu azaltma etkileri

Mikroorganizmalar her zaman korozyonu artırmayabilirler. Aynı bakteriyel türler hem koroziif hem de koruyucu etkiler gösterebilmektedir [3]. Örneğin Hernandez ve arkadaşları biri *Pseudomonas* sp. olan iki mikrobiyal türün korozyon etkilerini rapor etmişlerdir. Değişen koşullar ile bir çok aynı mikroorganizmalar koruyucu ve korozyonu yavaşlatan etkiler göstermektedir. Bu araştırmacılar aerobik *Pseudomonas* sp. ve fakültatif anaerobik *Serratia marcescens* gibi yapay deniz suyu içindeki bakterilerin varlığını, yumuşak çeliğin korozyon inhibitörü olarak rapor edilmiştir [20].

Demir indirgeyen bakteriler, korozyonu hızlandırmada ve yavaşlatmada iyi bir örnek olarak verilebilir. Bu bakteriler genellikle çözünmemiş Fe^{+3} iyonunu çözülmüş Fe^{+2} ye dönüştürürler. Metal altında demir oksit koruyucu tabaka olur [3].

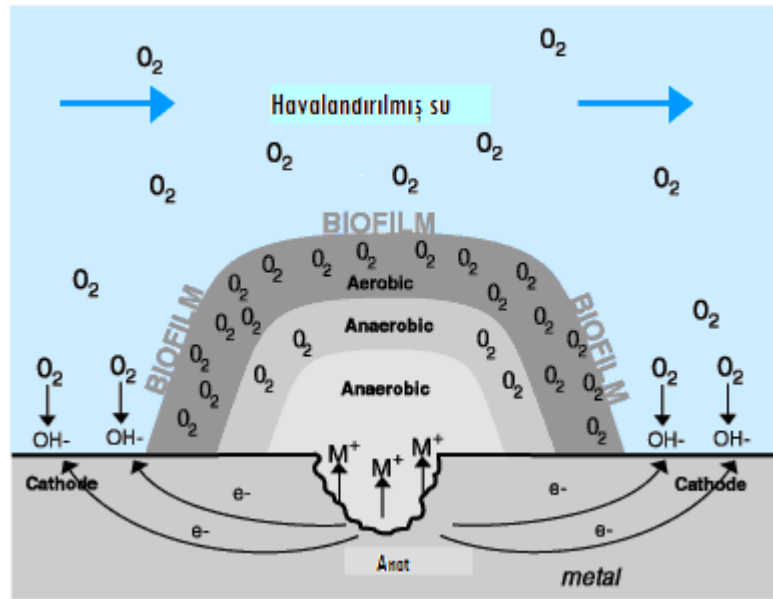
Ornek ve arkadaşlarının deneysel çalışmalarında bazı alüminyum alaşımların çukur korozyonunda biyofilmin koruyucu etkisi ile korozyon inhibitörü olabildiklerini göstermişlerdir. *Shewanella algae* ve *Shewanella ana* önemli derecede yumuşak çelikte ve

pirinçte korozyonu azalttığı belirlenmiştir. Bu çalışmalar, bakteri türlerinin oksijen indirgeyerek ve anodik reaksiyonlarla birlikte korozyon oranının azaltabildiklerini önermişlerdir [21].

2.11 Mikrobiyolojik Korozyonun Oluşumu

Biyokorozyon, yeni bir korozyon formu olmadığı için fakat pek sık olarak üç faktörün gelişmesiyle sonuçlanan bir olay olduğunun altını çizmek gerekir. Bu faktörler;

1. Genellikle az agresif olan sulu bir ortam.
2. Ortamın etkisinde kalmış bir malzeme.
3. Varlıkları genellikle gözden kaçarak ihmal edilmiş ve dikkate alınmamış çeşitli türdeki mikroorganizmalar [6].



Şekil 2.4 Mikrobiyolojik korozyon oluşum mekanizması [22]

Korozyona neden olan biyofilm bağımsız organizmaların, genel olarak da mikroorganizmaların, yüzeyde birikmesiyle gelişme göstermekte ve sonuçta ortamdaki oksijen konsantrasyonu içinde metal ve biyofilm tabakanın etkileşimleri biyokorozyon oluşumuna neden olmaktadır. Biyokorozyon, bir metalin elektrokimyasal olarak çözünmesidir. Bu elektrokimyasal reaksiyonlar şekil 2.4’de olduğu gibi metalle yüzeydeki biyolojik yapının karşılıklı etkileşimi ile birçok aşamada gerçekleşmektedir. Biyokorozyonun ilk aşaması zorunlu olarak metal yüzeyinde gelişen bu film

formasyonundan başlamaktadır. Bununla birlikte bir biyofilm tabakası her zaman için bir biyokorozyon nedeni olmadığını belirtmek gerekir. Biyotabaka ile biyokorozyon arasında her zaman bir ilişki de olmayabilir. Korozyona neden olan bakteriler farklı metabolik özelliklere sahiptir. Bunların demir iyonlarını ve sülfürleri oksitleyici, oksijeni, sülfatları, tiyosülfatları ve demiri indirgeyici bir yetenekleri vardır. Ortam ve ortamın fizikokimyasal özellikleri de biyokorozyon aktivitelerinde belirleyici bir rol oynamaktadır.

Bilindiği gibi ortamlar gaz, sıvı ve katı maddelerden meydana gelmektedir. Bu farklı ortamların sahip oldukları sıcaklık, pH değerleri, oksijen miktarları, içerdikleri organik ürünler, nem miktarları gibi fizikokimyasal kompozisyonlar mikrobiyolojik formasyonların gelişimlerinde etkili olmaktadır. Biyokorozyon olgusu ilke olarak biyofilme bağlıdır. Hemen hemen tüm metaller steril olmayan ortamlarda biyolojik bir film tabakasıyla kaplanırlar ve zamanla biyokorozyon mekanizmaları geliştirirler. Metallerin çoğu biyokorozyondan etkilenmeye uygundur. Demir, çelik ve alaşımları dışında diğer bazı metaller de uygun ortamlarda ve şartlarda çukurcuk korozyonuna maruz kalabilirler. Metal yüzeyine mikroorganizmalarca oluşturulmuş ve çeşitli bölgelere dağılmış biyofilm koloni formasyonları yüzeyde farklı havalanma bölge şekilleri oluştururlar. Dolayısıyla bu bölgelerle koloniler arası farklı oksijen derişimleri meydana gelir ve kolonilerin merkezinde de metale temas sonucu oksitlenir. Metalin iki bölgesindeki bu farklı oksijenlenme potansiyel elektrik farklılığına ve sonuçta bir korozyon akımına neden olur. Bu oluşum farklı havalanma ile meydana gelen korozyon şeklidir.

Oluşum aslında basit değildir. Bakterilerin doğası, organik molekül salgılama özellikleri ve solunum tipleri burada belirleyici olmaktadır. Eğer bakterilerin solunum mekanizmalarında elektronları alan oksijense ve bu bakteriler tarafından oluşturulmuş bir biyofilmde bakteriler tarafından oksijen tüketim hızı, biyofilm içindeki oksijenin difüzyon hızı kadarsa, bu durum korozyon oluşumunu önleyebilir. Demir yüzeyinde bakterilerin geri dönüşümsüz adezyonları ve onların biyofilmdeki gelişmeleri, farklı havalanma bölgeleri yaratmaktadır. Diğer yandan kolonileşme olmamış yüzeyler oksijen ortamıyla ilişki halinde kalırlar. Böylece anot $Fe(O)$ ve katot O_2 , arasında farklı bir elektrik potansiyeli, değişik oksijen basınçları meydana gelmekte ve sonuçta bir korozyon akımı başlamaktadır. Değinildiği gibi biyofilmin gelişme koşulları ortamla da ilişkilidir. Akışkan ortamlarda, akış hızı artışı ortamda bulunan çözünmüş oksijenin metal yüzeyine daha çabuk ulaşmasını sağlayabilir. Bu hızın belirli bir değeri aşması halinde metal yüzeyine aktarılan oksijen

miktarı metalin pasifleşmesine yetebilir. Yani biyo oluşum ile akış hızı benzer nitelikte ise metal yüzeyi bir biyofilm tabakası ile örtülmüş olacak ve ortamdaki bakteriler bu oluşuma ara vereceklerdir. Çözünmüş oksijen böylece aynı zamanda bakteriler tarafından tüketilecektirler. Böylece metal yüzeyinde farklı oksijen basınçlarında bir azalma meydana gelecek ve sonuçta anot ve katot bölgeleri ortadan kalkacaktır. Eğer biyofilm fazla hidrodinamik basınç altında oluşursa, metal [Fe(II)] ortam tarafından harekete geçirilecek ve biyofilmdeki oksijen yayılacaktır. Böylece korozyon hızlanacaktır [6].

2.12 Korozyonu Hızlandıran Mikroorganizmalar

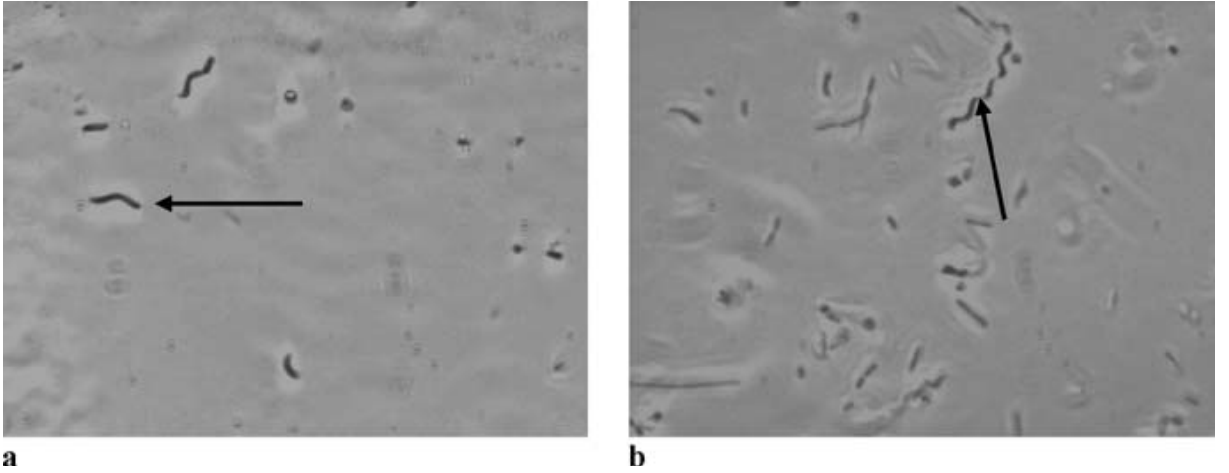
2.12.1. Sülfat indirgeyen bakteriler (SRB)

Sülfat indirgeyen bakteriler (SRB) anaerobik mikroorganizmalardır ve MIC problemlerinde büyük derecede etkilidirler. Uygun bir çevre bulana kadar bu period içinde aerobik ortamlarda hayatlarını sürdürebilirler [15]. Sülfat indirgeyen bakteriler anaerobik bakteriler olmalarına rağmen bazı türleri oksijene toleranslıdır [23]. Sülfat indirgeyen bakteriler enerjilerini organik besinlerden sağlarlar. 1934 yılında Hollanda da Von Wolzogen Kurh ve Van der Vlught, SRB aktiviteleri tarafından meydana gelen anaerobik korozyonun önemli değerlerini sağlamışlardır. Bu iki bilim insanı katodik depolarizasyon teorisi olarak adlandırmışlardır [3].

Sülfat indirgeyen bakteriler (SRB) çok farklı habitatlardan izole edilebilmektedir. Bu durum onların doğada oldukça yaygın olduklarını göstermektedir. Deniz, nehir veya göl sedimentleri bu bakterilerin tipik habitatlarıdır. Ayrıca petrol yatakları, çeltik tarlaları, maden atık suları, soğutma kuleleri ve atık arıtım tesisleri gibi tarımsal ve endüstriyel su sistemlerinde de yaşayabildikleri belirtilmiştir. Bunların dışında yüksek ve aşağı organizasyonlu hayvanlar ile, insanların bağırsaklarından da izole edilmektedirler. Sülfat indirgeyen bakteriler, ortamda bulunan sülfat (SO_4^{2-}) iyonlarını son elektron alıcısı olarak kullanarak bunları asidik bir ürün olan hidrojen sülfüre (H_2S) indirgemektedirler. Oluşan H_2S 'ün çelik, karbon çelik gibi metallerde çok ciddi korozyon hasarlarına neden olması birçok endüstriyel çevreyi olumsuz etkilemektedir. Ayrıca H_2S 'ün toksik etkisi, çalışanların sağlığı ve güvenliği açısından da büyük bir tehlike oluşturmaktadır. Endüstriyel çevre ve dolayısıyla ekonomik açıdan önemli olan SRB, aynı zamanda insan sağlığına önemli ölçüde zarar verebilmektedirler [24].

Birçok ortak tür 25-30°C de bulunurlar. Bununla birlikte 60°C de bazı fonksiyonlarını gerçekleştirebilirler. SRB'ler sıvı ortamlarda siyah tortular oluştururlar ki bunlar bu bakterilerin karakteristik kokularını meydana getirir [15].

Sülfür indirgeyici SRB 'ler demir malzemenin ve alaşımlarının ister deniz ortamında (sülfat bakımından zengin) ister yerüstünde çukur korozyonuna neden olurlar. Hidrojen sülfür (H_2S) karşısında anodik bir çukurun oluşmasına katkıda bulunurlar. SRB 'lerin etkisi sonucu oluşmuş temel korozyon ürünleri demir sülfür bileşiğidir (FeS). S^{2-} bakteri metabolizmasından ve $Fe(II)$ metal yüzeyinin anodik reaksiyonundan ileri gelmektedir. Metal yüzeyinde FeS ' ün varlığı galvanik bir hücre yaratmaktadır ki, burada Fe sistemin anodu, FeS ise katodunu oluşturmaktadır. Bazı durumlarda (hidrojene bağlı olarak) katodun etkinliğinde ve korozyonda azalmalar görülebilir [6]. Fotoğraf 2.1'de sülfat indirgeyen bakterilerin iki farklı morfolojileri verilmiştir.



Fotoğraf 2.1 SRB' lerin karışık kültür içinde bulunan farklı yapıları a: vibrio b: spiral [3]

2.12.2 Demir/ Mangan yükseltgeyici bakteriler

Demir ve mangan yükseltici bakteriler birlikte MIC' te bulunurlar ve tipik olarak çelik üzerinde çukur korozyonu oluştururlar. Yüksek konsantrasyonlu mangan demirli alaşım korozyonunda biyofilm içerisinde bulunur.

Demir ve mangan yükseltgeyici bakteriler genel olarak aerobik bakterilerdir. Gallionella, Sphaerotilus, Leptothrix ve Crenothrix gibi demir ve mangan yükseltgeyici bakteriler ya

çözeltide çözünmüş olarak ya da yüzeyde çökerek bulunan Fe^{+2} iyonunu Fe^{+3} iyonuna yükseltger. Aynı bakteriler Mn^{+2} iyonunu da Mn^{+4} iyonuna yükseltgeyebilir ve böylece mikroorganizmalar enerji elde etmiş olurlar. Oluşan Fe^{+3} iyonu, klorür iyonlarının bulunduğu ortamda demir klorür (FeCl_2) oluştururlar ve demir klorür oldukça korozyon bir bileşik olup ortamın pH'sının yaklaşık 1 gibi çok düşük seviyelere inmesine sebep olurlar, östenitik paslanmaz çelik üzerinde çukurcukların oluşmasına yol açarlar. Bir kısım Fe^{+2} iyonu ve oluşan Fe^{+3} iyonunda, aerobik bakteri şartlarında oksijenin indirgenmesi sonucu oluşan OH^- iyonu ile FeO(OH) , Fe(OH)_2 gibi pas denilen pasif korozyon ürünü de oluşturmaktadır yani çelik yüzeyinde koruyucu oksit filmi oluşur. Bu tip bakterilerin sebep oldukları birikimler klorür açısından zengindir ve tankların, boruların alt yerleridir. Bu noktalarda durgun su bulunma ihtimali en fazladır [14].

2.12.3 Kükürt/ Sülfür yükseltgeyici bakteriler

Kükürt/ sülfür yükseltgeyici bakteriler elementel kükürtü veya kükürt içeren bileşikleri yükseltgeyerek sülfürik asit oluşmasına yol açarlar. Sülfürik asit, pek çok metal için korozyon açısından oldukça tehlikelidir. Aerobik bakterilerdir. Thiobacillus, Thiodendron, Beggiatoa ve Sulfolobus bilinen aerobik kükürt yükseltgeyici bakterilerdir. Beton tesisler ve borular genellikle Thiobacillus bakterisinin üremesiyle hızla korozyona uğrarlar [14].

2.12.4 Asit üretici bakteriler

Bazı anaerobik organizmalar organik asit üretirler [15]. Bu tür bakteriler, organik asitler (asetik, süksinik, izobutirik asit vb.) veya inorganik asitler (sülfürik, nikrik, nitroz asit vb.) gibi etkili metabolik maddeler açığa çıkarırlar.

Örnek olarak, Thiobacillus bakterisi H_2SO_4 üretir (2.28) ve asitin etkisi ile korozyon ilerler. Aynı zamanda kükürt yükseltgeyici (2.29) bir bakteridir [14].



Sülfürik asit ve nitrik asit korozyonunda başlıca problem, meydana gelen tuzların suda çözünebilir özellikte olması ve böylece koruyucu korozyon ürünü tabakası oluşumunun mümkün olmamasıdır [14].

2.12.5 Şlaym (Slime) üreten bakteriler

Pek çok bakteri kaygan salgılar oluşturur. Demir yükseltgeyici bakteriler, yapışkan sulu demir hidroksit ($\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ gibi) çökeltileri meydana getirerek genellikle su sistemlerinde tıkanmaya sebep olur. Bilinen diğer salgı yapıcı bakteriler, *Pseudomonas*, *Escherichia*, *Aerobacter*, *Flavobacterium* ve *Bacillus* bakterileridir. Bu tür bakteriler, metal yüzeyinin hemen hemen tamamına yayılarak çoğalırlar ve oksijenin yayılmasını engelleyerek oksijen hücreleri oluşmasına yol açarlar. Oluşan salgılar, biyofilm oluşmasında ve bakterilerin birliktelikler halinde koloniler oluşturmalarına yardımcı olur [14].

2.12.6 Asit üreten mantarlar

Bazı mantarlar organik asit üretirler, demir ve alüminyum alaşımlarını aşındırırlar [15].

2.13 Mikrobiyolojik Korozyonun Tespiti ve Önlenmesi

Mikrobiyolojik korozyonun başlangıçta basit gözle muayene ile tespiti zordur. Mikrobiyolojik korozyonun bulunup bulunmadığının tespiti veya doğrulanmasına yardımcı olabilmek amacıyla bir seri gözlem bilgileri verilmiştir:

1. Yüzey korozyonundan ziyade çukur korozyonun oluşması
2. Mikrobiyolojik salgı kütlelerinin oluşması
3. Anaerobik sistemlerde hidrojen sülfürün açığa çıkması
4. Aerobik sistemlerde demir hidroksitin oluşması
5. Geniş bakteri veya mantar popülasyonu
6. Sulu sistemlerde veya su içermeyen sistemlerde, bazı alanlarda su birikmesi
7. pH değerinin 4,0-9,0 arasında olması (genellikle mikrobiyolojik korozyonda bu pH aralığında meydana gelir)

Yukarıdaki sayılan belirtilerin bir veya bir kaçının gözlenmesi durumunda mikrobiyolojik korozyon ihtimalinin mevcut olduğu göz önüne alınmalıdır.

Mikrobiyolojik korozyonun oluşmadan önlenmesi, var olanın azaltılması veya yok edilmesine göre çok daha az maliyetlidir. Bu amaçla sürekli olarak bakteri sayımı yapılmalı ve miktar kritik değerlerin altında tutunmaya çalışılmalıdır. Su olmadan mikrobiyolojik korozyon olamayacağından sisteme giren su ile ilgili şu bilgiler sürekli olarak kayıt edilmelidir;

- Suyun kaynağı
- pH değeri
- Sertliği
- Tuz miktarı
- Çözülmüş oksijen miktarı
- Diğer iyonlar
- Sıcaklık
- Akış hızı [14]

Yüzeyde biyofilm aktiviteyi ve mikrobiyolojik korozyonu engellemek için genel koruma yöntemlerden başka, başvurulabilecek önlemlerin ilkinde dezenfektan maddelerin (örneğin klorlama gibi) kullanılması ve malzemede yüzeysel bakım çalışmaları oluşturmaktadır. Yüzeyde antibakteriyel içerikli çeşitli kaplama uygulamaları yanında, ortam koşullarının değiştirilmesi ve kapalı ortamların havalandırılması sonucu sülfat indirgeyen bakterilerin gelişebildiği koşullar ortadan kaldırılabilir. Ortama bazı biyositlerin (bakteriyosid) ilavesi de metal malzemede iyi sonuçlar verebilmektedir. Uygun kültür çalışmaları yapılarak bu biyositler tespit edilmeli, tesiste durgun bölgelerde kullanılmalıdır. Biyositlerin biyofilmin alt kısımlarına ulaşmaları mümkün olmayabilir. Bu durumda, biyositin etkisi azalacak veya tamamen yok olacaktır. Diğer taraftan bakteriler belirli bir süre sonra biyositlere karşı bağışıklık kazanmaktadırlar. Sürekli kültür çalışmaları ile yeni ve daha etkili biyositler bulunmalıdır.

Biyositler, yükseltgen (oksitleyici) ve yükseltgen olmayan diye iki ana grupta toplanabilir. Klor, ozon ve brom yükseltgen biyositlerdir. 0,5-7,5 aralığındaki pH değerlerinde çok etkili bir biyosit olan klor, mikroorganizmaların kontrolünde en çok kullanılan bir biyositir ve sisteme gaz olarak ilave edilir. Yükseltgen olmayan biyositler, mikroorganizmanın

metabolizmasına etki eder. Böylece elektron alış verişini kontrol altına alınarak mikroorganizmaların çoğalması yavaşlatılır.

Ayrıca katodik koruma yöntemleri de bu amaçla uygulanabilmektedir. Kullanılacak yöntem ve malzeme seçiminde her şeyden önce metalin alaşım durumuna, kullanım yeri ve şekli yanında, bulunmuş olduğu ortamın fiziko-kimyasal niteliklerine bağlı olarak belirlenmesi gerekir [6].

BÖLÜM III

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Cheng ve arkadaşlarının 2008 yılında yayınladıkları çalışmalarında Marina bakterisi olan *Vibrio natriegens*'in paslanmaz çelik üzerindeki mikrobiyolojik korozyonu yüzey analizleri ile araştırmışlardır. AFM, SEM, EDXA ve elektrokimyasal tekniklerden ise açık devre potansiyeli, elektrokimyasal impedans spektrometresi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon eğrilerine bakılmıştır. SEM ile metal yüzeyde biyofilm uzaklaştırıldıktan sonra altında oluşan mikro çukur korozyonu ortaya konulmuştur. Karbon, oksijen, fosfor ve kükürt varlığında biyofilm formasyonları EDXA ile meydana çıkarılmıştır. Bu çalışmada metal yüzey üzerindeki bakterilerin gelişim davranışları AFM kullanılarak gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal sonuçlar paslanmaz çelikteki korozyonun *Vibrio natriegens* varlığında hızlandığını göstermiştir (yük transfer direncinin azaltılmasına, potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinde korozyon akım yoğunluğunun artmasıyla). *V. natriegens* ve *D. vulgaris* geniş biyofilmler geliştirebilirler ve bunlar metal yüzeyde çoğalarak korozyona sebep olurlar. Metal kuponlar 1,3,7,14. günlerde bakteriye maruz bırakıldıktan sonra ortamdan çıkarılmış ve paslanmaz çeliğin yüzey morfolojisi MIC ten sonra korozyon ürünlerinin elementel bileşimlerini SEM ve EDXA kullanarak karakterize edilmiştir. İlk gün paslanmaz çelik üzerinde çok az bakteri gözlenmiştir. 3 gün sonra kuponların yüzeyinde aralıklarla *V. natriegens* hücreleri oluşmuştur ve bakteriler bir arada değildir. Devam eden periyotlarda hızlıca gelişmişler ve birikmişlerdir. Bununla beraber 14. kupon yüzeyindeki bakteri sayısı azalmıştır. AFM görüntüleri biyofilmler dinamik yapısal birikimler olduğunu doğrulamaktadır. Elektrokimyasal sonuçlar göstermiştir ki paslanmaz çelikte açık devre potansiyeli bakteriler varlığında yüksek oksidasyon direncinde az soya doğru kaymıştır [5].

Carlos A. ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan çalışmada deniz suyu içerisinde korozyon inhibitörü olan imidazolinin, *Desulfovibrio vulgaris* üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu nedenle *D. vulgaris*'in gelişimi, izolasyonu ve morfolojik bakımdan karakterizasyonu 21 gün boyunca besiyeri olarak kullanılan sentetik deniz suyunda ASTM D665-98 standartına göre çalışılmıştır. Elektrokimyasal ses cihazı (EN) ile mikroorganizmalar tarafından meydana getirilen korozyon tipi belirlenmiştir. SEM kullanılarak bakterilerin tutunması gözlemlenmiştir. Korozyon inhibitörlerinin etkilerini

değerlendirmek için Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılmıştır. Sülfat indirgeyen bakterilerin varlığında optimum inhibitör konsantrasyonu kullanılmıştır. Bu çalışmada, AISI 1018 yumuşak çelik kuponları kullanılmıştır. ASTM D665-95 standartlarına uygun yapay deniz suyu kullanılmıştır. Bakteri varlığında korozyon inhibitör davranışları ve çelik yüzeyinde bakteri varlığı boyunca lokalize olmuş korozyon EN kullanılarak imidazolinli yada imidazolinsiz *D. vulgaris* gelişim eğrisi gözlenmiştir. İmidazolin varlığında ve yokluğunda bakteri etkileri belirlenmiştir. LI ve Rn doğal korozyon metotları ve oranları belirlenmiştir. Bakteri gelişiminin ilk fazı (LAG) inhibitör tabakları üzerinde bakteri etkisi görülmemiştir çünkü bakteriler yapay deniz suyunda kendi metabolizmalarını iyileştirirler. Diğer bir deyişle bakteri gelişiminde imidazolinin önemli bir etkisi vardır bu yüzden bakterilerin LAG fazı kısadır. LAG fazında korozyon lokalize olur ve LI ve Rn biyofilmin ayrılmasıyla açıklanır. İmidazolin ve bakteri arasındaki etkileşim boyunca bu fazda her iki durum karıştırılır ($D_v + inh$ ve $Inh + dv$) [25].

Gunasekaran ve arkadaşlarının 2004 yılında yayınladıkları çalışmalarında biyofilm formasyonlarının korozyonu engellemede bakteri etkisi araştırılmıştır. Yumuşak çelik kuponları *Pseudomonas flava* ve *Pseudomonas stutzeri* isimli iki bakteri kültürü içinde ayrı ayrı inkübe edilmiştir. Mikrobiyolojik korozyonun mekanizmasını anlamak için kütle değişim ölçümleri ve EIS ölçümleri gibi çeşitli elektrokimyasal ve biyolojik deneyler yapılmıştır. Maruz bırakılan yüzeyler SEM ve EDAX kullanılarak, kazınmış yüzey filmleri FT-IR spektrokopisi kullanılarak incelenmiştir. Sonuç olarak *P. flava* fosfat filmlerinin korozyon inhibitif özelliklerinin üzerindeki etkiyi çoğalttığı görülmüştür. Bu çalışmada *P.flava* ve *P.stutzeri* içeren bazal tuz ortamında paslanmaz çeliğin korozyon davranışı çalışılmıştır. Kontrol ortamı olarak trisodyum sitrat içeren ve glukoz içermeyen bazal tuz solüsyonu kullanılmıştır. Sayımlar 1.,4. ve 7. günlerden sonra alınmıştır. Biyokimyasal analizler yumuşak çelik kuponlarının sadece bazal tuz çözeltisine ve *P.flava*, *P.stutzeri* içeren bazal tuz çözeltisine ayrı ayrı daldırılmıştır. EIS ölçümleri için 10 mV AC sinyali kullanılmıştır. Yüzey analizlerinde 1x1 cm ebatlarında olan test kuponları kontrol bazal tuz solüsyonuna ve *P. flava* ve *P. stutzeri* içeren bazal tuz solüsyonuna 7 gün için ayrı ayrı maruz bırakılmıştır. Kritik noktalar kurutulmuştur Sonuç olarak zamanla bakterilerin çoğaldığı görülmüştür. Bazal tuz solüsyonu kontrol ortamı fosfat varlığında steril deniz suyu ortamı ile karşılaştırarak BSS kontrol ortamında düşük korozyon oranı gözlenmiştir. Yumuşak çelik yüzeyinde koruyucu tabaka formları korozyonu önlemiştir. *P. flava* ve *P. stutzeri* varlığında yumuşak çelik üzerinde daha az korozyon oranı gözlenmiştir. Korozyon

oranındaki maksimum azalma 7 gün sonra *P. flava* bulunan ortamdaki test kuponlarında gözlenmiştir [26].

Ismail ve arkadaşları (2002) yaptıkları çalışmada, yumuşak çeliğin korozyonunu aerobik koşullar altında aerobik bakterilerin (*Pseudomonas fragi* K suşu) monokültürlerinde, akışkan sistemlerde elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile araştırmışlardır. Örneklerin üzerinde oluşan biyofilmden sonra yumuşak çelikte korozyon oranı azalmıştır. Solüsyon arasındaki akıcı nitrojen, yumuşak çeliğin korozyon oranını indirmesinde *P. fragi* K suşundan daha az etkili olmuştur. Bakteri ile birlikte daha çok etkili olmuştur. Deneylerin ilk aşaması korozyon oluşumunun steril kontrol içerisinde bakteri ile bağlantısını karşılaştırmak için uygulanmıştır. Deneylerde korozyon gözlenmesi üzerinde akışkan besin oranı etkileri incelenmiştir. Dört bakteriyel test sistemi bu deneyler için kullanılmıştır. *P. fragi* K suşu tarafından üretilen biyofilm formasyonu deneysel koşullar altında tamamen hızlıdır ve bunu aynı odaklı lazer tarayıcı mikroskobu doğrulamıştır. Elektrokimyasal doğru akım (DC) ölçümleri steril LB besiyeri ve *P. fragi* K suşunun bulunduğu besiyeri içinde bulunan yumuşak çelik için yapılmıştır. Bakteri olan test hücrelerinde örneklerin her birinde açık renkli biyofilm görülmüştür. Ortam planktonik bakterilerin varlığında biraz bulanık olabilir. Deneyler boyunca kontrol test hücrelerinde ortam temiz kalmıştır ve biyofilm gözlenmemiştir. Diğer deney yumuşak çelikte korozyon üzerinde yaşayan *P. fragi* K suşunun etkilerini belirlemek için uygulanmıştır. Tetrasiklin (200 mg /L son konsantrasyon) *P. fragi* K suşunu öldürmek için biyoreaktörün besinine eklenir, cansız biyofilm üretmek için çalışılır. Bu testin en iyi sonucu biyofilm bakterilerini öldürmek için eklenen tetrasiklinin etkilerinin belirlenmesiyle yorumlanır. Sonuçlar deneyler süresince kullanılan tetrasiklin konsantrasyonu biyofilm içindeki yaşayan *P. fragi* K suşunun sayısını azalttığını göstermiştir. Steril LB ortamında yumuşak çeliğin korozyonunda oksijenin azalmasının etkilerini incelemek için çalışılmıştır. İki steril kontrol test hücresi LB ortamı ile doldurulmuştur ve 5 gün stabilize kalmıştır. Hücrelerden birinin içindeki hava yüksek oranda azot gazı gönderilerek uzaklaştırılmıştır. İki gün sonra çözünmüş oksijenin yerine azotun etkileri okunmuştur. Aerobik koşullarda yumuşak çelikte korozyon davranışı *P. fragi* K suşu monokültüründe EIS kullanılarak akışkan sistemlerde çalışılmıştır. Rp değerleri steril LB ortamına farklı zamanlarda maruz bırakılınca önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Fakat bakterisiz LB ortamına göre *P. fragi* K suşu varlığında Rp artmıştır. 10 gün sonra *P. fragi* K suşu varlığında yumuşak çelik örneklerinde Rp artmıştır. LB ortamı içinde *P. fragi* K suşu varlığında yumuşak

Çelikte korozyon önemli derecede azalmıştır. R_p bir faktör ile 10 dan 20 ye artmıştır, steril LB ortamı içinde kıyaslanmıştır. Sonuç olarak, biyofilm varlığında korozyon ürünlerinin difüzyonuna bariyer gibi davranır ve dolayısıyla metal çözünmesini önler, elektrot yüzeyinde oksijen konsantrasyonu azalması ve bakterilerin ürettiği metabolik ürünlerin yumuşak çelikte korozyon inhibitörü gibi davranabildiği söylenebilir [27].

Ismail ve arkadaşları 1999 yılında yayınladıkları çalışmalarında aerobik ve anaerobik bakterilerin varlığında 304 paslanmaz çeliğin sabitliği EIS ve SEM incelemeleri ile sürekli akıcı sistemlerde araştırılmıştır. Sonuçlar paslanmaz çeliğin açık devre potansiyeli yaklaşık +150 mV da aerobik bakterilerin varlığında elektropozitif yönünü değiştirdiğini göstermiştir. Açık devre potansiyelinde gözlemlenen değişiklikler katodik reaksiyon oranının artmasıyla elektropozitif yn ile açıklanabilmektedir. Ayrıca aerobik biyofilmlerin varlığı paslanmaz çeliğin polarizasyon direncinde azalmada öncülük etmiştir. Sadece *P. fragi* varlığında elektrokimyasal impedans tepkisi 500 k Ω da R_p ile kapasitif davranış gösterir. Anaerobik sülfat indirgeyici bakteri (SRB) eklenmesiyle lokalizasyon korozyonunun artmasından dolayı test ortamı 12 k Ω R_p azalmıştır. *Desulfovibrio vulgaris* (bazı deneyler içine eklenmiş olan bu bakteriler) aerobik ortamlarda da gelişebilen bakterilerdir. SRB'lerin çözeltilerin oksijen içerdiği zamanda anaerobik alt tabakada aktive olabildikleri gözlenmiştir. Bu deneylerde aerobik bakteriler ile besiyerinin inokulasyonundan sonra 3 ve 7. günden itibaren SRB eklenmiştir. Bunun sonucu olarak SRB lerin eklenmesiyle önceki örneklerin üzerinde aerobik bakterilerin varlığında biyofilm üretilmiştir. EIS ve SEM, aerobik bakteri olan *P. fragi*, ve anaerobik bakteri olan *D. vulgaris* li ikili kültürün varlığında paslanmaz çeliğin incelenmesinde kullanılmıştır. 304 tipi paslanmaz elik steril Baar's besiyerinde çukurcuk aşınması görülmemiştir. 304 paslanmaz elik steril besiyeri içinde ve aerobik bakteri varlığında sağlamdır. Bununla birlikte aerobik bakterilerin varlığında paslanmaz çelikte korozyon mikroukurcukları gözlenmiştir. SRB kombinasyonları ve aerobik bakteriler önemli derecede R_p değerini azaltmıştır ve bölgesel korozyonu yükseltmiştir [28].

Hernandez ve arkadaşları 1994 yılında bakteriler tarafından olan çelikteki korozyon inhibisyonunu çalışmışlardır. Yumuşak elik yapay deniz suyu içinde *Pseudomonas sp.* S9 suşuna ya da *Serratia marcescens*'e maruz bırakılmıştır. Elektrokimyasal teknikler ile doğal deniz suyu içindeki korozyon direnci artışı gözlenmiştir. Biyolojik analizler sistem tanımlamada uygulanmıştır. Yumuşak elik bakteri ile kaplandığı ve sonra yapay deniz

suyuna batırıldığında inhibisyon etkileri gözlenmiştir. Örnekler bakteri ile kaplandığında doğal deniz suyuna transfer edilmiştir. İlk iki hafta boyunca inhibisyon etkileri kaybolmuştur. Bilindiği gibi mikroorganizmalar farklı yollarda korozyonu etkileyebilirler. *Pseudomonas* cinsi bakterilerin korozyon artırdığını birçok çalışmada belirtilmiştir. Çünkü bu bakterinin polimer ürünü biyofilm yapmaktadır. Demir ve nikelin korozyon oranı, *Pseudomonas sp. S9* ve *S. marcescens* kolonilerin varlığıyla steril ortamla karşılaştırıldığında arttığı gözlenmiştir. Deneyler iyi kontrol altına alınmış laboratuvar şartlarında bakteri monokültürleri kullanılarak uygulanmıştır. EIS, R_p ölçümleri ve polarizasyon eğrisi gibi elektrokimyasal teknikler biyofilmlili ve biyofilmsiz yumuşak çelik üzerinde korozyon mekanizmaları ve korozyon oranlarını belirlemede kullanılmıştır. Tamamlayıcı korozyon potansiyel ölçümleri (E_{cor}) yapılmıştır. Doğal deniz suyundaki E_{cor} ölçümleri Kristineberg'teki marina korozyon laboratuvarından sağlanmıştır. Bakterili ve bakterisiz NSS içine farklı maruz bırakma zamanlarından sonra R_p değerleri elde edilmiştir. Hem *Pseudomonas sp. S9* hemde *S.marcescens* birlikte bakterisiz NSS ile karşılaştırıldığında belirgin olarak R_p değerleri artmıştır. 20 gün sonra *Pseudomonas sp. S9* sistemi kontamine olmuştur. İlk 20 gün boyunca *Pseudomonas sp. S9* varlığında yumuşak çeliğin korozyon oranı azalmıştır. Laboratuvar koşulları altında *Pseudomonas sp. S9* ve *S. marcescens*'in varlığında önemli derecede bakterisiz NSS'ye göre yumuşak çeliğin korozyon oranını azaltmıştır. Bu korozyon inhibisyonu yumuşak çeliğin bakteri ile kaplanması ve sonra NSS içine maruz bırakılmasından daha iyi olarak NSS içine bakterilerin asılmasında gözlenmiştir. Bu koruyucu tabaka içeren bakterilerin bir formasyonu olarak sonuçlanabilir [20].

Almeida ve arkadaşları 1999 yılında yayınladıkları çalışmalarında ısı değişikliğinde korozyon ile termofilik ve mezofilik bakterilerin biyofilm içinde birleşmesini çalışmışlardır. AISI-1020 karbon çelik kuponları üzerinde biyofilm gelişimine maruz bırakıldıktan sonra ısı değişimleri ölçülmüştür. Çalışılan ortam sıcaklıkları 41 ve 60 C⁰ arasında değiştirilmiştir. Planktonik ve sesil faz içinde SRB, anaerobik ve aerobik bakterilerin mezofilik ve termofilik türlerinin miktarını belirtmek için muhtemel sayı tekniğine başvurulmuştur (MPN). Elde edilen sonuçlarda her iki faz içerisinde termofilik aerobik bakterilerin sayıları artmıştır ve planktonik faz içerisinde $9.5 \pm 0.8 \times 10^6$ hücre/mL' dir. Biyofilm içerisinde maksimal hücre konsantrasyonu $7.8 \pm 0.6 \times 10^8$ hücre/cm²'dir. Geçen zaman ile termofilik anaerobik ve SRB'lerin sayısında artış gözlenmiştir. 60 gün sonra anaerobik ve SRB'ler için sırasıyla $5.8 \pm 0.4 \times 10^7$ ve $8.9 \pm 0.9 \times 10^4$ hücre/cm² sonuçları elde

edilmiştir. Karbon çelik yüzeylerin üzerinde biyofilm ayrıldıktan sonra korozyon SEM ile gösterilmiştir. Bakteri hesapları sonucu aerobik, mezofilik ve termofilik bakteri sayısının toplam mikroorganizma miktarından daha fazla olduğu gözlenmiştir [29].

Chang ve arkadaşları 2007 yılında yayınladıkları çalışmada, karbon çelik üzerinde mikrobiyolojik korozyonun elektrokimyasal davranışlarını araştırmışlardır. Marina mikroorganizmalarının ortamı içinde karbon çeliğin korozyon davranışları, EIS ve polarizasyon eğrisi ile araştırılmıştır. Karbon çelikteki korozyon işlevlerini deniz suyu içindeki saflaştırılmamış mikroorganizmalar hızlandırmışlardır ve korozyon potansiyeli katodik yöne kaymıştır. Polarizasyon eğrileri ve SEM resimleri, elektrot yüzeylerinin üzerinde üniform ve tam mikrobiyal filmler akım yoğunluğunu artırdığını göstermiştir. Anodik polarizasyonun kontrol prosedürünü ve stilini değiştirmiştir. Katodik polarizasyon eğrisinin eğimini artırmış, fakat korozyon potansiyeli azalmıştır. 200 mV da aşınma işlemi hızlanmıştır. EIS araştırmaları mikrobiyal filmin var olması, düşük frekansta impedansın azalmasına ve yüksek frekans tarafından impedansın artmasına neden olduğunu göstermiştir [30].

Yuan ve arkadaşları 2007 yılında yayınladıkları çalışmada, marina aerobik bakterisi olan *Pseudomonas* türünün 70/30 Cu-Ni alaşımının korozyonu üzerine etkilerini araştırmışlardır. 70/30 Cu-Ni alaşımının korozyon davranışları besin değeri yüksek yapay deniz suyuna dayalı ortamda marina aerobik olan *pseudomonas* bakterisinin varlığı ve yokluğunda elektrokimyasal deneyler, mikroskopik metotlar ve X ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile araştırılmıştır. Sonuçlarda Tafel ölçümleri göstermiştir ki kontrol örneklerle karşılaştırıldığında *Pseudomonas* bakterilerinin varlığı alaşımın korozyon oranını gözle görülür şekilde arttırmıştır. EIS bilgileri yük transfer direnci (R_{ct}) ve oksit film direnci (R_f) abiyotik ortam içerisinde artmıştır oysa *Pseudomonas* ile inoküle edilmiş biyotik ortam içinde önemli ölçüde azaldığını göstermiştir. Bakteriyel hücreler tercihen düzensiz biyofilm formunda kendilerini alaşım yüzeylerine yapıştırılar ve floresan mikroskobu tarafından gözlemlenirler. Biyofilm kaldırıldıktan sonra alaşımın yüzeyi üzerinde biyofilm altında mikro çukurcuk korozyonunun oluşumu SEM görüntüleri ile belirlenmiştir. XPS çalışmaları deneysel koşullar altında *Pseudomonas*'ın varlığında ve yokluğunda alaşım yüzeyi üzerindeki biyofilm gelişmesini göstermektedir. Ayrıca *pseudomonas* hücrelerinin ve bunların alaşımları üzerindeki ekstrasellüler polimerleri

formasyon işlevlerini yavaşlatmışlardır yada oksit filmlerin doğal koruyuculuğunu bozmuşlardır [31].

Faimali ve arkadaşları 2008 yılında yayınladıkları çalışmalarında havalandırılmış doğal deniz suyu içinde katodik olarak polarize edilmiş paslanmaz çelik üzerinde biyofilm ve oksijen indirgeme akımı gelişimini araştırmışlardır. Bu çalışmanın amacı paslanmaz çeliğin üzerinde korozyona sebep bakteriler ile deniz suyuna maruz bırakılmış aktif pasif benzer alaşımların mekanizmalarını en iyi şekilde anlamak için çalışılmıştır. Bu çalışmada katodik akımın gelişmesi, bakteri popülasyonu ve pasif tabakanın elektronik yapısı doğal deniz suyuna maruz bırakılmaları boyunca sabit potansiyelde polarize olmuş paslanmaz çelik örnekleri üzerinde araştırılma yapılmıştır. Biyofilm gelişmesinin ilk fazı boyunca katodik akım her bir sabit potansiyelde bakteri sayısı ile orantılı olarak artmıştır. Bununla beraber düzenli bakteri ve katodik akım arasındaki orantılılık faktörü yüklenmiş potansiyele bağlıdır. Genellikle orantılılık faktörü -150 mV dur. Ag/AgCl kritik değeri üzerinde potansiyel arttığı zaman orantılılık faktörü güçlü olarak azalır. Bu etki pasif tabakanın elektronik yapısı ile ilişkili olarak görülür. Gerçekten pasif tabakanın dış bölümü paslanmaz çelik üzerinde test edildiğinde -150 mv Ag/AgCl'den daha aktif potansiyellerde iletken madde olarak davrandığı bulunmuştur. Daha soy potansiyellerde yarı iletken bir n-tipine benzer. Her bir yüklenmiş potansiyel, biyofilm gelişmesinin ilk fazı boyunca bakteri miktarı ile orantılı olarak katodik akım artmıştır. Düzenli bakteri ve katodik akım arasındaki orantılık oranı yüklenmiş potansiyele bağlıdır [32].

Duan ve arkadaşları 2008 yılında yayınladıkları çalışmalarında doğal deniz suyu içerisinde anaerobik biyofilm tarafından karbon çeliğinin korozyon etkilerini araştırmışlardır. Doğal deniz suyu içine daldırılmış paslanmaz karbon çeliğin üzerinde anaerobik biyofilm içindeki bakteriler, moleküler biyolojik teknikler ve kültür edilme ile karakterize edilmiştir. Sülfat indirgeyen bakteri olan *Desulfovibrio caledoniensis* ve demir indirgeyen bakteri olan *Clostridium sp.* olan iki tip anaerobik bakteri kültüre edilmeden bulunmuştur. Korozyon mekanizmasının araştırılması için laboratuvar kültür koşulları içinde pas tabakadan kültüre edilmiş karışık bakteri ve izole edilen kükürt indirgeyen bakteriye bağlanarak elektrokimyasal impedans spektrosu elde edilmiştir. Demir kükürt üreten tek bir tür bulunmuştur ve korozyonu hızlandırmıştır. Fakat karışık türler korozyonu engellemişlerdir. Çeliğin anaerobik korozyon mekanizması ileri sürülmüştür ve çevresel önemi tartışılmıştır [33].

Stadler ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmalarında, metal maddelerin korozyondan korunması için mikrobiyal ekstrasellüler polimerik maddelerin (EPS) uygulanabilirliğinin gelişimini araştırmışlardır. Korozyonu engellemek için bakteriler tarafından üretilen ekstrasellüler polimerik maddelerin uygunluğunu araştırmak amacıyla MIC benzer bir sistem kurulmuştur. Daha sonra sülfat indirgeyen bakterileri içeren mikroorganizmaların değişik türleri ve *Pseudomonas* kültüre edilmiştir. Bu bakterilerden EPS'leri toplanmıştır. Bu maddelerin farklı metal maddeler üzerinde aşındırıcılıkları test edilmiştir. Bu maddelerin aşındırıcılıkları, elektrokimyasal sonuçlardan ve EPS'nin farklı davranışları üzerine dayanmıştır. EPS'ler seçilerek muhtemel incelemeler yapılmıştır. Anaerobik koşullar altında karbon çeliğin ve saf demir üzerinde EPS'nin aşındırıcılığı, *Desulfovibrio vulgaris* ve *D. indonesiensis*'in EPS'sinde gözlenmiştir. *D. alaskensis*'in EPS'si ile korozyon aşınması görülmemiştir. *D. alaskensis*'in EPS'si korozyonu önlemek için inhibitör madde olarak kullanılabilir [34].

Liu ve arkadaşları 2007 yılında yayınladıkları çalışmalarında, 1Cr18Ni9Ti' nin elektrokimyasal impedans spektrosunun (EIS) karakteristiği üzerinde sülfat indirgeyen bakterilerin (SRB) etkilerini araştırmışlardır. SRB çözeltisi içinde 1Cr18Ni9Ti' nin elektrokimyasal karakteristikleri ve 1Cr18Ni9Ti'nin yüzeyi üzerindeki SRB'lerin biyofilmleri, elektrokimyasal, mikrobiyolojik ve yüzey analiz metotları ile çalışılmıştır. 1Cr18Ni9Ti'nin EIS si, 2,4,8. günlerdeki kültür zamanlarında sırasıyla SRB'li ve SRB'siz çözelti içinde ölçülmüştür. Ölçümlerde iki test metodu kullanılmıştır. Bunlar daldırmadan elektrot metodu ve daldırılmış elektrot metodudur. SRB'siz çözelti içinde 1Cr18Ni9Ti'nin polarizasyon direnci (R_p) her bir test metodu için çok büyük olduğu bulunmuştur. Batırılmayan elektrot metodu kullanıldığı zaman R_p başlangıçta negatif olarak yön değiştirmiştir ve sonra pozitif yöne dönmüştür. Batırılmış elektrot metodu kullanıldığında R_p başlangıçta pozitif doğru yön değiştirmiştir ve sonra negatife doğru yönelmiştir. SEM sayesinde biyofilmler gözlenmiştir ve 1Cr18Ni9Ti'nin korozyonunu SRB'ler tarafından hızlandırdığını kanıtlamıştır. Elektrotların üzerindeki biyofilmin koruyucu etkileri filmin yoğunluk derecesine bağlı olduğu tespit edilmiştir [35].

Rosales ve Iannuzzi 2008 yılında yayınladıkları çalışmalarında, alüminyum AA2024T351 in havacılıkla ilgili olan alaşımında mikrobiyal etkili korozyon analizleri yapmışlardır. Bu çalışmadaki hedef *Hormoconis resinae* mantarının AA2024T351 alaşımının üzerinde mikrobiyolojik korozyon etkisinin ve alaşım elementlerinin temel dağılımını araştırmaktır.

Anodik polarizasyon, farklı termal uygulamalardan sonra AA2024 alaşımının E_p sine başvurulmuştur. Sulu çözeltiler, hem destek elektrolit hem de mantar gelişimi için mineral besinlerle yapılmış steril Bushnell-Hass kültür ortamıdır. Aşınmalar farklı testlerden sonra ESEM, SEM, EX ve optik mikroskop kullanılarak değerlendirilmiştir. Mantar kültürlerinde AA2024T351 alaşımının mikrobiyolojik korozyona karşı duyarlılığı gösterilmiştir ve tehlikeli tünel sistemler görölmüştür [36].

Werner ve arkadaşları 1998 yılında yaptıkları çalışmalarında, sülfat indirgeyen bakterilerin (SRB)'lerin oluşturduğu biyofilminin varlığında 304 paslanmaz çeliğin çukur korozyonunu araştırmışlardır. 304 tipi paslanmaz çeliğin çukur korozyonu üzerindeki SRB lerin etkileri 0,1 M NaCl çözeltisi içinde ortam sıcaklığında çalışılmıştır. SRB lerde en az iki potansiyelin korozyon etkileri dikkate alınmaktadır. SRB'ler metal yüzey üzerinde geometri şekline benzer çatlaklarda biyofilm oluştururlar ve hidrojen sülfid üretirler. Yavaş potansiyodinamik taramalar, çukurcuk potansiyelleri ve çukur akım geçimlerini ölçmek için kullanılmıştır. H_2S li ve H_2S siz 0,1 M NaCl çözeltisinde, Postgate besin ortamında SRB inoküle edilmiştir. Ölçümler sekiz günlük inkübasyondan sonra yapılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki H_2S çukurcuk korozyonunu arttırdığı halde, SRB lerin ürettikleri H_2S nin çukurcuk potansiyeli üzerinde çok az etkisi vardır. Gerçekte bu testler içerisinde agresif çatlak çevrelerinden yarı kararlı çukurcuk oranı gözlemlenmiştir. Biyofilmler kısıtlayıcı özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir [37].

González ve arkadaşları 1998 yılında yayınladıkları çalışmalarında, EIS ile doğal deniz suyu içinde 316 paslanmaz çeliğin korozyonunda bakteriyel biyofilmin etkilerini araştırmışlardır. Canary Archipelago' dan alınan doğal deniz suyu içerisinde AISI 316 paslanmaz çeliğin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. 3 hafta boyunca SRB li ve SRB siz doğal deniz suyu içerisinde batırılmış örneklerden çok sayıda karşılaştırılmalı çalışmalar yapılmıştır. Açık devre potansiyel ölçümleri, devirli polarizasyon, SEM ve EIS çalışılmıştır. Paslanmaz çeliğin korozyonunda biyofilmlerin katkısı olduğu sonuçlarda elde edilmiştir ve mekanizmaların metotları karşılaştırılmıştır. Elektrokimyasal metotlar ve yüzey teknikleri ile AISI 316 paslanmaz çeliğin karakteristik davranışları öğrenilmiştir. EIS analizler içerisinde çok güçlü etkililer bulunmuştur ve korozyon metotları üzerinde önemli bilgiler vermiştir [38].

Lee ve arkadaşları 2006 yılında yayınladıkları çalışmalarında, yumuşak çeliğin korozyonu üzerindeki iki türün biyofilm etkilerini araştırmışlardır. Karbon çeliğin korozyonu üzerinde iki türün biyofilm etkileri iki bakteri türü kullanılarak incelenmiştir. Bunlar demir indirgeyen *Shewanella oneidensis* (MR-1) ve sülfat indirgeyen olan *Desulfovibrio desulfuricans* (G-20) bakterileridir. Bu deneylerde bu bakterilerin metabolizma ürünleri (ferrik demir ve kükürt) zıt yönler içinde karbon çeliğinin korozyon oranını etkiler. EIS kısa zaman periyodu boyunca MR-1 ve G-20 kokültürleri için çeliği korozyondan koruduğunu göstermiştir. Demir indirgeyen bakteriler ortamda korozyonu hızlandıran bakteriler olduğu zaman korozyonu engelleyebilirler. Karbon çeliğin korozyonunda sülfat ve demir indirgeyen bakterilerin katkıları araştırılmıştır. Marina çevresi içinde karbon çeliğin üzerindeki biyofilm formlarından demir ve kükürt indirgeyen bakteriler başarıyla zenginleştirilmesi ile doğal biyofilm içerisinde iki tür bakteri varlığı gerçekleştirilmiştir. Aynı biyofilmden demir ve kükürt indirgeyen bakteriler izole edilmiştir. *Shewanella oneidensis* suşu MR-1 ve *Desulfovibrio desulfuricans* suşu G-20 kullanılarak laboratuvar koşullarında karbon çeliğin korozyonuna her bir metabolizma tipinin katkıları tanımlanmıştır. MR-1 in koruyucu özelliği 5 gün boyunca G-20 ile karıştırıldığı zaman etkili olduğu bulunmuştur. Korozyona tesir eden SRB kontrolü lokal çevre içinde gelişen demir indirgeyen bakterilerin desteklemesiyle olabilirliği önerilebilir [39].

Zhang ve arkadaşları 2007 yılında yayınladıkları çalışmalarında, kükürt indirgeyen ve demir yükselten bakterilerin ortamı içinde 316L paslanmaz çeliğin paslanma sonucu korozyon başlangıcını incelemişlerdir. Yağ rafinerisi içerisinde soğuk su sisteminden izole edilen, aerobik ve anaerobik bakterilerin varlığında 316L paslanmaz çeliğin çukur korozyonu davranışları açık devre potansiyel ölçümleri, EIS, SEM incelemeleri ve EDS kullanılarak araştırılmıştır. Sülfat indirgeyen bakteri (SRB), demir yükseltgeyen bakteri (IOB) ve her ikisinin kombinasyonu varlığında polarizasyon direnci (R_p) ve korozyon potansiyelinin (E_{cor}) azaldığı sonuçlarda gösterilmiştir. Aynı maruz kalma zamanı içinde steril ortamda bu gözlemlerle karşılaştırılmıştır. SRB nin varlığı IOB den daha yüksek korozyon oranına sahiptir. SRB ve IOB'nin kombinasyonu yüksek korozyon oranı oluşturur. Bakterilerin metabolik aktiviteleri, biyofilm yoğunluğu ve bütünlüğü çukur korozyonu süresini etkilemiştir. Pasif film korozyon zararlarını artırmıştır, çukur korozyonunu hızlandırmıştır. Sonuçta 316 L paslanmaz çeliğin çukur korozyonunda SRB ve IOB nin etkileri vurgulanmıştır. 316 L paslanmaz çeliğin steril ortamda, SRB ile, IOB ile ve SRB+IOB ortamı içine 30 °C de maruz bırakıldığı zamanda değişik E_{cor} sonuçları

belirlenmiştir. Steril ortam içerisinde E_{cor} da önemli bir değişme olmamıştır. Elektrotların yüzeyleri test sonunda gözlemlenmiştir ve açık bir korozyona rastlanılmamıştır. Sadece SRB varlığında E_{cor} da bir günde -0,02 V dan -0,46 V da kadar hızlı bir şekilde azalış olmuştur. Sadece IOB varlığında yaklaşık olarak 0-3 gün içinde E_{cor} -0,32 V da düşmüştür. SRB ve IOB'li çözelti içinde E_{cor} -0,48 V da düşmüştür [40].

Javaherdashti ve arkadaşları 2006 yılında yayınladıkları çalışmalarında, sülfat indirgeyen bakterilerin saf ve karışık kültürlerinde karbon çeliğinin stres korozyon çatlağında mikrobiyolojik olarak etkisini incelemişlerdir. Biyotik ve abiyotik ortamlar içinde karbon çeliğin stres korozyonu çatlağında SRB lerin karışık ve saf kültürleri içeren mikrobiyel çevrelerin rolleri araştırılmıştır. Karbon çelik örnekleri, mikrobiyolojik kültürlerle ve mikrobiyolojik kültür olmadan sentetik deniz suyu ortamı içinde (%3,5 NaCl) yavaş tür oranı testine (SSRT) maruz bırakılmıştır. Örnekler, biyotik koşullarda test edildiğinde ve bu testler abiyotik koşullarla karşılaştırıldığında korozyon sürekliliğinde önemli derecede azalma görülmüştür. Örneklerin fragtografı testleri abiyotik çözelti içinde yapılmıştır ve şekillenebilir çukur özellikleri görülmüştür. Halbuki bu testler biyotik çözelti içinde yapılsaydı kırılma çatlak özelliklerine sahiptir. Sonuç olarak SRB'lerin hidrojen yardımıyla çatlaklıkları artırdığı öne sürülmüştür [41].

Malgos ve arkadaşlarının 1998 yılında yayınladıkları çalışmalarında, *Spirulina platensis* için kültür çözeltisi içinde demir ve bakırın elektrokimyasal davranışları araştırılmıştır. Demir ve bakır elektrotların dönüşümlü voltamogramları, sodyum hidroksit, karbonat-bikarbonat tamponu ve 30 C⁰ de *S. platensis* için kültür ortamında yürütülmüştür. Sabit sıcaklıkta, *S. platensis*'in varlığında ve yokluğunda bu elektrolitlerin her iki elektrot yüzeyleri için potansiyostatik kararlı hal polarizasyon eğrileri gerçekleştirilmiştir. Demir ve bakırın korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu değerleri grafik olarak gösterilmiştir. Bütün durumlarda, geniş korozyon akım eğrileri maksimum oksijen üretim konsantrasyonuna karşılık gelmektedir, *S. platensis* içeren kültür ortamı aydınlatılmıştır. Demir elektrotların korozyon potansiyelleri korozyon oranlarının artmasıyla pozitif değerlere geçmiştir. Halbuki bakır elektrotlar için korozyon potansiyelleri sabit olarak gözlenmiştir [42].

Damborenea ve arkadaşları 2007 yılında yayınladıkları çalışmalarında bakteriyel aktivite ile AISI 304 östenitik paslanmaz çelikte seçici bozulmaları araştırmışlardır. Uygun su

içerisinde 3 aylık işlemten sonra metalle kaynak yapılmış AISI 304 paslanmaz çelik içinde seçici aşınmalar gelişmiştir. Kaynak yapılan bölgelerde çeşitli koroziif aşınmalar göstermiştir ki bunlardan bazıları çelikte delinme olayıdır. Optikal ve taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDX) seçici aşınmaları meydana çıkarmıştır. Ayrıntılı analizler, çeşitli aşınmaların sorumluluğunun mikrobiyolojik aktivitelerden kaynaklandığını belirtmiştir [43].

Perez ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmalarında, yapay marina ortamı içinde SAE 1018 karbon çeliğinin korozyonu üzerinde *Desulfovibrio sp.* nin etkilerini araştırmışlardır. Meksika petrol kuyusundan izole edilmiş *Desulfovibrio sp* suşunun ekzopolimerik maddesi (EPS) nin üretimi ve gelişimi üzerine yapay deniz suyu ve zenginleştirilmiş kültür ortamının etkileri belirlenmiştir. EPS gelişimi sadece farklı koşullar altında kültür ortamına SRB maruz bırakıldıktan sonra başarılıdır. Biyofilm gelişmesi ve mikroorganizmaların küçük konsantrasyonları baskın olarak artırılmıştır. Bu EPS filmleri EIS tekniği kullanılarak SAE 1018 karbon çeliğin, biyofilmin, yapay deniz suyunun gelişimde yüzey arasında daha çalışılarak elde edilmiştir. Bu çalışma karbon çelik yüzey üzerinde demir sülfidin formasyonu boyunca güçlü biyofilm tutunmaları görülmüştür. Biyofilmler bazı zamanlarda impedans değerinin 30.000Ω gösterdiğinde çeliğin hızlanmış korozyon zararlarını engelleyebilirler. Uzun zaman içinde biyofilmin etrafındaki kimyasal çevre mikrobiyolojik metabolizmanın bir sonucudur ve tamamen çelikte koroziif olabileceği belirlenmiştir [44].

Pogrebova ve arkadaşları 2001 yılında yayınladıkları çalışmalarında, sülfat indirgen bakterilerin varlığında çeliğin korozyon inhibisyonunun mekanizmasını araştırmışlardır. Sülfat indirgeyen bakteriler ve organik yüzeyi aktif maddeler tarafından inhibisyonuna sebep olmuş düşük karbon çeliğin korozyonunda bakteri etkisinin mikrobiyolojik ve elektrokimyasal davranışları dikkate alınmıştır. Korozyon metotlarının katodik ve anodik reaksiyonları üzerinde SRB'lerin canlı aktivitelerinin ana ürünlerinin (H₂S ve HS⁻) etkileri hesaba katılmıştır. Organik yüzey aktif maddelerin adsorbsiyon özelliklerinin gelişimi ve oksidasyon reaksiyonların kinetikleri üzerinde bunların etki analizleri, SRB içeren sulu ortam içinde çeliğin mikrobiyolojik korozyonunun gelişmiş yüksek inhibitör performansına bağlı olarak sağlar. Bu çalışmada ayrıca kütle –metrik korozyon testi uygulanmıştır [45].

Li ve arkadaşlarının 2001 yılında yayınladıkları çalışmalarında karbon çeliğinin anaerobik toprağa maruzunda mikrobiyolojik korozyon etkisi araştırılmıştır. Bu araştırmalar elektrokimyasal polarizasyon tekniği, EIS, EDS, SEM, ince film elektrik direnci (ER) ve galvanik akım ölçümü ile incelenmiştir. Geniş çalışmalar, toprak dirençliliği, su içeriği, toplam organik karbon içeriği, yükseltgenen- indirgenen potansiyel ve katodik korumanın etkileyciliğinin önemi ve sülfat içeriği ile mikrobiyolojik korozyonun riskleri meydana çıkarılmıştır. Sülfat indirgeyen bakterilerin varlığı ve bundan dolayı bu bakterilerin aktivitelerin sonucunda çelik yüzey üzerinde FeS ve H₂S film üretmeleri ile çeliğin korozyon mekanizmasını değiştirmesine, polarizasyon direncinin azalmasına ve böylece korozyon oranının artmasına neden olmuştur. Sülfat indirgeyici bakterili olan mikrobiyolojik korozyon lokalize edilmiş korozyonla beraber biyogenik FeS filminin bozulmasıdır. Bu olgu SEM/EDS analizleri ve ince film ER prob testi ile doğrulanmıştır. Lokalize korozyon oranı SRB'ler tarafından sülfat filmlerinin parçalanmalarından sonra sıfır direnç ampermetre (ZRA) tekniği ile elde edilmiştir ve rapor edilmiş çalışma alanları ile kıyaslanmıştır [46].

Pitanzo ve arkadaşları 2004 yılında yaptıkları çalışmalarında Yucca Dağ'ından izole edilmiş bakterilerin mikrobiyolojik korozyona etkileri araştırmışlardır. Mikroorganizmalar Yucca Dağının derin alt tabakalarından izole edilmiştir. 109 günlük periyotta, içinde demir yükseltgeyen, sülfat indirgeyen ve EPS üreten bakteriler bulunan elektrokimyasal korozyon hücreleri kurulmuştur ve korozyon oranları incelenmiştir. Test sistemi yapay yer altı suyu ile hazırlanmış yumuşak R2A agar içine batırılmış 1020 karbon çelik (CS) kuponlarını içermektedir. %1 potasyum klorür (KCl) köprüsü, referans kalomel elektrotu teste bağlamak için kullanılmıştır. Platin karşı elektrot ile potansiyel uygulanmıştır. Korozyon işlemleri polarizasyon direnci metodu ile ölçülmüştür. Ortalama korozyon oranı her seferinde mili inç (mpy) olarak ölçülmüştür. EPS üreten bakterilerin saflaştırılmış kültürleri ve sülfat indirgeyen ve demir yükseltgeyen bakterilerin zenginleştirilmiş kültürleri ayrı ayrı test edilmiştir. Bakterisiz kontrol hücreleri abiyotik korozyonu belirlemek için hazırlanmıştır. Kontrollerde korozyon oranı 35. günde 1.2 mpy pik vermiştir. Demir yükseltgeyen bakteriler 2.3 mpy, sülfat indirgeyen bakteriler 3.30 mpy ve EPS üreten bakteriler 2.8 mpy pik vermiştir. Çeşitli mikrobiyel kombinasyonlar tek gruplara göre 30 günde 3.1 mpy' den 4.8 mpy'ye daha yüksek korozyon oranı göstermiştir. Sonuçlar göre Yucca Dağ'ı mikroorganizmaları yalnız ve bir kombinasyon içerisinde 1020 karbon çelikte korozyona sebep olabilmektedirler. Bu deneylerin tamamlanması bireysel

test sistemleri içine bütün bakteri grupları inoküle edilerek fosfolipit yağ asit analizleri saptanmıştır ve biyofilm gelişimi olduğu önerilmiştir. Karbon çelik yüzeyi üzerinde mineralize olmuş biyofilm ışık mikroskobu ve SEM/EDXA kullanılarak incelenmiştir. SRB içeren korozyon deneyleri genellikle biyofilm gelişmesinde ve çukur oluşumunda etkili olmuştur [47].

Tributsch ve arkadaşlarının 1998 yılında yayınlanan çalışmalarında, çeliğin mikrobiyolojik korozyonu içinde geçici demir sülfid filmlerinin rolü araştırılmıştır. Çeliğin biyokorozyonu içerisinde sülfat indirgeyen bakteriler tarafından kükürtlenmiş demir üretilmiştir. Ultra ince (50nm-200nm kalınlığında) demir sülfid tabakaları metal organik kimyasal buhar tortularıyla (MOCVD) hazırlanmıştır, demir oksit sülfürizasyonu ve spray piroliz hazırlanmıştır. Tabakaların morfoloji analizlerinden sonra iki farklı demir sülfidler (markasit, pirit) ve bunların korozyon aktivitelerini araştırmak için sülfat yükseltgeyen bakterilerden *Thiobacillus ferrooxidans*'a maruz bırakılmıştır. Korozyon numuneleri bakteri hücreleri ve morfolojik değişimler ile üretilmiştir, hücreler yüksek çözücü video optikal mikroskobu ile filtre edilerek doğal yerinde çalışılmıştır. Sülfid tabakalarının içinde yapısal aksaklıkların rolü ve sülfid korozyonu üzerinde anyonik sürfaktan maddelerin etkileri değerlendirilmiştir. Geçici enerji depolama yeri gibi davranan ufak partikül formları içinde FeS₂'den toplanan kükürt içine boşaltılan organik filmler kullanılarak *Thiobacillus ferrooxidans* hücreleri SEM gözlemleriyle meydana çıkmıştır. Çeliğin mikrobiyolojik korozyonundan enerji devri sorumludur, SRB ve aerobik demir yükseltgeyen bakteri arasındaki simbiyosis, araştırılmış sistemlere dayanarak tartışılmıştır [48].

Natishan ve arkadaşlarının 1999 yılında yayınladıkları çalışmada, sülfat indirgeyen bakterilere maruz bırakılmış 4340 çelik metalleri ve bazı geçiş metallerinin korozyon davranışları incelenmiştir. Metallerin (zirkonyum, krom, niyobyum, tantal, molibdenum, tungsten ve 4340 tibi çelik) mikrobiyal kolonizasyonu ve SRB'ler tarafından oluşturulan mikrobiyolojik korozyona bu metallerin hassasiyeti araştırılmıştır. Tungsten hariç bütün metallerin üzerine düzensiz biyofilmler 12. ve 21. aylardan sonra çevresel taramalı elektron mikroskobu (ESEM) ile gösterilmiştir. Zirkonyum ve niyobyum için 24 ay sonra kütle kaybı göz ardı edilebilmiştir veya kütle kaybı olmamıştır. Zirkonyum, krom, niyobyum, tantal, molibden ve 4340 tipi çelik iki farklı SRB kültürlerine maruz bırakılmış, tungsten hariç bütün örneklerin üzerinde ESEM ile biyofilm görülmüştür. SRB'ler

tarafından geçiş metallerinin sülfid türevleri için Mcneil/Odom modelleri tahminleri, zirkonyum ve niyobyum için deneysel sonuçlar gerçekleştirilmiştir. Tungsten ve molibden genel çözünmeden geçer bu nedenle SRB'lerin etkileri zor fark edilmiştir. Bununla beraber kontrollerle karşılaştırıldığında SRB'ye maruz bırakılmış molibden ve tungsten örneklerinde korozyon oranı düşüktür. İki tip SRB varlığında 4330 tipi çeliğin korozyon davranışı farklıdır. İlk durumda kütle kaybı organizmaların varlıklarından ve aktivitelerinden dolayı çok büyüktür. Diğer bir durumda ise inoküle edilmemiş ortamlarla karşılaştırıldığında kütle kaybı azdır. Bu nedenle SRB'lerde standart alaşım çeliğin hassasiyeti karışıktır ve termodinamik görüşler üzerinde tahmin edilemez. Molibden ve tungsten kontrol örneklerinde korozyon oranı SRB'ye maruz bırakılmış örneklerin korozyon oranından önemli derecede yüksektir. Zirkonyum ve niyobyum için kütle kaybı yoktur. Bu yüzden MIC deneylerinde kullanılmamıştır. SRB'ye maruz bırakılmış krom ve tantal örneklerinde kütle kaybı küçüktür fakat kontrol örneklerinde kütle kaybı olmamıştır. Test koşulları altında tantal ve krom tamamen MIC'e duyarsızdır [49].

Potekhina ve arkadaşları 1999 yılında yayınladıkları çalışmalarında akuatik habitatlar içinde metallerin korozyonunu engellemede mikroorganizmaların rolünü araştırmışlardır. Metal yüzeylerde bakteriyel aktiviteler korozyonun engellenmesinde veya başlatılmasında sonuç olabilir. Aerobik koşullar altında kemoorganotrof bakterilerin metal yüzeyler üzerinden oksijeni uzaklaştırması önemli bir etkidir. Bu daha çok biyofilm formunda olan mikroorganizmalar tarafından yapılır ve korozyonu engellemeye sebeptirler. Eğer moleküler oksijeni harcarlarsa anaeroplarda korozyonu artırabilir. Örneğin sülfat indirgeyen bakteriler, *Shewanella putrefaciens* gibi Fe(III) yükseltgeyen mikroorganizmalar gibi. Kemoorganotrof Fe(III) yükseltgeyiciler özel ilgi ekerler çünkü bunlar korozyon ürünlerini uzaklaştırırlar ve bundan dolayı katman altında sülfat indirgeyen bakteriler için ekolojik oyuklar oluşturur. Ayrıca bu kemoorganotrof bakteriler çözünmemiş oksijeni harcayarak metal yüzeylerde pasivasyona sebep olurlar, açık devre potansiyelini dşrrlar ve metal yüzeyler üzerinde atomik hidrojenden koruyucu tabaka oluştururlar [50].

Little ve arkadaşları 2002 yılında yaptıkları çalışmalarında biyofilmlerin korozyon inhibisyonu olarak üzerinde inceleme yapmışlardır. Biyofilmler tarafından genel korozyonun engellenmesi yumuşak elik, bakır, alüminyum ve paslanmaz elik için rapor edilmiştir. Mekanizmalar sıklıkla korozyon ürünleri için difüzyon bariyeri formasyonları engelleyici olarak kabul edilir. Metal yüzeylerde reaktantların azalması biyofilm sebebiyle

birlikte aerobik mikroorganizmaların solunumu ile oksijen tüketimi ile olmaktadır. Tek mikroorganizma varlığında pasif tabakaların formasyonu ve korozyona sebep olan organizmaların (SRB) çoğalmalarını spesifik antibiyotikler yada siteroforez gibi korozyon engelleyicilerin davranışları gibi metabolik ürünler üretilmektedir [51].

Gayosso ve arkadaşlarının (2004) yayınlanan çalışmalarında, elektrokimyasal ses tekniği ve polarizasyon direnci tekniği kullanarak çelik korozyonu üzerinde mikrobiyal toplulukların etkileri araştırılmıştır. Mikrobiyolojik korozyon yağ endüstrisini etkileyen genellikle hidrokarbonların ekstraksiyonunda, nakliyesinde ve depolanmasında oluşan bir süreçtir. Mikrobiyolojik korozyonun değerlendirilmesi genelde mikrobiyolojik testlere dayandırılmaktadır ve çok az elektrokimyasal teknikler gibi referans alternatif metotlardan bahsedilebilmektedir. Bu çalışmada iki farklı elektrokimyasal laboratuvar tekniklerinden olan polarizasyon direnci ve elektrokimyasal ses tekniği kullanılmıştır. Mikrobiyal toplulukların korozyon davranışlarını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Çalışılan bakteriler Güneydoğu Meksika Bölgesi içinde gaz nakletme boru hattında elde edilmiştir. Bakteri popülasyonları gelişimi planktonik ve sesil mikroorganizmalardan bulunmuştur. Uzun inkübasyon zamanları sesil bakterilerin maksimum konsantrasyonunda ihtiyaç duyulmuştur. Bu çalışmada zaman ile korozyon oranı davranışları üzerinde benzer eğilimler gösterilmiştir ve değerler 0.3 mm yıl^{-1} üzerinde deneylerin sonunda gözlenmiştir. Deneyler yüzey analizleri ile tamamlanmıştır. APIXL52 çelik kuponları SEM ile gözlenmiştir, topluluk hareketlerine maruz bırakılmıştır. Zarar görmüş çelik yüzeylerin yanı sıra bakteri varlığı meydana çıkarılmıştır. Metal yüzeyler üzerinde lokalize korozyon tipi gözlenmiştir. Gaz boru hattından beş farklı bakteri türü izole edilmiştir. Fakat sadece metal yüzeyde ana mikroorganizma olarak *Desulfovibrio vietnamensis* kullanılmıştır. Deneyler boyunca bu bakteri türünün korozyon oranı artışının gözlenmesinde direk olarak etkili olduğu düşünülmüştür. Elektrokimyasal teknikler kullanılarak çeliğin korozyon oranı belirlenmiştir. Bu çalışma içinde üniform ve lokalize korozyon arasında geçiş yaklaşık 500 saat maruz bırakılma zamanından sonra gözlenmiştir. Her iki elektrokimyasal teknikler de korozyon oranı değerleri benzer elde edilmiştir ve aynı eğilim ortaya konulmuştur [52].

Geiser ve arkadaşları 2002 yılında yayınladıkları çalışmalarında 316L paslanmaz çelik üzerinde mikrobiyal başlangıçlı çukur oluşumlarını araştırmışlardır. *Leptothrix discophora* mangan yükseltgen bakterilerin varlığında 316L paslanmaz çeliğin çukur korozyonu soylulaştırılmıştır, düşük konsantrasyonlu sodyum klorür çözeltisi içinde çalışılmıştır.

Soylulaşma oluşana kadar korozyon kuponları reaktörlerin içinde mikroorganizmalara ilk olarak maruz bırakılır sonra çukur oluşumunu başlatan sodyum klorür eklenir. Çukurlar, orantılı görüme ve şekilleri hemen hemen birbirine benzeyen görüme sahiptirler ve bakteri şeklinde dirler. Çünkü ukur oluşumunu mikroorganizmalar başlatmıştır. 316L paslanmaz elik içindeki çukurlar *Leptothrix discophora* bakterisinin varlığıyla başlatılmıştır. Klorür iyonlarının varlığı derin çukurlar yapar fakat çukurların başlangıcı olarak ihtiyaç duyulmaz. 316L paslanmaz elik kuponları steril sodyum klorür çözeltisine daldırıldığında herhangi bir çukur oluşumu görülmemiştir [53].

Yamanaka ve arkadaşları 2002 yılında yayınladıkları çalışmalarında kanalizasyon sistemleri içindeki betonda bakteriler tarafından oluşan korozyonu ve bunların gelişmesi üzerinde formatlarının inhibitör etkilerini araştırmışlardır. Japonya’da çeşitli kanalizasyon sistemlerinde betonların aşındırılmasında sadece kükürt yükseltgeyici bakteriler değil asidofilik demir yükseltgeyici bakterilerde bulunmuştur. Beton test parçalarının yüzeylerinin pH’ları, 600 ppm konsantrasyonunda hidrojen sülfid içeren atmosfere maruz bırakıldığında bir ay sonra bu sistemde genellikle pH 2’ den aşağıdır. Bu, hidrojen sülfid içeren ince su tabakası içinde gelişen kükürt yükseltgeyen bakterilerin yeteneklerine dayandırılır ve betonun yüzey pH’sı 12-13 olduğunda parça kaplanmıştır. Betonun yüzeyinde kükürt yükseltgeyen bakteriler geliştiğinde ve sülfürik asit üretildiğinde betonun i bölgelerinin pH’sı bakterilerin yoğun olduğu bölgelerde daha aşağıdadır. Muhtemelen yüzey bölgelerin içinde bakteriler tarafından sülfürik asit oluşmuştur. Kükürt yükseltgeyen bakterilerin farklı türleri farklı kanalizasyon sistemleri içinde bulunurlar. Gelişmiş kükürt yükseltgeyen ve asidofilik demir yükseltgeyen bakteriler formatlar ile tamamen korozyonu inhibe edebilmektedir. Özellikle 50 mM konsantrasyonunda kalsiyum format ile kanalizasyon sistemleri içinde betonu bakteriyel korozyondan koruyabilmektedir [54].

Starosvetsky ve arkadaşları 2001 yılında yayınlanan çalışmalarında demir bakterilerinin sebep olduğu karbon çelikte çukur korozyonunu araştırmışlardır. 1020 AISI karbon çeliğinin korozyon mekanizması kontamine olmuş suda demir bakterileri içinde çalışılmıştır. Demir yükseltgeyen bakterilerin karışık kültürleri orijinal olarak pas tortularıyla tıkanmış paslanmaz çelikten, ısı değiştiricisi kullanılarak izole edilmiştir. Kütle kaybı ve elektrokimyasal ölçümler, demir bakteri kültürleri ilave edilerek ve ilave edilmeyerek 1 gL⁻¹ NaCl özeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar, 1 gL⁻¹ NaCl çözeltisinde demir bakterileri yüzey pasivasyonuna ve -0.75’den -0.25 V’ta korozyon

potansiyelinin şiddetli olarak soylulaştırılmasına sebep olduğu göstermiştir. Daha fazla maruz bırakılmada E_{cor} yavaşça geriye yön değiştirmekte ve çelikte çukur oluşmaktadır. Bu etki Sadece 1 gL^{-1} NaCl çözeltisi içinde değil besiyer ortam ile birlikte görülmektedir. Elektrokimyasal ölçümler göstermiştir ki demir bakterilerinin etkisinden ve katodik ve anodik reaksiyonlarının sayılarının her ikisinin de artmasından dolayı çukur korozyon süreci hızlanmıştır [55].

Rao ve arkadaşları 2000 yılında yaptıkları çalışmalarında soğutma sistemi tatlı suyu içinde SRB ve demir yükseltgeyen tarafından karbon çelikte oluşan korozyonu araştırmışlardır. Karbon çelik kuponları, korozyon olayını ve kuponlar üzerinde mikrobiyal gelişmeyi belirlemek için nükleer test reaktörlerinin soğutma su sistemleri içine bağlantılı olarak maruz bırakılmıştır. Demir bakterileri, sülfat indirgeyen bakteriler ve kültüre edilebilen hetetrofik bakteriler soğutma suyu içinde ve kuponların üzerinde gözlenmiştir. Korozyon oranı, kütle kaybı metodu ve XRD ve Mossbauer spektroskopisi ile korozyon ürünleri analiz edilerek değerlendirilmiştir. Karbon çelik kuponlarında yoğun tüberkilozlar fark edilmiştir. SEM fotoğrafları korozyon ürünleri ile kaplanmış filamentli demir bakterilerinin varlığı meydana çıkarılmıştır. Tüberküllerin altında önemli çukur oluşumu ve SRB'lerin oluşturduğu korozyonda aynı merkezli halkalar gözlenmiştir. Faz analizlerinde $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_2PO_5 , FePS_3 , $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ ve $\text{BaFeO}_3\text{-x}$ bulunmuştur. Bu çalışmalarda karbon çeliğin korozyonunda SRB (*Desulfovibrio sp.*) ve demir bakterilerinin (*Leptothrix sp.*) sorumlu oldukları sonucuna varılmıştır. Bu bakterilerinin rolünün karbon çeliğinin korozyonunda etkili oldukları belirtilmiştir [56].

Cheung ve arkadaşları 2000 yılında yayınladıkları çalışmalarında, alüminyum plak üzerinde *Pseudomonas aeruginosa*'nın geliştirdiği biyofilm boyunca ekstrasellüler maddelerin değişimini incelemişlerdir. Kimyasal parçalar 17 günlük periyot için alüminyum plaklar üzerinde *Pseudomonas aeruginosa*'nın biyofilm formasyonları boyunca incelenmiştir. Biyofilm formasyonları üzerinde akıcı etkiler araştırılmıştır. Biyofilmlerin FTIR spektroskopisi, yapışmamış bakteri hücreleri spektrosu ile karşılaştırıldığında beşinci günde önemli farklılıklar görülmüştür. Hücrelerin modifikasyonları ya da yapısal değişikliklerin başlaması biyofilm gelişmesi boyunca meydana gelmektedir. 5. günden 17. güne kadar sonraki biyofilm gelişmeleri boyunca spektroda önemli değişimler gözlenmiştir. Alüminyum yüzeylerde ve karboksil gruplar arasında karbon gruplarının etkileşimleri gösterilmiştir. Havaya yakın bölgelerde orta ve

dip kısımlarıyla karşılaştırıldığında bakteriyel kolonizasyonun alüminyum plakların ara yüzeylerinde arttığı gözlenmiştir. Biyofilm tabakasının ortasında, dip kısmında ve havaya yakın bölgelerinde ki FTIR spektra değişimleri farklılık göstermesi COO^- etkileşiminin havaya yakın kısımda olması, su yüzeyi altında NH_3^+ ve COO^- gruplarının her ikisi sonucu olmaktadır [57].

BÖLÜM IV

MATERYAL VE METOT

4.1 Mikroorganizmaların Hazırlanması

Bu çalışma için Akkaya Baraj Göl'ünden, iyi ışık alan bataklık bölgeden çamur ve su örnekleri alınmıştır. Steril bir şişeye alınan örnekler vakit kaybedilmeden laboratuvara getirilmiş ve 250 mL mezüre yarı yarıya göl suyu ve çamur olacak şekilde doldurulmuştur. Bu mezürler Fotoğraf 4.1a' daki gibi Winogradsky kolonları şeklinde hazırlanmıştır. Daha sonra iyi ışık alan cam önünde yaklaşık üç-altı ay boyunca inkübe edilmiştir. Bu sürenin sonunda kolonların üst kısmından oluşan yeşil renkli koloniler olan fotoototrof mikroorganizmalar alınarak BG 11 besiyeri [58] ortamında geliştirilmiştir. Mikroorganizmaların korozyona olan direncini belirlemek için BG 11 besiyeri, Na_2SO_4 , NaCl ve NaCl+Na-Benzotat olmak üzere dört farklı ortam ile bu ortamlara mikroorganizma ilave edilerek toplam sekiz ortamda çalışılmıştır.

4.2 Mikroorganizmanın Geliştirilmesi

250 mL Erlenmayerin içine 100 mL BG 11 sıvı besiyeri konulmuştur. Fotoğraf 4.1b'de hazırlanan Winogradsky kolonlarının üst kısmından oluşan yeşil renkli kolonilerden 1000 µl alınarak BG 11 sıvı besiyeri içine konulmuştur. Mikrobiyal gelişme için 60 watt'lık ışık kaynağı altında bir hafta inkübasyona bırakılmıştır.



Fotoğraf 4.1 a: Winogradsky Kolonları



b: Winogradsky Kolonu

4.2.1 BG11 besiyeri

<u>Madde</u>	<u>g/L</u>
Yeast Eksrakt.....	1
K ₂ HPO ₄	4
MgSO ₄ .7H ₂ O.....	7,5
CaCl ₂ .2H ₂ O.....	3,6
C ₆ H ₈ O ₇ (Sitrik Asit).....	0,6
Demir(2)Sülfat.....	0,6
Na ₂ EDTA.....	0,1
Na ₂ CO ₃	0,2
Toprak ekstraktı.....	10
İz element ve vitamin karışımı.....	1mL

Her bir madde 100 mL distile su içine konuldu ve 121 °C' de 15 dakika otoklavda steril edildikten sonra steril bir 1000 mL'lik erlenmayer içinde stok solüsyon hazırlamak üzere birleştirildi. İz element solüsyonu yerine bir litre besiyerine 3333 IU A vitamini, 20 mg B₁ vitamini, 5 mg B₂ vitamini, 11,6 mg kalsiyum D-pantotenant, 10 mg B₆ vitamini, 5 mcg B₁₂ vitamini, 150 mg C vitamini, 500 IU D₂ vitamini, 10 IU E vitamini, 250 mcg D-biotin (H vitamini), 50 mg nikotinamid, 1 mg folik asit, 10 mg demir, 23,8 mg fosfor, 51,3 mg kalsiyum, 21,2 mg magnezyum, 0,5 mg mangan, 1 mg bakır, 0,5 mg çinko, 0,1 mg molibden ile hazırlanan vitamin çözeltisinden 1 ml konulmuştur [59]. Vitamin solüsyonu 0,2µm por çaplı membran filtre ile sterilize edilerek besiyerine eklenmiştir.

Toprak ekstraktının hazırlanması: 100 ml distile su içerisine 10 gr toprak konularak filtre kâğıdından geçirilip ve 121 C⁰ de 15 dakika otoklavda steril edildi.

4.2.2 Na₂SO₄ ortamı

0,1 M Na₂SO₄ çözeltisi hazırlamak için 14,2 gr Na₂SO₄ tartılarak distile su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

4.2.3 NaCl ortamı

Kontrol grubu için 1000 mL distile suya 35 gr NaCl ilave edilmiştir. Mikroorganizmalı grup için ise, 900 mL BG11 besiyeri ortamına 100 mL % 3,5 luk NaCl ilave edilerek toplam 1000 mL lik çözelti hazırlanmıştır.

4.2.4 Na- benzoat+NaCl ortamı

Kontrol grubu için 0,1 M Na-benzoat+ %3,5 NaCl çözeltisi hazırlanmıştır. Mikroorganizmalı grup için hazırlanan çözeltiye 1mL mikroorganizma ilave edilmiştir.

Hazırlanan tüm ortamlar mikroorganizma ilave edilmeden önce 121°C de 15 dakika otoklavda steril edilmiştir.

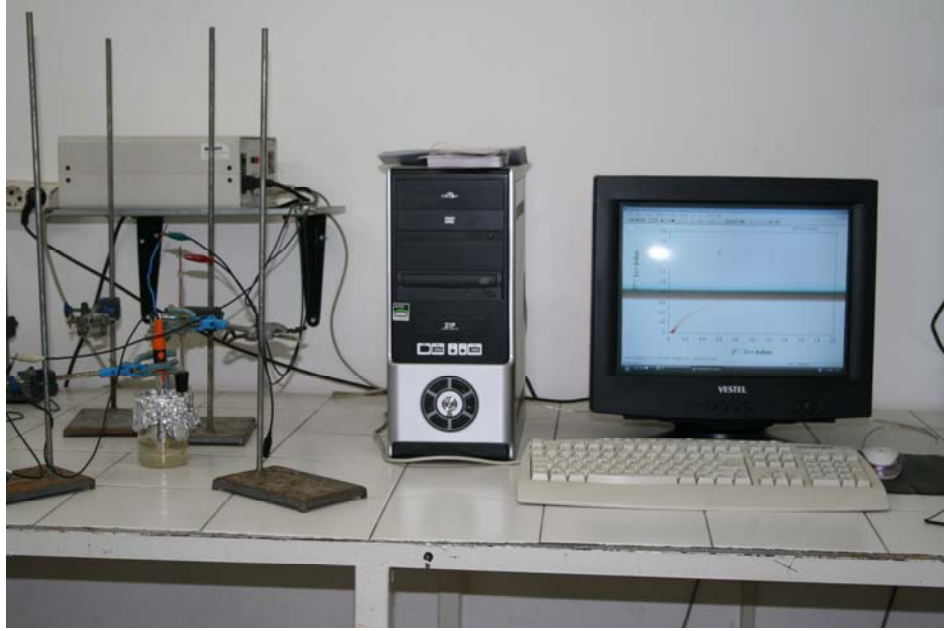
4.3. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümler; üç elektrot tekniği kullanılarak akım-potansiyel ve alternatif akım (AC) impedansı yöntemi ile yapılmıştır. Deneylerde çalışma elektrodu olarak Çizelge 4.2’de bileşimi verilen çelik elektrot kullanılmıştır. Elektrot hazırlanırken elektriksel bağlantı bakır tel ile sağlanmış ve elektrolit etkisinde kalacak yüzey dışındaki kısım önce epoksiyle kapatılarak ve polyester reçine içine gömülerek kaplanmıştır. Ölçüm yapılan elektrotun yüzey alanı 0.5024 cm²’dir. Başlangıçta elektrotların yüzeyleri 150, 600 ve 1000 gridlik zımpara ile temizlenmiştir. Her deneyden önce elektrot 1000 gridlik zımpara ve Alumina polishing süspansiyon ile parlatılmış, distile su ile yıkanıp, aseton ile silinerek tekrar distile su ile yıkanıp kurutulmuştur. Referans elektrot olarak Ag/ AgCl elektrot, karşı elektrot olarak 1cm² platin levha elektrot kullanılmıştır.

Çizelge 4.2 Elektrot olarak kullanılan çeliğin kütlece yüzde bileşimi (%)

C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Cu
0.1120	0.0212	0.026	0.195	0.621	0.0119	0.0549	0.0541
Mo	Co	Ti	Nb	Al	V	W	Fe
0.00317	0.00626	0.001	0.00226	0.002	0.0112	0.00595	98.864

Elektrotlar, çalışma ortamlarına daldırılmadan önce alkol ile steril edilmiş, sterilize edildikten sonra çalışılacak çözeltiye batırılmış ve sistemin dengeye gelmesi beklenmiştir. Sistem dengeye geldikten sonra (yaklaşık 30-40 dk) denge potansiyeli belirlenmiş, ölçümler yapılmıştır. Ölçümlerde fotoğraf 4.2’ de gösterilen HCH Instruments Electrochemical Workstation cihazı, CHI660B programı kullanılmıştır. İmpedans ölçümlerinde frekans aralığı 100000 Hz-0.003 Hz ve genlik 0.005 V olarak belirlenmiş ve bu değerlerle ölçümler yapılmıştır. Polarizasyon direnci ölçümlerinde açık devre potansiyeli belirlendikten sonra çalışma elektrodu 0.1 mV/s tarama hızında ± 10 mV polarize edilmiştir. Akım potansiyel ölçümleri için açık devre potansiyeli belirlendikten sonra çalışma elektrodu 1 mV/s tarama hızında ± 300 mV polarize edilmiştir. Deneyler atmosfere açık ortamda ve oda sıcaklığında (25 ± 1 °C) yapılmıştır. Ölçümler sırasında çözelti karıştırılmamıştır.



Fotoğraf 4.2 HCH Instruments Electrochemical Workstation cihazı ve deney düzeneği

4.4 Deney Düzenekinin Kurulması

4.4.1 BG 11 besiyeri olan deney düzeneği

Çalışmanın ilk aşamasında BG 11 besiyeri ortamı kullanılarak 30 günlük çalışma periyodu içeren bir deney düzeneği kurulmuştur. Bunun için 10 tane kontrol amaçlı ve 10 tane mikroorganizmalı ortam için toplam 20 tane 250 ml'lik beherler 121 ° C de 15 dakika otoklavda steril edilmiştir. Daha sonra steril şartlarda her bir behere önceden hazırlanmış olan sıvı BG 11 besiyeri ortamından 100' er mL konulmuştur. Kontrol grubu olmayan ölçüm grubunun her birine 1.0 mL geliştirdiğimiz kültür ortamından mikroorganizma alınarak ilave edilmiştir. Yaklaşık bir saat %96'lık alkol içerisinde steril amaçlı bekletilen elektrotlar besiyeri içerisine daldırılmıştır. Ve ölçümler alınmak üzere fotoğraf 4.3' deki gibi sarı ışık önüne bırakılmıştır.



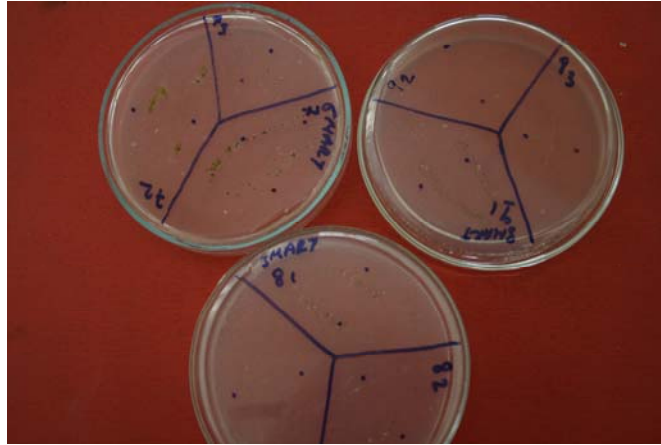
Fotoğraf 4.3 BG 11 besiyeri deney düzeneği (kontrol grubu)

Ölçümler 0,1, 3, 5, 7, 10, 14, 21, 27. ve 30. günler olmak üzere toplam 30 günlük periyot süresinde yapılmıştır. Bu süre içerisinde mikroorganizmalı deney düzeneğinde mikroorganizmalar zamana bağlı olarak gelişmelerini sürdürerek fotoğraf 4.4' deki gibi yeşil renge dönüşmeye başlamışlardır.



Fotoğraf 4.4 Gelişmeye başlayan oksijenik fotosentetik mikroorganizmaları içeren beherdeki test ortamının üstten görünüşü (14. gün)

Deney boyunca mikroorganizma sayısını öğrenmek için ölçüm yapmadan önce her bir beherden 100 μ L numune alınarak ekim yapılmıştır. Mikroorganizma sayısı seri dilusyon tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Ekimler katı BG 11 besiyeri ortamında fotoğraf 4.5’de ki gibi petrilere yapılmıştır.



Fotoğraf 4.5 Mikroorganizmaların bulunduğu petri örnekleri

Çalışılan bütün ortamlarda 4.4.1 de anlatıldığı gibi deney düzenekleri hazırlanmış ve ölçümler yapılmıştır.

4.5 Kullanılan Cihazlar:

- **HCH Instruments Electrochemical Workstation cihazı:** Deneyler boyunca bu cihaz ile ölçümler alınmıştır ve CHI660B programı kullanılmıştır.

- **Hassas terazi:** Çözelti hazırlamada kimyasal maddelerin tartım işlemlerini yapmak için Mettler Toledo GB802-S marka hassas terazi kullanılmıştır.

- **Pastör fırını:** Deneyler boyunca cam malzemeleri steril etmek amaçlı Elektro.mag markalı pastör fırını kullanılmıştır.

- **Otoklav:** Deneyler boyunca çözeltilerin ve diğer malzemelerin sterilizasyonunu sağlamak amacıyla Nüve OT4060 markalı otoklav kullanılmıştır.

- **pH metre:** Çözelti pH'sının ölçülmesinde Hana Instruments 8521 model pH metre kullanılmıştır.

- **Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler:** Analitik saflıktadır (Merck).

- **Üç elektrot tekniğinde kullanılan elektrotlar:**

Çalışma elektrotu: Yüzeyinde çözeltideki maddelerin indirgendiği veya yükseltgendiği elektrottur. Çalışma elektrotu olarak çelik elektrot kullanılmıştır.

Referans elektrotu: Sabit potansiyele sahiptir. Karşılaştırma için kullanılır. Referans elektrot olarak Ag/ AgCl elektrot kullanılmıştır.

Karşı elektrot: Hücre içinde akımın iletilmesini sağlar. Çalışma elektrodu ile “çift” oluşturur. Karşı elektrot olarak 1cm² platin levha elektrot kullanılmıştır.

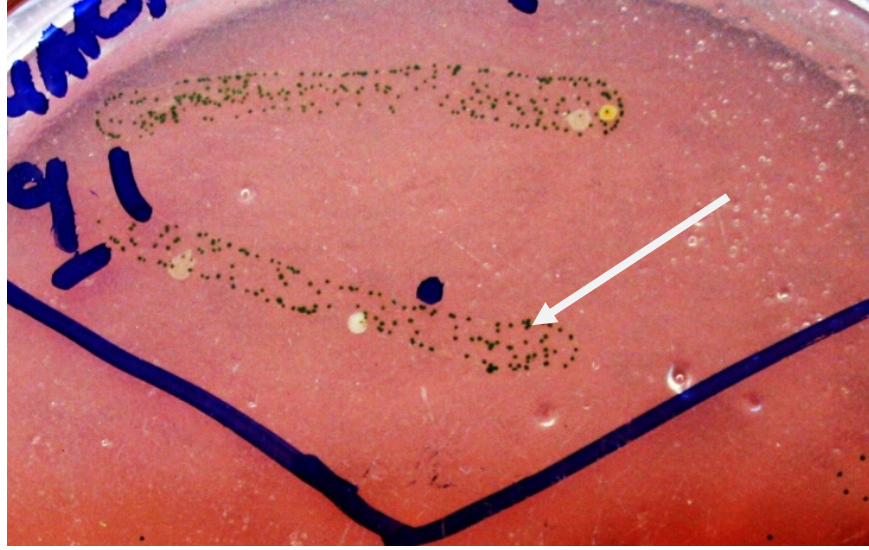
BÖLÜM V

BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1 Mikroorganizma Sonuçlarının Belirlenmesi

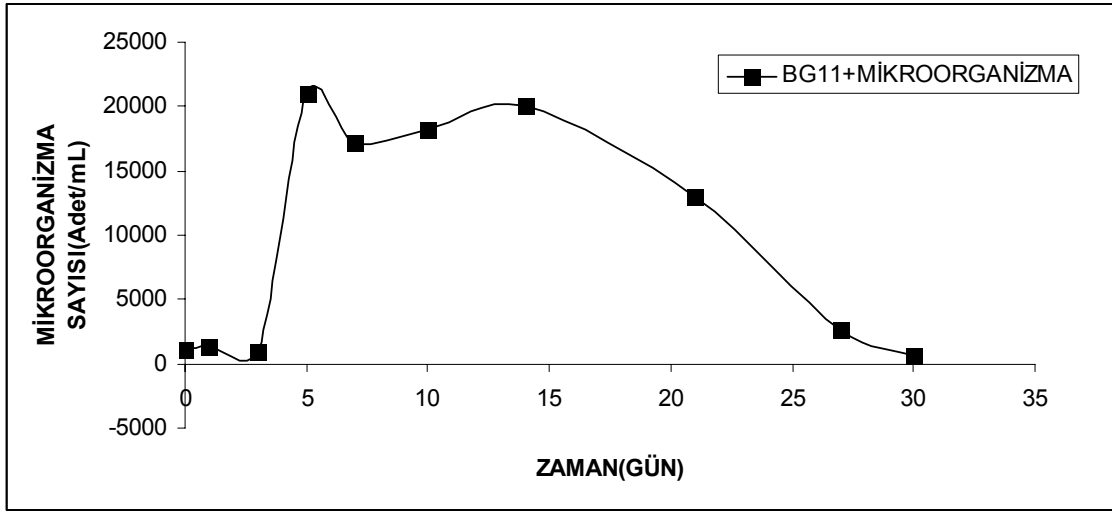
5.1.1 Korozyon hücresinden alınan BG11 besiyeri ortamında gelişen mikroorganizma sonuçları

BG 11 besiyeri ortamında kültüre edilmiş mikroorganizmaların sayımı fotoğraf 5.1 de görüldüğü gibi koloni sayma metodu ile hesaplanmıştır. Hesaplama yapılırken, koloni sayım sonucu, ekim için kullanılan çözelti hacmi (μ l) göz önüne alınmıştır



Fotoğraf 5.1 Petrilere sayılan kolonilerin görünüşü

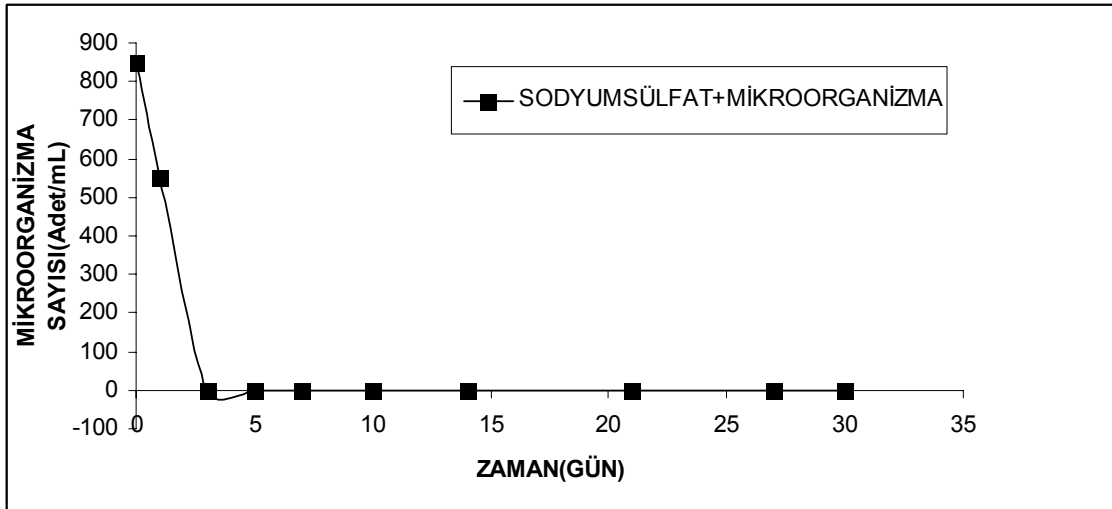
30 günlük deney periyodunda şekil 5.1 de verildiği gibi 0. günde mikroorganizma sayısı ortalama 1064 olarak hesaplanırken bu sonuç 5. günde ortalama 17266 olarak hesaplanmıştır. Bu sayısal artış 14. güne kadar devam etmiş olup 21. günden itibaren tekrar azalmaya başlamıştır ve 30. günde 700 olarak hesaplanmıştır. Bu sayısal farklılıklar mikroorganizmaların yaşadıkları sıcaklık, ışık, pH gibi çevresel faktörlerin değişmesinden ve besin ortamında mineralin azalmasından dolayı kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.1 Korozyon hücresinden alınan BG11 besiyeri ortamındaki zamana bağlı fotosentetik mikroorganizmanın toplam sayım grafiği

5.1.2 Korozyon hücresinden alınan Na_2SO_4 ortamında gelişen mikroorganizma sayım sonuçları

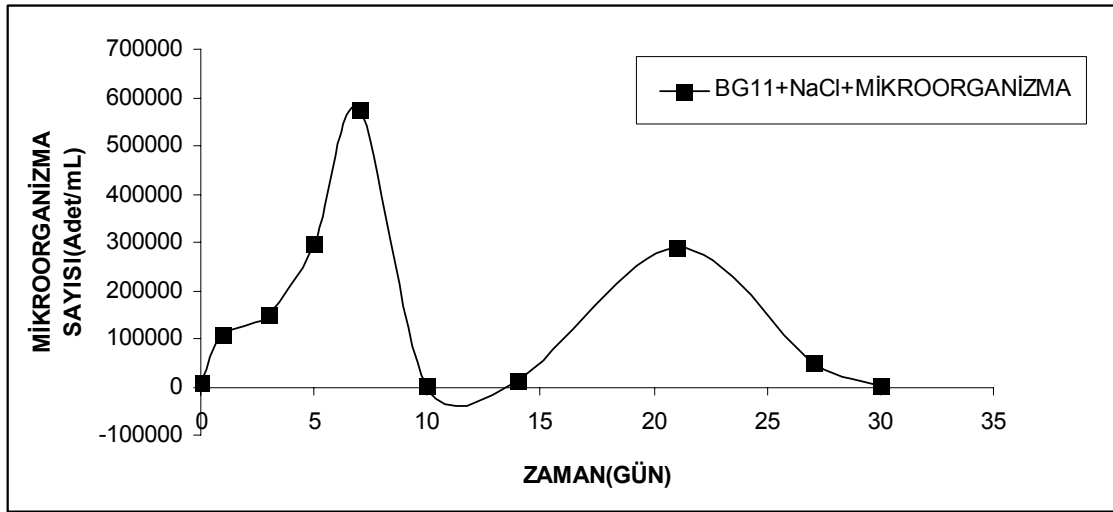
Na_2SO_4 ortamında mikroorganizma gelişmesi şekil 5.2’de gösterildiği gibi ölçümlerin ilk iki gününde meydana gelmiştir. Üçüncü günden itibaren gelişme durmuştur. Ortamda mikroorganizmalar için gerekli besin ve mineral bulunmadığından mikroorganizmalar için yaşama şansı giderek azalmış ve ikinci günden itibaren gelişmeleri durmuştur.



Şekil 5.2 Korozyon hücresinden alınan Na_2SO_4 ortamında zamana bağlı fotosentetik mikroorganizmanın toplam sayım grafiği

5.1.3 Korozyon hücresinden alınan BG11-NaCl ortamında gelişen mikroorganizma sayım sonuçları

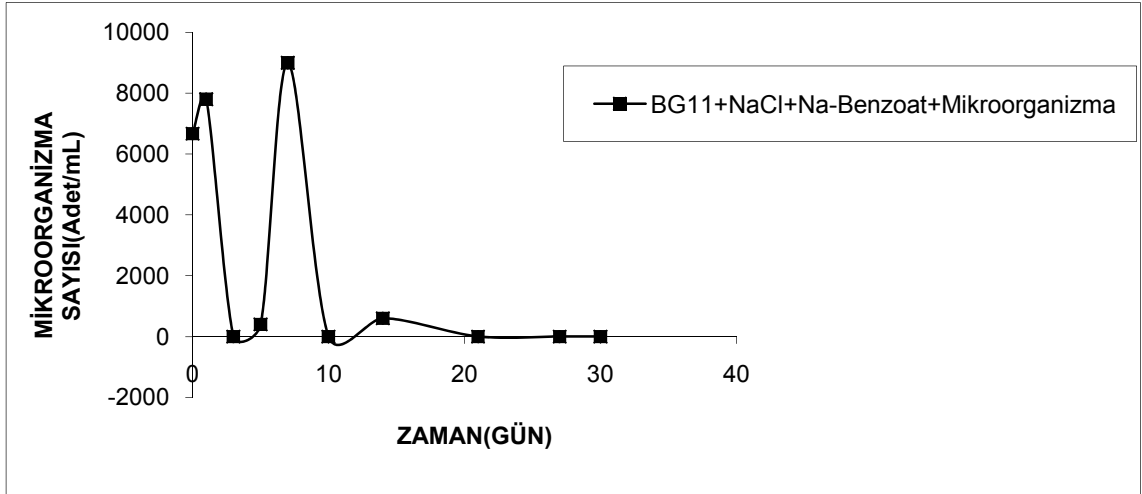
BG11 ve sodyum klorürlü ortamda mikroorganizma gelişimi şekil 5.3'te gösterilmiştir. 0. Günden 7. güne kadar hızlı bir gelişme olmuştur. 10. Günde mikroorganizma gelişimi durmuştur. 14. Günden itibaren bakteri gelişimi tekrar artmıştır. Mikroorganizma 30. günde gelişmemiştir.



Şekil 5.3 Korozyon hücresinden alınan BG11-NaCl ortamında zamana bağlı fotosentetik mikroorganizmanın toplam sayım grafiği

5.1.4 Korozyon hücresinden alınan BG11+Na-benzoat+NaCl ortamında bulunan mikroorganizma sayım sonuçları

BG11 ve sodyum benzoat içeren ortamda mikroorganizma gelişimi şekil 5.4'te verilmiştir. 30 günlük deney periyodunda 0. Günde mikroorganizma gelişimi başlamıştır ve 1. günde gelişim artmıştır. Diğer günlerde gelişme olmamıştır veya çok az gelişme görülmüştür. Benzoat bu çalışmada korozyon inhibitörü olarak kullanılmıştır. Mikroorganizma gelişimini durdurmamış olmasıyla birlikte, korozyon inhibitörü etkisi de azalmıştır. Muhtemelen mikrobiyal gelişme nedeniyle benzoatın mikroorganizmaların ürettiği EPS'de tutunduğu düşünülmektedir.



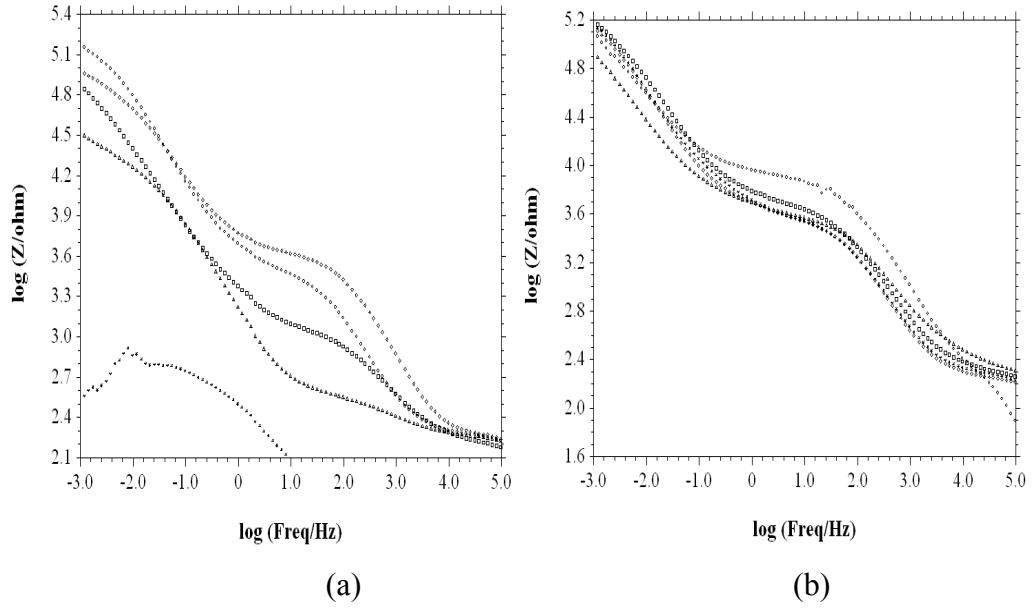
Şekil 5.4 Korozyon hücresinden alınan NaCl+BG11+Na-benzoat ortamında zamana bağlı fotosentetik mikroorganizmanın toplam sayım grafiği

5.2 Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

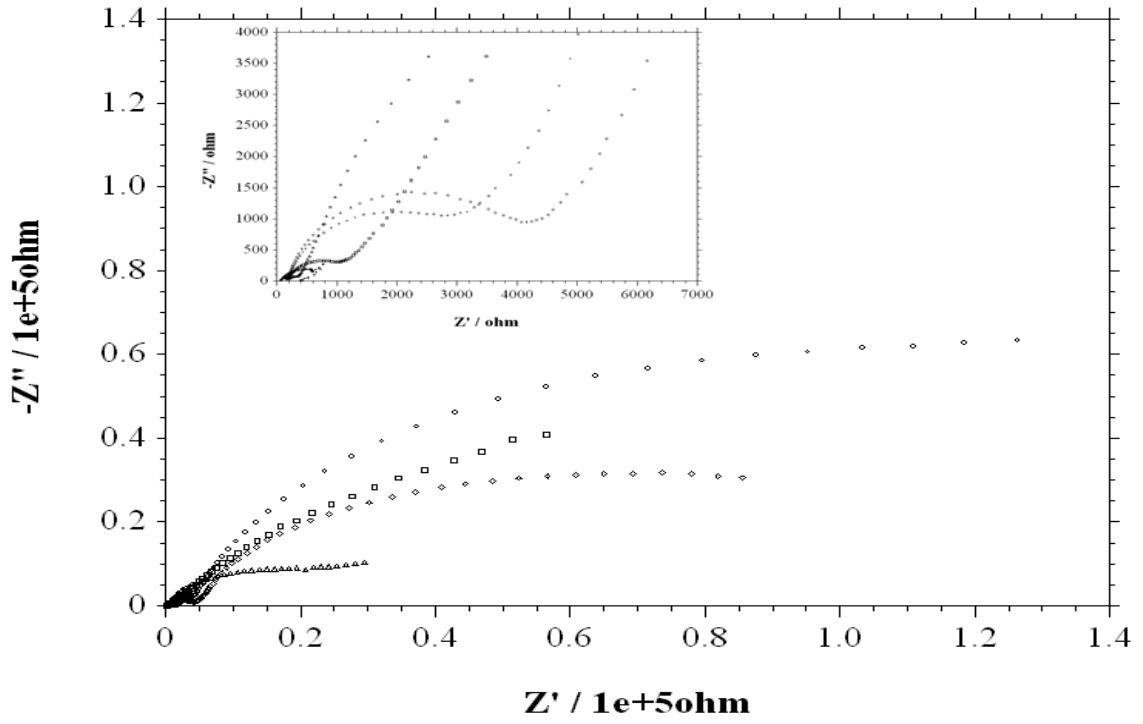
5.2.1 Alternatif akım impedans yöntemi ile korozyon dirençlerinin belirlenmesi

5.2.1.1 BG11 ve BG11+Mikroorganizma ortamlarında elde edilen deneysel bulgular

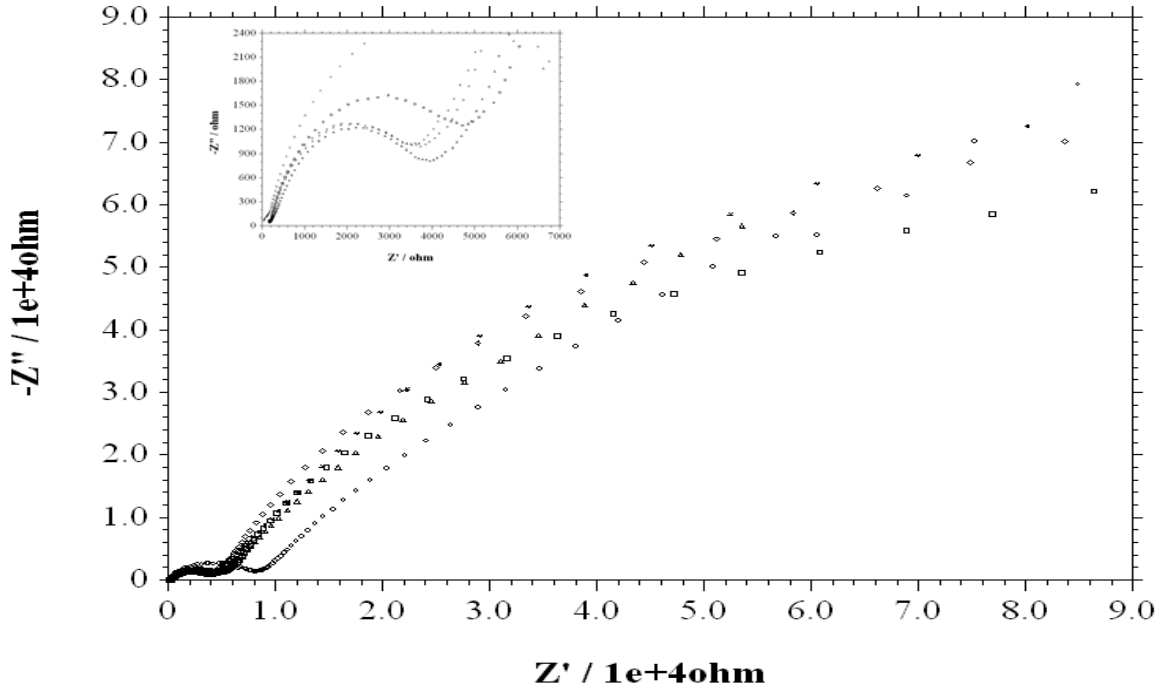
BG 11 besiyeri ortamında elde edilen Bode eğrileri şekil 5.5.a ve şekil 5.5.b, Nyquist eğrileri şekil 5.6.a ve şekil 5.6.b'de verilmiştir. Nyquist diyagramlarından tam yarım daireler elde edilemediği için polarizasyon dirençleri Bode eğrilerinden belirlenmiş ve frekansın $2,9 \cdot 10^{-3}$ Hz olduğu değerlerdeki dirençler hesaplamalarda kullanılmıştır. Şekil 5.6.a'da 0. günde elde edilen eğriden hesaplanan direnç değeri $292,5 \Omega$ olarak belirlenmiştir. Şekil 5.6.b'de 10.günde belirlenen direnç değeri $133163,3 \Omega$ olarak ölçülmüştür. 14. Günde direnç değeri azalmıştır 21. günde tekrar direnç artmış, ölçüm yapılan diğer günlerde tekrar azalmıştır.



Şekil 5.5.a BG11 besiyer Bode eğrileri *: 0.gün, Δ :1.gün, $\square$: 3.gün, $\diamond$: 5.gün, o: 7. gün
b.BG11 besiyer Bode eğrileri *:10.gün, Δ :14.gün, $\square$:21.gün, $\diamond$:27.gün, o:30. gün

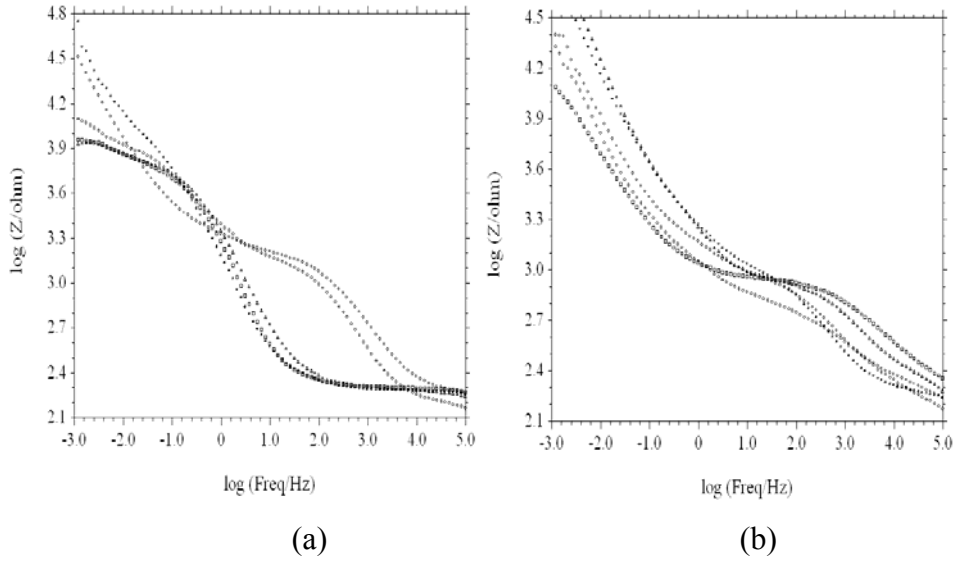


Şekil 5.6.a BG11 besiyeri Nyquist eğrileri *: 0.gün, Δ :1.gün, $\square$: 3.gün, $\diamond$: 5.gün, o: 7. gün



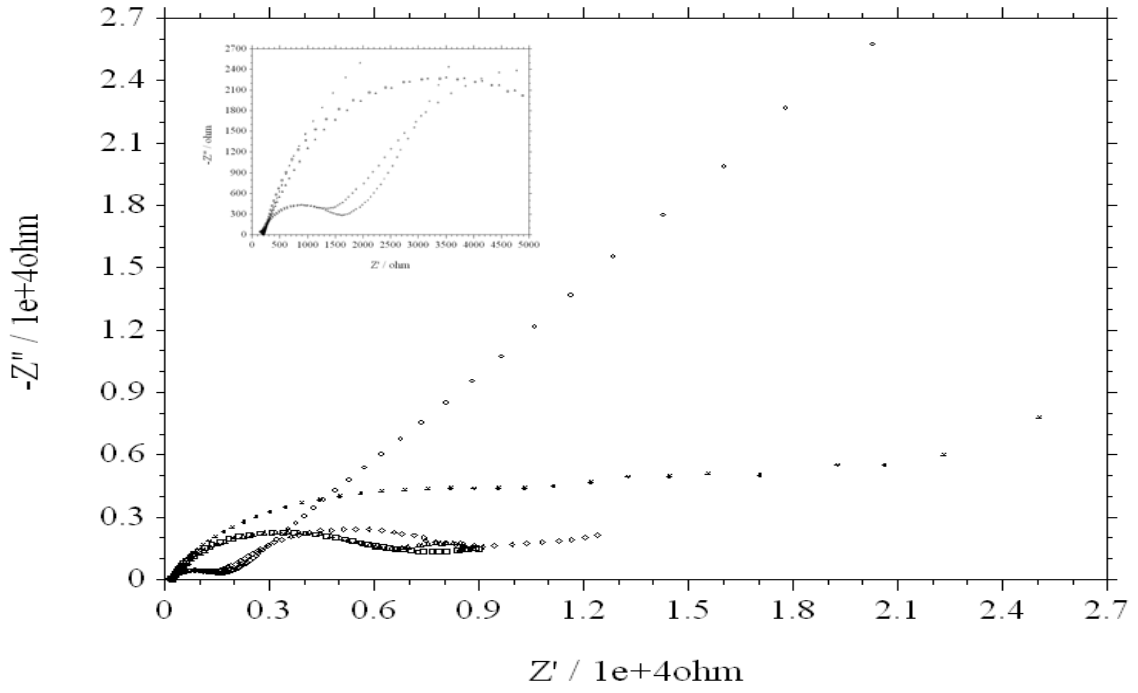
Şekil 5.6.b BG11 besiyeri Nyquist eğrileri *: 10.gün, Δ:14.gün, □:21.gün, ◇: 27.gün, o:30. gün

BG11 besiyeri ortamına mikroorganizma ilave edilerek elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri şekil 5.7.a-b’de ve şekil 5.8.a-b’de gösterilmiştir.

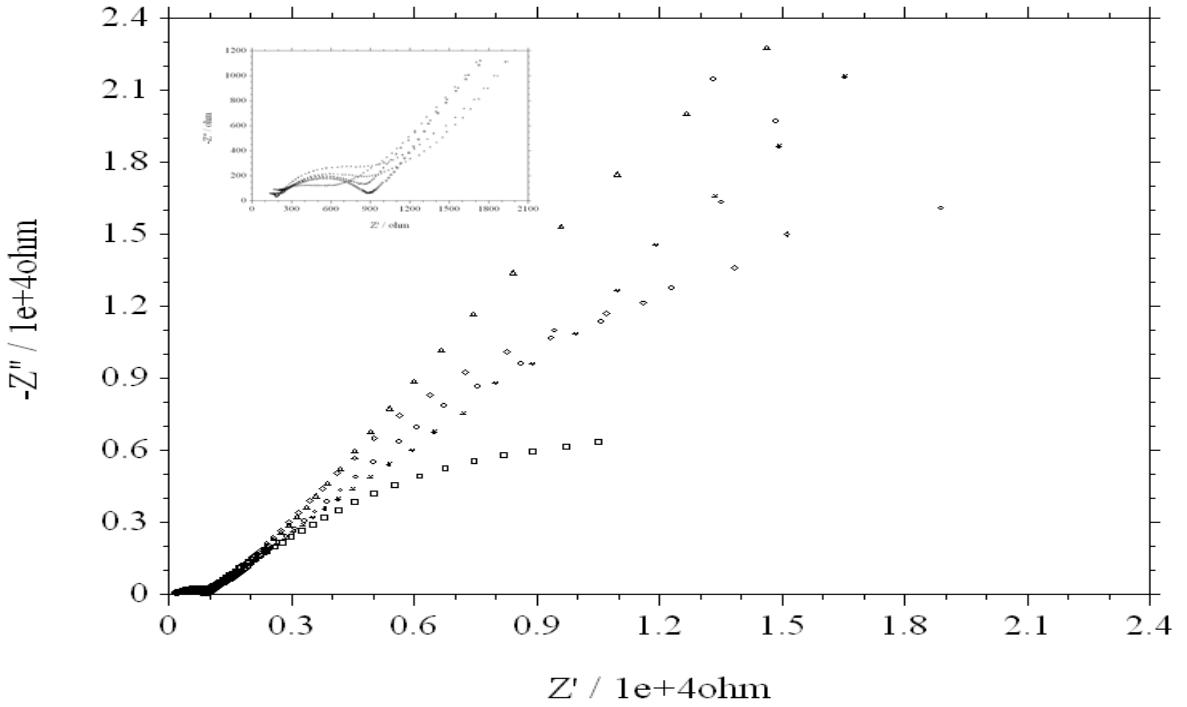


Şekil 5.7 a. BG11 besiyer + mikroorganizma Bode eğrileri *: 0.gün, Δ:1.gün, □: 3.gün, ◇: 5.gün, o: 7. gün

b. BG11 besiyer + mikroorganizma Bode eğrileri *: 10.gün, Δ:14.gün, □:21.gün, ◇: 27.gün, o: 30. gün



Şekil 5.8.a. BG11 besiyer + mikroorganizma Nyquist eğrileri *: 0.gün, Δ : 1.gün, $\square$: 3.gün, $\diamond$: 5.gün, o: 7. gün



Şekil 5.8.b BG11 besiyer + mikroorganizma Nyquist eğrileri *: 10.gün, Δ : 14.gün, $\square$: 21.gün, $\diamond$: 27.gün, o: 30. gün

Şekil 5.8.a ve b'de elektrot çözeltiye batırıldıktan 1 saat sonra yapılan ölçümlerde 0. Günde gözlenen direnç değeri $54510,8\Omega$ iken 1. günde bu değer $8374,4\Omega$ 'a azalmakta ve 21. güne

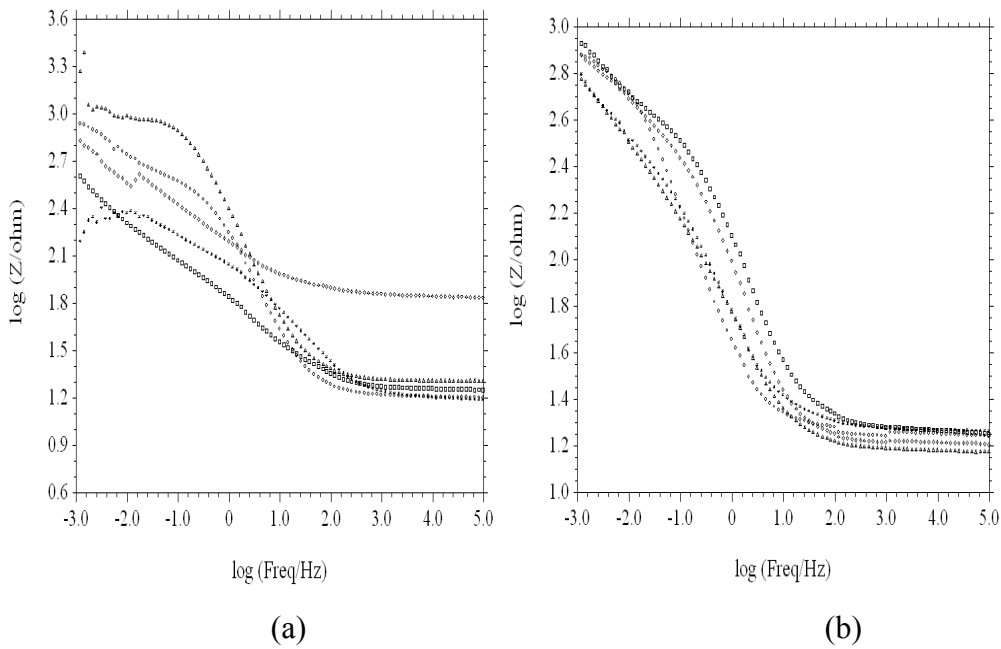
kadar artmakta, 21. günde tekrar azalmakta 27. ve 30. günde artmaktadır. Şekil 5.8.a'da 7. günde elde edilen Nyquist eğrisi incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde basık bir yarım daire ve düşük frekans bölgesine doğru açılı bir eğri oluşmaktadır.

Şekil 5.6.a.b ve şekil 5.8.a.b'de, 0. gün 1. saatteki impedans grafikleri karşılaştırıldığında hesaplanan dirençler arasında büyük bir fark görülmektedir. Mikroorganizmalı ortamda direncin çok büyük olmasının sebebi mikroorganizmaların elektrot yüzeyini kapatmasından dolayıdır. Hernández ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada da mikroorganizmaların korozyon hızını artırma etkisini metal yüzeylerde meydana gelen biyofilm etkisine bağlamışlardır [62]. Mikroorganizmalı ortamda korozyon potansiyellerinin daha negatif değerlere kayması elektrotun yüzeyinde adsorplanan metabolik ürünlerden kaynaklanmaktadır [30]. Sonuç olarak yüzeyin bu kadar kısa sürede kapanmasındaki büyük etkinin mikroorganizmalardan olduğu düşünülmektedir. Keresztes ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise deney periyodu boyunca yumuşak çelikte korozyon hızı genellikle artmıştır. Sülfat indirgeyen mikroorganizma varlığında, mikroorganizmasız ortama göre önemli derecede korozyon hızında artış görmüşlerdir [63]. Bu çalışmada ise, 1. Günde dirençler besiyer ortamında artarken, mikroorganizma içeren ortamda azalmıştır. Bunun sebebi besiyer ortamındaki iyonların metal yüzeyde bir pasif film tabakası oluşturabilmesidir. Mikroorganizmalı ortamda ise yüzeyi kapatan biyofilmin direnci mikroorganizmasız ortamdaki dirence göre daha düşük olmaktadır. İmpedans grafiklerinden veriler incelendiğinde besiyer ortamında maruz kaldığı süreye bağlı olarak polarizasyon dirençleri oldukça yüksek değerlerde elde edilmiştir. Dirençlerin bu kadar yüksek olmasının sebebi çözeltideki iyonların metal yüzeyinde reaksiyonlara girerek bir film tabakasının oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çizelge 5.2'de verildiği gibi mikroorganizmalı kültür ortamında impedans grafiklerinden bulunan polarizasyon dirençleri 7.,10. ve 14. günlerde ölçüm yapılan diğer günlere göre daha yüksek değerlerdedir. Dirençlerin yüksek olduğu bu günlerde mikroorganizma sayıları da diğer günlere göre yüksek olarak belirlenmiştir. Bundan dolayı mikroorganizma sayısı ile direnç değerindeki artış arasında bir ilişki olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte mikroorganizmalı ortamdaki yüksek dirençler besiyeri ortamındaki dirençlerden daha düşüktür. Besiyeri ortamında ki impedans grafiklerinde bulunan polarizasyon dirençleri 14. ve 30. günler arasında yüksek olduğu belirlenmiştir. Mikroorganizmalı kültür ortamında ise 14. günde polarizasyon direnci en yüksek değer olarak hesaplanmıştır. Buna paralel olarak 14. günde mikroorganizma sayısı da maksimum değere ulaşmıştır. Kolonizasyonun

gerçekleşebilmesi mikroorganizmanın gelişmesine ve çevresel şartlarına bağlıdır. Bunlar oksijen miktarı, ortamın sıcaklığı karbon ve enerji kaynağı, ortam pH'sı ve ortamdaki inorganik maddeler ve tuzlardır [64,65]. 27. ve 30. günlerde mikroorganizma ile birlikte yüzeyde oksit tabakası oluşturan metalin kapatıcı etkisi ile birlikte düşünülmektedir. George ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada da paslanmaz çelik ile mikrobiyel biyofilmin etkileşimini biyolojik olmayan katman ve steril koşullar altında elektrokimyasal davranışlara bağlamışlardır [66]. Metal yüzeyler ile mikroorganizmalara arasında abiyotik korozyon ürünleri, bakteriyel hücreler ve bunların metabolik artıkları polarizasyon direnci artabilir [40].

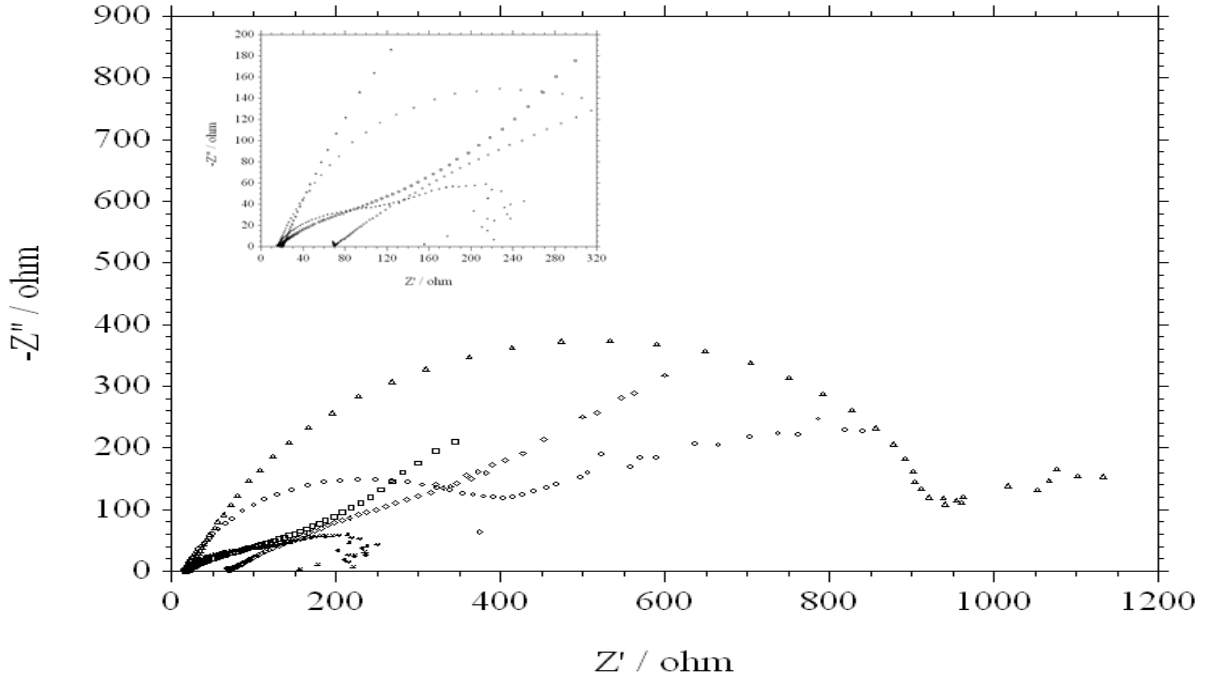
5.2.1.2 Na₂SO₄ ve Na₂SO₄+Mikroorganizma ortamlarında elde edilen deneysel bulgular

0,1 M Na₂SO₄ ortamında elde edilen Bode eğrileri şekil 5.9.a-b ve Nyquist eğrileri şekil 5.10.a ve şekil 5.10.b'de verilmiştir.

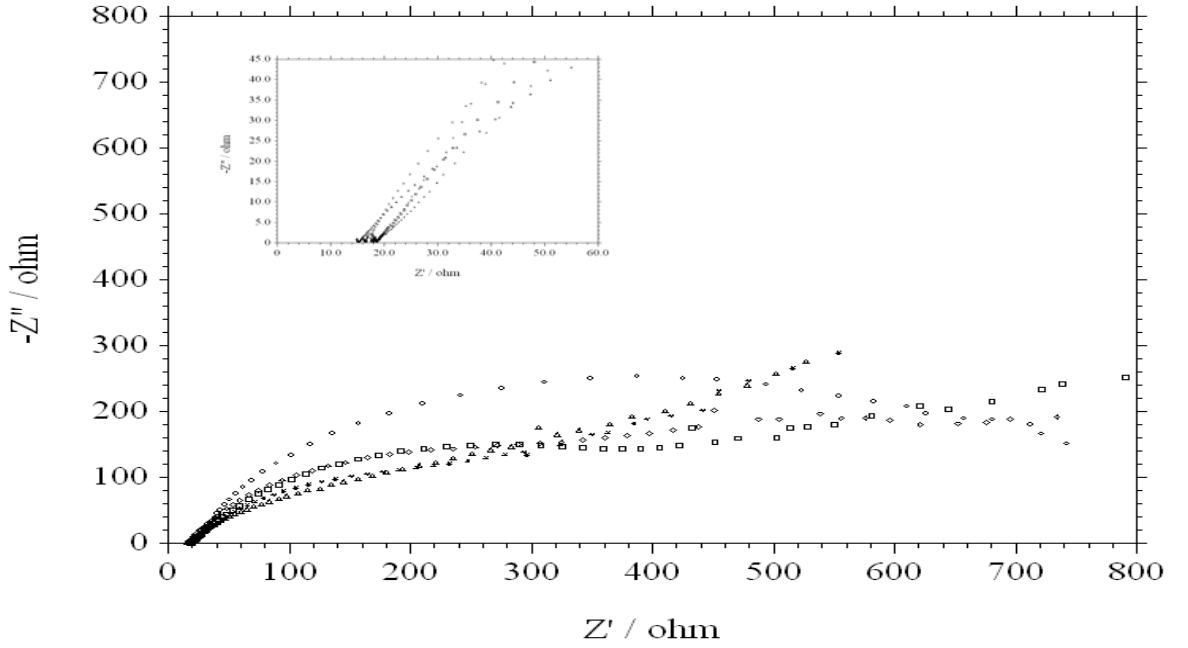


Şekil 5.9.a 0.1 M Na₂SO₄, Bode eğrileri *: 0.gün, Δ:1.gün, □: 3.gün, ◇: 5.gün, o: 7. gün

b. 0.1 M Na₂SO₄, Bode eğrileri *:10.gün,Δ:14.gün,□:21.gün,◇: 27.gün,o:30. gün



Şekil 5.10.a 0.1 M Na₂SO₄, Nyquist eğrileri *:0.gün, Δ:1.gün, □: 3.gün, ◇: 5.gün, ○:7. Gün

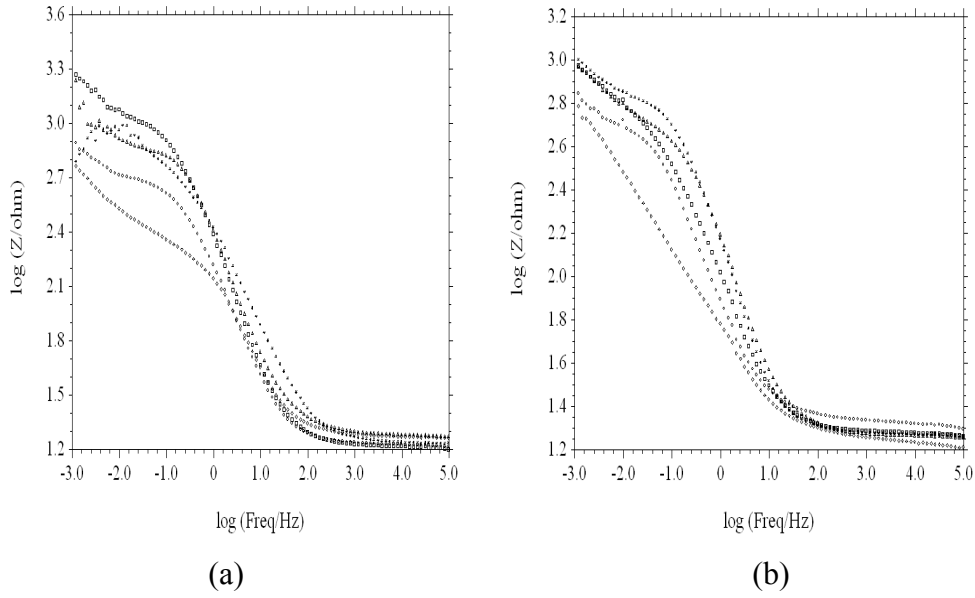


Şekil 5.10.b 0.1 M Na₂SO₄, Nyquist eğrileri *:10.gün, Δ:14.gün, □:21.gün, ◇:27.gün, ○:30.gün

Şekil 5.10.a ve şekil 5.10.b’de verildiği gibi 0. günde yüksek frekans bölgesinde basık bir yarım daire oluşurken yüksek potansiyel bölgelerinde saçılmalar görülmektedir. Ölçülen direnç değeri 0. günde 139,1 Ω iken 1. günde 1114,7 Ω değerine ulaşmış, 3. günde direnç değeri azalmış sonraki iki ölçümde direnç değerleri artmıştır. 10. Günde tekrar direnç

değerinde düşme gözlenmiş, 21. günde tekrar artış göstererek sonraki değerlerde ölçülen direnç değerleri düşmüştür.

0,1 M Na_2SO_4 + mikroorganizma ortamında elde edilen Bode eğrileri şekil 5.11.a-b ve Nyquist eğrileri şekil 5.12.a ve şekil 5.12.b’de verilmiştir.

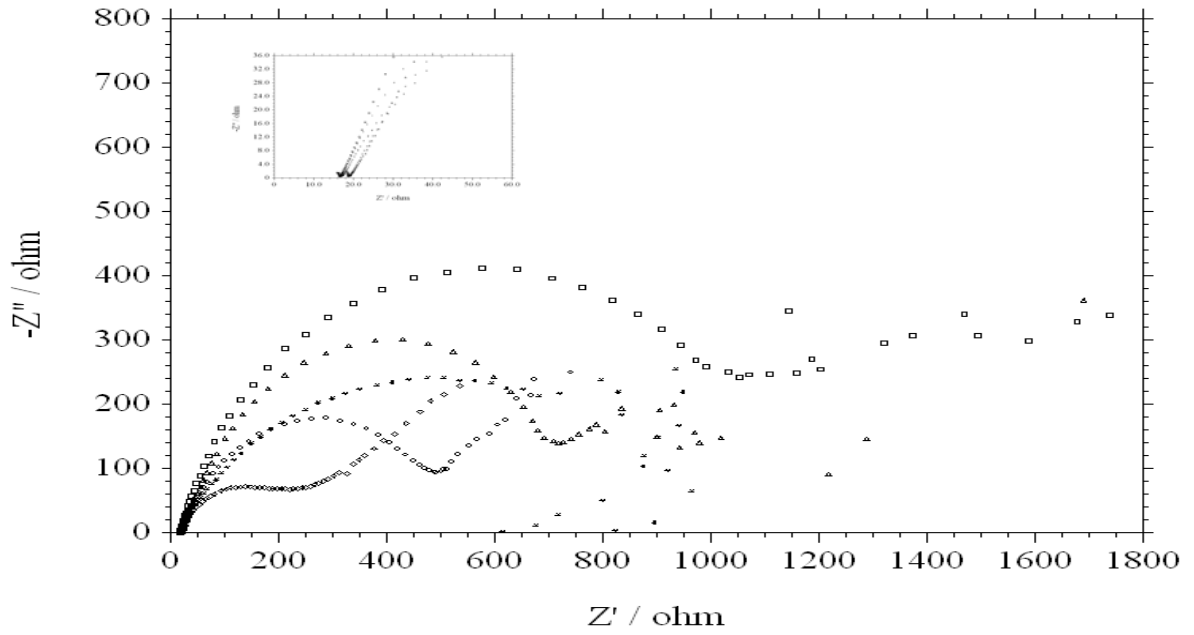


Şekil 5.11.a 0.1 M Na_2SO_4 +mikroorganizma, Bode eğrileri *:0.gün, Δ :1.gün, $\square$:3.gün,

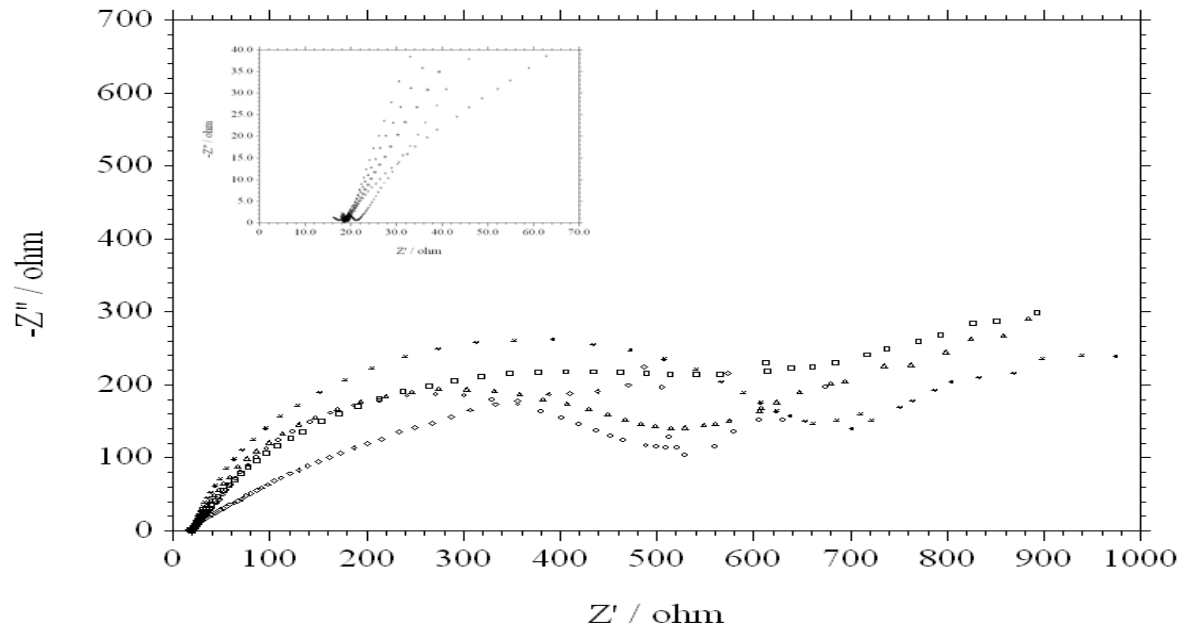
$\diamond$: 5.gün, o: 7. gün

b. 0.1 M Na_2SO_4 +mikroorganizma, Bode eğrileri *:10.gün, Δ :14.gün,

$\square$:21.gün, $\diamond$: 27.gün, o: 30.gün



Şekil 5.12.a 0.1 M Na₂SO₄ + mikroorganizma, Nyquist eğrileri *: 0.gün, Δ:1.gün, □: 3.gün, ◇: 5.gün, ○: 7. gün



Şekil 5.12.b 0.1 M Na₂SO₄ + mikroorganizma, Nyquist eğrileri *: 10.gün, Δ:14.gün, □: 21.gün, ◇: 27.gün ○: 30. gün

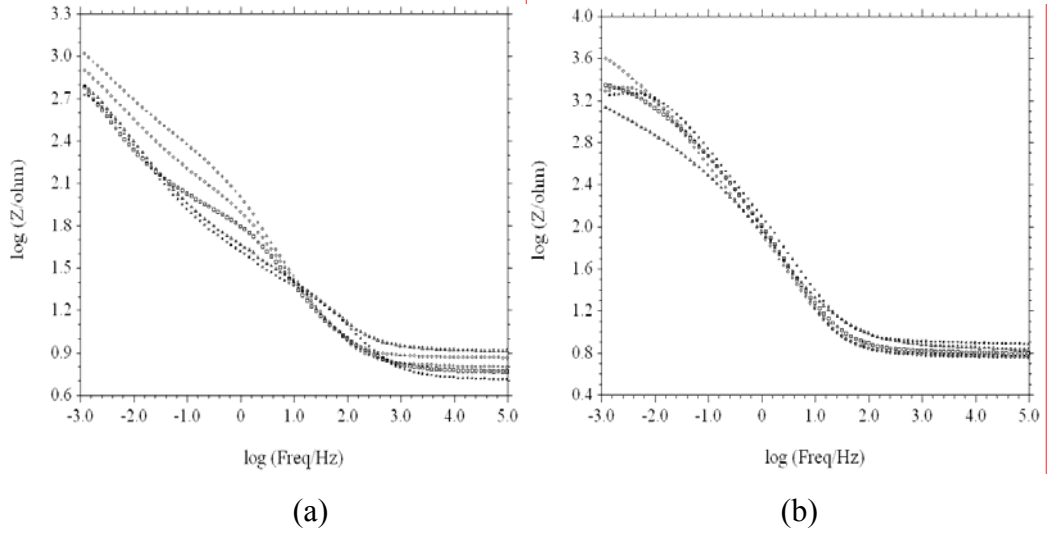
0.günde düşük frekans bölgesinde basık bir yarım daire oluşurken yüksek frekans bölgesine geçildiğinde saçılmalar gözlenmiştir. 1. Günde tam yarım daire gözlenirken yüksek frekans bölgelerinde saçılmalar gözlenmiştir. Ölçüm yapılan 3., 5. ve 7. günlerde benzer daireler gözlenmekte 3. günde dairenin yarı çapı diğer günlere göre daha büyüktür.

3. Günde direnç değeri diğer günlere göre en yüksek değere ulaşmıştır (Şekil 5. 12. a). Şekil 5.12.b’de gözlendiği gibi ölçüm yapılan beş günde de 27. gün hariç diğer günlerin elde edilen grafikleri benzerlik göstermektedir. 27. Gün yarım daireyi oluşturmadan açılı bir eğri oluşmaktadır.

Şekil 5.10.a-b ve şekil 5.12.a-b’de ise 0.günde besiyeri ortamında mikroorganizmalar yüzeyi hemen kapatmışlardır. Bundan dolayı ölçüm alınan bu günde yüksek bir değer elde edilmiştir. 1. Günde mikroorganizmalı ve mikroorganizmasız ortamda yarım basık daireler gözlenmekte ve düşük frekanslarda saçılmalar görülmektedir. Saçılmaların olması yüzeydeki kapanmanın kararlı olmadığını gösterir. Direnç hesaplamaları Bode eğrilerinden en düşük frekans değerine göre yapıldığı için mikroorganizmalı ortamda direnç değeri mikroorganizma içermeyen ortama göre daha yüksek bulunmuştur. 3. Günde mikroorganizma içeren kültür ortamında yapılan hesaplamalarda basık yarım daire, düşük ve orta frekans bölgesinde ise saçılmalarla birlikte doğrusal olarak devam etmektedir. Mikroorganizmasız ortamda basık yarım daire oluşmadan açılı bir doğrusal eğri olarak devam etmiştir. 3. Günde akım değeri mikroorganizmasız ortamda 7,4 μA , mikroorganizmalı ortamda ise 4,0 μA olarak elde edilmiştir. Burada metal yüzeyler üzerinde abiyotik korozyon ürünlerinin ve mikrobiyal hücrelerin mikroorganizma atıklarının etkilerinden bahsedilebilir [40]. İki ortamın yüzeyinde bir demir oksit tabakası meydana gelmiştir. İlk iki gün mikroorganizmaların hızlı gelişiminden dolayı metal yüzeyde biyofilm tabakası meydana gelmiştir. 3. Günden itibaren mikroorganizma gelişimi durma derecesinde yavaşlamasına rağmen oluşturdukları ölü hücre atıkları, metalin porlu gözeneklerini kapadığı için direncin daha yüksek olmasına sebep olmuşlardır. 5., 7., 10 ve 14. günlerde mikroorganizmasız ortamlarda korozyon akım direnci azalmaya başlamıştır. Mikroorganizmalı ortamda ise genellikle bir artış görülmektedir. Mikroorganizmalı ortamda akımın artması, ortamda bulunan Na_2SO_4 ’ün demir hidroksit ve demir sülfat bileşikleri oluşturarak metal yüzey üzerinde oluşan tabakanın parçalanmasından kaynaklanmaktadır [67]. 30. Günde ise korozyon akım hızı mikroorganizmasız ortamda 0,2 μA iken mikroorganizmalı ortamda 0,8 μA olarak elde edilmiştir.

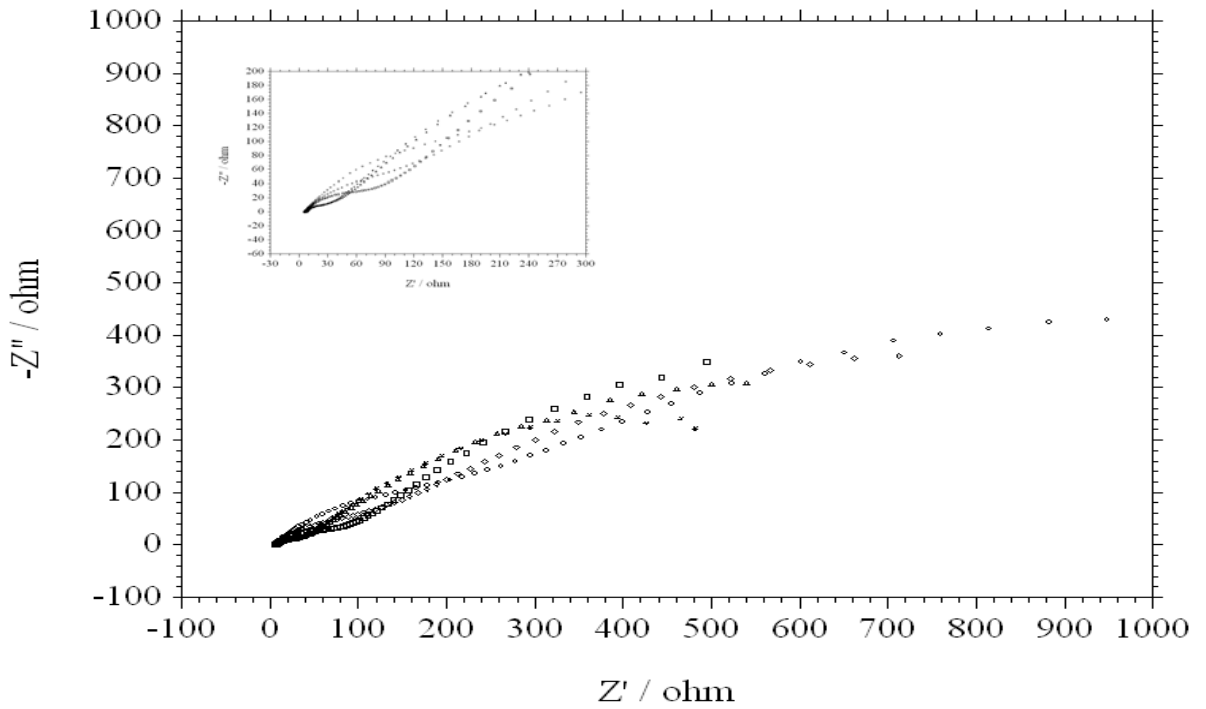
5.2.1.3 %3.5 NaCl ve %3.5 NaCl+BG11 Mikroorganizma ortamlarında elde edilen deneysel bulgular

% 3,5 NaCl ortamında elde edilen Bode eğrileri şekil 5.13.a-b ve Nyquist eğrileri şekil 5.14.a ve şekil 5.14.b’de verilmiştir.

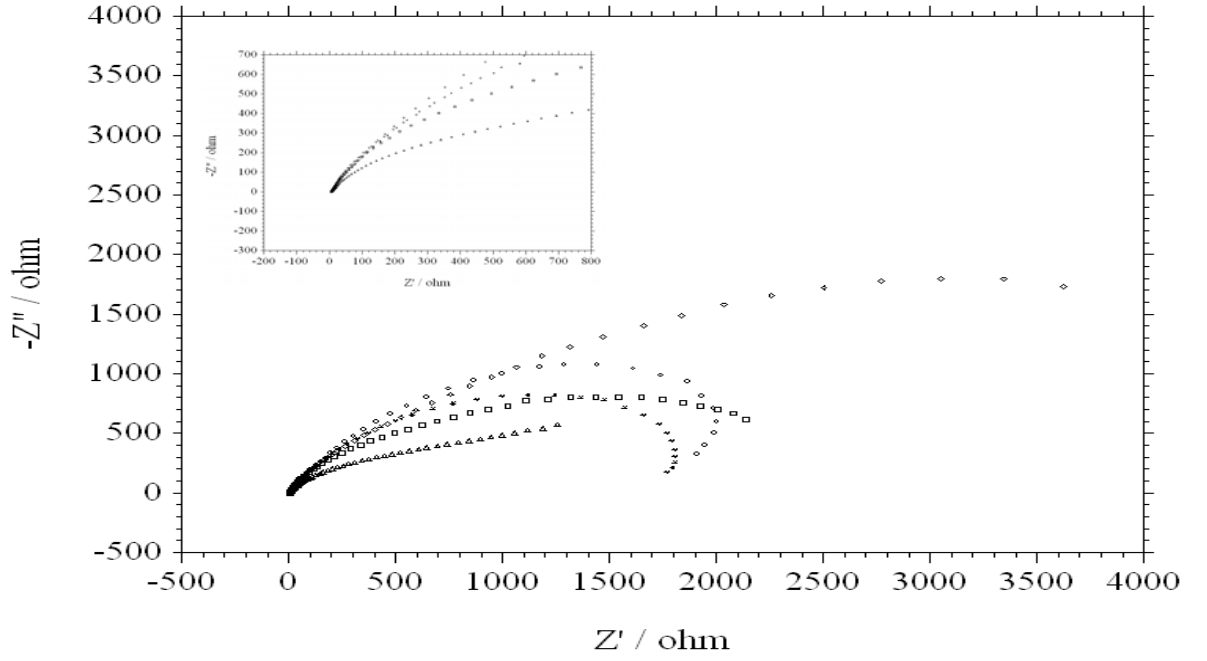


Şekil 5.13.a %3.5 NaCl, Bode eğrileri *: 0.gün, Δ :1.gün, $\square$: 3.gün, $\diamond$: 5.gün, o: 7. gün

b. %3,5 NaCl, Bode eğrileri *: 10.gün, Δ :14.gün, $\square$:21.gün, $\diamond$: 27.gün, o: 30. gün



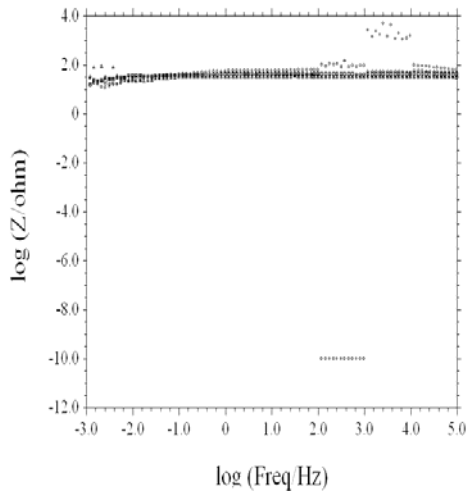
Şekil 5.14.a %3.5 NaCl, Nyquist eğrileri *: 0.gün, Δ :1.gün, $\square$: 3.gün, $\diamond$: 5.gün, o: 7. gün



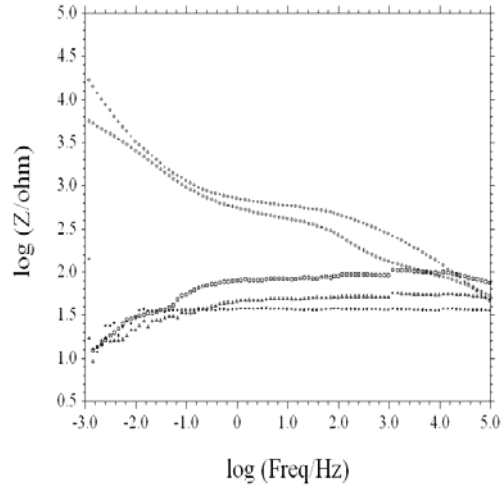
Şekil 5.14.b %3.5 NaCl, Nyquist eğrileri *:10.gün,Δ:14.gün,□:21.gün,◇: 27.gün ,o:30.Gün

Ölçüm yapılan ilk 7 günde elde edilen Nyquist eğrileri benzerlik göstermekte, yarım daire oluşturmadan açılı bir eğri yapmaktadır (Şekil 5.14.a). 10. Günde basık bir yarım daire oluşmuştur. 14. Günde ilk 7 gün gibi elde edilen eğrilere benzer bir eğri elde edilmektedir. En yüksek direnç değeri 27. günde belirlenmiştir ve 3957Ω olarak ölçülmüştür. 30. Günde ise direnç $1935,1\Omega$ 'a kadar düşmüştür (şekil 5.14.b)

Şekil 5.15.a ve b'de Bg11 besiyer+ NaCl+ mikroorganizma ortamının Bode eğrileri ve şekil 5.16.a ve şekil 5.16. b' Nyquist eğrileri verilmiştir.



(a)



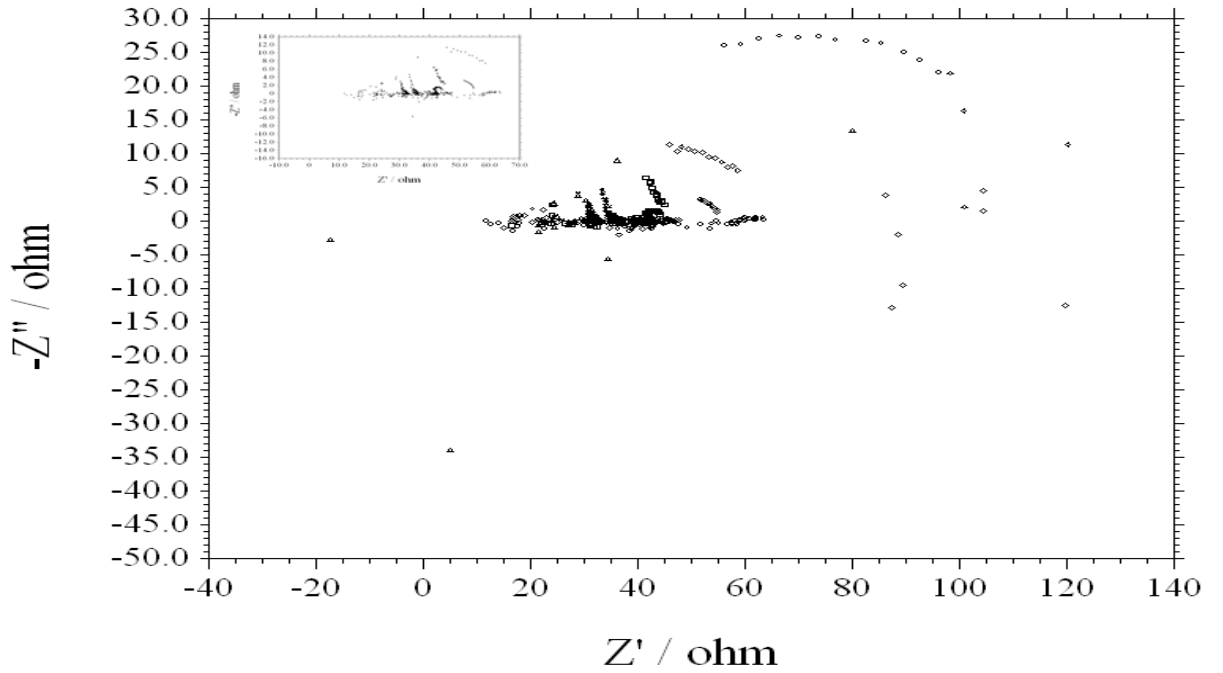
(b)

Şekil 5.15.a BG 11 besiyer+ NaCl+ mikroorganizma, Bode eğrileri *:0.gün,Δ:1.gün,

□:3.gün, ◇:5.gün, o: 7. gün

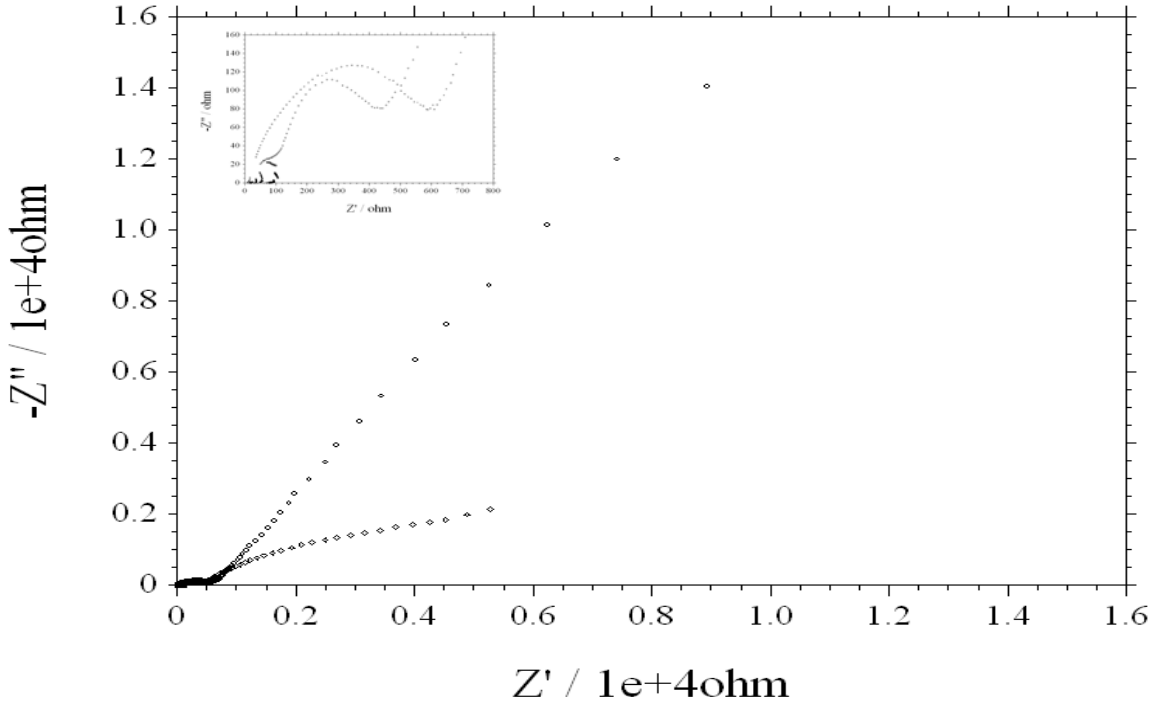
b.BG11 besiyer+NaCl+mikroorganizma, Bode eğrileri *: 10.gün, Δ:14.gün,

□:21.gün, ◇: 27.gün, o: 30. gün



Şekil 5.16.a BG11 besiyer+ NaCl+mikroorganizma, Nyquist eğrileri *:0.gün, Δ:1.gün,

□:3.gün, ◇:5.gün, o: 7. gün



Şekil 5.16.b BG11 besiyer+ NaCl+ mikroorganizma, Nyquist eğrileri *:10.gün, Δ:14.gün, □: 21.gün, ◇:27.gün, o: 30. Gün

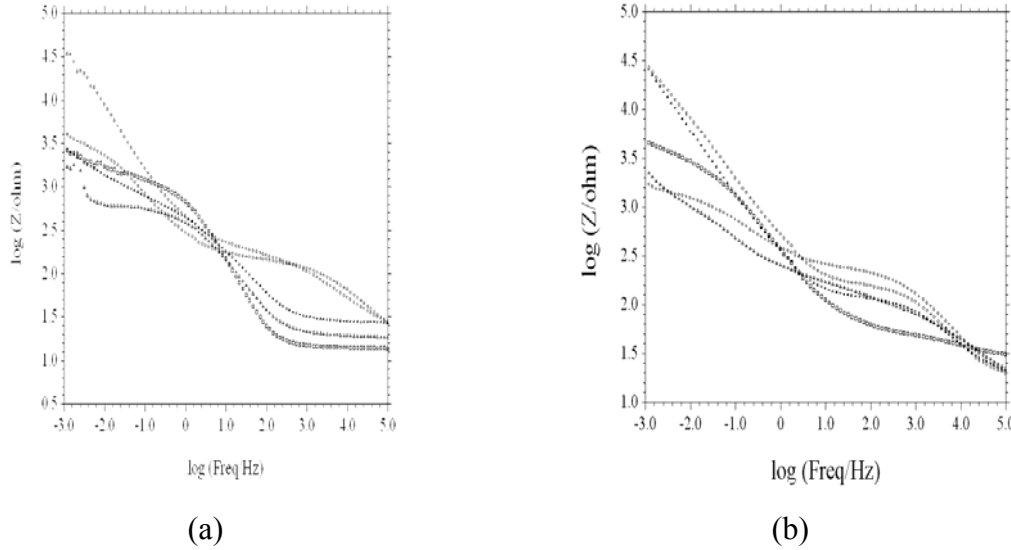
Ölçüm yapılan günlerde 27. güne kadar çalışılan frekans aralığında sürekli saçılmalar gözlenmiştir. 27. Günde yüksek frekans bölgesinde basık yarım daire oluşmakta ve düşük frekans bölgesinde ise açılı bir eğri oluşmaktadır. 30. Günde ise 27. gündeki gözlenen ölçüm sonucu gibi bir basık yarım daire oluşmakta ve düşük frekans bölgesinde açılı bir eğri oluşturmaktadır (şekil 5.16.a-b). 27. Günde ölçülen direnç değeri $5639,1\Omega$ ve 30. günde ölçülen direnç değeri $16257,4\Omega$ olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.14.a-b ve şekil 5.16. a-b’de ise ölçüm yapılan ilk günden 21. gün de dahil olmak üzere elde edilen impedans grafiklerinde mikroorganizmalı ortamda metal yüzeyinde sürekli bir çözünme olduğu gözlenmiştir. Bu günlerde mikroorganizması sayısı şekil 5. 3’de verilmiştir. 21. Güne kadar mikroorganizma sayısı salınımla birlikte artış göstermiştir. 27. ve 30. günlerde mikroorganizma sayısı azalmıştır. Mikroorganizma sayısının azalmasıyla metal yüzeydeki reaksiyonların yavaşladığı ve yüzeyde oksit tabakasının iyonların difüzyonunu güçleştirdiği düşünülmektedir. Bu düşüncüyü 27. günde elde edilen Nyquist eğrisi doğrulamaktadır. 27. Günde yüksek frekanslarda bir basık yarım daire oluşmakta orta ve düşük frekanslarda açılı bir doğrusal eğri ile devam etmektedir. Kullanılan besiyeri içinde bulunan bileşiklerle ortamda bulunan klorun birlikte meydana

getirdiği reaksiyonlarla birlikte korozyon hızını artırdığı düşünülmektedir. 30. Günde de ise 27. günde olduğu gibi yüksek frekans bölgesinde basık bir yarım daire, orta ve düşük frekans bölgesinde ise açılı doğrusal bir eğim gözlenmiştir [68]. Gonzales ve arkadaşlarının deniz suyu ortamında çalıştıkları yayınlarında elektrokimyasal impedans, korozyon süreci boyunca analiz metotları önemli bilgiler elde etmede güçlü bir metot olduğunu ileri sürmüşlerdir [38].

5.2.1.4 NaCl + BG11 + Na-Benzoat ve NaCl + BG11+Na-benzoat + Mikroorganizma ortamlarında elde edilen deneysel bulgular

Şekil 5.17.a ve b’de NaCl+ BG11+ Na-Benzoat ortamının Bode eğrileri ve şekil 5.18.a ve şekil 5.18. b’ Nyquist eğrileri verilmiştir.

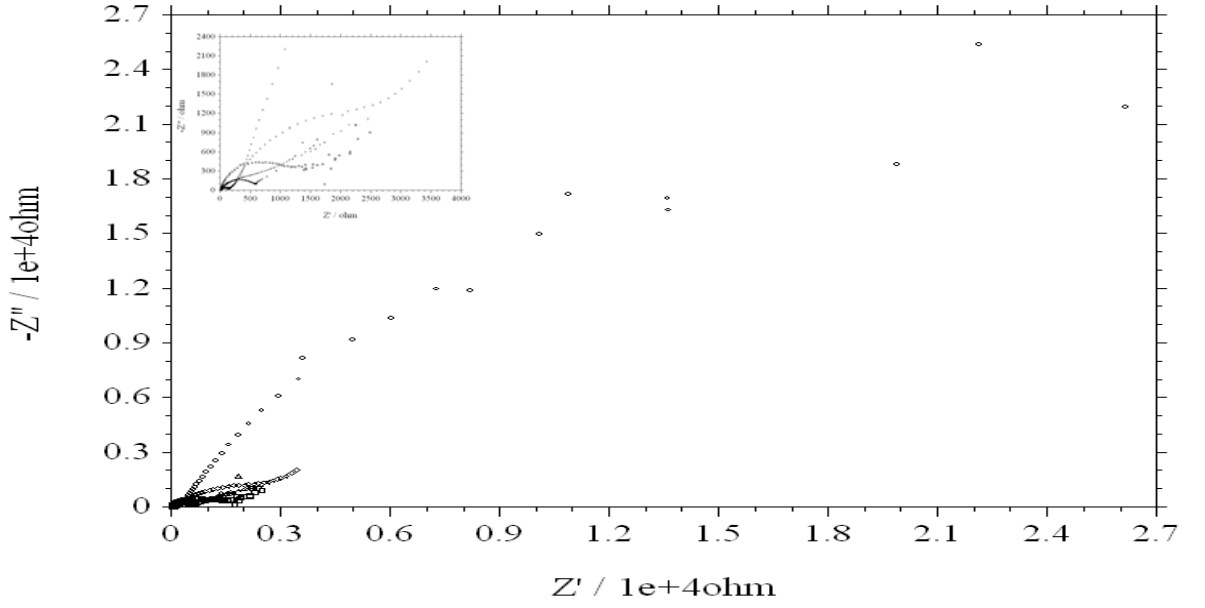


Şekil 5.17.a BG11 besiyer+ NaCl+ 0.1M Na-benzoat, Bode eğrileri *:0.gün, Δ :1.gün

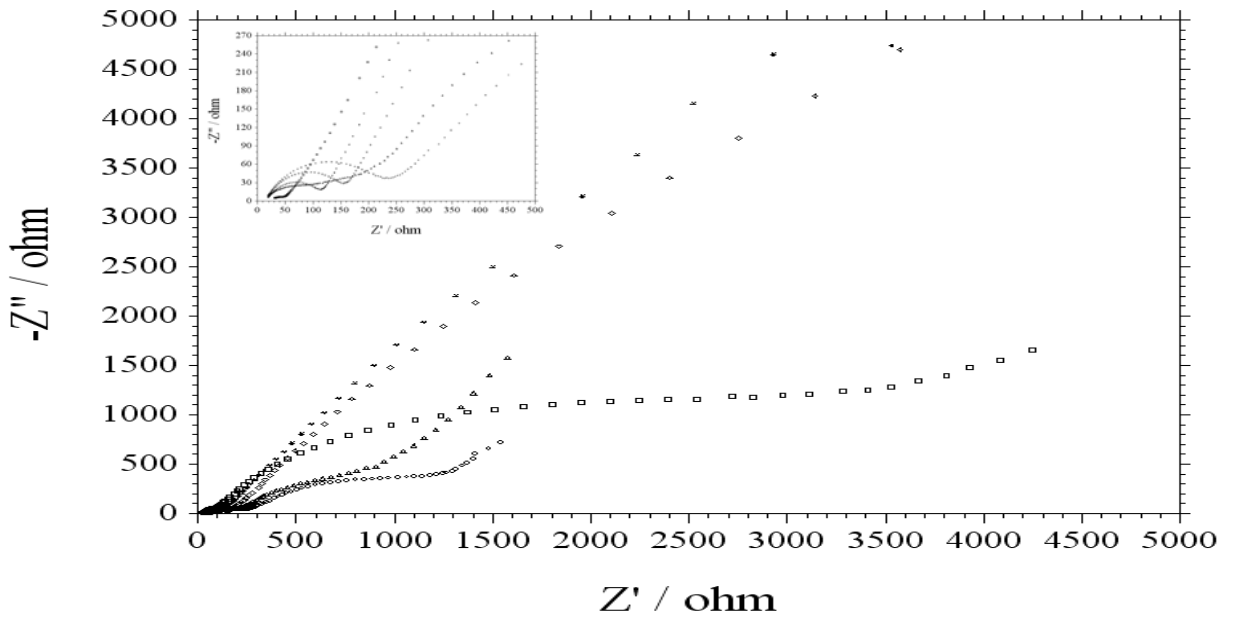
$\square$:3.gün, $\diamond$: 5.gün, o: 7. gün

b. BG11 besiyer+ NaCl+ 0.1M Na-benzoat, Bode eğrileri *: 10.gün, Δ :14.gün,

$\square$:21.gün, $\diamond$: 27.gün, o: 30. gün



Şekil 5.18.a BG11 besiyer+ NaCl+ 0.1M Na-benzoat, Nyquist eğrileri *: 0.gün, Δ :1.gün, $\square$: 3.gün, $\diamond$: 5.gün, o: 7. gün

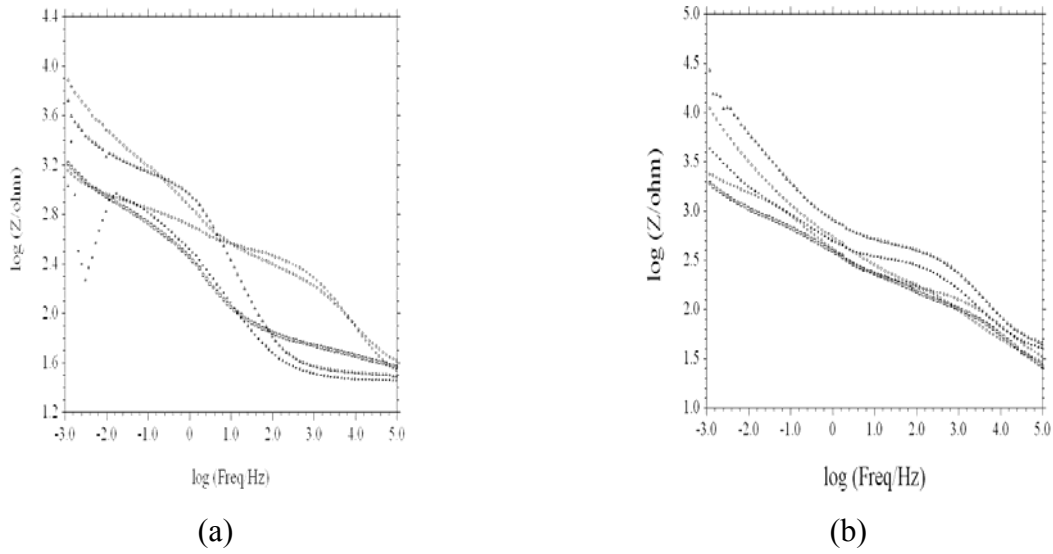


Şekil 5.18.b BG11 besiyer+ NaCl+ 0.1M Na-benzoat, Nyquist eğrileri *: 10.gün, Δ :14.gün, $\square$:21.gün, $\diamond$: 27.gün, o: 30. gün

Şekil 5.18.a'da, 0.günde tamamlanmamış bir basık yarım daire ve açılı bir eğri gözlenmiştir. 1. Günde de tamamlanmış bir yarım daire ve açılı bir eğri oluşmakta, 3. günde tamamlanmamış bir yarım daire ve düşük frekans bölgesinde saçılmalar oluşmuştur. 5. ve 7. günlerde yüksek frekans bölgesinde basık yarım dairelerle birlikte açılıları farklı

eğriler elde edilmiştir. 0. Günde ölçülen direnç değeri 2638,9 Ω iken 7. günde 34408 Ω olarak belirlenmiştir. Şekil 5.18.b’de, 10. günde tamamlanmış bir daire ve açılı bir eğri elde edilmiştir (Warburg). 14. günde ölçülen direnç değeri düşerek 2193,1 Ω olmuştur. 27. Günde 10. Günde elde edilen grafik aynı şekilde gözlenmiştir. 10. Günde direnç değeri 26101,5 Ω ve 27. Günde 27020,5 Ω olarak ölçülmüştür. 30. Günde ise direnç değeri 1663,7 Ω ’a düşmüştür.

BG11 besiyer+ NaCl+ mikroorganizma + 0.1M Na-benzoat ortamında ölçülen Bode eğrileri ve Nyquist eğrileri şekil 5.19.a-b’de ve şekil 5.20.a-b’de verilmiştir.

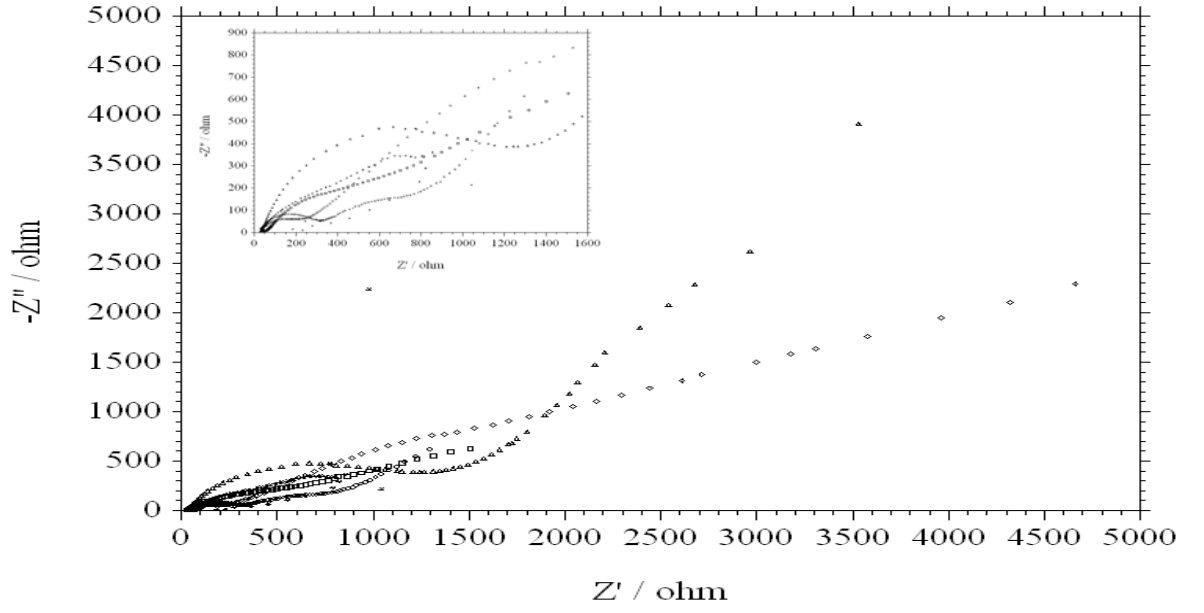


Şekil 5.19.a BG11 besiyer+ NaCl+ mikroorganizma + 0.1M Na-benzoat, Bode eğrileri

*:0.gün, Δ :1.gün, $\square$: 3.gün, $\diamond$: 5.gün, o: 7. gün

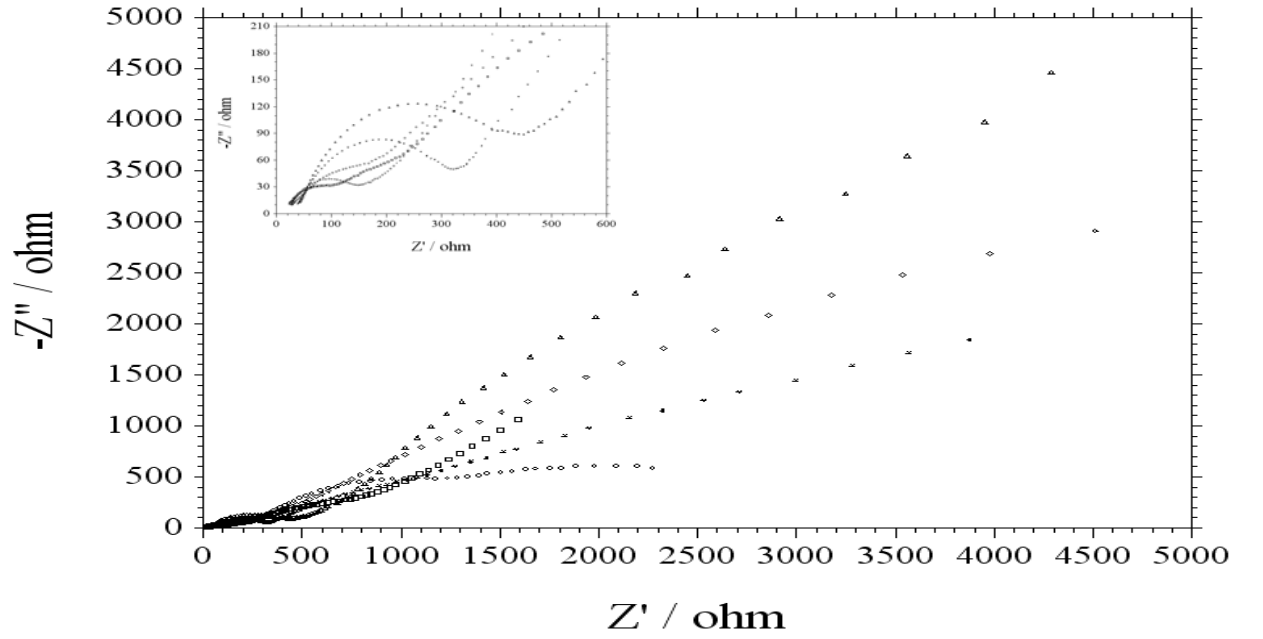
b. BG11 besiyer+ NaCl+mikroorganizma+ 0.1M Na-benzoat, Bode eğrileri

*:10.gün, Δ :14.gün, $\square$:21.gün, $\diamond$: 27.gün, o: 30. gün



Şekil 5.20.a BG11 besiyer+ NaCl+ mikroorganizma + 0.1M Na-benzoat, Nyquist eğrileri

*: 0.gün, Δ: 1.gün, □: 3.gün, ◇: 5.gün, o: 7. gün



Şekil 5.20.b BG11 besiyer+ NaCl+ mikroorganizma + 0.1M Na-benzoat, Nyquist eğrileri

*: 10.gün, Δ: 14.gün, □: 21.gün, ◇: 27.gün, o: 30. gün

Şekil 5.20.a'da 0. ve 3. günde açılı bir eğri, 1,5 ve 7. günlerde basık bir yarım daire ve düşük frekans bölgesinde açılı bir eğri gözlenmiştir. 0. günde ölçülen direnç $1030,2\Omega$ iken 1. günde $5215,3\Omega$ ölçülmüştür. 7. Günde ise $2801,5\Omega$ olarak elde edilmiştir. Şekil 5.20.b'de görüldüğü gibi, 10, 14 ve 27. günlerde basık bir yarım daire ve açılı bir eğri

gözlenmekte, 21., 30. günlerde tamamlanmamış basık yarım bir daire ve açılı bir eğri elde edilmiştir.

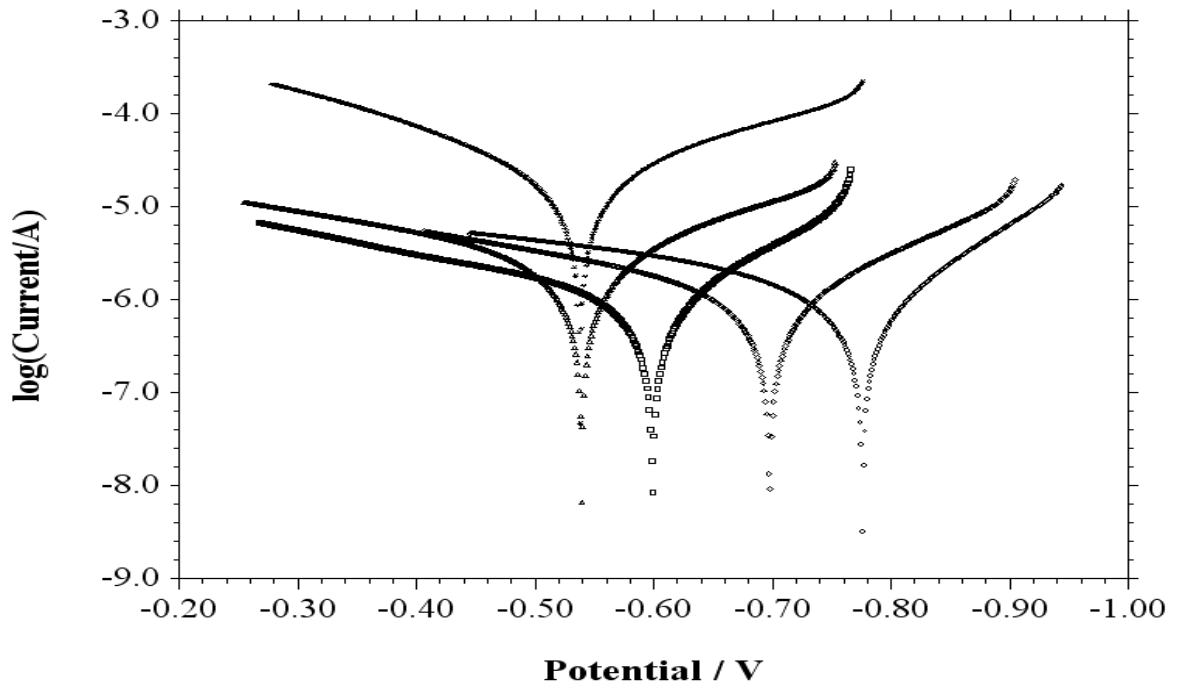
Şekil 5.18 a-b ve şekil 5.20 a-b’de elektrotun deney çözeltisine maruz bırakıldığı sürece impedans yöntemi ve polarizasyon direnci yöntemlerinde elde edilen değerler birbirleri ile uyumludur. 0. Günde Nyquist eğrisi düşük frekans bölgesine gitmeden yüksek frekans bölgesine göre geriye dönüş olmaktadır. Bu da yüzeyin kararlılık göstermediğini ifade etmektedir. Benzoat inhibitörlerinin etkinliği çıplak metal yüzeyine adsorplandığı oranda koruyuculuk sağlamaktadır. Mikroorganizmasız ortamda korozyon akım değerleri 7., 10. ve 14. günlerde oldukça düşmüştür. Mikroorganizmalı ortamda ise ilk günlerde korozyon akım değerinde düşme görülmektedir. Akımların çok düşmesinin sebebinin metal yüzeyindeki pasif tabakanın gözeneklerinin benzoat ile kapandığı düşünülmektedir [9]. 7. Günde mikroorganizmalı ortamda Bode eğrilerinden ölçülen polarizasyon direnci $1394,3\Omega$ iken mikroorganizmasız ortamda 34407Ω olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre benzoatın mikroorganizma ölmüne sebep olduğu ve benzoatın inhibitör etkisini olumlu yönde etkiliği söylenebilir. 14. Günde dirençler rakamsal olarak birbirine yakındır. Ortamda bulunan klorür iyonları metal yüzeyine geldiğinden korozyon hızını artırabildiği düşünülmektedir. 21. Günde mikroorganizmasız ortamda korozyon akımının artması, ortamda bulunan benzoatın etkisinin azalmasıyla ilgili olabildiği düşünülebilir. Atmosferik korozyonla ilgili yapılan bir çalışmada inhibitör olarak kullanılan benzoatın korozif ortamda maruz kaldığı süre arttıkça etkisinin azaldığı bu çalışmada belirtilmiştir [69]. 27. Günde dirençlerin artmasıyla korozyon hızının azalması beklenir. Yapılan hesaplamalara göre de dirençler artmış, korozyon hızı buna bağlı olarak azalmıştır. Metalin korozif ortama maruz kalma süreci artıkça metal yüzeyinde oluşan birikintiler, korozyon ürünlerinin, oksitlerin oluşturduğu tabaka ile daha kararlı bir hale gelmekte ve bu koruyucu tabaka, çözünen iyonların metal yüzeyinden çözelti içerisine dağılımını güçleştirmekte bundan dolayı korozyon hızını yavaşlatmaktadır[70]. 27. Gün elde edilen deney sonuçlarında Nyquist eğrilende her iki ortamda dirençlerin yüksek olduğu, korozyon akımlarının küçük olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak benzoatın mikroorganizmanın bulunduğu klorürlü ortamda korozyon inhibitörü etkisi yaptığını söyleyebiliriz. Çizelge 5.6 ve 5. 8’de, sonuçları karşılaştırdığımız zaman verilerden mikroorganizmalı ortama ilave edilen benzoatın benzoatsız mikroorganizma içeren ortama göre korozyonu önlediği söylenebilir. Besiyeri, sodyum klorür ve mikroorganizma içeren ortamda 21 gün boyunca metal yüzeyinin sürekli açık olup metalin çözünerek korozyona uğradığı deney

sonuçlarından görülmektedir. Bu ortama benzoat ilave edilerek yapılan deneylerde benzoatın korozyon akımlarını düşürdüğü, metal yüzeyini koruduğu belirlenmiştir. Mikroorganizmaların sahip olduğu EPS'nin benzoatı adsorplaması nedeniyle yüzeyi kapattığı ve korozyonu önlediği söylenebilir.

5.2.2 Akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen deneysel bulgular

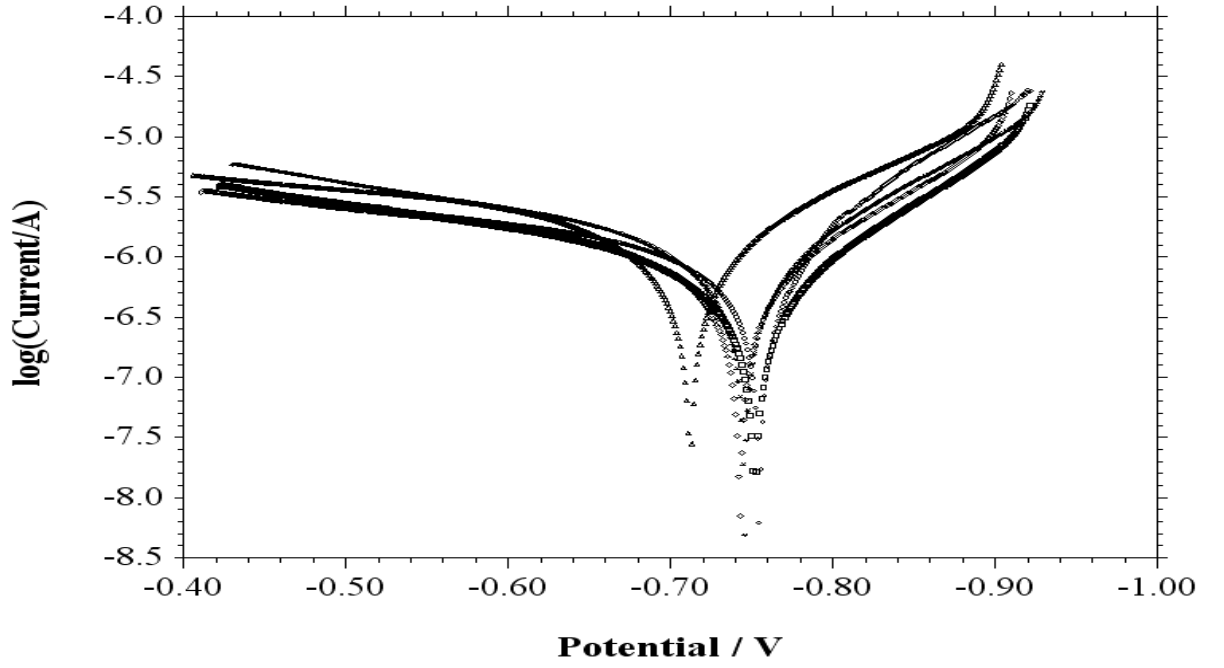
5.2.2.1 BG11 ve BG11+Mikroorganizma ortamlarında elde edilen deneysel bulgular

BG 11 besiyer ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri şekil 5.21.a ve şekil 5.21.b,'de verilmiştir. Akımın sıfır olduğu potansiyeller 0. güne göre diğer günlerde daha negatif değerlere kaymıştır. 0. Günde potansiyel -0,549 V iken 7. günde -0,777 V olarak ölçülmüştür. 0. Günde akım değerlerinin diğer günlere nazaran daha yüksek olduğu şekilde görülmektedir (şekil 5.21.a)



Şekil 5.21.a BG 11 besiyer ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri *: 0.gün, Δ:1.gün, □: 3.gün, ◇: 5.gün, o: 7. gün

Şekil 5. 21. b'de 10. günde akımın sıfır olduğu potansiyel -0,712 V iken ölçüm yapılan diğer günlerde yaklaşık -0,75 V dolayındadır. Akım değerleri de 10. günde diğer günlere göre daha yüksek olarak elde edilmiştir.

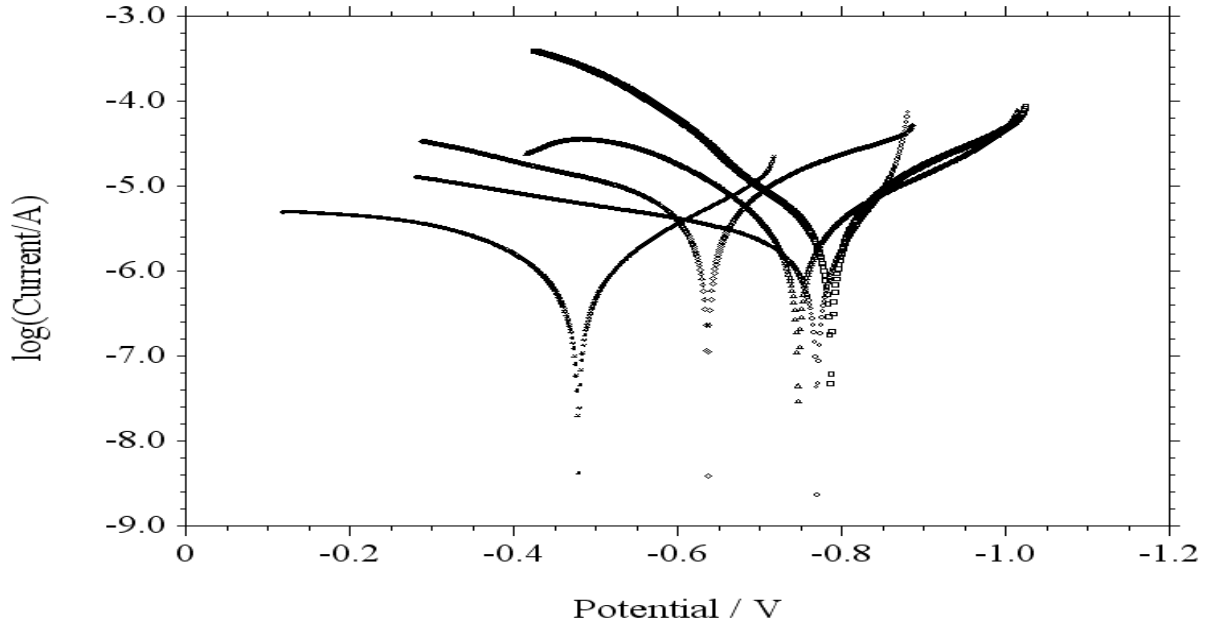


Şekil 5.21.b BG 11 besiyer ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri

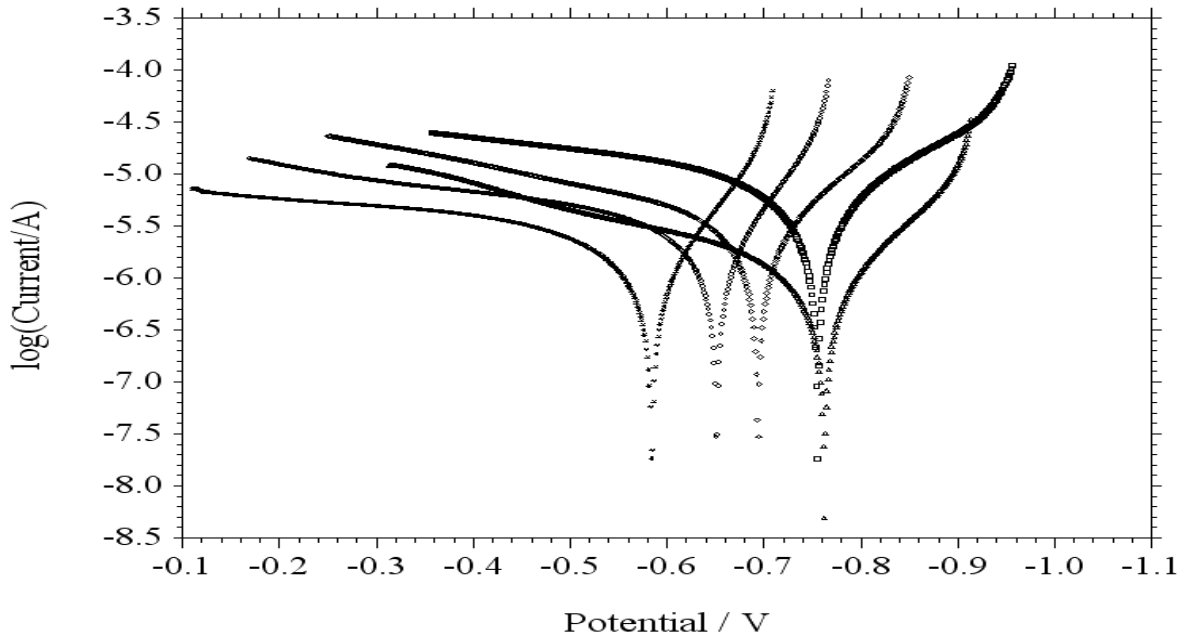
*: 10.gün, Δ:14.gün, □: 21.gün, ◇: 27.gün, o: 30. gün

BG 11 besiyer + mikroorganizma ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri şekil 5.22.a ve şekil 5.22.b,'de verilmiştir.

0.Günde akımın sıfır olduğu potansiyel -0,470 V olarak ölçülürken potansiyel, diğer günlerde daha negatif değerlere kaymıştır. Grafikte görüldüğü gibi 0. günde ölçülen akım değerleri ölçüm yapılan diğer günlerde ki akım değerlerinden daha küçüktür (şekil 5.22.a). 10. gün ve 30. gün arasındaki yapılan ölçümlerde akımın sıfır olduğu potansiyel -0,584 V ile -0, 760 V arasında değişim göstermiştir. Akım değerleride günlere göre farklılık göstermektedir (şekil5.22.b)



Şekil 5.22.a BG 11 besiyer + mikroorganizma ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri *:0.gün, Δ:1.gün, □: 3.gün, ◇: 5.gün, o: 7. Gün

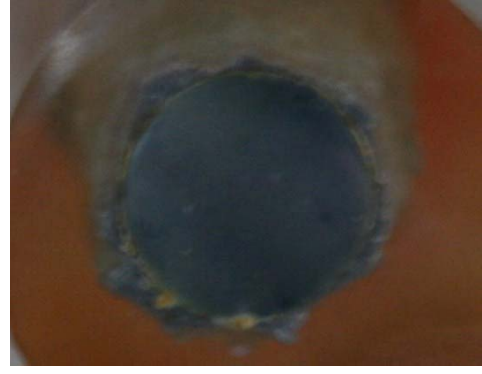


Şekil 5.22.b BG 11 besiyer + mikroorganizma ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri *: 10.gün, Δ:14.gün, □: 21.gün, ◇: 27.gün, o: 30. gün

Birinci ve 30. günlerde mikroorganizmalı çözeltiye batırılmış elektrotların yüzey fotoğrafları fotoğraf 5.2 (a,b)'de gösterilmiştir.



(a)

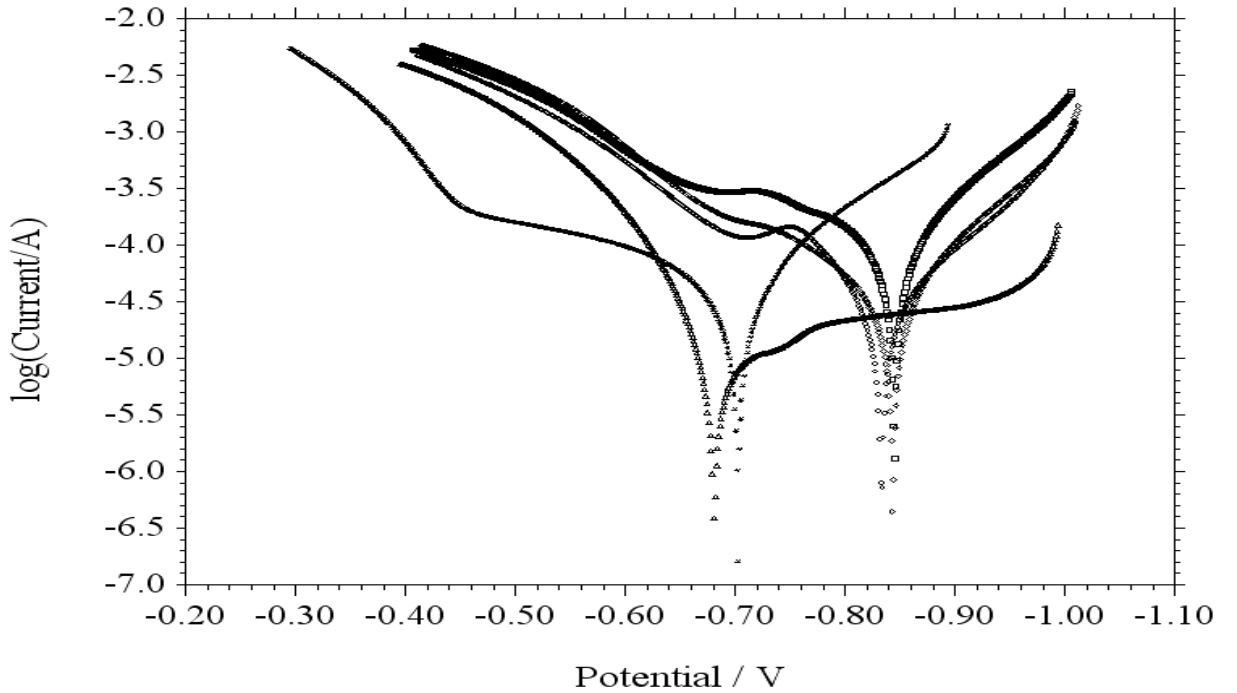


(b)

Fotoğraf 5. 2 (a): Mikroorganizmalı kültür ortamına maruz bırakılmış elektrot yüzeyi 1. gün, (b): 30. gün

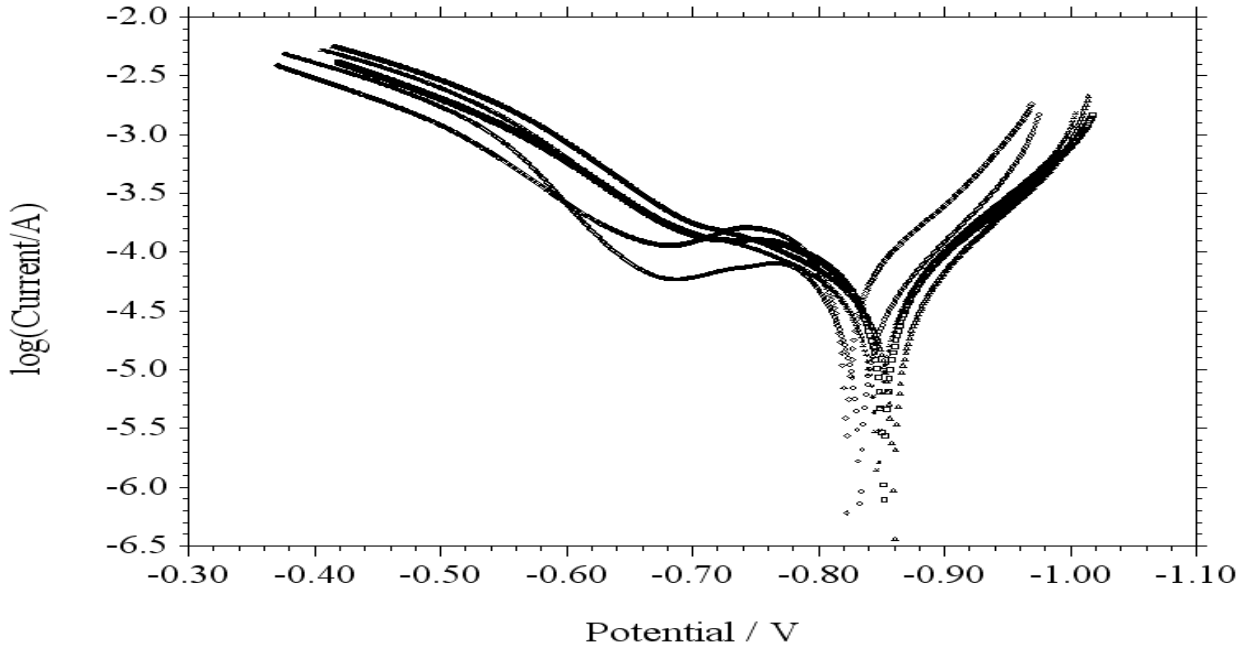
5.2.2.2 Na_2SO_4 ve Na_2SO_4 +Mikroorganizma ortamlarında elde edilen deneysel bulgular

Na_2SO_4 ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri şekil 5.23.a ve şekil 5.23.b’de verilmiştir. Şekil 5.23.a’da 0. günde akımın sıfır olduğu potansiyel -0,702 V iken 1. günde -0,680 V’da (pozitif yöne) ulaşmıştır. Ölçüm yapılan diğer günlerde (3,5,7) akımın sıfır olduğu potansiyel 0. güne göre daha negatif değerlere kayarak -0,840 V dolayında ölçülmüştür. Akım değerleri 0. günde diğer günlere göre daha düşüktür.



Şekil 5.23.a Na_2SO_4 ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri *:0.gün, Δ :1.gün, $\square$: 3.gün, $\diamond$: 5.gün, o: 7. gün

Şekil 5. 23. b’de gösterildiği gibi ölçüm yapılan günlerde akımın sıfır olduğu andaki potansiyeller -0,820 ile -0,860 V arasında salınım göstermiştir. 27. Günde akım değerleri diğer günlere göre daha düşük olmakta 30. günde de anodik akım -0,6 V’da kadar düşüş göstermekte, -0,4 V’da kadar akım değerleri 27. günden daha fazla olmaktadır.



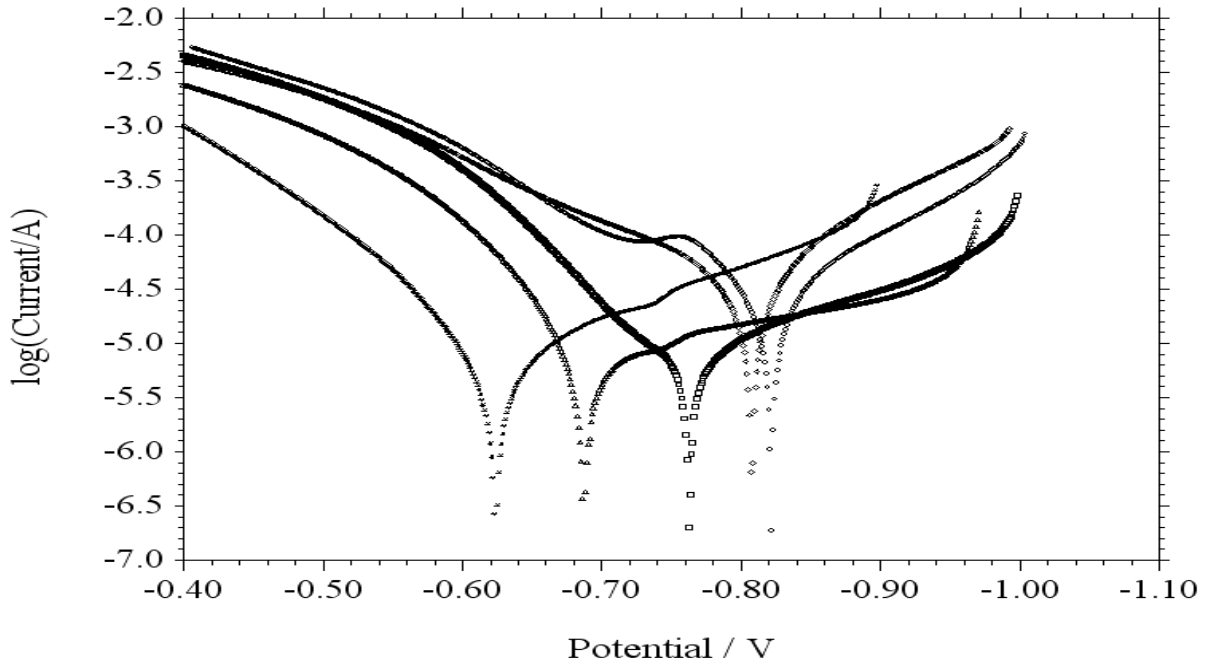
Şekil 5.23.b Na₂SO₄ ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri *: 10.gün, Δ:14.gün, □:21.gün, ◇: 27.gün, o: 30. gün

Na₂SO₄+Mikroorganizma ortamlarında elde edilen akım potansiyel eğrileri şekil 5.24.a ve şekil 5.24. b’de gösterilmiştir.

Şekil 5.24.a’da, 0. günde akımın sıfır olduğu potansiyel -0,624 V olarak ölçülmüştür. Diğer günlerde ise potansiyel daha negatif değerlere kayarak 7. günde -0,822 V olarak gözlenmiştir. 0. Gündeki akım değerleri aynı potansiyellerde okunan diğer günlerdeki akım değerlerinden daha düşük olmaktadır (anodik bölge).

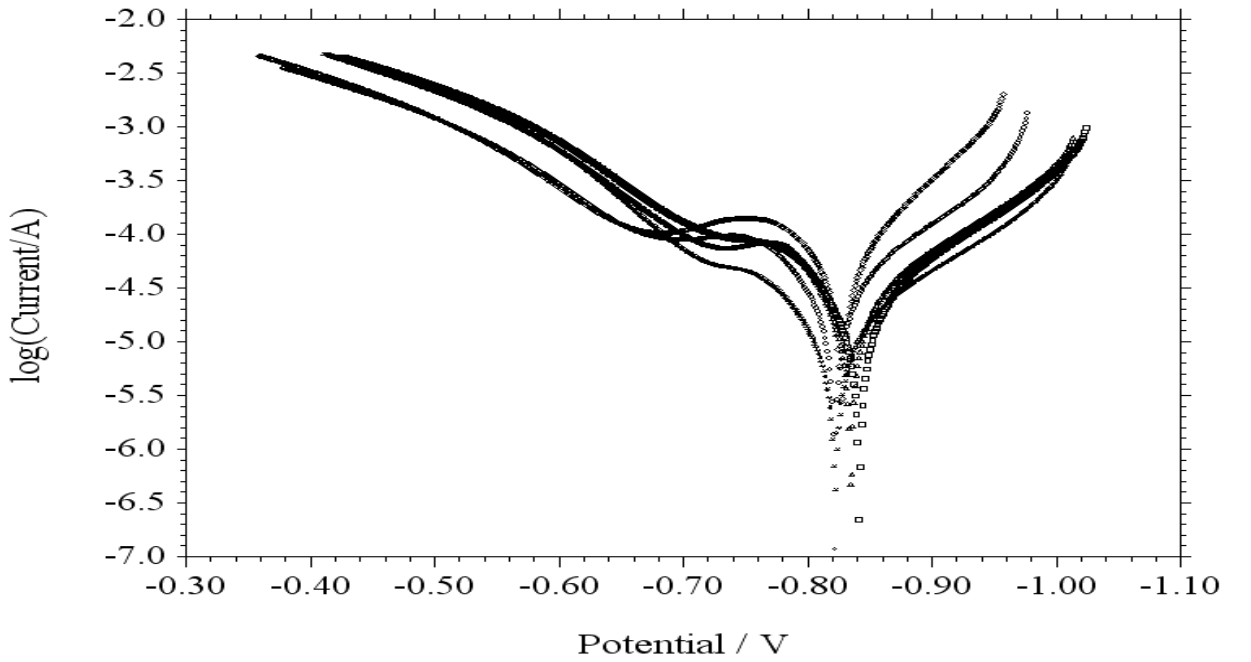
Şekil 5.24.b’de, ölçüm yapılan 10. ve 30. gün arası yapılan bütün ölçümlerde elde edilen akım potansiyel eğrileri birbirine benzemekte, akımın sıfır olduğu andaki potansiyel -0,821 ile -0,841 V arasında salınım göstermektedir. 27. ve 30. günlerde anodik bölgede akım

değerleri başlangıçta diğer günlere göre daha yüksek iken yaklaşık -0,660 V dolayından itibaren azalmıştır.



Şekil 5.24.a Na₂SO₄+Mikroorganizma ortamlarında elde edilen akım potansiyel eğrileri

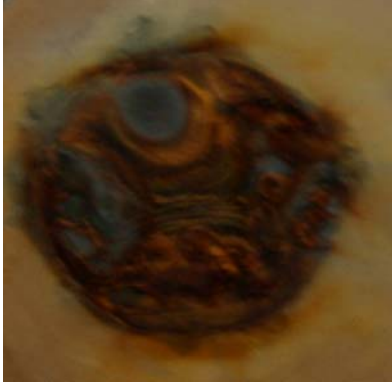
*:0.gün, Δ:1.gün, □: 3.gün, ◇: 5.gün, o: 7. Gün



Şekil 5.24.b Na₂SO₄+Mikroorganizma ortamlarında elde edilen akım potansiyel eğrileri

*: 10.gün, Δ:14.gün, □:21.gün, ◇: 27.gün, o: 30. Gün

Fotoğraf 5.3 (a,b)'de sadece sodyum sülfat ve sodyum sülfat- mikroorganizma içeren çözeltiye maruz bırakılan elektrotların yüzey fotoğrafları verilmiştir.



(a)



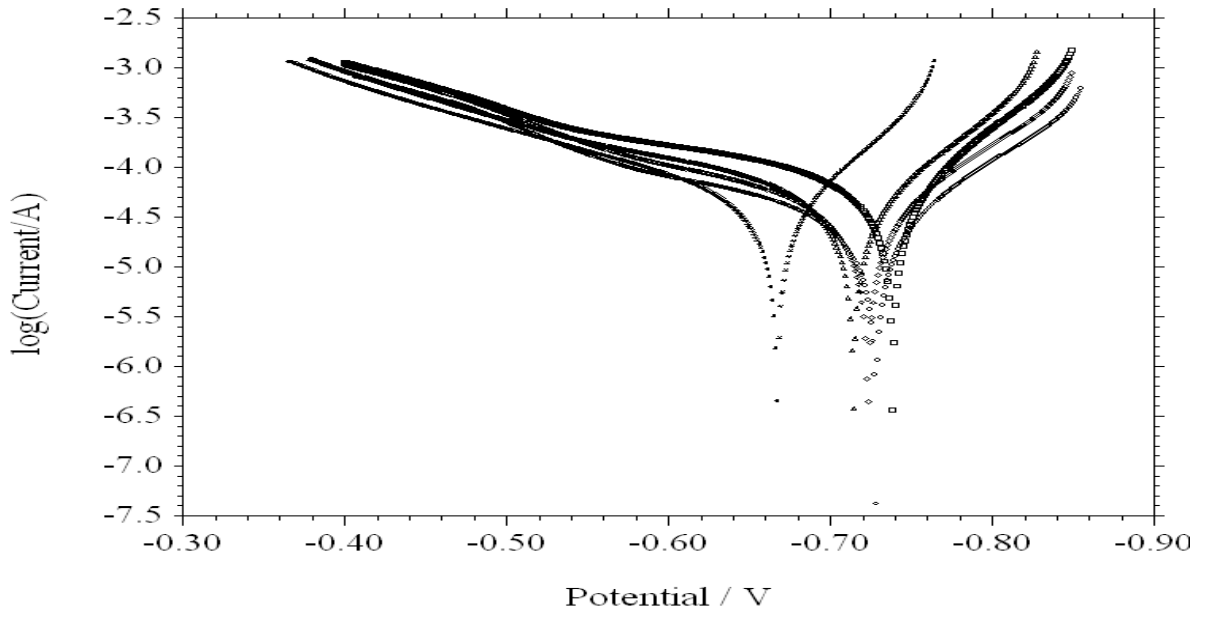
(b)

Fotoğraf 5.3 (a) sodyum sülfat çözeltisine maruz bırakılan elektrot yüzeyi 21. gün,
(b) mikroorganizma ve sodyum sülfat çözeltisine maruz bırakılan elektrot yüzeyi 21. gün.

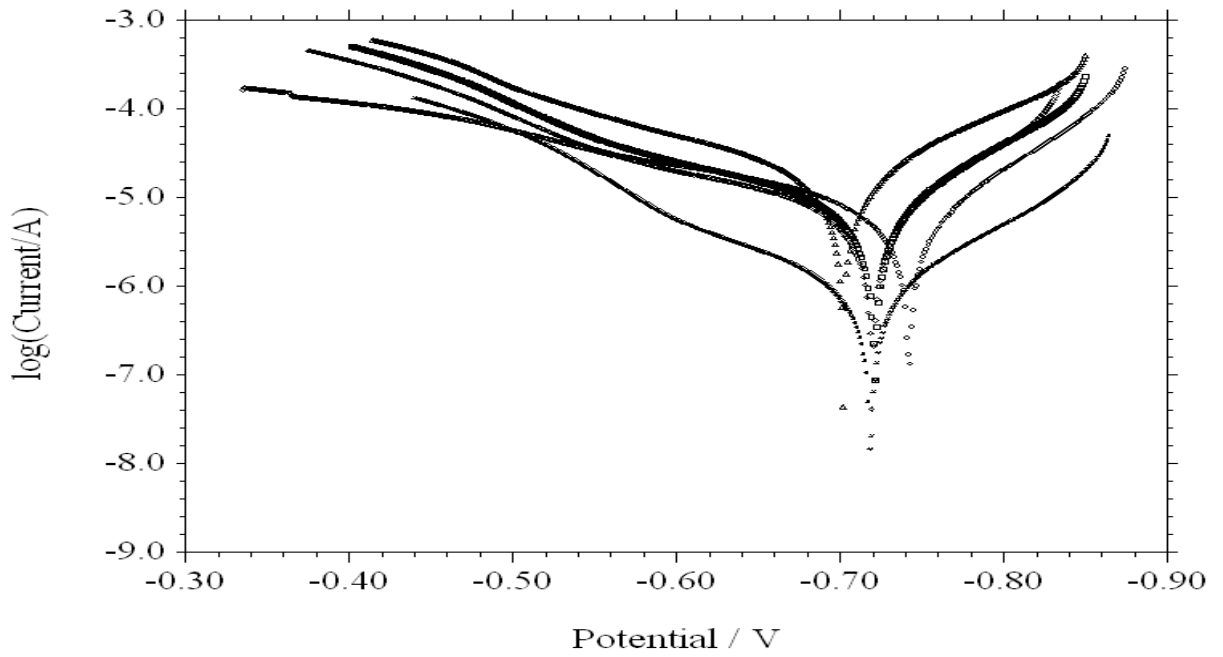
5.2.2.3 %3.5 NaCl ve NaCl+BG11+Mikroorganizma ortamlarında elde edilen deneysel bulgular

%3.5 NaCl ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri şekil 5.25.a ve şekil 5.25.b'de gösterilmiştir.

Şekil 5.25.a'da gösterildiği gibi 0.günde akımın sıfır olduğu potansiyel değeri -0,666 V iken 1. günde -0,714 V'da negatif yönde bir kayma görülmüştür. 7. günde akımın sıfır olduğu potansiyel -0,737 V olarak ölçülmüştür. Anodik bölgede ki akım değerleri de 0. günde ölçülen değer diğer günlere göre daha düşük değerlerdedir. Şekil 5.25.b'de akımın sıfır olduğu potansiyel değerleri ölçüm yapılan günlerde -0,700 V ile -0,743 V arasında değişmiştir.



Şekil 5.25.a %3.5 NaCl ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri *:0.gün, Δ :1.gün, $\square$: 3.gün, $\diamond$: 5.gün, o: 7. gün

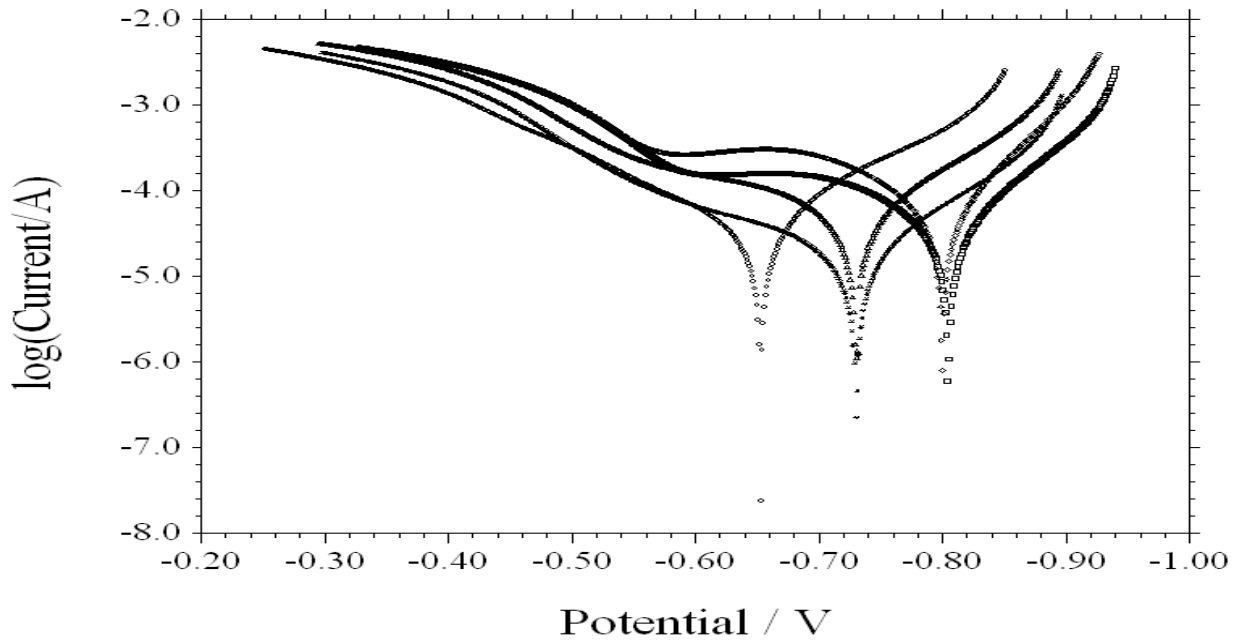


Şekil 5.25.b %3.5 NaCl ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri *: 10.gün, Δ :14.gün, $\square$:21.gün, $\diamond$: 27.gün, o: 30. gün

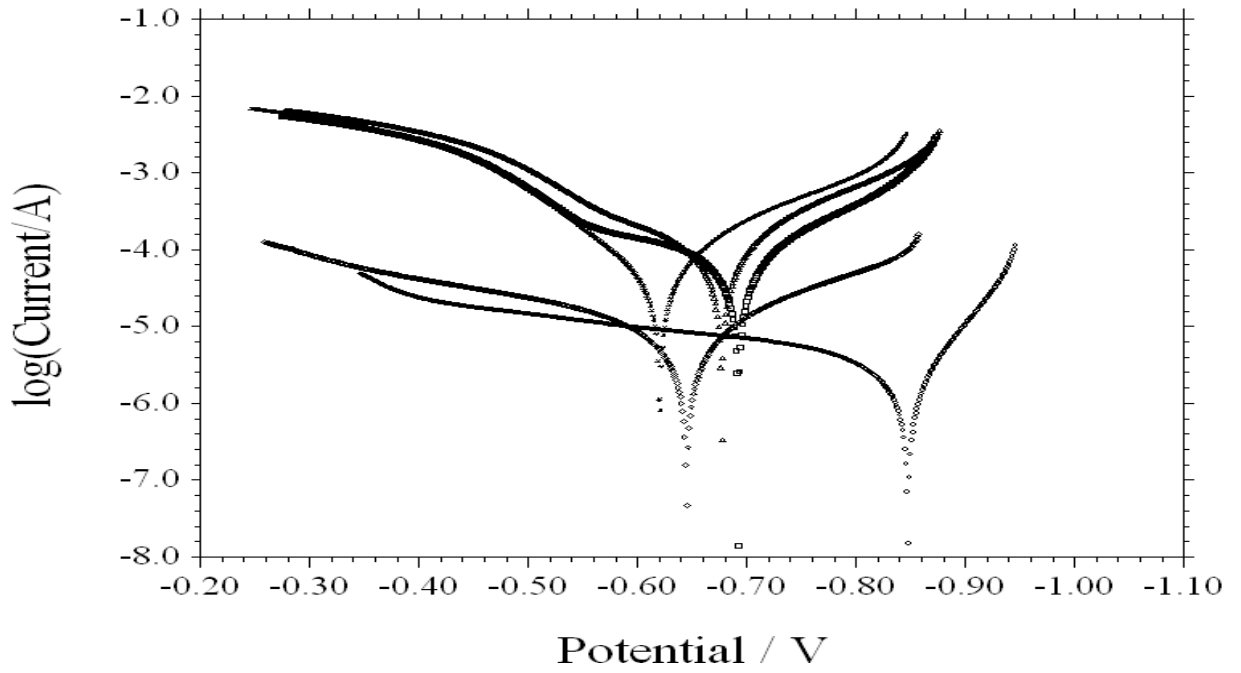
NaCl+BG11+Mikroorganizma ortamlarında elde edilen akım potansiyel eğrileri şekil 5.26.a ve şekil 5.26.b’de verilmiştir. Şekil 5.26.a’da, 0. ve 1. günlerde akımın sıfır olduğu potansiyel değerler aynıdır fakat 1. günde akım değerleri 0. güne göre daha yüksektir.

3. ve 5. günlerde akımın sıfır olduğu potansiyel daha negatif değerlere kayarak -0,702 V olarak ölçülmüştür. Bu günlerdeki akım değerleri de 0. güne göre daha yüksek görülmektedir. 7. Günde akımın sıfır olduğu potansiyel değeri daha pozitif değere kaymakta ve potansiyel -0,651 V olarak ölçülmektedir. Gözlenen akım değerleri 0. gündeki gözlenen akım değerlerinden daha düşüktür.

Şekil 5.26.b'de 10. günde akımın sıfır olduğu potansiyel değeri -0,619 V iken 14. ve 21. günlerde daha negatif değerlere kaymakta, 27. günde ölçülen potansiyel -0,645 V, 30. günde ise -0,846 V olarak gözlenmektedir. 30. Günde gözlenen akım değerleri diğer günlere göre daha küçüktür.



Şekil 5.26.a NaCl+BG11+Mikroorganizma ortamlarında elde edilen akım potansiyel eğrileri *:0.gün, Δ:1.gün, □: 3.gün, ◇: 5.gün, o: 7. gün



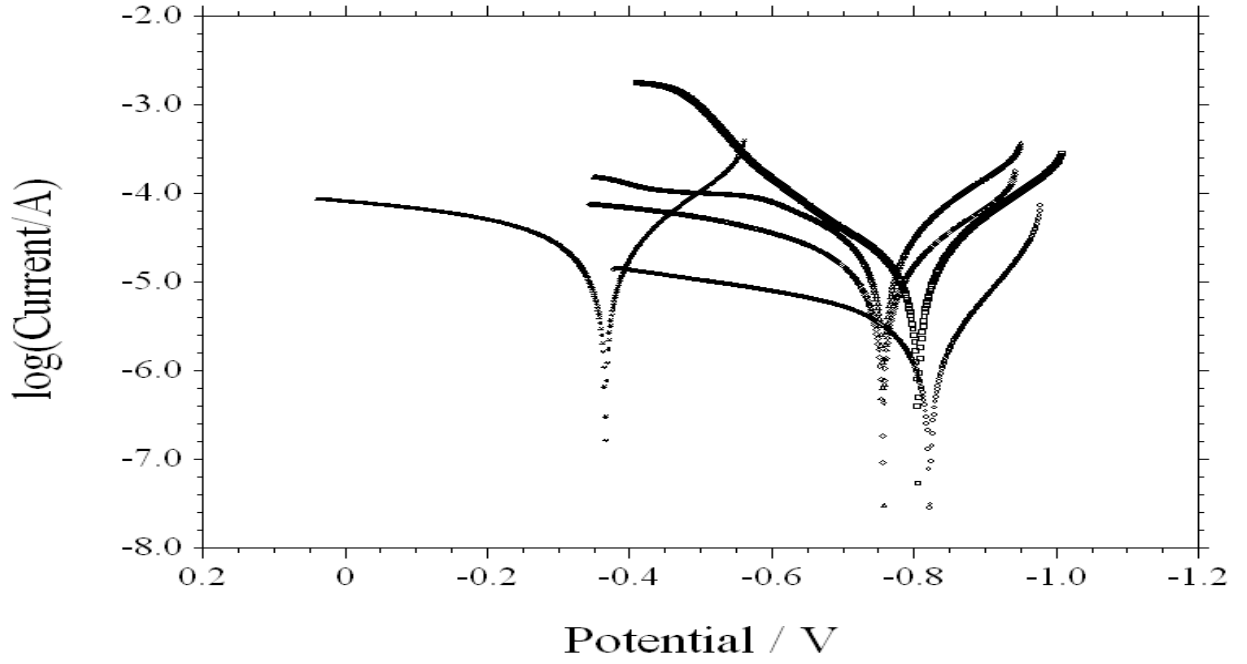
Şekil 5.26.b NaCl+BG11 Mikroorganizma ortamlarında elde edilen akım potansiyel eğriler
*:10.gün, Δ:14.gün, □:21.gün, ◇: 27.gün, o: 30. gün

5.2.2.4 NaCl + BG11 + Na-Benzoat ve NaCl + BG11+Na-benzoat + Mikroorganizma ortamlarında elde edilen deneysel bulgular

NaCl + BG11 + Na-Benzoat ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri şekil 5.27.a ve şekil 5.27.b’de verilmiştir.

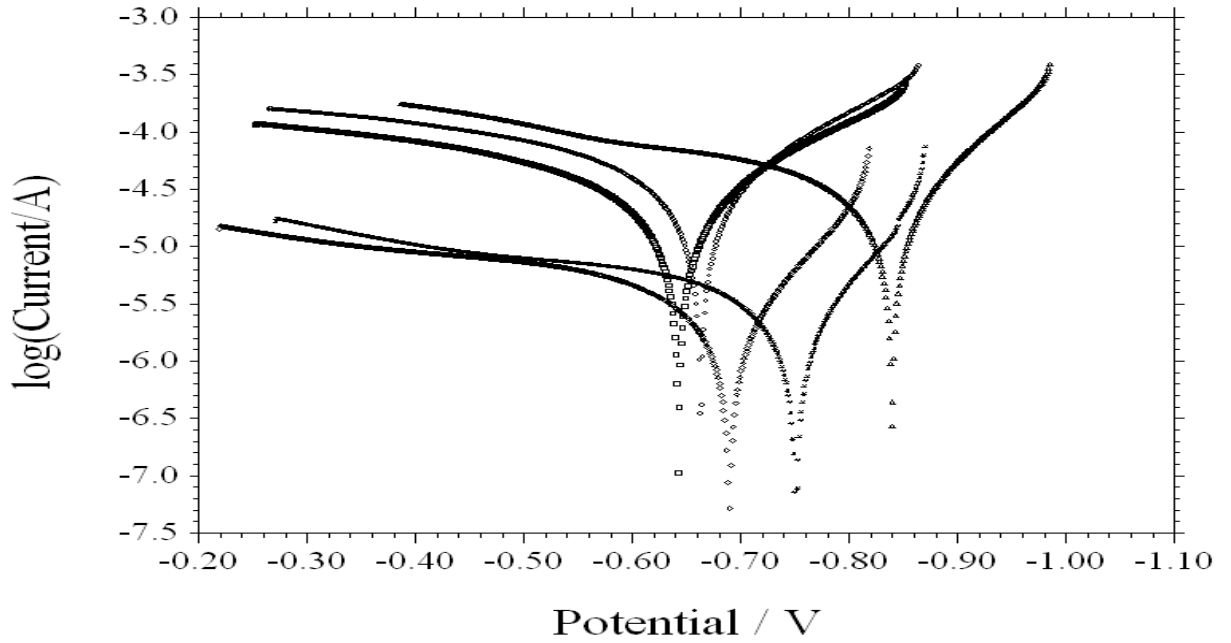
Şekil 5.27.a’da gösterildiği gibi, 0. günde akımın sıfır olduğu potansiyel -0,366 V, diğer günlerde ise potansiyel değer daha negatif değerlere kayarak -0,755 ile -0,824 V arasında değişim gözlenmiştir. Gözlenen akım değerlerinde en yüksek akım değeri aynı potansiyellerde 3. günde gözlemlenirken en düşük akım değerleri 7. günde elde edilmiştir.

Şekil 5.27.b’de ise, 14 günde akımın sıfır olduğu potansiyel -0,839 V olarak ölçülmüştür. Diğer günlerde daha pozitif değerlere kayarak -0,639 V’a kadar ölçülmüştür. Anodik bölgede potansiyel ölçülen akım değerleri ise en düşük 27. günde gözlenmiştir.



Şekil 5.27.a NaCl + BG11 + Na-Benzoyl ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri

*:0.gün, Δ:1.gün, □: 3.gün, ◇: 5.gün, o: 7. Gün



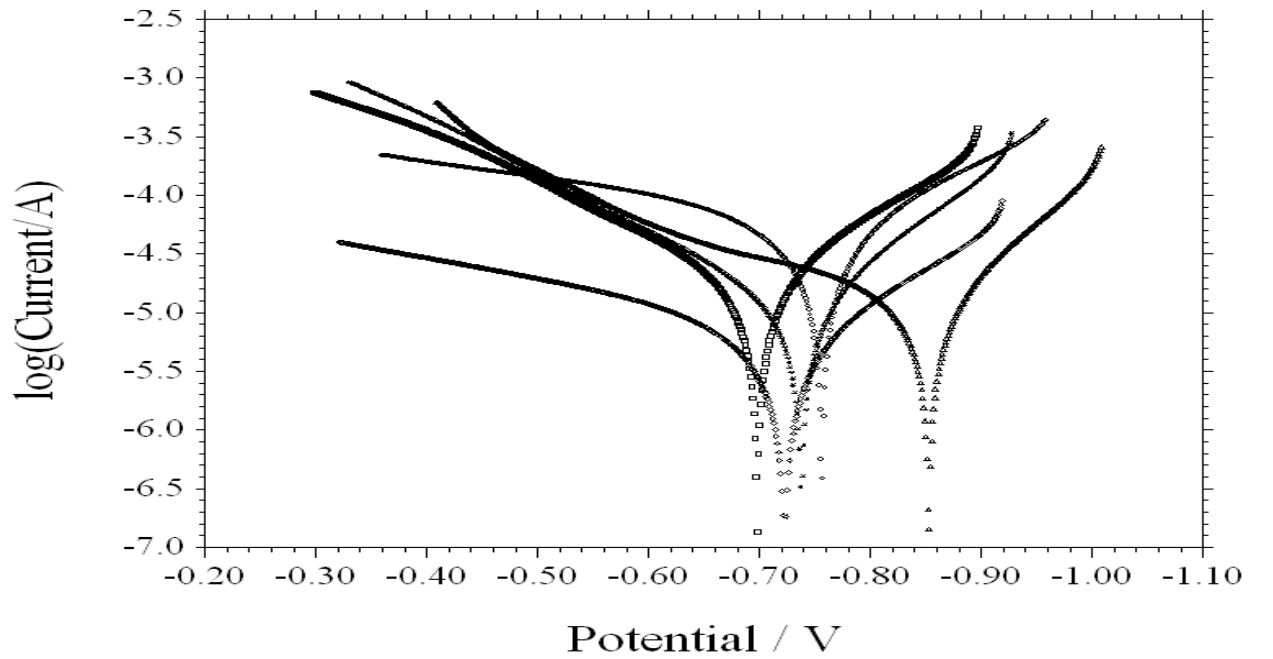
Şekil 5.27.b NaCl + BG11 + Na-Benzoyl ortamında elde edilen akım potansiyel eğrileri

*:10.gün, Δ:14.gün, □:21.gün, ◇: 27.gün, o: 30. gün

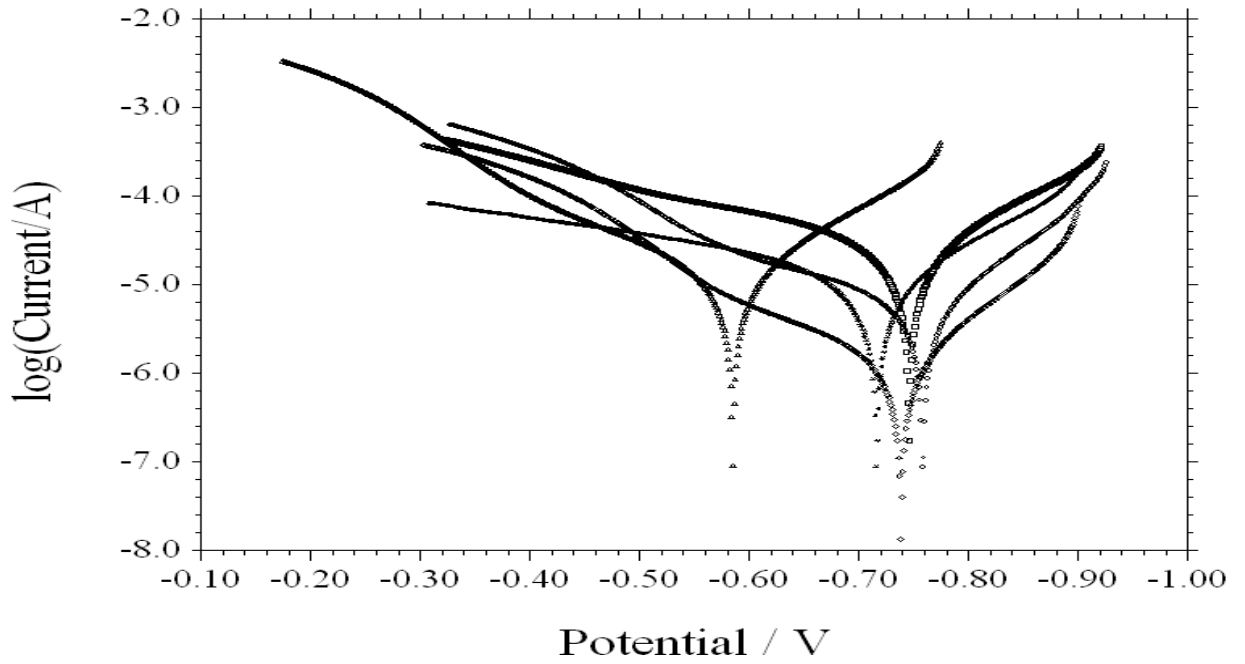
NaCl + BG11+Na-benzoyl + Mikroorganizma ortamlarında elde edilen akım potansiyel eğrileri şekil 5.28.a ve şekil 5.28.b’de verilmiştir. Şekil 5.28.a’da, 0.günde akımın sıfır olduğu potansiyel değeri -0,740 V olarak belirlenmiştir. 1. Günde daha negatif değerlere

kayarak -0,854 V, 3. günde tekrar pozitif değerlere kayarak -0,697 V olarak ölçülmüştür. Diğer iki günde 0. günde ölçülen potansiyel dolayındadır. Aynı potansiyellerde en düşük akım (anodik bölge) 5. günde gözlenmektedir.

Şekil 5.28.b'de ise, 10. günde akımın sıfır olduğu potansiyel değeri -0,716 V olarak ölçülmüştür. 14. Günde daha pozitif değerlere kayarak -0,585 V olarak belirlenmiştir. Diğer günlerde ölçümler -0,738 V ile -0,759 V arasında değişim göstermektedir.



Şekil 5.28.a NaCl + BG11+Na-benzoat + Mikroorganizma ortamlarında elde edilen akım potansiyel eğrileri *:0.gün, Δ:1.gün,□: 3.gün, ◇: 5.gün, o: 7. gün



Şekil 5.28.b NaCl + BG11+Na-benzoat + Mikroorganizma ortamlarında elde edilen akım potansiyel eğrileri *:10.gün,Δ:14.gün, □:21.gün, ◇: 27.gün, o: 30. gün

5.2.1 ve 5.2.2 bölümlerinde verilen elektrokimyasal ölçüm metotlarıyla elde edilen verilerden hesaplanan impedans parametreleri ve potansiyodinamik polarizasyon parametreleri çizelge 5.1-5.8' verilmiştir.

Fotoğraf 5.4 (a,b) ve fotoğraf 5.5(a,b)'de besiyeri ortamına sodyum benzoat ve mikroorganizma katılan çözeltiye maruz bırakılmış elektrot yüzeyleri gösterilmiştir.



(a)



(b)

Fotoğraf 5.4 (a): Mikroorganizma içermeyen sodyum benzoatlı çözeltiye daldırılmış elektrot yüzeyi 0. gün , (b): mikroorganizma içeren sodyum benzoatlı çözeltiye daldırılmış elektrot yüzeyi 0.gün



(a)



(b)

Fotoğraf 5.5 (a): Mikroorganizma içermeyen sodyum benzoatlı çözeltiye daldırılmış elektrot yüzeyi 21. gün , (b): mikroorganizma içeren sodyum benzoatlı çözeltiye daldırılmış elektrot yüzeyi 21.gün

Çizelge 5.1 incelendiğinde lineer polarizasyon direnci ve impedans eğrilerinden ölçülen dirençler birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Hesaplanan korozyon akımı 0. gün 3,4 μA iken 30. günde azalarak 0,05 μA olarak hesaplanmıştır. Çözeltinin 0. gündeki başlangıç pH'sı 7,45 olarak ölçülmüş, pH zamanla artarak 30. günde 8,02 olarak belirlenmiştir. Devreden akım geçmeden önce ölçülen açık devre potansiyelleri başlangıçta -0,379 V olarak belirlenmiştir. Zamanla daha negatif potansiyellere kayma gözlenmiş ve açık devre potansiyeli 30. günde -0,613 V olarak ölçülmüştür

Çizelge 5.1 BG11 besiyer ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler

Günler	$R_p \Omega$	$\beta_{Am} \text{V/dec}$	$\beta_C \text{mV/dec}$	$i_{cor} \mu\text{A}$	$E_{Cor} \text{(V)}$	$R_{imp} \Omega \text{(0,001Hz)}$	$R_s \Omega$	pH
0.gün	1435,4	226,9	233,5	3,4	-0,379	292,5	68,1	7,45
1.gün	36143,9	376,1	200,8	0,7	-0,459	30786,4	187,8	7,59
3.gün	100480	377,5	128,7	0,09	-0,493	68700,9	164,3	7,73
5.gün	100480	368,4	162,4	0,2	-0,607	88943,5	181,6	7,95
7.gün	167466,7	443,0	117,4	0,05	-0,648	139776,3	182,4	8,06
10.gün	147764,7	409,7	130,4	0,09	-0,632	133163,3	188,8	7,59
14.gün	23045,9	556,8	149,0	0,07	-0,551	75833,9	198,7	8,15
21.gün	162064,5	434,0	114,3	0,03	-0,617	142038,8	194,1	8,23
27.gün	162064,5	527,7	117,8	0,03	-0,611	128946,7	175,2	8,32
30.gün	125600	492,2	114,8	0,05	-0,613	113911,4	113,6	8,02

Çizelge 5.2'de, hesaplanan polarizasyon direnci değerleri her iki yöntemde de uyumludur. Korozyon akımı 0,9 μA olarak hesaplanmış, 5. güne kadar korozyon akımı artmakta ve diğer günlerde korozyon akımı azalarak 30. günde 0,001 μA değeri elde edilmiştir.

Çözeltinin başlangıçta pH'sı 8,3 olarak ölçülmüş diğer günlerde salınım yaparak değişmiş ve 30 günde 9,00 pH olarak bulunmuştur. Açık devre potansiyeli 0. günde -0,491 V iken 2. ve 3. gün daha negatif değerlere kaymıştır. 5. Günde pozitif değerlere kaymakta ve diğer günlerde de salınım yaparak 30. günde -0,461 V olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.2 BG11 + Mikroorganizma kültür ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler

Günler	R _p Ω	B _A mV/Dec	B _B mV/Dec	I _{cor} μA	E _{Cor}	R _{imp} Ω (0,001Hz)	R _s Ω	pH
0.gün	70760,6	526,4	182,1	0,9	-0,491	54510,8	190,8	8,03
1.gün	7974,6	234,8	206,7	1,6	-0,706	8374,4	196,0	7,66
3.gün	8387,3	127,6	208,4	2,4	-0,726	8899,4	199,7	7,91
5.gün	12404,9	408,6	260,2	3,4	-0,588	12399,5	160,8	8,43
7.gün	40845,5	587,4	58,5	0,0004	-0,595	30786,4	187,8	8,87
10.gün	82360,7	859,2	71,8	0,003	-0,418	59101,9	190,6	8,90
14.gün	100480,0	414,4	102,9	0,02	-0,621	70566,0	228,6	8,89
21.gün	12560,0	628,9	165,0	0,89	-0,657	11891,2	214,8	9,15
27.gün	28873,6	497,4	109,5	0,08	-0,554	20963,9	171,0	9,23
30.gün	66105,3	697,0	65,9	0,001	-0,461	24907,2	211,7	9,00

Çizelge 5.3'te ise polarizasyon direnci ve impedans yöntemiyle elde edilen polarizasyon direnci sonuçları birbirleriyle uyumludur. 1. Günde korozyon akımı 10,6 μA iken zamanla azalarak 30. günde 0,2 μA olarak hesaplanmıştır. Açık devre potansiyeli 0. günde -0, 565 V iken ölçüm yapılan diğer günlerde daha negatif değerlere kaymakta, 30. günde -0,668 V olarak ölçülmektedir. pH başlangıçta 7,39 iken başlayıp 30. günde 6,24 değeri elde edilmiştir.

Çizelge 5.3 0,1 M Na₂SO₄ kültür ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler

Günler	RpΩ	β _A mV/dec	β _C mV/dec	E _{cor} (V)	I _{cor} μA	R _{imp} Ω (0,001Hz)	R _s Ω	pH
0.gün	286,2	332,5	147	-0,565	5,1	141,4	15,6	7,39
1.gün	1106,1	92,1	415,6	-0,695	10,6	1850,5	20,2	7,13
3.gün	421,7	288,6	120,6	-0,712	7,4	387,6	17,9	6,75
5.gün	652,4	211,2	114,5	-0,717	2,7	618,6	68,5	6,46
7.gün	758,7	237,7	111,9	-0,713	1,9	835,2	15,9	7,77
10.gün	581,8	216,8	107,7	-0,708	1,7	605,3	18,4	6,97
14.gün	561,9	212,0	96,7	-0,720	1,0	576,8	14,8	6,27
21.gün	745,0	243,0	109,7	-0,721	2,2	837,2	17,9	7,73
27.gün	693,2	152,7	91,6	-0,667	0,7	751,5	15,9	7,37
30.gün	765,2	103,2	85,5	-0,668	0,2	728,8	17,6	6,24

Çizelge 5.4’de, her iki yöntemle hesaplanan polarizasyon dirençleri birbirleriyle uyumludur. Korozyon potansiyeli 0. günde -0,579 V ile başlayıp daha negatif değerlere kaymaktadır. 0. Günde hesaplanan korozyon akımı 2,2 μA iken 5. günde 10,0 μA kadar artmakta ve 30. güne kadar azalarak son günde 0,8 μA olarak hesaplanmıştır. Başlangıçta pH değeri 8,38 iken 30. günde 7,4 olarak ölçülmüştür.

Çizelge 5.4 0,1 M Na₂SO₄ +mikroorganizma kültür ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler

Günler	RpΩ	β _A mV/dec	β _C mV/dec	E _{cor} (V)	I _{cor} μA	R _{imp} Ω (0,001Hz)	R _s Ω	pH
0.gün	855,7	96,5	208,5	-0,579	2,2	598,0	17,2	8,38
1.gün	1254,7	96,3	327,3	-0,668	5,5	1646,6	18,4	7,68
3.gün	1086,0	74,1	208,5	-0,708	4,0	1841,9	15,9	7,97
5.gün	558,5	178,4	149,3	-0,699	10,0	566,6	18,2	7,88
7.gün	674,1	177,6	135,2	-0,706	3,6	759,7	16,5	7,59
10.gün	858,5	108,1	130,0	-0,711	1,6	1007,5	18,2	7,47
14.gün	817,2	129,9	127,8	-0,716	2,5	908,4	18,4	7,45
21.gün	787,1	188,5	124,5	-0,728	2,5	929,8	18,6	7,52
27.gün	547,5	145,5	85,2	-0,659	0,5	598,7	16,5	6,80
30.gün	568,4	145,8	101,9	-0,678	0,8	687,7	20,2	7,40

Çizelge 5.5’de verildiğine göre ise polarizasyon direnci ve impedans yöntemiyle elde edilen polarizasyon direnci sonuçları birbirine paralellik göstermekte, polarizasyon direnci -0,558 V’dan yaklaşık 50 mV’luk bir değişimle daha negatif bir değerlere kaymakta ve 30. gün ise -0,556 V olarak ölçülmektedir. pH değişimi 7,39 ile 7,85 değerleri arasındadır.

Korozyon akımı kararlı olmayıp salınım gözlenmekte ve hesaplanan en yüksek korozyon akımı 14. günde 1,6 μA olarak hesaplanmaktadır.

Çizelge 5.5 %3,5 NaCl ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler

Günler	$R_p \Omega$	β_A mV/dec	β_C mV/dec	E_{cor} (V)	$i_{cor} \mu\text{A}$	$R_{imp} \Omega$ (0,001Hz)	R_s Ω	pH
0.gün	543,5	217,9	55,1	-0,558	0,15	525,9	5,0	7,85
1.gün	626,7	226,3	68,4	-0,577	0,11	611,2	8,2	7,62
3.gün	587,9	275,7	71,3	-0,595	0,32	596,7	5,9	7,59
5.gün	810,0	211,4	85,2	-0,601	0,8	777,9	7,3	7,58
7.gün	1017,4	211,5	89,4	-0,606	0,8	1038,4	6,3	7,45
10.gün	2025,8	124,1	89,5	-0,606	0,04	1759,2	15,0	7,35
14.gün	1317,6	184,9	111,7	-0,601	1,6	1399,2	6,8	7,57
21.gün	2746,9	182,0	87,9	-0,601	0,2	2232,6	6,1	7,19
27.gün	4012,8	229,9	72,1	-0,585	0,05	3957,0	5,8	7,26
30.gün	2811,4	231,2	78,8	-0,556	0,2	1935,1	5,8	7,39

Çizelge 5.6’da, impedans ölçümlerinden direnç değerleri sürekli saçılmalar olduğundan anlamlı veriler elde edilememiştir. 27.ve 30. günlerde impedans eğrileri elde edilip polarizasyon dirençleri hesaplanabilmiştir. 30. Günde polarizasyon direnci en yüksek değerine ulaşmıştır. Korozyon akımları yüzeyde sürekli çözümler olduğundan oldukça yüksek değerlerde bulunmuştur. 30. Günde korozyon akımı oldukça küçük bir değerde hesaplanmıştır(0,0003 μA). pH ise 8,66 ile 8,76 arasında değişmiştir.

Çizelge 5.6 NaCl+Besiye+mikroorganizma kültür ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler

Günler	$R_p \Omega$	β_A mV/dec	β_C mV/dec	E_{cor} (V)	$i_{cor} \mu\text{A}$	$R_{imp} \Omega$ (0,001Hz)	R_s Ω	pH
0.gün	435,8	188,2	102,0	-0,575	0,4	-4,4	33,7	8,66
1.gün	143,6	226,1	103,6	-0,720	29,2	3,9	30,3	8,93
3.gün	192,5	117,0	80,2	-0,519	0,007	-17,7	42,0	8,76
5.gün	236,2	151,6	68,8	-0,653	0,3	-32,2	47,0	8,6
7.gün	75,1	148,6	136,1	-0,639	34,4	-40,0	60,8	8,34
10.gün	33,7	102,1	164,7	-0,589	48,8	-22,8	35,6	8,5
14.gün	41,1	139,3	151,1	-0,641	60,0	-32,3	49,1	8,34
21.gün	72,0	170,0	124,9	-0,575	6,5	-61,9	74,3	8,0
27.gün	5657,7	351,0	181,7	-0,560	2,5	5639,1	49,4	8,6
30.gün	27756,9	542,2	50,1	-0,670	0,0003	16257,4	35,6	8,76

Çizelge 5.7’de gösterildiği gibi her iki yöntemde de bulunan polarizasyon direnci değerleri birbirine uyumludur. Açık devre potansiyeli -0,262V ile başlayıp 1. günde -0, 676 V olarak ölçülmüştür. Diğer günlerde ise açık devre potansiyeli değerleri daha negatif yöne kaymaktadır. 30 Günde ise -0,570 V olarak ölçülmüştür. Korozyon akımları 0. Günde 3,1 μ A olarak hesaplanmıştır. 1. ve 3. günlerde korozyon akımları artış görülmüştür. Diğer günlerde korozyon akımlarında salınım gözlenmiş ve 30. günde 7,1 μ A olarak bulunmuştur. pH değerleri ise 8,16 ile başlayıp 27. güne kadar salınım yaparak 27. Günde 8,66 olarak ölçülmüştür. 30 günde ise 7,02 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.7 BG11+NaCl+ Na-benzoat ortamında elektrokimyasal parametreler

Günler	$R_p \Omega$	β_A mV/dec	β_C mV/dec	E_{cor} (V)	I_{cor} μ A	$R_{imp} \Omega$ (0,001Hz)	R_s Ω	pH
0.gün	3220,5	686,2	155,7	-0,262	3.1	2663,4	28,2	8,16
1.gün	2364,2	635,8	166,6	-0,676	6.9	1699,3	18,6	8,04
3.gün	2227,0	180,1	166,3	-0,726	4,8	2653,0	13,9	7,84
5.gün	4461,8	564,4	162,4	-0,650	2,1	4028,1	27,0	8,26
7.gün	22630,6	630,7	100,4	-0,601	0,007	34407,0	28,0	8,25
10.gün	36941,2	715,1	71,1	-0,580	0,003	26100,0	21,6	8,34
14.gün	2907,4	579,1	113,6	-0,698	0,9	2216,3	22,4	8,08
21.gün	2613,9	538,6	189,8	-0,560	6,8	4518,4	31,5	8,16
27.gün	42576,3	767,4	84,0	-0,529	0,01	27018,7	20,9	8,66
30.gün	1823,6	588,2	175,4	-0,570	7,1	1696,8	21,1	7,02

Çizelge 5.8’de, polarizasyon direnci ve impedans yöntemiyle elde edilen polarizasyon direnci sonuçları birbirine uygunluk göstermiştir. 0. Günde açık devre potansiyeli değeri -0,534 V iken 1. günde yaklaşık 150 mV düşüşle -0,706 V olarak ölçülmüştür. Diğer günlerde açık devre potansiyeli salınım göstererek 30. günde -0,585 V gözlenmiştir. Korozyon akımı ise 0. günde 0,3 μ A olarak elde edilmiştir. En yüksek korozyon akım değerleri 7. gün ile 14. günlerde gözlenmiştir. 30. Günde ise 0,08 μ A olarak hesaplanmıştır. Bu ortamda ki pH değerleri ise 8,07 ile başlayıp 8,6 ile sona ermiştir.

Çizelge 5.8 BG11+NaCl+Na-Benzotat+Mikroorganizma kültür ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler

Günler	RpΩ	β _A mV/dec	β _C mV/dec	E _{cor} (V)	I _{cor} μA	R _{imp} Ω (0,001Hz)	R _s Ω	pH
0.gün	1298,2	200,3	138,6	-0,534	0,3	1040,3	28,7	8,07
1.gün	5190,1	319,9	113,7	-0,706	0,05	5145,0	31,1	7,84
3.gün	1693,9	206,7	163,1	-0,599	3,8	1611,3	36,9	8,20
5.gün	10554,6	468,5	159,5	-0,624	0,9	7631,1	42,6	8,16
7.gün	1612,3	574,6	186,2	-0,663	10,2	1394,3	34,3	8,13
10.gün	5255,2	472,6	140,2	-0,614	1,3	4274,5	40,7	8,70
14.gün	45261,3	179,8	136,3	-0,579	9,4	27370,5	45,3	8,03
21.gün	2067,5	344,8	143,7	-0,627	2,6	1874,2	26,9	8,53
27.gün	11656,6	177,7	104,4	-0,608	0,06	11037,3	29,0	8,62
30.gün	4793,9	221,5	104,9	-0,585	0,08	2311,1	33,1	8,60

Korozyon hızı ölçmelerinde doğru ve hızlı ölçme sağlayan yöntemler önemlidir. Elektrokimyasal impedans, korozyon çeşitlerinin tespiti ve koruma çalışmalarında etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır [35]. Korozyon olaylarının elektrokimyasal doğası olmaları nedeniyle elektrokimyasal yöntemlerle hız ölçülmesi yaygın olarak uygulanmaktadır. Ancak, bu yöntemlerle elde edilen sonuçların doğruluğu tartışmalıdır. Söz konusu yöntemlerin doğası gereği dıştan uygulanan gerilim, metalin yüzey yapısını bozmaktadır. Ayrıca elektrokimyasal ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi için korozyon kinetiğinin iyi bilinmesi gerekir. Korozyon kinetiğini tam olarak saptamak zordur ve dıştan uygulanan gerilimin yüzey olaylarını daha karmaşık hale getireceği açıktır. Uygulanan gerilimin en küçük olduğu ve bu nedenle yüzey olaylarının en az etkilendiği polarizasyon direnci yöntemi uygulanabilir niteliktedir. AC yöntemi ile belirlenen de polarizasyon direnci olup buna ek olarak bu yöntem çift tabaka kapasitesi belirlenmesine de olanak sağlamaktadır. Polarizasyon direnci yönteminde korozyon hızı (5.1) de verilmiştir.

$$i_{cor} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (5.1)$$

Katodik reaksiyon difüzyon denetimi ise (5.1) eşitliği (5.2) eşitliğine indirgenir.

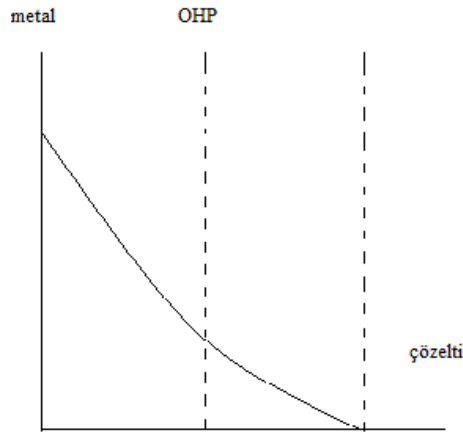
$$i_{cor} = \frac{b_a}{2,303} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (5.2)$$

(5.1) ve (5.2) eşitliklerindeki b_a ve b_b sırasıyla anodik ve katodik Tafel eğrileridir.

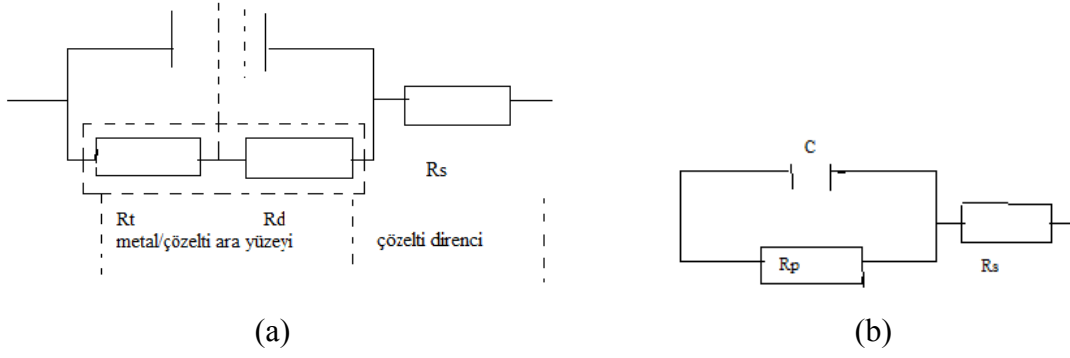
Polarizasyon direnci,

$$R_p = (1/I_{cor}) \cdot B \quad (5.3)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Bu tanıma göre polarizasyon direnci, aktivasyon denetimli elektrokimyasal bir sistem için sadece yük transferi ile ilgilidir. (5.3) bağıntısına göre tanımlanan polarizasyon direnci teorik olup, metal ve ortama bağlı bazı faktörlerden etkilenmesi beklenmelidir. Örneğin asitli ortamlarda hidrojen adsorpsiyonu ve metal içine hidrojen difüzyonu, sistemin bileşimine bağlı olarak değişik iyon ve moleküllerin yüzeyde adsorpsiyonu, korozyon dışında yüzeyde yürüyen elektrokimyasal tepkimeler, inhibitörler etkisi gibi. AC yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmeyeceğinden daha doğru sonuç vermesi beklenir. Ayrıca yüksek dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “elektronik eşdeğer devre” tasarlanak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmaktadır. Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın (şekil5.29) C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılarak şekil 5.30 a ve b’de elektronik eşdeğer devre verilmektedir [60,61]



Şekil 5.29 Metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı [60,61]



Şekil 5.30 Ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları (a) önerilen yeni şema, (b) kabul edilen genel şema [60,61]

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + j\omega C R_p} \quad (5.4)$$

(5.4) bağıntısında R_s çözelti direncini, ω alternatif akım frekansını ($\omega = 2\pi f$) göstermektedir ve $j = \sqrt{-1}$ dir. Bu bağıntının düzenlenmesi ile (5.5) bağıntısı elde edilir.

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (j\omega C R_p)^2} - j \frac{\omega C R_p^2}{1 + (j\omega C R_p)^2} \quad (5.5)$$

Son bağıntının sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek impedans (Z') (5.6), sol terim ise kompleks impedans (Z'') olarak tanımlanmaktadır (5.7).

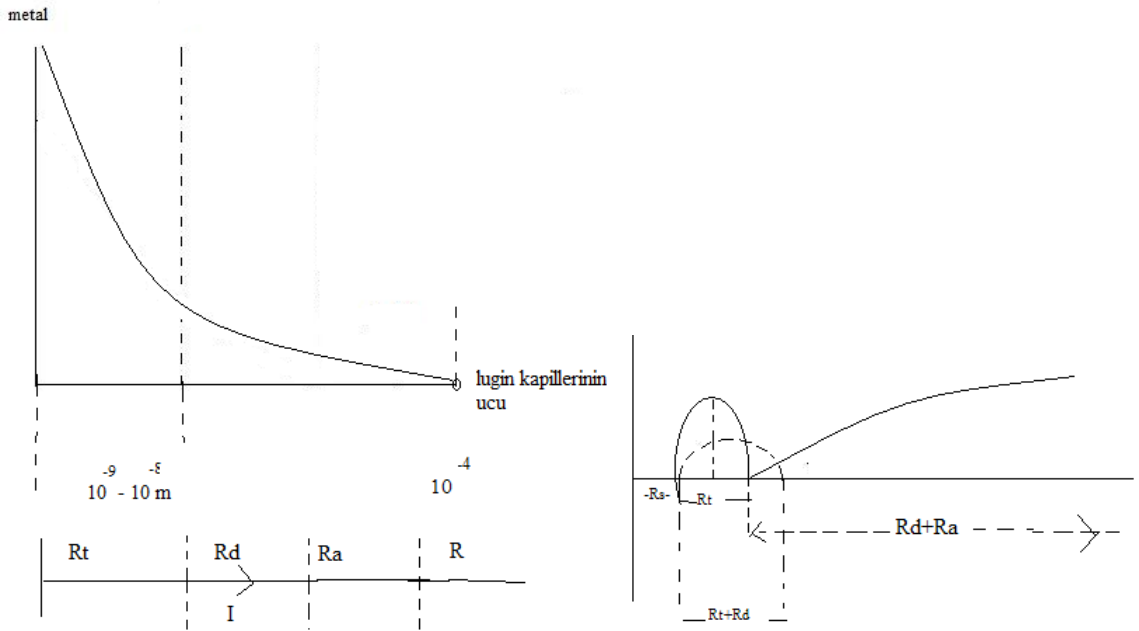
$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega C R_p)^2} \quad (5.6)$$

$$Z'' = \frac{\omega C R_p^2}{1 + (\omega C R_p)^2} \quad (5.7)$$

Sağ taraftaki terimler (5.6) ve (5.7) bağıntıları arasında ω yok edilirse (5.8)'deki yarım daire denklemi elde edilir [60,61]:

$$\left[Z' - \left(R_s + \frac{R_p}{2} \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (5.8)$$

Şekil 5.31'de impedans eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 5. 31 İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (R_p : polarizasyon direnci, R_t : yük transferi, R_d : difüz tabaka direnci, R_a : birikintilerin direnci, R_s : çözelti direnci, $R_p=R_t+R_d+R_a+R_s$) [60,61]

BÖLÜM VI

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

1. BG 11 besiyeri ortamında gelişen mikroorganizma miktarının deney süresi boyunca en çok 5. günde arttığı görülmüştür. 5. Günden sonra ise 30. güne kadar mikroorganizma sayısının azaldığı tespit edilmiştir. Sodyum sülfat içeren kültür ortamında ise mikroorganizma gelişiminin deney süresince ilk iki günde gözle görülebilen bir sonuç elde edilmiştir. Diğer günlerde gelişmeye rastlanılmamıştır. Sodyum klorür içeren BG11 besiyer ortamında 0. Günden 7. güne kadar mikroorganizma miktarında artış görülmüştür. 30 günde gelişme durmuştur. Sodyum benzoatlı ortamda ise deney süresi boyunca mikroorganizma miktarında değişimler görülmüştür. En yüksek mikroorganizma sayısı 1. günde elde edilmiştir.
2. Çalışılan bütün ortamlarda mikroorganizmalar başlangıçta oluşturdıkları biyofilm etkisi ile korozyon hızını düşürürken daha sonra arttırmışlardır.
3. BG11 besiyeri ve mikroorganizma içeren BG11 besiyeri ortamında lineer polarizasyon yöntemi ve impedans yönteminde hesaplanan dirençler birbirleriyle uyumludur.
4. Na_2SO_4 ve mikroorganizma içeren Na_2SO_4 'lı ortamlarda lineer polarizasyon yöntemi ve impedans yönteminde hesaplanan dirençler birbirleriyle uyumludur. Deney süresince mikroorganizmasız ortamda 0. günde direnç değeri 141,5 Ω olarak hesaplanırken 30. günde 728,8 Ω olarak elde edilmiştir. Mikroorganizma içeren ortamda ise 0. günde direnç değeri 598,0 Ω , 30. günde ise 687,7 Ω olarak elde edilmiştir.
5. Mikroorganizma içeren sodyum klorürlü ortamda ölçüm yapılan 27. güne kadar Nyquist eğrileri elde edilememiştir. Biyofilmin gelişmemesiyle birlikte, korozif olan bu ortama yüzeyin sürekli açık olması nedeniyle korozyon hızının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
6. Mikroorganizma ve BG 11 besiyeri içeren sodyum klorürlü ortamda, 21 gün boyunca metal yüzeyinin sürekli açık olup korozyona uğradığı deney sonuçlarından görülmektedir. Bu ortama benzoat ilave edilerek yapılan deneylerde benzoat ile korozyon akımlarının düştüğü, metal yüzeylerin korunduğu gözlenmiştir. EPS üretimi nedeniyle biyofilmin benzoatı adsorpladığı benzoatsız ortama göre metal yüzeyi koruduğu düşünülmektedir.

ÖNERİLER

1. Bu tez çalışmasını desteklemek amacıyla AFM, SEM, EDXA gibi cihazlar kullanarak daha detaylı yüzey analizleri elde edilebilir.
2. Endüstride Cu gibi sık kullanılan farklı metallerle veya alaşımlarla çalışılabilir.
3. Metal yüzeylerinde oluşan biyofilmi oluşturan mikroorganizma türleri belirlenebilir.
4. Tür düzeyinde tanımlanan mikroorganizmalarla ayrı ayrı çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Çil İ, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi Cilt:8 Sayı:1 Ocak 2006
- [2] Özkun M.T., Korozyonun Çevreye ve Yapı Güvenliğine Etkileri, Dizayn Kontrüksiyon, 262, 2007
- [3] Herdashti R. J., Microbiologically Influenced Corrosion, Australia, 2008
- [4] Kahyaoğlu H., Çelik L., Somuncuoğlu C., Öztürk A., Aerobik Mezofilik Bakterilerin Yapay Deniz Suyunda Çelik Malzemeler Üzerine Korozyon Etkisinin Araştırılması, Mersin Sempozyumu, 2008
- [5] Cheng S., Tian J., Chen S., Lei Y., Chang X., Liu T., Yin Y., Microbially Influenced Corrosion of Stainless Steel By marina Bacterium *Vibrio natrigiens*: (I) Corrosion Behavior, Materials Science and Engineering, 751-755, 2008
- [6] Kurugöl S., Metal Malzemede Biyofilm ve Mikrobiyolojik Korozyon, Metal Dünyası Dergisi, Nisan 2007
- [7] Mansfeld F., The Interaction of Bacteria and Metal Surface, Electrochimica Acta, 7670-7680, 2007
- [8] Üneri S., Korozyon ve Önlenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fiziko Kimya Anabilim Dalı, Kasım 1998
- [9] Erbil M., Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması, Ç.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Eylül 1984
- [10] Erbil M., Korozyon-1, Segem Ankara, 1985
- [11] Akkum V., Galvanik Anotla Yapılan Katodik Koruma Uygulamalarında Anot Verimliliğinin Belirlenmesi ve Ölçülmesi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2006
- [12] Üneri S., Korozyonda Temel İlkeler, VIII. Uluslar arası Korozyon Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Ekim 2002
- [13] Talbot D., Talbot J., Corrosion Science and Technology, Florida 1998
- [14] Arslan F. K., Mikrobiyolojik Korozyon, Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Bölümü, Sivas, 2008
- [15] Richard A.L, Understanding, Detecting and Preventing Microbiologically Influenced Corrosion, Chemistry and Materials Science, 10-12, 2005
- [16] Arda M., Temel Mikrobiyoloji, Ankara, 2000
- [17] Héctor A. V., Herrera L. K., Microbiologically Influence Corrosion; looking to the future, International Microbiology, 2005

- [18] Koluman A., Biyofilm ve Gıda Hijyeni Yönünden Önemi, Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Besin Hijyeni ve Teknolojisi Bölümü, 2007
- [19] Gün İ., Ekinci F. Y., Biyofilmler; Yüzeydeki Mikrobiyel Yaşam, Gıda, 34 (3): 165-173 2009
- [20] Hérdez G., Kucera V., Thierry D., Pederson A., Hemansson M., Corrosion Inhibition of Steel By Bacteria, Corrosion –Vol. 50, No.8 1994
- [21] Ornek D., Wood T.K., Su H. C., Sun Z., Mansfeld F., Pitting Corrosion Control of Aluminum 2024 Using Protective Biofilms That Secrete Corrosion Inhibitors, Corrosion, 2002
- [22] Borenstein S. W., Microbiologically Influenced Corrosion Handbook, New York, 1994
- [23] Beech B., Chistine C. G., Advance In the Study of Biocorrosion, Revista de Microbiologia, 1999
- [24] Çotuk A., Sungur E. İ., Cansever N., Biyofilmde Sülfat İndirgeyen Anaerobik Bakteriler, Ankem Dergi, 20 (1), 18-21, 2006
- [25] Carlos A., Gonzalez R., Rodriguez F. J. G., Longueras J. G., The Influence Of *Desulfovibrio vulgaris* on the Efficiency of Imidazole as a Corrosion Inhibitor On Low-Carbon Steel in Seawater , Electrochimica Acta, 86-90, 2008
- [26] Gunasekaran G., Chongdar S., Goankar S. N., Kumar P., Influence of Bacteria on Film Formation Inhibiting Corrosion, Corrosion Science, 1953-1967, 2004
- [27] Ismail K. M., Gehring T., Jayaraman A., Wood T. K., Trandem K., Arps P. J., Earthman J. C., Corrosion Kontrol of Mild Steel by Aerobic Bacteria Under Continuous Flow conditions, Corrosion Science, 417-423, 2002
- [28] Ismail K. M., Jayaraman A., Wood T. K., Earthman J. C., The Influence Of Bacteria On The Passive Film Stability Of 304 Stainless Steel, Electrochimica Acta, 4685-4692, 1999
- [29] Almeida M. A. N., Franca F.P., Thermophilic and mesophilic Bacteria In Biofilms Associated With Corrosion In a Heat Exchanger, World Journal Of Microbiology and Biotechnology, 439-442, 1999
- [30] Chang X. T., Yin Y. S., Niu G. N., Liu T., Cheng S., Sun S. B., The Electrochemical Behaviar Of Oceanic Microbiological Influenced Corosion On Carbon Steel, Acta Metallurgica Sinica, 334-340, 2007

- [31] Yuan S. J., Choong M.F., Pehkonen, The Influence Of The Marine Aerobic *Pseudomonas* Strain On The Corrosion Of 70/30 Cu-Ni Alloy, *Corrosion Science*, 4352-4385, 2007
- [32] Faimali M., Chelossi E., Garaventa F., Corra C., Greco G., Mollica A., Evolution Of Oxygen Reduction Current and Biofilm On Stainless Steel Cathodically Polarised In Natural Aerated Seawater, *Electrochimica Acta*, 148-153, 2008
- [33] Duan J., Wu S., Zhang X., Huang G., Du M., Hou B., Corrosion Of Carbon Steel Influenced By Anaerobic Biofilm In Natural Seawater, *Electrochimica Acta*, 22-28, 2008
- [34] Stadler R., Fuerbeth W., Harneit K., Grooters M., WoellBrink M., Sand W., First Evaluation Of The Applicability Of Microbial Extra Cellular Polymeric Substances For Corrosion Protection Of Metal Substrates, *Electrochimica Acta*, 2008
- [35] Liu J., Liang X., Li S., Effect Of Sulphate Reducing Bacteria On The Electrochemical Impedance Spectroscopy Characteristic Of 1Cr18Ni9Ti, *Journal Of University Of Science and Technology*, 425-430, 2007
- [36] Rosales M. B., Lannuzzi M., Aluminium AA2024 T351 Aeronautical Alloy Part1: Microbial Influenced Corrosion Analysis, *Materials Science & Engineering: A*, 15-25, 2008
- [37] Werner S. E., Johnson C. A., Laycock N. J., Wilson P. T., Webster B. J., Pitting of Type 304 Stainless Steel In The Presence Of A Biofilm Containing Sulphate Reducing Bacteria, *Corrosion Science*, 465-480, 1998
- [38] Gonzales J. E. G., Santana F. J. H., Mirza J. C., Effect Of Bacterial Biofilm On 316 SS Corrosion In natural Seawater By EIS, *Corrosion Science*, 2141-2154, 1998
- [39] Lee A. K., Buehler M. G., Newman D. K., Influence Of A Dual Species Biofilm On The Corrosion Of Mild Steel, *Corrosion Science*, 165-178, 2006
- [40] Zhang Y. H., Xu C. M., Cheng G. X., Zhu W. S., Pitting Initiation of 316 L Stainless Steel In The Media Of Sulfate Reducing and Iron Oxidizing Bacteria, *Inorganic Materials*, 614-621, 2007
- [41] Javaherdashti R., Raman R. K. S., Panter C., Pereloma E. V., Microbiologically assisted Stress Corrosion Cracking Of Carbon Steel In Mixed And Pure Cultures Of Sulfate Reducing bacteria, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 27-35, 2006
- [42] Malgor R., Heijo G., Romero L., Zinola C.F., Electrochemical behaviour Of Iron And Copper In A Culture Solution For *Spirulina platensis*, *Journal Of Applied Electrochemistry*, 1351-1357, 1998

- [43] Damborenea J.J., Cristobal A. B., Arenas M. A., Lopez V., Conde A., Selective Dissolution Of Austenite In AISI 304 Stainless Steel By Bacterial Activity, *Materials Letters*, 821-823, 2007
- [44] Pérez E. J., Sierra R. C., Gonzalez I., Vives F. R., Influence Of *Desulfovibrio* sp. Biofilm On SAE 1018 Carbon Steel Corrosion In Synthetic Marine Medium, *Corrosion Science*, 3580- 3597, 2007
- [45] Pogrebova I. S., Kozlova I. A., Purish L. M., Gerasika S. E., Tuovien O. H., Mechanism Of Inhibition Of Corrosion Of Steel In The Presence Of SRB, *Material Science*, 2001
- [46] Li S. Y., Kim Y. G., Jeon K. S., Kho Y. T., Kang T., Microbiologically Influenced Corrosion Of Carbon Steel Exposed To Anaerobic Soil, *ProQuest Science Journals*, 57, 2001
- [47] Pitonzo B. J., Castro P., Amy P. S., Southam G., Jones D. A., Ringelberg D., Microbiologically Influenced Corrosion Capability Of Bacteria Isolated From Yucca Mountain, *Corrosion*, 2004
- [48] Tributsch H., Chapana J.A. R., Bartels C. C., Ennaoui A., Hofmann W., Role Of Transient Iron Sulfite Films In Microbial Corrosion Of Steel, *Corrosion*, 1998
- [49] Natishan P. M., Meehan J. J., Loeb G. I., Little B. J., Ray R., Beard M., Corrosion Behavior Of Some Transition Metals and 4340 Steel Metals Exposed To Sulfate Reducing Bacteria, *Corrosion*, 1999
- [50] Potekhina J. S., Sherisheva N. G., Povetkina L.P., Pospolev A. P., Rakitina T. A., Warnecke F., Gottschalk G, Role Of Microorganisms In Corrosion Inhibition Of Metals In Aquatic Habitats, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 639-646, 1999
- [51] Little B., Ray R., A Perspective On Corrosion Inhibition By Biofilms, *Corrosion*, 2002
- [52] Gayosso M. J. H., Olivares G. Z., Ordaz N. R., Ramirez C. J., Esquivel R. G., Viveros A. P., Microbial Consortium Influence Upon Steel Corrosion Rate, Using Polarisation Resistance and Electrochemical Noise techniques, *Electrochimica Acta*, 4295- 4301, 2004
- [53] Geiser M., Avci R., Lewandowski Z., Microbially Initiated Pitting On 316 L Stainless Steel, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 235-243, 2002
- [54] Yamanaka T., Aso I., Togashi S., Tanigawa M., Shoji K., Watanabe T., Watanabe N., Maki K., Suzuki H., Corrosion By bacteria Of Concrete In Sewerage Systems and Inhibitory Effects Of Formates On Their Growth, *Water Research*, 2636-2642, 2002

- [55] Strasvetsky D., Armon R., Yahalom J., Strasvetsky J., Pitting Corrosion Of Carbon Steel Caused By Iron Bacteria, International Biodeterioration and Biodegradation, 79-87, 2001
- [56] Rao T. S., Sairam T. N., Viswanathan B., Nair K. V. K., Carbon Steel Corrosion By Iron Oxidising and sulfate Reducing Bacteria In A Freshwater Cooling System, Corrosion Science, 1417-1431, 2000
- [57] Cheung H. Y., Sun S. Q., Reedhar B. S., Ching W. M., Tanner P. A., Alterations In Extracellular Substances During the Biofilm development Of *Pseudomonas aeruginosa* on Aluminium Plates, Journal Of Applied Microbiology, 2000
- [58] Wang Z., Xu Y., Yang Z., Hou H., Jiang G., Kuang T., Effect of Sodium Thiosulfate On The Depletion Of Photosynthetic Apparatus In Cyanobacterium *Synechocystis sp.* PCC 6803 Cells Grown In The Presence Of Glucose, Photosynthetica, 383- 387, 2002
- [59] Artan T., Akkaya Barajından İzole Edilen Fotosentetik Anaerob Bakterilerde Biyobirikim Yeteneğinin Belirlenmesi, Niğde Üniversitesi, 2004
- [60] Erbil M., Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi, Doğa, 1986
- [61] Erbil M., Korozyon Hızının (AC) İmpedans Tekniği İle Ölçümü ve Uygulamaları, 8. Korozyon Sempozyumu, 2002
- [62] Gayosso M. J. H., Olivares G.Z., Ordaz N.R., Esquivel R. G., Mendoza J. L. M., Microbial Consortium Influence Upon Steel Corrosion Rate, Using The Electrochemical Impedans Spectroscopy Technique, Materials and Corrosion, 2004
- [63] Keresztes Z., Telegdi J., Beczner J., Kalman E., The Influence of biocides On The microbiologically Influenced Corrosion Of mild Steel And Brass, Electrochimica Acta, 77-78, 1998
- [64] Thielsch H., Freeman S., Microbiological Corrosion In Municipal Water Treatment Plant Piping, Water Engineering and Management, 18-19, 1997
- [65] Little B., Ray R. I., Wagner P. A., Tame Microbiologically Influenced Corrosion, Chemical Engineering Progress, 51-60, 1998
- [66] George R. P., Marshall D., Newman R. C., Mechanism Of A MIC Probe, Corrosion Science, 2003
- [67] Perego P., Fabiano B., Pastorino R., Randi G., Microbiological Corrosion In Aerobic and Anaerobic Waste Purification Plants: Safety and Efficiency Problems, Bioprocess Engineering, 1997

- [68] Starosvetsky J., Starosvetsky D., Pokroy B., Hilel T., Armon R., Electrochemical Behaviour Of Stainless Steels In Media Containing Iron- Oxidizing Bacteria (IOB) By Corrosion Process Modeling, *Corrosion Science*, 540-547, 2008
- [69] Kahraman R., Inhibition of Atmospheric Corrosion of Mild Steel by Sodium Benzoate Treatment, *JMEPEG*, 46–50, 2002
- [70] Rongjun Zuo, Biofilms: strategies for metal corrosion inhibition employing microorganisms, *Appl Microbiol Biotechnol*, 1245–1253, 2007