



Tuba Ünsal, Esra İlhan Sungur

Istanbul University, İstanbul-Turkey
tubaunsal34@gmail.com, esungur@istanbul.edu.tr

Nurhan Cansever

Yıldız Teknik University, cansev@yildiz.edu.tr, İstanbul-Turkey

<http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2017.12.3.1A0383>

BIYOFİLM OLUŞUMUNUN GALVANİZLİ ÇELİĞİN BİYOKOROZYONUNA ETKİSİNİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

ÖZ

Bu çalışmanın amacı, model su sirkülasyon sistemindeki galvanizli çelik yüzeylerde oluşan ve karışık bakteri popülasyonu içeren biyofilmin morfolojisini, yapısını ve direncini elektrokimyasal yöntemler ile incelemek ve olgunlaşma sürecindeki biyofilmin galvanizli çeliğin korozyonuna olan etkisini belirlemektir. Gerçek bir soğutma kulesini simüle eden model su sirkülasyon sistemi 3 ay boyunca kesintisiz olarak çalıştırılmıştır. Her ay sistemden çıkarılan kuponların yüzeyinde oluşan biyofilmin direnci, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemi uygulanarak belirlenmiş ve kuponların polarizasyon eğrileri çizilmiştir. Oluşan biyofilm tabakası ve korozyon ürünleri, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Sonuç olarak, galvanizli çelik yüzeylerde oluşan biyofilmin yapısının ve direncinin maruz kalma sürelerine göre farklılık gösterdiği ve bu durumun metalin korozyon davranışını değiştirdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Galvanizli Çelik, Biyofilm, Mikrobiyolojik Korozyon, Elektrokimyasal Yöntemler, Soğutma kulesi

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF BIOFILM FORMATION ON THE BIOCORROSION OF GALVANIZED STEEL BY ELECTROCHEMICAL METHODS

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the morphology, structure and resistance of the biofilm including mixed bacterial population formed on the galvanized steel surfaces in a model water circulation system by electrochemical methods and to determine the effect of biofilm formation on the corrosion behavior of galvanized steel. The model water circulation system simulating a real cooling tower was run by maintaining uninterrupted supply of water for 3 months. The resistance of biofilm formed on the surface of the galvanized steels, which were removed from the model water circulation system monthly, was determined by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Polarization curves for each coupons were drawn. The biofilm formation and corrosion products were investigated by using scanning electron microscopy (SEM). As a result, it was determined that the structure and resistance of biofilm formed on the galvanized steel surfaces was different in each exposure time and thus the corrosion behavior of galvanized steel surfaces was changed according to time.

Keywords: Galvanized Steel, Biofilm, Microbiologically Induced Corrosion, Electrochemical Methods, Cooling Tower

How to Cite:

Ünsal, T., İlhan Sungur, E. ve Cansever, N., (2017). Biyofilm Oluşumunun Galvanizli Çeliğin Biyokorozyonuna Etkisinin Elektrokimyasal Yöntemlerle İncelenmesi, **Engineering Sciences (NWSAENS)**, 12(3): 149-157 , DOI: 10.12739/NWSA.2017.12.3.1A0383.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Soğutma kuleleri merkezi klima, telekomünikasyon ünitesi, enerji güç santralleri ve diğer endüstriyel tesislerde, sistemde dolaşan soğutma suyunun sistemden aldığı ısıyı soğutma suyundan uzaklaştırmak için kullanılır [1 ve 2]. Özellikle açık tip soğutma kulelerinde, sisteme havadan ve sudan giren mikroorganizmalar çoğalarak soğutma sistemi ekipmanlarında ve kulelerin iç yüzeylerinde biyofilm tabakası oluşumuna neden olmaktadır [3]. Biyofilm tabakası olgunlaştıkça, tür çeşitliliği artmakta, Legionella sp. gibi patojenlerin ve mikrobiyolojik korozyondan (MIC) sorumlu en önemli bakteri grubu olan sülfat indirgeyen bakteriler (SRB) gibi anaerobik bakterilerin bulunmasına olanak sağlamaktadır. Soğutma sistemlerinde biyofilmin oluşması, kondenser tüplerde, dolgu malzemelerinde ve ısı değiştiricilerde tıkanmalara yol açmakta, ve aynı zamanda direkt veya indirekt olarak sirkülasyon boruları, su tankları ve ısı değiştiricileri gibi metal yüzeylerde korozyon oluşumuna yol açmaktadır [4]. Kule sularında farklı mikroorganizma grupları (aerobik heterotrofik bakteriler, anaerobik heterotrofik bakteriler, funguslar, vb) bulunmakta ve bu mikroorganizmalar arasındaki ilişkiler de biyofilmin yapısını etkilemektedir. Mikrobiyal biyofilmden kaynaklanan ekonomik kayıplar ve endüstriyel sorunlar nedeniyle biyofilmlerin yapısı ile ilgili çalışmalarda son yıllarda artış gözlenmektedir. Metal yüzeyinde biyofilm tabakasının oluşumu, yüzey/biyofilm ilişkisi ve biyofilmin direnç mekanizmaları hakkında bilgi sahibi olabilmek için elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanılmaktadır. EIS deneyleri ile biyofilmlerin yapısı belirlenmekte ve her bakterinin kendine özgü biyofilm tabakası oluşturdukları daha açık ve net bir şekilde ortaya konmaktadır. Ayrıca biyofilmin yüzey morfolojisi, elektriksel devre modellemesi ile simüle edilerek daha anlaşılır hale getirilmektedir [5 ve 6].

Malzeme seçimi biyofilm oluşum mekanizmasını değiştirebilmektedir. Korozyona ve biyofaulinge karşı dirençli olmasından dolayı soğutma kulelerinin üretiminde sıklıkla galvanizli çelik kullanılmaktadır. Bu metalin korozyon direnci, koruyucu Zn(OH)₂ filminin oluşumundan kaynaklanmaktadır [7]. Bununla birlikte Minnoş vd. [2013] gerçekleştirdikleri çalışmada soğutma suyunun galvanizli çelik için oldukça saldırgan olduğunu ve sistemde korozyona yol açarak soğutma kulelerinde operasyonel problemlere ve yapısal arızalara neden olduğunu rapor etmişlerdir [8]. Genellikle bu arızalar ve problemler mikrobiyal aktiviteden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte biyofilmin gelişiminin, yapısının ve tabakalaşmasının incelenmesinde EIS yönteminin kullanıldığı sınırlı sayıda çalışma rapor edilmiş olmakla birlikte, bu çalışmaların genellikle saf bakteri kültürleri ile gerçekleştirildiği ve kısa süreli oldukları gözlenmiştir [9]. Bu çalışmanın amacı, galvanizli çelik yüzeylerde oluşan, karışık bakteri popülasyonuna sahip biyofilmin morfolojisi, yapısı ve direncini EIS yöntemi ile incelemek ve polarizasyon eğrileri ile galvanizli çeliğin mikrobiyolojik korozyonunda biyofilmin etkisini belirlemektir.

2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Bu çalışma, soğutma kulesi yapımında kullanılan galvanizli çeliklerin hasarına neden olan mikrobiyolojik korozyonun oluşum mekanizmasına ışık tutmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Mikrobiyolojik korozyonun ilk aşaması olan biyofilm tabakasının oluşumu ve gelişmesinin hangi sürelerle bağlı ve yapısının nasıl olduğunun belirlenmesi, metalin korozyona uğrama süresini etkilemektedir. Gerçek soğutma kulesi koşullarını simüle eden bir ortamda galvanizli çeliğin biyokorozyonunun ortaya konması açısından bu çalışma büyük önem arz etmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL METHODS)

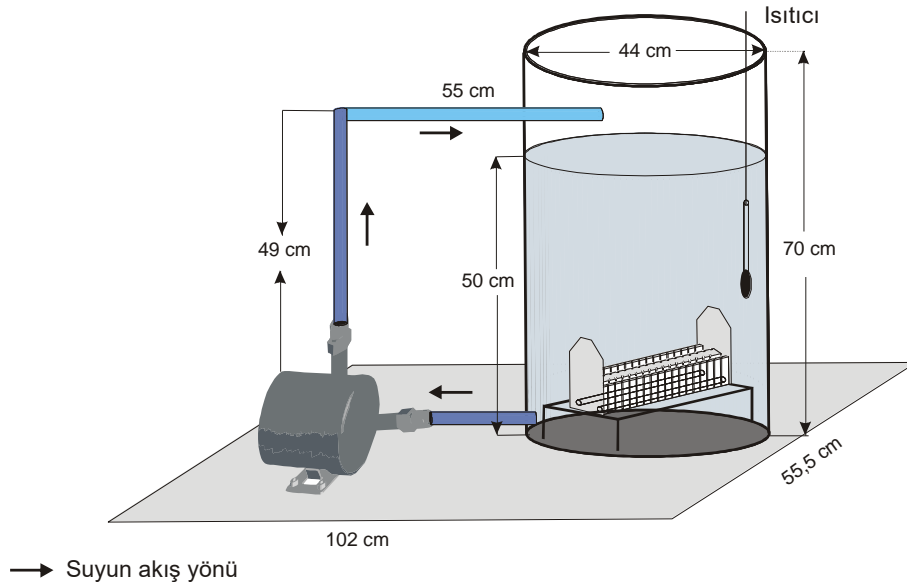
Deneyler, 100L hacimli PE100'den (Poliyeten) imal edilmiş model su sirkülasyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Galvanizli çelik kuponları içeren kupon taşıyıcı ızgara, aseptik koşullarda model su sirkülasyon sistemine yerleştirildikten sonra, sistem kesintisiz olarak 3 ay boyunca çalıştırılmıştır. Kuponlar ilk 0.5 sa sonra ve akabinde her ay (30 gün) periyodik olarak sistemden çıkartılmıştır. Sistemden çıkarılan kuponlar, model sistem suyu içeren korozyon hücresine daldırılmış ve kuponlara EIS ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri uygulanmıştır.

3.1. Galvanizli Çelik Kuponların Hazırlanması (Preparation of Galvanized Steel Coupons)

Deney kuponları yüzeyinde 235g/m² çinko olan galvanizli çelik levhadan 25x25x1mm boyutlarında kesilerek hazırlanmıştır. Kuponların yüzeyi temizlendikten sonra 1cm² yüzey alanı açıkta kalacak şekilde sıcak silikon ile kaplanmıştır. Deney kuponunun her iki yüzü de UV lamba altında 12 sa bekletilmek suretiyle steril edilmiştir.

3.2. Model Su Sirkülasyon Sistemi ve İşletim Koşulları (Model Water Circulating System and Operating Conditions)

Deneyler, soğutma kulesindeki gibi suyun sürekli sirküle olduğu model bir su sirkülasyon tankında gerçekleştirilmiştir. Su sirkülasyon tankı; 70cm yükseklikte, 44cm çapında 100L hacimli PE100'den (Poliyeten) imal edilmiştir ve su sirkülasyonunu (33L/dk) sağlayan devridaim su pompasına (Balkan Motor) sahiptir. Model su sirkülasyon sisteminin üst kısmına elektrokimyasal analizler için hazırlanmış kuponların asıldığı bir ızgara yerleştirilmiştir (Şekil 1). Her gün düzenli olarak sistemden 2L su deşarj edilmiş, deşarj ve buharlaşma yolu ile düşen su seviyesi ise şebeke suyu (3.5±0.25L/gün) ile tamamlanmıştır. Model su sirkülasyon sistemi 3 ay boyunca sürekli çalıştırılmış ve kuponlar, her ay periyodik olarak sistemden çıkartılmıştır.



Şekil 1. Model su sirkülasyon sistemi
(Figure 1. Model water recirculating system)

3.3. Korozyon Hücresinin Hazırlanması (Preparation of Corrosion Cell)

Korozyon hücresine ait cam malzemeler otoklavda steril edilmiş ve korozyon hücresi laminar flow içerisinde aseptik koşullar altında hazırlanmıştır (Şekil 2). Model sistemden çıkarılan kuponlar, 800ml model sistem suyu içeren korozyon hücresine daldırılarak, elektrokimyasal ölçümler alınmıştır.



Şekil 2. Korozyon hücresi
(Figure 2. Corrosion cell)

3.4. Elektrokimyasal Analizler (Electrochemical Analyses)

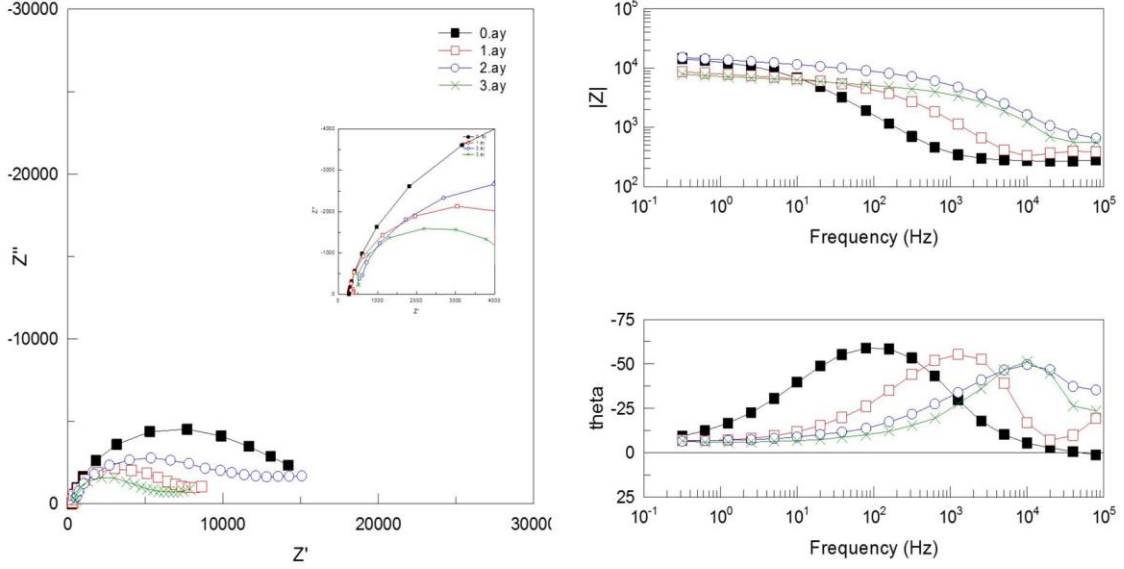
Galvanizli çeliğin elektrokimyasal davranışı, EIS ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri uygulanarak belirlenmiştir. Ölçümler, bilgisayar kontrollü olarak potansiyostat/galvanostat cihazı ile alınmıştır. Tüm elektrokimyasal deneylerde üç elektrot tekniği kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak karbon çubuk, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) ve çalışma elektrodu olarak galvanizli çelik kuponlar kullanılmıştır. Çalışılan ortamlarda metalin açık devre potansiyel değerleri elde edilmiştir. Elde edilen ölçümler ile metalin davranışı referans elektroda göre belirlenmiştir. Denge potansiyelinde, 5mV genlikte ve 10 Hz ile 10 Hz frekans aralığında Nyquist, Bode ve Faz-frekans diyagramları oluşturulmuştur. Elde edilen veriler ile biyofilm tabakasının yapısı ve direnci belirlenmiştir. Metal yüzeyinde oluşan biyofilmdeki tabakalaşma elektriksel eşdeğer devreler yardımıyla ifade edilmiştir. Metalin korozyon potansiyelinden (E_{kor}) itibaren yaklaşık +500mV katodik yönden başlanarak, -1000mV anodik yöne gidilerek tarama yapılmıştır. Bu potansiyel tarama aralığında, 1mV/s tarama hızında akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Kuponların korozyon hız (V_{kor}) değerleri, korozyon akımından (I_{kor}) hesaplanmıştır.

3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi (Scanning Electron Microscopy Analysis)

Deney kuponlarının yüzeyinde oluşan biyofilm tabakaları ve korozyon ürünleri SEM analizi ile incelenmiştir. Kuponlar, %2.5 glutaraldehit çözeltisi ile +4°C'de 1 sa bekletilerek fikse edilmiş ve 10'ar dk etanol serilerinden (%30, %50, %80 ve %95) geçirilmiştir. Bekleme süresi sonunda kuponlar, havada kurumaya bırakılmıştır [10]. İnceleme öncesi kuponların yüzeyi 15 mm kalınlıkta altın ile kaplanmış ve kuponlar SEM cihazında incelenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA (FINDINGS AND DISCUSSIONS)

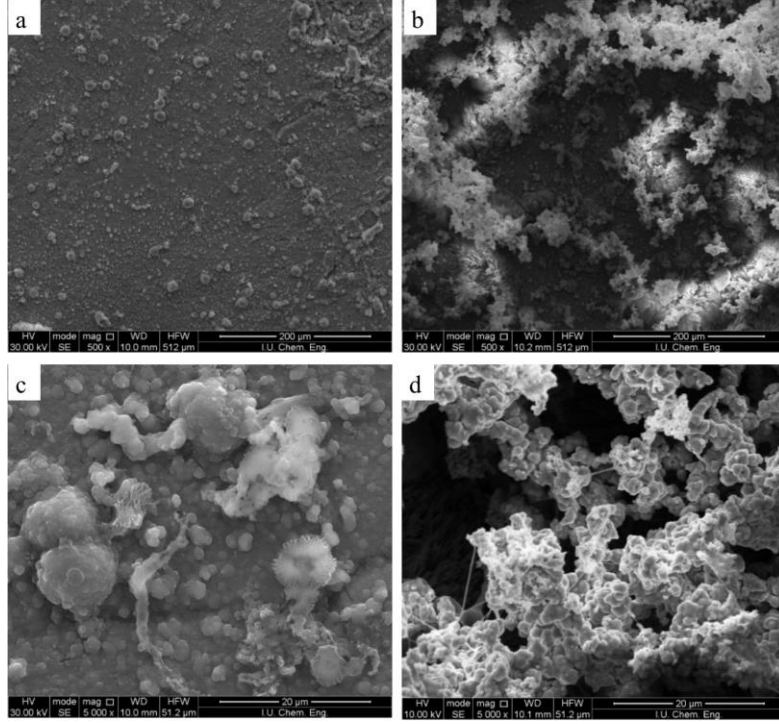
Model su sistemine 3 ay süresince maruz bırakılan kuponların 0.5 sa (0.ay), 1., 2. ve 3. ay sonunda elde edilen Nyquist, Bode ve Faz-frekans eğrileri Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Model sistem suyuna maruz bırakılan galvanizli çelik kuponlara ait impedans eğrileri; 0. ay (■), 1. ay (□), 2. ay (○), 3. ay (×)

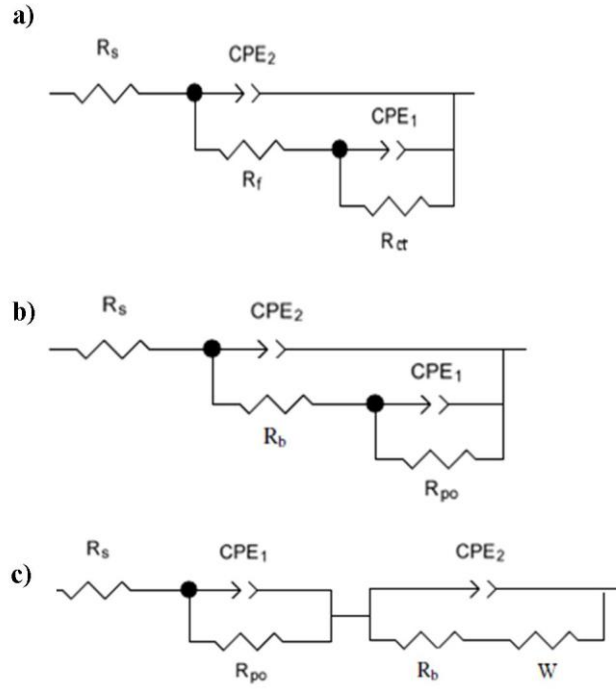
(Figure 3. Impedance spectra of the galvanized steel coupons exposed to the model system water for 0. month (■), 1. month (□), 2. month (○), 3. month (×))

Metal yüzey su ile temas ettiğinde, organik moleküller ve sıvı faz birleşerek yüzeyde hazırlayıcı tabaka olarak adlandırılan bir film tabakası oluşturmaktadır [11]. Nyquist eğrilerine göre, 0.5 sa (0. ay) sonra galvanizli çeliğin yüzeyini tamamen kaplayan ve korozyona karşı yüksek direnç gösteren bir film tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. Diğer aylarda ise, yüzeyinde biyofilm tabakası oluşan galvanizli çeliğin impedans direncinin 0. ay'a göre azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 3). Deney süresince 2. ve 3. ay'a ait Bode-faz açısı eğrilerinin spektrumlarının benzer olduğu gözlenmekle birlikte, farklı maruz kalma sürelerine göre değişkenlik gösterdikleri tespit edilmiştir. Bu durum yüzeyde bir biyofilm tabakasının oluşmasından ve zamanla olgunlaşmasından kaynaklanabilir. 1., 2. ve 3. aylara ait faz-frekans eğrilerinin faz açılarının yüksek değerlerden başlamış olması ise, olgunlaşma sürecindeki bu biyofilm tabakasının por içerdiğine işaret etmektedir [12]. Faz-frekans eğrilerine göre 0.5 sa (0. ay) ait olan eğrinin faz açısının yüksek değerde ve orta frekans bölgesinde bir lupa sahip olduğu, diğer aylarda ise lupların yüksek frekans bölgesine doğru kaydığı tespit edilmiştir. Bu durum biyofilmin zamanla olgunlaştığına ve dolayısıyla biyofilmde oluşan su kanalları nedeniyle porlaşmanın arttığına işaret etmektedir [13]. Nitekim SEM görüntüleri de özellikle 3. ay'da biyofilmin daha heterojen ve kompleks bir yapıya sahip olduğunu ve porların büyüklüğünün arttığını göstermektedir (Şekil 4).



Şekil 4. Model sistem suyuna maruz bırakılan galvanizli çelik kuponların yüzeyinde oluşan biyofilme ait SEM görüntüleri (a ve c) 1. ay, (b ve d) 3. ay
(Figure 4. SEM micrographs of the biofilm formed on the galvanized steel surfaces exposed to the model system water. (a and c) 1. month, (b and d) 3. month)

EIS sonuçları uygun elektrik eş değer devreleri ile tanımlanmış ve 0.5 sa'te (0. ay) ait impedans eğrisinin ideal kapasitöre yakın olduğu belirlenmiştir. Bu aya ait devre elemanları; R_s , R_f , R_{ct} , CPE_1 ve CPE_2 'dir. Buna göre; R_s :çözelti direncini, R_f :film direncini, R_{ct} :yük transfer direncini göstermektedir. CPE sabit faz elementi olup, CPE_1 ve CPE_2 sırasıyla çift tabakayı ve film tabakasını temsil etmektedir (Şekil 5a). İmpedans verileri 1. aydan itibaren yük transfer direncine etki eden bir diffüz tabakanın varlığına işaret etmektedir. Bu nedenle R_{ct} 'nin yerini, porlu diffüz tabakasını temsil eden R_{po} almıştır. 1. ve 2. aya ait devre elemanları; R_s , R_b , R_{po} , CPE_1 ve CPE_2 'dir. Buna göre; R_s : çözelti direncini, R_b : biyofilm direncini, R_{po} : por direncini göstermektedir. CPE sabit faz elementi olup, CPE_1 ve CPE_2 sırasıyla çift tabakayı ve biyofilm tabakasını temsil etmektedir (Şekil 5b). 3. ay'a ait eşdeğer devrede ise biyofilm yapısının olgunlaşmasına bağlı olarak biyofilmdeki porlaşmanın ve dolayısıyla da difüzyonun arttığına işaret eden Warburg (W) elementi gözlenmiştir. Bu aya ait diğer devre elemanları ise; R_s , R_b , R_{po} , CPE_1 ve CPE_2 'dir. Buna göre R_s :çözelti direncini, R_b :biyofilm direncini, R_{po} :por direncini ifade etmektedir. CPE sabit faz elementi olup, CPE_1 ve CPE_2 sırasıyla çift tabakayı ve biyofilm tabakasını temsil etmektedir (Şekil 5c).



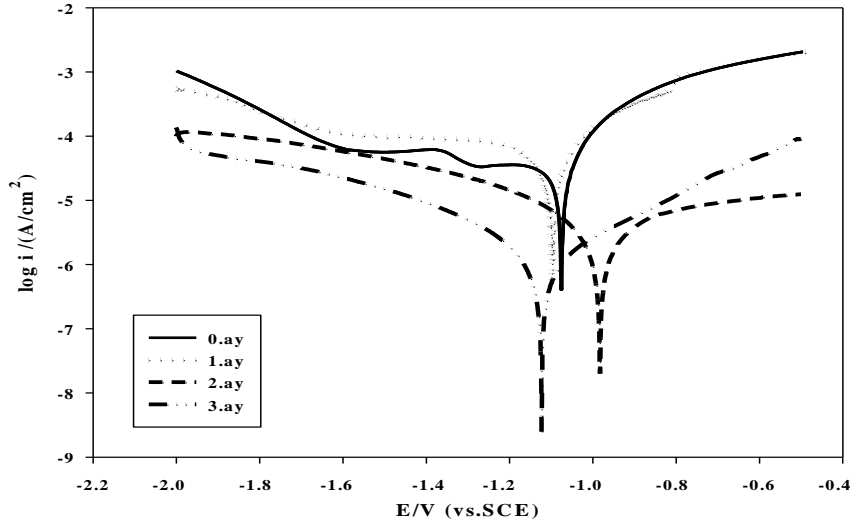
Şekil 5. Galvanizli çelik yüzeyinin elektronik eşdeğer devreleri
a) 0.5 sa (0. ay), b) 1 ve 2. ay, c) 3. ay
(Figure 5. Electrical circuit diagrams of the galvanized steel surfaces a) 0.5 h (0. month), b) 1. and 2. month, c) 3. month)

İmpedans verilerine göre, biyofilm direnç değerlerinin aylara göre değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. 0. ay'da film direncinin oldukça yüksek değerde olduğu ($11710\Omega\text{cm}^2$) saptanmıştır. Biyofilm direncinin ise 2. ay'da azaldığı, 3. ay'da ise artarak $3741\Omega\text{cm}^2$ değerine ulaştığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, en düşük R_{po} değeri de 3. ay'da $4671\Omega\text{cm}^2$ olarak tespit edilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. EIS deneylerinden elde edilen impedans parametreleri
(Table 1. Electrochemical parameters obtained from the EIS results)

Çözeltiler	R_s	R_f	R_{ct}	R_b	R_{po}	$W \times 10^{-3}$	CPE_1		CPE_2	
	(Ωcm^2)	(Ωcm^2)	(Ωcm^2)	(Ωcm^2)	(Ωcm^2)	(Ωcm^2)	Y_{O_1}	n_1	Y_{O_2}	n_2
							(μFcm ⁻²)		(μFcm ⁻²)	
0. ay	280.1	11710	1076	-	-	-	1.95	0.96	1.216	0.98
1. ay	349.8	-	-	3320	6797	-	64.1	0.94	157.7	0.92
2. ay	565.6	-	-	3118	9023	-	159.1	0.93	16.14	0.92
3. ay	223.2	-	-	3741	4671	1.295	185.5	0.96	179.2	0.95

Kuponların 0, 1, 2 ve 3. aylara ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 6'da verilmiştir. Deney süresince galvanizli çelik kuponların E_{kor} değerlerinin birbirlerine yakın olduğu saptanmıştır. Ancak 2. ay'da E_{kor} değerinin 0. ay'a göre daha soy değere kaydığı belirlenmiş ve -0.982 V olarak ölçülmüştür (Şekil 6, Tablo 2). Biyofilmin oluşması ile metal yüzeyinde meydana gelen değişimler, metalin korozyon potansiyelini değiştirebilmektedir [14].



Şekil 6. Model sistem suyuna maruz bırakılan galvanizli çelik kuponların polarizasyon eğrileri
(Figure 6. Polarization curves of the galvanized steel coupons exposed to the model system water)

Galvanizli çelik kuponların korozyon hızının 1. ay'da en yüksek değerine ulaştığı ve 19.67mpy olduğu saptanmıştır. En düşük korozyon hızı ise 0.414mpy olarak 3. ay'da tespit edilmiştir (Tablo 2).

Tablo 2. Model sistem suyuna maruz bırakılan galvanizli çelik kuponların E_{kor} ve V_{kor} değerleri
(Table 2. E_{corr} and V_{corr} values of the galvanized steel coupons exposed to the model system water)

Aylar	E_{kor} (V)	V_{kor} (mpy)
0.ay	-1.075	14.81
1.ay	-1.097	19.67
2.ay	-0.982	0.799
3.ay	-1.123	0.414

5. SONUÇ VE ÖNERİLER (CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS)

Elde edilen verilere göre, 3 ay boyunca model sistem suyuna maruz bırakılan galvanizli çelik kuponların yüzeyinde oluşan biyofilmin yapısının ve direncinin maruz kalma sürelerine göre farklılık gösterdiği ve bu durumun metalin korozyon hızını ve davranışını etkilediği tespit edilmiştir. Ayrıca deneylerin gerçekleştirildiği model su sisteminin kule malzemesi olarak kullanılan diğer metallerin incelenmesi için de uygun olabileceği sonucuna varılmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 33755, 22742 ve 21738 no'lu proje ile desteklenmiştir.

NOT (NOTICE)

Bu çalışma 5-7 Ekim 2016 tarihleri arasında Bayburt'ta düzenlenen 14. Uluslararası Korozyon Sempozyumunda sunulmuştur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Kazanç, A., (1992). Soğutma kuleleri. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.



2. Choudhary, S.G., (1998). Emerging Microbial Control Issues in Cooling Water Systems, *Hydrocarbon Processing*, 77 (5), 91-102.
3. Characklis, W.G., (1981). Fouling Biofilm Development: A Process Analysis, *Biotechnology And Bioengineering*, 23, 1923-1960.
4. Puckorius, P.R., (1999). Water Corrosion Mechanism, *ASHRAE Journal*, 41(5), 57-61.
5. Lebrinia, M., Traisnela, M., Gengembreb, L., Fontainea, G., Leraslec, O., and Genet, N., (2011). Electrochemical Impedance Spectroscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of The Corrosion Behaviour of Galvanized Steel and Electroplating Steel, *Applied Surface Science*, 257, 3383-3387.
6. Abdoli, L., Huang, J., and Li, H., (2016). Electrochemical Corrosion Behaviors of Aluminum-Based Marine Coatings in The Presence of *Escherichia coli* Bacterial Biofilm, *Materials Chemistry and Physics*, 173, 62-69.
7. Zhang, X.G., (1996). *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York: Plenum Press.
8. Minnoş, B., İlhan-Sungur, E., Çotuk, A., Doğruöz-Güngör, N., and Cansever, N., (2013). The Corrosion Behaviour of Galvanized Steel in Cooling Tower Water Containing A Biocide and A Corrosion İnhibitor, *Biofouling*, 29(3), 223-235.
9. Crombie, D.J., Moody, G.J., and Thomas, J.D.R., (1984). Corrosion of Mild Steel Under Diesel Oil By Sulphate-Reducing Bacteria, *Materials Chemistry and Physics*, 10, 91-105.
10. Campanac, C., Pineau, L., Payard, A., Baziard-Mouysset, G., and Roques, C., (2002). Interactions Between Biocide Cationic Agents and Bacterial Biofilms, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 46, 1469.
11. Donlan, R.M., (2002). Biofilms: Microbial Life On Surfaces, *Emerging Infectious Diseases*, 8(9), 881.
12. İlhan-Sungur, E., Unsal-Istek, T., and Cansever, N., (2015). Microbiologically Influenced Corrosion of Galvanized Steel By *Desulfovibrio* sp. and *Desulfosporosinus* sp. in The Presence of Ag-Cu Ions, *Materials Chemistry and Physics*, 162, 839.
13. Unsal, T., İlhan-Sungur, E., Arkan, S., and Cansever, N., (2016). Effects of Ag and Cu ions On The Microbial Corrosion of 316L Stainless Steel in The Presence of *Desulfovibrio* sp., *Bioelectrochemistry*, 110, 91.
14. Huabing, Li., Zhou, E., Zhang, D., Xu, D., Xia, J., Yang, C., Feng, H., Jiang, Z., Li, X., Gu, T., and Yang, K., (2016). Microbiologically Influenced Corrosion of 2707 Hyper-Duplex Stainless Steel By Marine *Pseudomonas Aeruginosa* Biofilm, *Scientific Reports*, 6, 1-12.