

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAKIR METALİNDEKİ MİKROBİYOLOJİK  
KOROZYONUN ELEKTROKİMYASAL  
YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI**

Met. ve Malz. Müh. Mert ONAN

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı:** Prof. Dr. Nurhan CANSEVER (YTÜ)

İSTANBUL,2010

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	v
KISALTMA LİSTESİ .....	vi
ŞEKİL LİSTESİ .....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	ix
ÖNSÖZ.....	x
ÖZET .....	xi
ABSTRACT .....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. BAKIR VE ALAŞIMLARI.....	3
2.1 Bakırın Genel Özellikleri.....	3
2.2 Bakır ve Bakır Alaşımının Sınıflandırılması.....	3
2.2.1 Ticari Bakır.....	4
2.2.2 Bakır Alaşımları.....	6
2.2.2.1 Bakır ve Yüksek Bakır İçeren Alaşımalar.....	6
2.2.2.2 Bakır-Çinko Alaşımları .....	7
2.2.2.3 Bakır-Kalay Alaşımları.....	8
2.2.2.4 Bakır-Berilyum Alaşımları .....	8
2.2.2.5 Bakır-Nikel Alaşımları .....	8
2.3 Bakır ve Bakır Alaşımında Korozyon .....	8
2.3.1 Bakırın Elektrod Potansiyeli.....	9
2.3.2 Bakıra ait Potansiyel-pH Diyagramları .....	11
2.3.3 Bakırda Meydana Gelen Kimyasal Tepkimeler .....	14
2.3.4 Bakır Alaşımında Görülen Korozyon Türleri.....	14
2.3.5 Atmosferik Korozyon .....	15
2.3.6 Oyuk Korozyonu .....	16
2.3.7 Seçici Korozyon.....	17
2.3.8 Erozyon Korozyonu.....	17
2.3.9 Gerilim Korozyonu .....	18
2.4 Mavi-Su (Blue-Water) Oluşumu .....	18
3. MİKROBİYOLOJİK KOROZYON.....	20
3.1 Mikrobiyolojik Korozyon Tanımı .....	20
3.2 Mikrobiyolojik Korozyonu Etkileyen Etmenler.....	21
3.3 Mikroorganizmalar .....	22
3.3.1 Mikroorganizmaların Sınıflandırılması .....	22
3.3.2 SRB Bakterileri ve Ortam Koşulları.....	23

3.4	Biyofilm Tabakası .....	25
3.5	Mikrobiyolojik Korozyon Oluşum Mekanizması.....	28
3.6	Katodik Depolarizasyon Teorisi .....	30
3.7	Mikrobiyolojik Korozyonun Meydana Geldiği Yapılar .....	31
3.7.1	Hava Araçlarında Görülen Mikrobiyolojik Korozyon .....	32
3.7.2	Deniz Suyunda Görülen Mikrobiyolojik Korozyon .....	34
3.7.3	Soğutma Suyu Sistemlerinde Görülen Mikrobiyolojik Korozyon .....	34
3.8	Mikrobiyolojik Korozyonu Engelleme Yolları .....	36
3.8.1	Frenleyici .....	37
3.8.2	Biyosit.....	37
3.8.2.1	Biyositlerin Sınıflandırılması .....	38
3.8.2.2	Oksitlenen Biyositler .....	38
3.8.2.3	Oksitlenmeyen Biyositler .....	39
4.	BAKIR VE BAKIR ALAŞIMLARINDA MİKROBİYOLOJİK KOROZYON ..	42
4.1	Bakır ve Bakır Alaşımlarında Görülen Mikrobiyolojik Korozyon.....	42
4.1.1	Bakır Yüzeyinde Bakır Sülfür Tabakası Oluşumu .....	45
4.1.2	Koruyucu Bakır Oksit Tabakası Oluşumu.....	48
5.	ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE MİKROBİYOLOJİK KOROZYONUN ARAŞTIRILMASI .....	53
5.1	Mikrobiyolojik Korozyonda Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler.....	53
5.2	Elektrokimyasal Parametreler ve Yöntemler.....	53
5.3	Polarizasyon.....	54
5.3.1	Açık Devre Korozyon Potansiyeli .....	54
5.3.2	Direkt Akım Polarizasyon Metodu .....	55
5.3.2.1	Linear Polarizasyon Direnci .....	55
5.3.2.2	Tafel Ekstrapolarizasyonu .....	56
5.3.2.3	Potansiyodinamik Tarama Yöntemi .....	58
5.3.3	Alternatif Akım Empedans Yöntemi .....	60
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	61
6.1	Giriş .....	61
6.2	Deneylerde Kullanılan Numuneler .....	61
6.3	Deneyde Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler.....	62
6.4	Deneyde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması .....	63
6.5	Besiyerinin Hazırlanması.....	63
6.6	Deneyin Yapılışı .....	64
6.6.1	Birinci Grup Deneylerin Yapılması.....	65
6.6.2	İkinci Grup Deneylerin Yapılması.....	68
6.7	SEM ve EDS Analizi .....	71
6.8	Korozyon Hızı .....	71
6.9	Bulgular .....	72
7.	SONUÇLAR.....	76
	KAYNAKLAR.....	77
	EKLER .....	81

ÖZGEÇMİŞ.....	82
---------------	----



## SİMGE LİSTESİ

$\beta_a$	Tafel anodik eğim katsayısı
$\beta_k$	Tafel katodik eğim katsayısı
KH	Korozyon hızı
OCP	Açık devre potansiyeli
$E_{kor}$	Korozyon potansiyeli
$i_{kor}$	Korozyon akım yoğunluğu
İ.E.	İnhibitör etkinliği

## **KISALTMA LİSTESİ**

ASTM	American Society for Testing and Materials
EDS	Enerji dispersiyon spektrofotometresi
EPS	Ekzopolimerik tabaka
MIC	Mikrobiyolojik korozyon
NACE	National Association of Corrosion Engineers
SRB	Sülfat indirgeyen bakteri
SCE	Kalomel doygun elektrod

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Saf bakırda farklı elementlerin elektrik iletkenliğine etkileri (Koçak, 2006) .....	5
Şekil 2.2 Bakır içindeki elementlerin özellikleri (Koçak,2006) .....	6
Şekil 2.3 Demir dışı metallerin sınıflandırılmasında bakır alaşımlarının yeri (Koçak, 2006) ...	7
Şekil 2.4 Boruda kullanılan sarı pirincin (UNS C26000) mikroyapısı (Smith,2002) .....	7
Şekil 2.5 Metallerin standart elektrod potansiyelleri (Üneri,1998) .....	10
Şekil 2.6 Bakır-su-sülfür bileşenlerine ait potansiyel-pH diyagramı .....	12
Şekil 2.7 25 °C’de ki bakır-su sistemine ait potansiyel-pH diyagramı.....	13
Şekil 3.1 a) <i>Desulfovibrio</i> tür SRB, SEM görüntüsü b) Yumuşak çelikte SRB ve biyofilm görüntüsü (Beech, 2003;Beech,1999).....	24
Şekil 3.2 Biyofilm yaşam döngüsü : (1) katılma aşaması (2) kolonilerin büyümesi (3) kümelerin ayrılması (Little ve Lee, 2007) .....	26
Şekil 3.3 Biyofilm şekillenmesinde hücre kümelenmesi ve su kanalların oluşumu (Little ve Lee, 2007) .....	27
Şekil 3.4 Farklı havalandırma bölgelerinde bakteri etkisi ile biyokorozyonun oluşumu.....	28
Şekil 3.5 MIC’unda oyuk oluşumu .....	29
Şekil 3.6 Kaplama altında soyulmuş kabuk görünümdeki mantar kolonisi (2X ve 40X görüntüsü) .....	33
Şekil 3.7 Uçakların yolcu bölümündeki poliüretan kaplı Al 2024 alaşımında mantar oluşumu	34
Şekil 4.1 a) Deniz suyundaki bakteri ve korozyon ürünleri ile kaplanmış saf bakır folyoların ESEM görüntüleri b) 4 ay SRB’ye maruz bırakılmış saf bakır folyo (UNS C11000) yüzeyinde siyah sülfid bileşikler oluşumu (Little,1991) .....	43
Şekil 4.2 Oyuk içinin Cu-Ni UNS C71500 alaşımında taneler arası korozyonun gösterilmesi, oklar bakır tanelerini göstermektedir (Little,2007).....	43
Şekil 4.3 C70600 Cu-Ni alaşımının yüzeyindeki SRB üzerindeki kristalin kalıntıları (Little vd., 1991) .....	45
Şekil 4.4 a.Bakır alaşımında şematik sülfid zengin kalınlığın gösterimi b.Sülfid filmin bozulması (Little, 2007).....	47
Şekil 4.5 70/30 Nikel-bakır boru yüzeyinde a) Kabarcık oluşumu b) Oyuk oluşumu (Little,1991) .....	48
Şekil 4.6 Farklı pH değerlerinde bakır oksit oluşumu a) pH=8 b) pH=6.8 c) MIC etkisiyle oluşturacağı yapının şematik gösterimi (Webster vd., 2000) .....	49
Şekil 4.7 Klor iyonları içeren sulu elektrolitte bakır yüzeyini kaplayan film tabakaları (Siedlerek,1994).....	50

Şekil 4.8 Bakır metalinin yüzeyinde oluşan iyon hareketleri (Little,2007).....	52
Şekil 5.1 Korozyon oluşumunun şematik gösterimi.....	54
Şekil 5.2 Linear polarizasyon direnci eğrileri (Perez, 2004).....	56
Şekil 5.3 Tafel eğrisinin şematik gösterimi.....	58
Şekil 5.4 Potansiyodinamik tarama yöntemi ile metalin korozyon davranışı .....	59
Şekil 6.1 Potansiyodinamik yöntemle yapılan deney a) öncesi saf bakırın yüzeyi b) sonrası saf bakırın yüzeyi.....	62
Şekil 6.2 Deney cihazı.....	62
Şekil 6.3 a) Havalandırılmış Postgate B besiyeri b) Küçük tüpte üreyen SRB içeren Postgate B besiyeri, beherde ise SRB içeren Postgate C'nin deney öncesi son hali.....	63
Şekil 6.4 Glove-Box Cihazı.....	64
Şekil 6.5 a) Laminar flow'da hazırlanan elektrokimyasal hücre b) Deney esnasında <i>Desulfovibrio sp.</i> içeren Postgate C besiyeri ile hazırlanan elektrokimyasal hücre.....	65
Şekil 6.6 OCP (E-t) ölçümünün sonuçları.....	65
Şekil 6.7 pH 7 değerinde yapılan potansiyodinamik eğrilerin karşılaştırılması.....	66
Şekil 6.8 pH 9 değerinde yapılan potansiyodinamik eğrilerin karşılaştırılması.....	67
Şekil 6.9 pH 11 değerinde yapılan potansiyodinamik eğrilerin karşılaştırılması.....	67
Şekil 6.10 a) Postgate C içeren steril ortamda deney düzeneği b) Numunenin son hali .....	68
Şekil 6.11 a) Postgate C steril ortamda deney sonrası numune yüzeyi b) SRB içeren Postgate C çözeltisinde deney sonrası numune yüzeyi .....	69
Şekil 6.12 Saf bakırın Postgate C ve SRB içeren Postgate C besiyerindeki potansiyodinamik eğrileri.....	70
Şekil 6.13 <i>Desulfovibrio sp.</i> (SRB) içeren ve <i>Desulfovibrio sp.</i> ile biyosit içeren koşullardaki zamanla değişen korozyon hızları.....	70
Şekil 6.14 Saf bakır yüzeyine ait mikroyapılar a,b) Steril Postgate C besiyerine ait mikroyapı c) <i>Desulfovibrio sp.</i> içeren Postgate C besiyerine maruz kalan yüzey yapısı d,e,f) <i>Desulfovibrio sp.</i> bakterilerin biyofilm tabakasındaki varlığı, korozyon ürünleri ile beraber bulunan <i>Desulfovibrio sp.</i> bakterisi.....	73
Şekil 6.15 Steril Postgate C besiyerine maruz kalmış saf bakırın EDS analizi sonuçları .....	74
Şekil 6.16 <i>Desulfovibrio sp.</i> içeren Postgate C besiyerine maruz kalmış saf bakırın EDS analiz sonuçları .....	74

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. Bakırın bazı fiziksel özellikleri .....	3
Çizelge 2.2 Genel bakır alaşımlarının sınıflandırılması (Cohen, 2005) .....	4
Çizelge 3.1 Katodik polarizasyon teorisine göre reaksiyon oluşumları (Sungur,2005).....	31
Çizelge 3.2 Sanayi kollarına göre mikrobiyolojik korozyona rastlanan yapılar .....	32
Çizelge 3.3 Yaygın olan mikroorganizmalar ve etkileri.....	35
Çizelge 3.4 Genel korozyon frenleyiciler (Ashrae, 2003).....	37
Çizelge 3.5 Endüstriyel su sistemlerinde kullanılan mikro biyositler (ASTM, 1992) .....	39
Çizelge 3.6 Biyositlerin avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırması (Reza,2008) .....	41
Çizelge 4.1 Sülfür içeren ortamlarda farklı alaşımlarda gözlenen sülfütlü bileşikler (McNeil,1992).....	46
Çizelge 6.1 Deneylerde kullanılan saf bakırın kimyasal bileşimi .....	61
Çizelge 6.2 Deneylerde kullanılan besiyer bileşimi .....	64
Çizelge 6.3 Farklı pH değerlerine sahip 0.1 M NaCl tuzlu su çözeltilerinde yapılan deney sonuçları .....	68
Çizelge 6.4 Postgate C çözeltilisinde yapılan potansiyodinamik eğrilerin deney sonuçlarının karşılaştırılması .....	69
Çizelge 8.1 Korozyon hızı ölçümünde kullanılan birimler ve K sabitleri.....	81
Çizelge 8.2 Referans elektrod dönüşüm tablosu .....	81

## ÖNSÖZ

Tezin ön çalışmaları Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Korozyon Laboratuvarında yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar, geniş bir ekip çalışması sonucunda tamamlanmıştır.

Öncelikle projenin yürütülmesinde katkısını ve bilgisini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Nurhan Cansever'e teşekkür ederim. Projenin hayata geçirilmesinde gösterdiği fikir ve desteklerinden dolayı Arş. Gör. Murat Danışman'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın bazı aşamaları İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Temel ve Endüstriyel Mikrobiyoloji Anabilim Dalında sürdürülmüştür. Projenin eksiksiz yürümesini sağlayan Temel ve Endüstriyel Mikrobiyoloji Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Aşın Çotuk ve bölümün diğer çalışanlarına projeye gösterdikleri ilgiden dolayı teşekkürlerimi bir borç bilirim. Çalışmanın ilerlemesinde özverili çalışmaları, bakteri ekimi ve düzeneğin sterilizasyonundaki katkılarından dolayı sevgili hocalarım Yrd. Doç. Dr. Esra İlhan Sungur, Arş. Gör. Dr. Nihal Doğruöz'e ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışma esnasında maddi ve manevi yardımlarını eksik etmeyen aileme ayrıca teşekkür ederim.

## ÖZET

Saf bakır metalinde meydana gelen mikrobiyolojik korozyon (MIC) diğer korozyon çeşitlerine göre farklılık göstermektedir. Mikroorganizmalar, malzeme yüzeyinde biyofilm tabakası oluşturarak korozyon mekanizmalarının gelişimine yol açmaktadır. Mikrobiyolojik korozyon farklı bakteriler tarafından meydana gelebilmektedir. Bu çalışmada, saf bakırın korozyonuna sülfat indirgeyen bakteri (SRB) ailesinin en yaygın türü *Desulfovibrio* sp.'nin etkisi araştırılmıştır. Bakır metalinin farklı ortamlardaki korozyon potansiyeli, akım yoğunluğu, korozyon hızı potansiyodinamik yöntem ile belirlenmiştir. *Desulfovibrio* sp.'nin neden olduğu korozyon koşulları, laboratuvar ortamında sağlanmıştır. Deneylerde sırasıyla steril Postgate C besiyeri, *Desulfovibrio* sp. içeren Postgate C besiyeri kullanılmıştır. *Desulfovibrio* sp. içeren Postgate C besiyerinde deneyler yapıldığında metal yüzeyinde steril Postgate C besiyerine göre farklı tabaka oluşumu görülmüştür. *Desulfovibrio* sp. içeren Postgate C besiyerine biyosit eklenerek korozyon hızındaki değişim gözlenmiştir.

Potansiyotat kullanılarak *Desulfovibrio* sp.'nin neden olduğu korozyon etkisi ölçülmüştür. Potansiyodinamik polarizasyon yöntemlerinden faydalanarak *Desulfovibrio* sp. içeren ve içermeyen ortamlarda bakır metalin korozyon davranışı incelenmiştir. Bunun yanında korozyona uğramış bakır metalindeki yapı karakteristiği SEM ve EDS analizleri ile desteklenmiştir. SEM çalışmalarında biyofilm tabakasında spiral-çubuk şekilli *Desulfovibrio* sp.'a rastlanmıştır. EDS analizinde metal yüzeyinde farklı bakır bileşiklerinin olduğu görülmüştür.

**Anahtar sözcükler:** mikrobiyolojik korozyon (MIC), saf bakır, sülfat indirgeyen bakteri (SRB), elektrokimyasal yöntemler

## ABSTRACT

Microbiological influenced corrosion shows differences from other corrosion mechanisms on pure copper. Microorganisms form biofilm layer on copper metal surface and as a result, they cause development of corrosion mechanism. Microbiological influenced corrosion generally occurs from not only one bacteria but also from different bacteria species. In this study, effect of *Desulfovibrio* sp. which is the most common sulphate reducing bacteria (SRB) genus on corrosion of pure copper was investigated. Corrosion potential, current density and corrosion rate of pure copper in different environments were determined by using electrochemical techniques. Suitable conditions for microbiological influenced corrosion to take place were provided in laboratory conditions. Steril Postgate C medium, Postgate C medium containing *Desulfovibrio* sp., and finally biocide added Postgate C medium containing *Desulfovibrio* sp. solutions were used consecutively in the experiments. Change in corrosion rate was observed by adding biocide to Postgate C containing *Desulfovibrio* sp..

*Desulfovibrio* sp. influenced corrosion effect was measured by using Potansiotat. *Desulfovibrio* sp. not containing medium and *Desulfovibrio* sp. containing medium corrosion behaviour on pure copper was investigated by Potentiodynamic polarization method. On the other hand, structure characteristics of copper metal which was exposed to corrosion were shown by SEM studies and EDS analysis. Spiral-rod form of *Desulfovibrio* sp. were observed in biofilm layer at SEM studies. EDS analysis showed that different copper compound had formed on pure copper surfaces.

**Keywords:** Microbiological influenced corrosion (MIC), pure copper, Sulphate reducing bacteria (SRB), electrochemical techniques



## 1. GİRİŞ

Saf metal ve alaşımları su içerisinde hemen korozyona uğramaya başlarlar. Elektrokimyasal tepkimeler iki farklı şekilde anodik ve katodik olarak oluşur. Bunun yanında mikroorganizmaların etkisiyle korozyon ilerler. Biyofilm oluşturan mikroorganizmaların varlığı için yeni bir elektrokimyasal mekanizma yoktur (Beech, 1999). Mikroorganizmalar, metallerin yanında plastik, organik malzeme, mineraller üzerinde de etkilidir. Bu sebeple kimya, mikrobiyoloji, malzeme bilimi alanlarını içeren farklı araştırmalara rastlanmaktadır (Thierry D.;Sand.W., 2002).

Mikroorganizmalar, malzeme yüzeyinde bir film tabakası oluşturarak korozyon mekanizmalarının gelişimine yol açarlar. Bu film tabakası biyofilm olarak adlandırılmaktadır. Biyofilm, mikroorganizmaların yüzeyde birikmesiyle gelişme göstermekte ve sonuçta mikrobiyolojik korozyon (MIC) oluşumuna sebebiyet vermektedirler.

Biyokorozyon olarak da ifade edilen mikrobiyolojik korozyon; mikrop, bakteri ve mantar içeren mikroorganizmalar tarafından başlatılan veya hızlandırılan korozyon türüdür. Mikrobiyolojik korozyon, özellikle soğutma ve arıtma sistemleri, enerji ve petrol sanayinde zaman zaman ciddi hasarlarla sonuçlanan kazalara yol açmaktadır.

Mikrobiyolojik korozyonu meydana getiren metal yüzeylerinde oluşan biyofilm tabakasıdır. Farklı bakterilerin farklı metabolik işlevlerinin olduğu görülmüştür. Fakat bunların içerisinde en önemlileri sülfat indirgeyen bakterileri (SRB), oluşturdukları hidrojen sülfür ile metal ve metal alaşımlarını ciddi şekilde hasara uğratmaktadırlar.

Bakır alaşımlarında genellikle mikroorganizmaların metabolik aktiviteleri, çözünmeyen ürünleri oluşturmaktadır. Malzeme yüzeyindeki mikrobiyal aktivite, istenmeyen değişimleri beraberinde getirmektedir. Yüzeyde katmanlı tabakalar halinde bakır oksit, organik, bakır bileşikleri oluşabilmektedir. Katmanlı yapıdaki reaksiyonlar ortama göre farklılık gösterebilmektedir.

Mikrobiyolojik korozyonda, biyosit kullanılarak korozyonun etkileri azaltılmaya çalışılmaktadır. Bu kapsamda biyositlerin farklı mikroorganizmaların etkinliğini sınırlandırdığı söylenebilir. Endüstriyel su sistemlerinde mikrobiyolojik aktiviteyi kontrol etmenin en pratik ve etkin yolu biyosit kullanımınıdır. Biyositlerin mikroorganizmaların büyümelerini engelleyici veya yok edici etkileri vardır.

Korozyon olayında anot ve katot arasında geçen akım, elektrot potansiyelinde bir değişiklik

meydana getirir. Değişime bağlı olarak denge potansiyeli, yani korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu ölçülebilmektedir.

Mikroorganizmaların neden olduğu korozyon koşulları, elektrokimyasal yöntemler kullanılarak laboratuvar ortamında araştırılmıştır. Deneylede sırasıyla Steril Postgate C besiyeri, *Desulfovibrio* sp. ile zenginleştirilmiş Postgate C besiyeri ve biyosit eklenmiş *Desulfovibrio* sp. ile zenginleştirilmiş Postgate C besiyeri kullanılmıştır. Bakır metalinin farklı ortamlardaki korozyon potansiyeli, akım yoğunluğu, korozyon hızı potansiyodinamik yöntem ile belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda korozyon hızının bakır metalinde ağırlık kaybına bağlı olarak değiştii gözlemlenmiştir. Deney sonrası numunelere EDS ve SEM analizi yapılarak yüzeyi hakkında bilgi edinilmiştir.

## 2. BAKIR VE ALAŞIMLARI

### 2.1 Bakırın Genel Özellikleri

Bakır, insanlar tarafından kullanılan ilk metal ve çağlar boyunca kullanım açısından da demirden sonra ikinci metal olmuştur. Tarih öncesi dönemde bulunmuştur ve yaklaşık M.Ö. 4000'den, hatta daha önceden başlayarak kullanıldığı düşünülmektedir. Bakır-kalay bronzunun M.Ö. 2400 yılından bu yana kullanıldığı bilinmektedir. Bakır çinko alaşımı olan pirincin ise Roma İmparatorluğundan önce kullanılmaya başlandığı tahmin edilmektedir.

Doğa da 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir. Şili, ABD, Kanada, Rusya, Peru bakır üreten ülkelerdir. Türkiye'nin ise dünya üretimindeki payı ise, % 0.40'ın altındadır. 2001 yılında yıllık üretim miktarı 14 milyon ton civarındadır.

Bakır ve alaşımlarının günümüze kadar en önemli mühendislik malzemeleri olarak kalmasının sebebi, korozyon dayanımlarının, mükemmel elektrik ve ısı iletkenliğinin, cazip görünüşünün, sünekliğinin ve şekillendirme kolaylığının sayesindedir. Gümüşten sonra en iyi elektrik iletkenliğe ve gümüş ile altın arasında çok yüksek ısı iletkenliğine sahiptir. Isıl iletkenlik değeri 401 W/(m.K) civarındadır. Bu sebeple ısı iletkenlik özelliğinden dolayı taşınım borularında tercih edilmektedir. Ayrıca bakır alaşımları yüksek dayanıma sahiptir ve bundan dolayı pirinç uygulamalarının vazgeçilmezidir (Koçak, 2006).

Çizelge 2.1. Bakırın bazı fiziksel özellikleri

<i>Özellik</i>	<i>Değer</i>
<b>Ergime Sıcaklığı</b>	1083 °C
<b>Isıl genleşme katsayısı</b>	17.7 10 <sup>-6</sup> K
<b>Isıl iletkenlik</b>	401 W/m K
<b>Elektrik iletkenlik</b>	40-59 m/Ω mm <sup>2</sup>
<b>Elastisite modülü</b>	125000-128500 N/mm <sup>2</sup>
<b>Mol kütlesi</b>	63.546 g/mol
<b>Kaynama noktası</b>	2567 °C
<b>Boyca genleşme katsayısı</b>	0.0000166 cm/°C (0 °C)
<b>Yoğunluk</b>	8.96 g/cm <sup>3</sup>
<b>Renk</b>	Turuncu

### 2.2 Bakır ve Bakır Alaşımlarının Sınıflandırılması

Bakır alaşımları üretim yöntemine göre dövme ve döküm alaşımları olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak bakır alaşımlarının sınıflandırılması

Çizelge 2.2’de verilmiştir (Cohen ,2005).

Çizelge 2.2 Genel bakır alaşımlarının sınıflandırılması (Cohen, 2005)

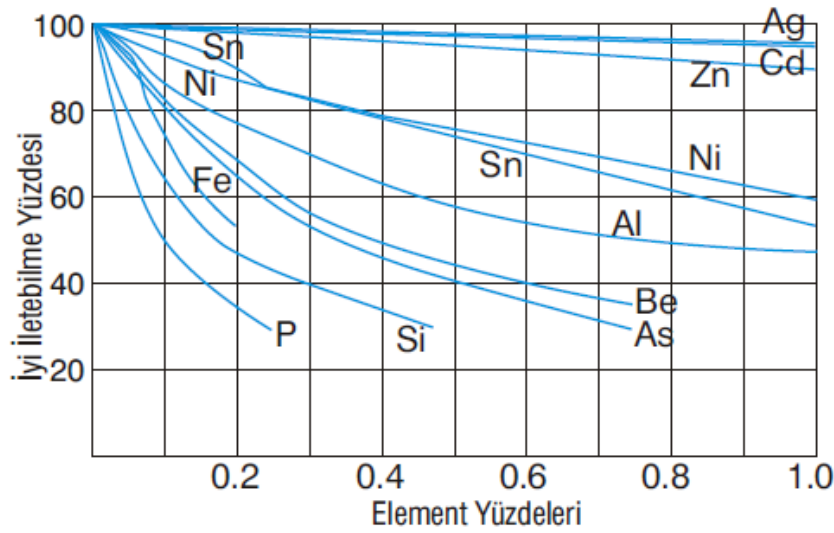
<b>İsmi</b>	<b>UNS numarası</b>	<b>Bileşimi</b>
<i><u>Alaşım türü</u></i>		
<b><u>Dövme Alaşımları</u></b>		
Bakırlar	C10100-C15760	>99% Cu
Yüksek bakır alaşımları	C16200-C19600	>96% Cu
Bakır berilyum	C17000-C17600	Cu-Be-Co-Ni
Pirinçler	C20500-C28580	Cu-Zn
Kurşunlu pirinçler	C31200-C38590	Cu-Zn-Pb
Kalay pirinçler	C40400-C49080	Cu-Zn-Sn-Pb
Fosfor bronzlar	C50100-C52400	Cu-Sn-P
Kurşunlu fosfor bronzları	C53200-C54800	Cu-Sn-Pb-P
Bakır-fosfor ve bakır-gümüş-fosfor alaşımları	C55180-C55284	Cu-P-Ag
Alüminyum bronzları	C60600-C64400	Cu-Al-Ni-Fe-Si-Sn
Silisyum bronzları	C64700-C66100	Cu-Si-Sn
Diğer bakır-çinko alaşımları	C66400-C69900	-
Bakır nikeller	C70000-C79900	Cu-Ni-Fe
Nikel gümüşler	C73200-C79900	Cu-Ni-Zn
<b><u>Döküm Alaşımları</u></b>		
Bakırlar	C80100-C81100	>99% Cu
Yüksek bakır alaşımları	C81300-C82800	>94% Cu
Kırmızı ve kurşunlu kırmızı pirinçler	C83300-C85800	Cu-Zn-Sn-Pb (75-89% Cu)
Sarı ve kurşunlu sarı pirinçler	C85200-C85800	Cu-Zn-Sn-Pb (57-74% Cu)
Manganez ve kurşunlu manganez bronzları	C86100-C86800	Cu-Zn-Mn-Fe-Pb
Silisyum bronzları, silisyum pirinçleri	C87300-C87900	Cu-Zn-Si
Bakır-bizmut ve bakır-bizmut-selenyum	C88000-C89999	(Cu-Zn-Sn-Bi) (64-91% Cu)
Kalay bronzları ve kurşunlu kalay bronzları	C90200-C94500	Cu-Sn-Zn-Pb
Nikel-kalay bronzları	C94700-C94900	Cu-Ni-Sn-Zn-Pb
Alüminyum bronzları	C95200-C95810	Cu-Al-Fe-Ni
Bakır nikelleri	C96200-C96800	Cu-Ni-Fe
Nikel gümüşler	C97300-C97800	Cu-Ni-Zn-Pb-Sn
Kurşunlu bakırlar	C98200-C98800	Cu-Pb
Çeşitli alaşımlar	C99300-C99750	-

### 2.2.1 Ticari Bakır

Ticari bakırların tümü % 99'dan fazla bakır (Cu) içerir. Bakır oksijen miktarına göre farklı sınıflara ayrılabilir. Bunlar, %0.04-0.05 Oksijen içeren, deokside edilmiş ve oksijensiz elektrolitik bakır adı altında üçe ayrılır. Bakırı oksijenden arıtmak için deoksidant katkı

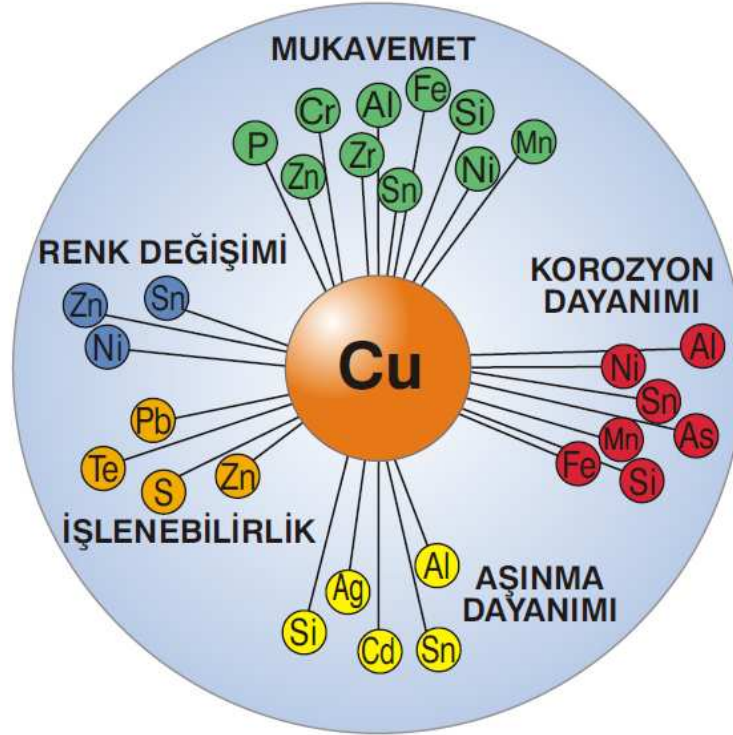
elementleri kullanılır. En önemli deoksidan elementleri Çinko (Zn), fosfor (P), silisyum (Si), kalsiyum (Ca), berilyum (Be), alüminyum (Al) magnezyum (Mg)'dur. Deoksidant ilavesi ile bakırın oksijen içeriği azaltılabilmektedir. Deoksidant eklenen bakırın elektrik iletkenliği düşmektedir. Farklı elementlerin elektrik iletkenliğine etkileri şekilde verilmiştir. En büyük etkiyi fosfor göstermektedir ve elektrik iletkenliğine en zararlı element fosfordur. Oksijen oranını azalmanın bir diğer yolu lityum vs. atmosferinde bakırın dökümünü yaparak oksijensiz elektrolitik bakır elde etmektir (Smith, 2002; Koçak, 2006).

Ticari bakır yüksek iletken özelliğinden dolayı elektrik sanayinde kullanılır. Uygulamada elektrolitik bakırdaki oksijen miktarı önemsiz bir ayrıntıdır. %0.04 oksijen içeren elektrolitik bakırın hidrojen ortamında 400 °C'ye ısıtılması hidrojen katı bakırda yayınarak bakır içinde dağılmış halde bulunan Cu<sub>2</sub>O ile tepkimeye girerek su buharı açığa çıkarmaktadır. Su buharı tane sınırlarında birikerek bakırı kırılğan hale getirir (Smith, 2002).



Şekil 2.1 Saf bakırda farklı elementlerin elektrik iletkenliğine etkileri (Koçak, 2006)

Saf bakıra ilave edilebilen elementler şunlardır: Alüminyum, arsenik, berilyum, kadmiyum, krom, kobalt, demir, kurşun, manganez, nikel, oksijen, fosfor, silisyum, gümüş, kükürt, tellür, kalay, çinko ve zirkonyum. Bu alaşım elementlerinin saf bakıra olan etkileri ise aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Bakır içindeki elementlerin özellikleri (Koçak,2006)

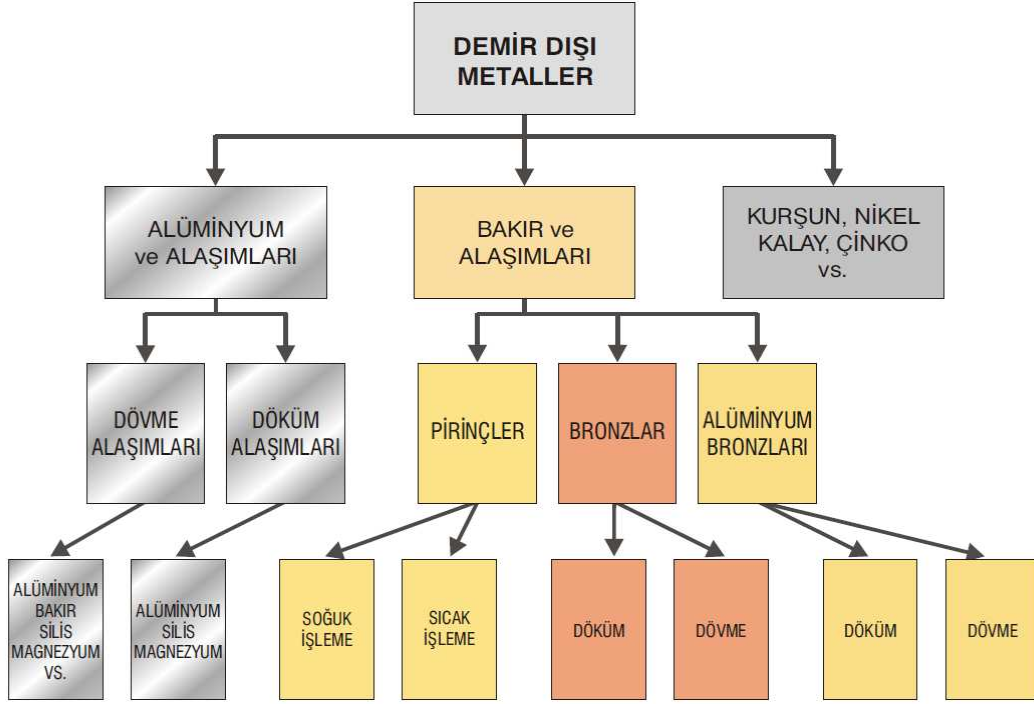
Bakır soy olduğundan başlıca avantajı su içerisinde stabil olmasıdır (Eriksen, Ndalamba ve Grenthe, 1989). Ama altın veya diğer değerli metallerin tersine bazı ortamlarda korozyona dayanmayabilir. Bazı bakır alaşımlarının hidrojen gevrekliği veya gerilme korozyonuna dayanımı zayıftır. Gene de döküm sonrası bakırın korozyon dayanımının iyi olması bakırın uzun kullanım süreli olduğunu gösterir (Koçak, 2006).

## 2.2.2 Bakır Alaşımları

Bakır alaşımları içerdikleri kimyasal içeriği ve üretim yöntemine göre birbirinden ayrılırlar (Şekil 2.3).

### 2.2.2.1 Bakır ve Yüksek Bakır İçeren Alaşımlar

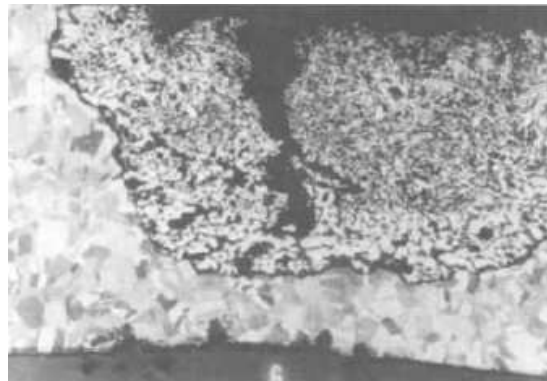
Yüksek oranlarda yani yaklaşık %99.6'dan daha yüksek oranlarda bakır içermektedir. Yüksek korozyon direncine sahiptir. Mekanik performans istenen ve yüksek sıcaklık olan yerlerde kullanılabilir. Isı ve elektrik iletkenliği yüksek seviyelerdedir. Deniz suyundaki korozyona dirençli ve biyofouling'e karşı etkili olur iken yüksek su hızlarında erozyon korozyonuna uğramaktadır. Dayanımı artırılarak erozyon korozyonuna karşı direnci artırılır.



Şekil 2.3 Demir dışı metallerin sınıflandırılmasında bakır alaşımlarının yeri (Koçak, 2006)

#### 2.2.2.2 Bakır-Çinko Alaşımları

Çinko içeren alaşımlar pirinç olarak adlandırılır. İçindeki çinko oranı %5'den %40'a kadar değişmektedir. %15 Zn içeren bakır alaşımlarının korozyon direncinde bir değişim gözlenmezken %15 Zn ve fazlası içeren bakır alaşımlarında seçici korozyon meydana gelir (Cohen, 2005). Bakır %35 çinkoya kadar asalyer katı çözeltisi yaparken %40'a ulaŐtıĐında alfa ve beta fazları olan iki fazlı alaşımlar meydana gelir. Şekilde görüldüğü üzere %70 Cu-%30 Zn içeren UNS C26000 numaralı alaşımın tek fazlı alfa pirinçleri alfa katı çözeltisinden ibarettir (Smith, 2002).



Şekil 2.4 Boruda kullanılan sarı pirincin (UNS C26000) mikroyapısı (Smith,2002)

### 2.2.2.3 Bakır-Kalay Alaşimleri

Bakıra %1 ile %10 arasında kalay katılarak elde edilen alaşıma tunç denmektedir. Kalay eklentisi ile katı çözelti sertleşmesi gerçekleşen alaşımda yüksek dayanım ve korozyon direnci elde edilmektedir. %16'ya kadar Sn içeren Cu-Sn döküm alaşimleri yüksek dayanımlı yataklar ve dişli taslakları dökümünde kullanılmaktadır. Yatak yüzeylerinde yağlama sağlanması için bu alaşımlara çok miktarda (%5-10) kurşun katılmaktadır (Smith, 2002).

### 2.2.2.4 Bakır-Berilyum Alaşimleri

Bakır-berilyum alaşimleri içerisinde %0.6 ile %2 oranında Be ve %0.2 ile %2.5 oranında Co içermektedir. Çökelti sertleşmesi ile bu alaşımlarda ısıl işlem ve soğuk işlemeyle 1463 MPa dayanıma ulaşılabilmektedir. Ticari bakır alaşımlarında elde edilecek en yüksek dayanım değeridir. Cu-Be alaşimleri kimya sanayinde takımların yapımında kullanılmaktadır. Üstün korozyon direnci, yorulma ve dayanım özellikleri sayesinde yay, dişli, vana vs. parçaların yapımında kullanılır (Smith, 2002).

### 2.2.2.5 Bakır-Nikel Alaşimleri

C71500 alaşımı %70 Cu ve %30 Ni içermektedir. Sulu ortamlarda ticari bakır alaşimleri içinde en iyi korozyon direncine sahiptir. Kimya sanayindeki buhar döngü sistemlerinde kondenser ve ısı değiştirici borularında kullanılmaktadır. Asit çözeltilerine karşı üstün direnç gösterirken çarpma ve SCC'ye karşı dayanıklıdır. Belirli koşullarda yüksek bakır alaşımlarına oranla oyuk ve çatlak korozyonu direnci daha düşüktür.

## 2.3 Bakır ve Bakır Alaşımlarında Korozyon

Metaller, doğada buldukları bileşik hallerine göre daha yüksek enerjilidir. Korozif ortama bırakılan metal ve alaşımlar, çevresel etkilerin neden olduğu kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlarla yeniden düşük enerjili yapılarına dönme eğilimi gösterirler. Metallerin çevreleri ile reaksiyona girerek doğadaki durumlarına dönme süreci korozyon olarak adlandırılır.

Metalik bir malzemenin çevresi ile elektrokimyasal etkileşimi korozyona sebep olmaktadır. Elektrokimyasal korozyon, elektron transferini kapsayan bir kimyasal tepkimedir. Bu tepkime sonrasında ortamda metal iyonları açığa çıkmakta ve neticesinde metal aşınmaya uğramaktadır. Bu süreç, katodik (indirgenme) ve anodik (yükseltgenme) tepkimelerinden meydana gelmektedir. Katodik tepkime havalandırılmış çözeltilerde, oksijenin indirgenmesi



ve hidrojenin açığa çıkmasıdır. Anodik tepkime (metalin çözünmesi) hızı, yükseltgenme (oksidasyon) ürünlerinin (korozyon ürünleri) koruyucu bir tabaka olarak yüzeye yapışması sebebiyle zamanla azalır. Bu tabakanın kararlılığı, kimyasal ve morfolojik yapılarına bağlı olup, genel olarak metalin korozyona dayanıklılığını belirlemektedir (Jones, 2004).

### 2.3.1 Bakırın Elektrod Potansiyeli

Kimyasal termodinamiğin yasaları, belirli koşullarda, belirli bir kimyasal tepkimenin kuramsal olarak oluşup oluşmayacağını önceden tahmin etmemizi sağlar. Termodinamik veriler bir tepkimenin hızı ve mekanizması ile ilgili hiçbir bilgi vermemektedir (Mortimer, 1989).

Termodinamik yasalara göre bir kimyasal reaksiyon ancak serbest enerji değişimi negatif ( $\Delta G < 0$ ) olduğu zaman kendiliğinden yürüyebilmektedir (Yalçın, 2005). Bu yasa sayesinde, birçok olay deney yapmadan kendiliğinden olup olmayacağı tespit edilebilmektedir. Altın ve platin gibi soy metaller doğada metal olarak bulunurlar. Bunlar dışında kalan metaller, su, hava, çeşitli gazlar ve atmosferik etkenlerin etkisiyle giderek aşınırlar. Diğer bir deyimle metaller korozyona uğrarlar ve başlangıçta doğada buldukları en kararlı oksit, karbonat, sülfat gibi bileşiklere dönüşürler.

Kimyasal tepkimelerin yanında elektrokimyasal termodinamiğinden yararlanılarak sulu çözeltilerdeki korozyon açıklanabilmektedir. Sulu çözeltilerde korozyon mekanizması sadece kimyasal tepkimeler ile değil, elektrokimyasal reaksiyonların ilerlemesiyle gelişir. Elektrokimyasal termodinamikten ortamdaki derişim, basınç, başka elektrod potansiyeli kullanılarak yararlanılmaktadır.

Metallerin denge potansiyeli, referans elektroda karşı olan değişimi volt cinsinden bulunabilmektedir. Denge potansiyeline, korozyon potansiyeli de denmektedir. Korozyon potansiyellerine ait tepkimeler ve volt değerleri platin referans alınarak ölçüm sonuçları tabloda verilmiştir (Üneri, 1998).

Genel olarak çözülme potansiyelleri, hidrojenin çözünme potansiyelinden küçük olan metaller sulu çözeltilerde hidrojen çıkışıyla çözünürler.

Metalin korozyon potansiyeli hidrojenden ne kadar büyükse korozyon da o kadar büyük olmaktadır. Bunlara örnek olarak kurşun, kalay, nikel, kobalt, talyum, kadmiyum, demir, krom, çinko, mangan, alüminyum, sodyum, seryum, potasyum, stronsiyum, berilyum ve lityum verilmektedir.

Korozyon potansiyelleri, hidrojenin korozyon potansiyellerinden küçük olan metaller hidrojen çıkışı ile korozyona uğramamaktadırlar fakat oksijen içeren çözeltiler içinde korozyona uğrayabilmektedirler. Antimon, bizmut, bakır ve gümüş gibi metaller oksijenin korozyon potansiyelinden yüksek korozyon potansiyeline sahiptirler. Altın oksijen çözünme potansiyelinden küçük korozyon potansiyeline sahip olduğundan sulu çözeltilerde korozyona uğramamaktadır.

Elektrot	Elektrot Reaksiyonu	Standart Elektrot Potansiyeli (Oksidasyon), Volt
Na / Na <sup>+</sup>	Na → Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+2,714
Mg / Mg <sup>+2</sup>	Mg → Mg <sup>+2</sup> + 2e <sup>-</sup>	+2,363
Mn / Mn <sup>+2</sup>	Mn → Mn <sup>+2</sup> + 2e <sup>-</sup>	+1,180
Al / Al <sup>+3</sup>	Al → Al <sup>+3</sup> + 3e <sup>-</sup>	+1,662
Zn / Zn <sup>+2</sup>	Zn → Zn <sup>+2</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0,763
Fe / Fe <sup>+2</sup>	Fe → Fe <sup>+2</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0,440
Pt / H <sub>2</sub> / H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0,000
Cu / Cu <sup>+2</sup>	Cu → Cu <sup>+2</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,337
Hg / Hg <sup>+2</sup>	Hg → Hg <sup>+2</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,780
Ag / Ag <sup>+</sup>	Ag → Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-0,799
Au / Au <sup>+3</sup>	Au → Au <sup>+3</sup> + 3e <sup>-</sup>	-1,500

Şekil 2.5 Metallerin standart elektrod potansiyelleri (Üneri,1998)

Bir metal, elektrolit bir çözeltiliye daldırıldığı anda yüksüzdür. Yani metalle elektrolit arasındaki potansiyel farkı ve elektriksel alan sıfırdır. Bu durum ara yüzeyin elektrokimyasal olarak dengede olduğunu göstermemektedir.

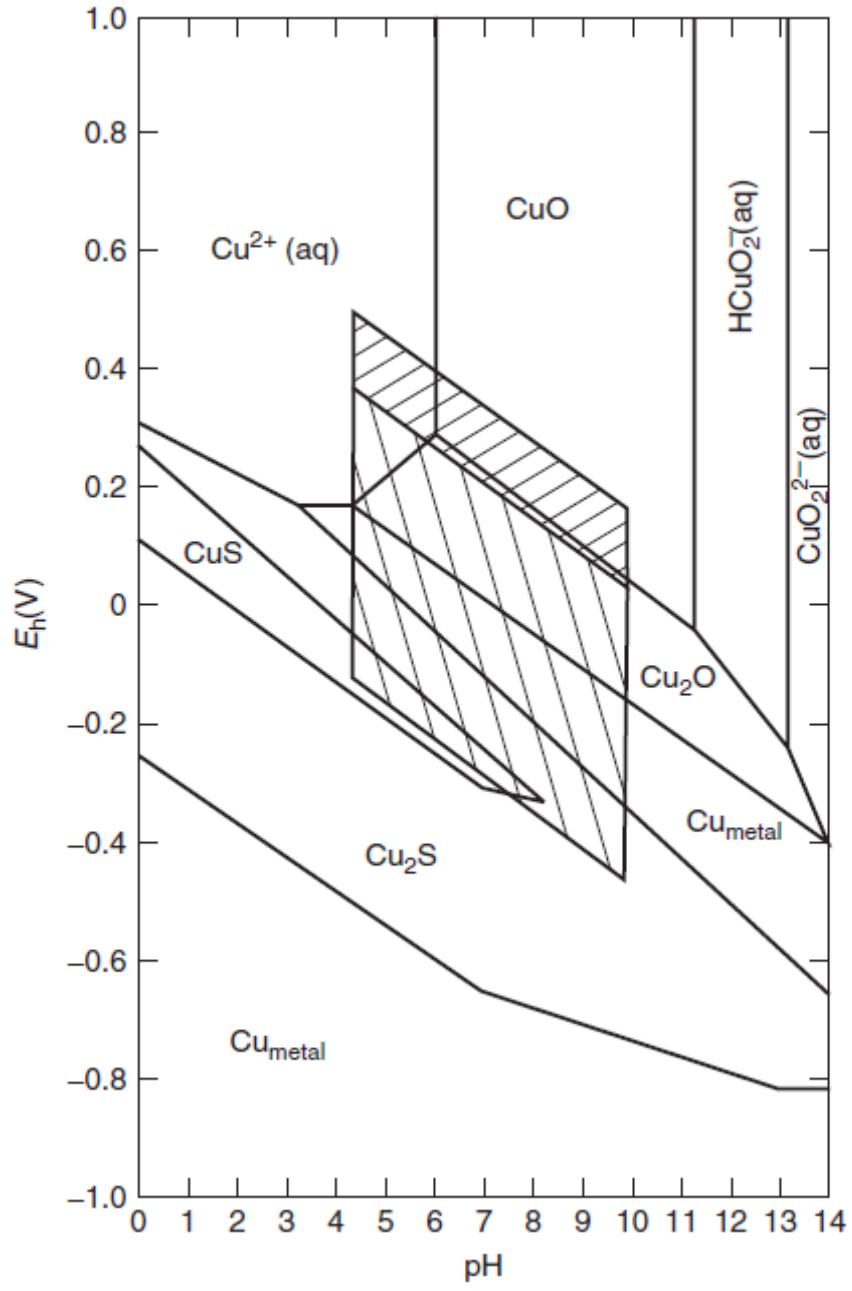
Bir süre sonra metal yüzeyinde korozyon potansiyeli oluşur. Bu potansiyel tersinir bir referans elektrot vasıtasıyla ölçülmektedir. Yukarıda şekil 2.5'te bazı elementlerin potansiyeli verilmiştir. Al, Zn, Fe'nin çözünmesi ve dolayısıyla korozyona uğrama eğilimi Cu'a nazaran daha yüksektir.

### 2.3.2 Bakıra ait Potansiyel-pH Diyagramları

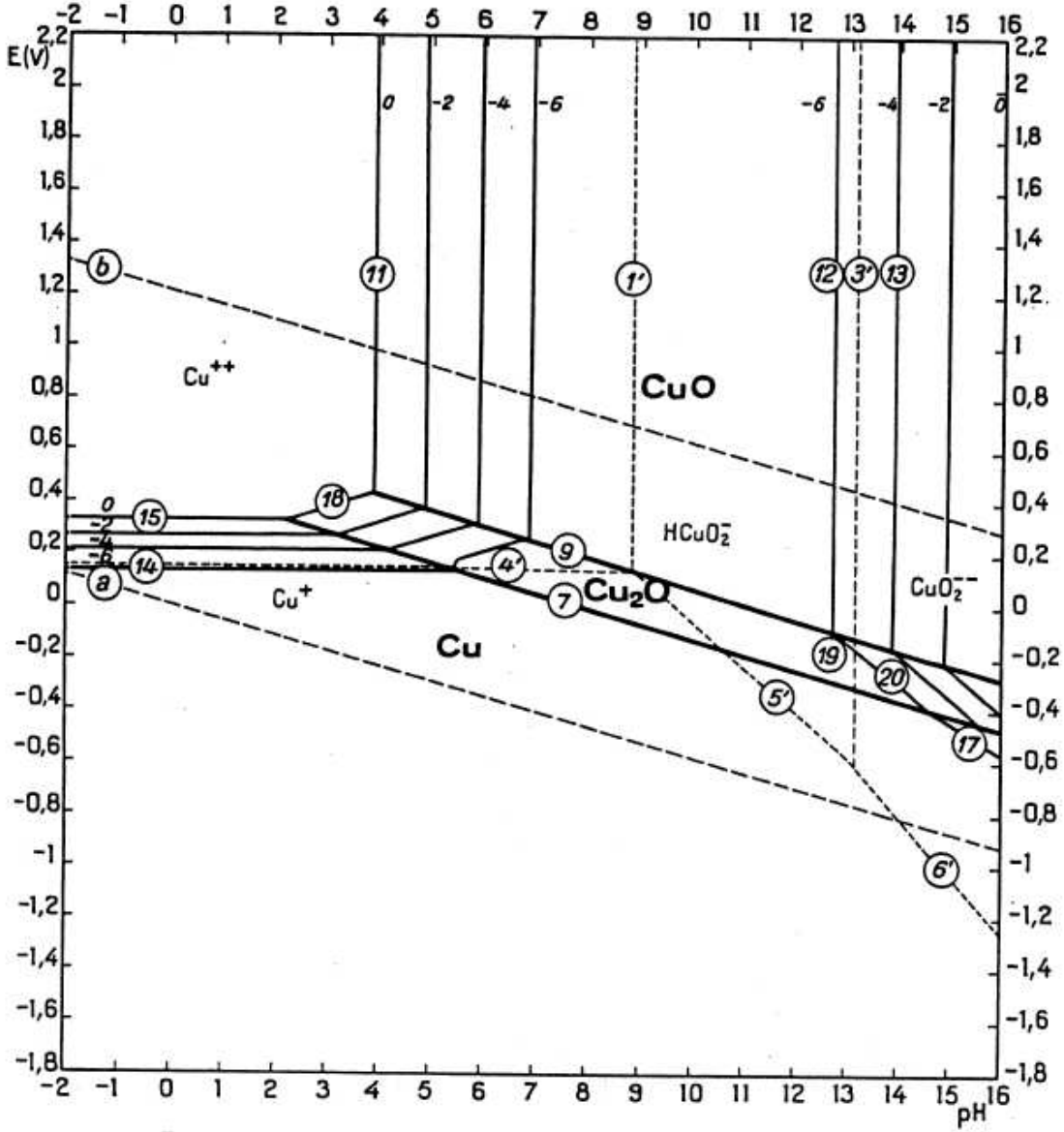
Korozyon olayları, metallerin standart elektrot potansiyelleri dizisine göre beklediğimizden çok daha karışıktır. Bir metal için, çözünme potansiyellerine bakarak korozyona uğraması beklenen metalin korozyona uğramadığı ve tersine korozyona uğraması beklenen metalin korozyona uğramadığı görülebilmektedir. Çünkü genel olarak bir metal korozyona uğradığı zaman çok çeşitli reaksiyonlar bir arada yürümektedir. Böyle karışık olayları anlamak için en uygun yol iki boyutlu grafiklerden yararlanmaktır.

Aynı zamanda yürüyen kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyon verilerini bir arada incelemek olanaklıdır. Böylece elektrokimyasal denge grafikleri çizilebilir. Potansiyel ve pH değişkenlerinden oluşan bu grafiklere Pourbaix diyagramları ya da potansiyel-pH diyagramları denir (Jones, 2004). Yüksek sıcaklıkta yürüyen korozyon olaylarında yardımcı olması için Pourbaix diyagramlarını geliştirme çabaları vardır (McNeil ve Little, 1990).

Potansiyel - pH diyagramları, metalin korunması için hangi potansiyel ve pH aralığında çalışılacağını, anodik veya katodik koruma imkanlarını vermektedir. Cu elementlerinin sulu sistemde Pourbaix diyagramları Şekil 2.7'de görülmektedir. Bu şekilde bakırın farklı pH ve potansiyellerdeki oksit tabakası hakkında bilgi edinmek mümkündür. Bu grafikler yardımıyla, hangi şartlarda ne tip bir reaksiyonun gerçekleşeceği önceden belirlenebilmektedir. Bu diyagramlar su ile beraber sistemde mevcut diğer iyonlar (S, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> vs.) dikkate alınarak da çizilebilmektedir. Geniş pH aralığında Cu<sub>2</sub>S oluşumu şekil 2.6'de gösterilmiştir. Ayrıca termodinamik olarak kararlı olmayan fakat pratikte kararlı oldukları bilinen ara fazlarda dikkate alınarak geliştirilebilmektedir. Bu şekilde uygulamaya daha yakın sonuçlar verebilecek bir diyagram elde edilmektedir. Ancak potansiyel-pH diyagramları, metal bileşiklerinin koruyucu olup olmadığından bahsetmemektedir ve reaksiyon hızını da belirtmemektedir (Pierre, 2006). Hidrojen elektroda göre ölçüm yapılan potansiyele - 0.242 V eklenmesiyle Kalomel doygun elektroda (SCE) göre ölçüm sonuçları bulunmaktadır.



Şekil 2.6 Bakır-su-sülfür bileşenlerine ait potansiyel-pH diyagramı



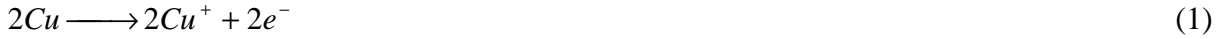
Şekil 2.7 25 °C'de ki bakır-su sistemine ait potansiyel-pH diyagramı

Şekil 2.7'de görüldüğü üzere bakır asidik ortamlarda çözeltiliye geçerken, bazik ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. Cu elektrot,  $\text{Cu}^+$  ve  $\text{pH} = 2$ 'de 0,1 V değerinde,  $\text{Cu}^{+2}$   $\text{pH} = 4$ 'te 0,3 V değerinde iken iyon halinde çözeltiliye geçmektedir.  $\text{pH}$  nötr ortamda 7 iken çözünmeyen oksit oluşumuna geçiş olduğu görülmektedir.  $\text{pH} = 9$ ' da 0 V'a yakın değerde ise elektrot yüzeyi önce  $\text{Cu}_2\text{O}$  sonrasında 0,1 V değerinde iken  $\text{CuO}$  tabakası ile örtülmeye başlamaktadır. Bazik bölgede oluşan  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ' ler çözeltide daha kararsız olup,  $\text{CuO}$ ' e dönüşme eğilimleri oldukça yüksektir. Oksit tabaka oluşumlarının  $\text{pH}$ 'ın artmasıyla daha düşük potansiyelerde oluştuğu görülmektedir. Ölçülen elektrod potansiyeli hidrojene karşı ölçülen potansiyel değerlerini yansıtmaktadır.

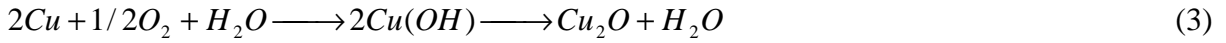
### 2.3.3 Bakırda Meydana Gelen Kimyasal Tepkimeler

Korozyon mekanizmasındaki yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinden yararlanarak, oluşan elektrokimyasal etkileşimin potansiyeli ölçülerek genel ve doğru bilgiler edilmektedir. Oluşan reaksiyonlar bakır metalinde kademeli olarak gerçekleşir. Korozyon esnasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar birbirine bağlıdır.

Oksijen varlığında bakırda meydana gelen reaksiyonlar sonucu metal çözünür ve korozyona uğrar. Metalin anodik çözünme ve oksijenin katodik redüksiyon reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



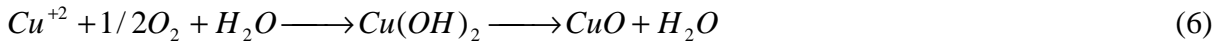
Toplam reaksiyon;



Bu reaksiyonların dışında  $Cu^{+}$ ,  $Cu^{+2}$ 'ye dönüşebilmektedir. Oluşan oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Toplam reaksiyon;



Korozyon ürünleri, oyuk üzerinde küçük yeşil renkte tüberkül şeklinde oluşur. Koruyucu tabaka olarak davranmaktadırlar. Oluşan diğer elektrokimyasal reaksiyonlar yada başka korozyon türleri korozyon reaksiyonlarını hızlandırabilmektedir (TS EN 14868).

### 2.3.4 Bakır Alaşımlarında Görülen Korozyon Türleri

Bakır ve alaşımları, yaşam içerisinde ev su boruları olarak veya estetik uygulamalarla karşımıza çıkmaktadır. Su borusu üretimi yıllık olarak 500.000 ton yaklaşık olarak 1.25 milyar metreye denk gelmektedir. Geri dönüşümü, korozyona direnci ve kolay üretimi sebebiyle tercih edilmektedirler.

Çevreye bağlı olarak bakır ve alaşımları değişik korozif etkilere maruz kalmaktadırlar. Bu

çevrelerde görülen korozyon türleri oyuklanma, erozyon, seçici, gerilim ve biyofouling korozyonudur (Sastri, 2007). Bakırın genel olarak dirençli olduğu ortamlar aşağıdaki gibidir.

1. Atmosferik koşullar
2. Deniz suyu
3. Sıcak yada soğuk tatlı su
4. Havalandırılmamış sıcak ya da soğuk sülfirik asit, fosforik asit, asetik asit ve diğer oksitlenmeyen asitler

Bakırın dirençli olmadığı ortamlar ise aşağıda verilmiştir. Başka ürünlerin oluşması muhtemeldir.

1. Nitrik asit gibi oksitlenen asitler ve sıcak konsantrasyondaki sülfirik asit
2. Amonyum hidroksit, yüzeyde korozif olan aminler
3. Yüksek hızda havalandırılmış sular ve sulu çözeltiler
4. Hidrojen sülfid ve bazı sülfür bileşikleri (Reive, 2008, Little, 2007)

### 2.3.5 Atmosferik Korozyon

Atmosferde bulunan korozyon ajanları oksijen, sülfür dioksit, nitrojen oksitleri, klor, hidrojen klorit, amonyak, ozon ve diğer partiküller olabilmektedir. Bakırı uzun süre atmosfer koşullarına açık bıraktığımızda yüzeyinde patina adı verilen renklenme meydana gelmektedir. Bu renklenme korozyon ürünleridir. Korozyon ürünleri olarak posnjakite  $Cu_4SO_4(OH)_6H_2O$ , brochantite  $CuSO_4(OH)_6$  ve antlerite  $Cu_3SO_4(OH)_4$ , bunların yanında bakır klorit ve karbonatlar tanımlanmıştır. Korozyon ürünleri, koruyucu film tabakası olarak davranarak sonraki korozyon oluşumlarını engellemektedir. İlk oluştuğunda patina koyu siyah renkli, yer yer yeşil renkte olmaktadır. Patina oluşumu için atmosfer koşullarına bağlı olarak uzun süreler gerekmektedir. Çünkü renklenme bakır hidroksit bileşikleri tarafından olmaktadır. Deniz atmosferinde, bakır/hidroksit/klorit bileşiklerinin bütünü, endüstriyel atmosfer de ise bakır/hidroksit/sülfat bileşikleri bulunmaktadır. Bu bileşikler yaklaşık olarak 7 yıl içerisinde meydana gelmektedir. 8 yıl boyunca deniz atmosferinde bakır alaşımları üzerinde çalışılmış ve ortalama korozyon hızı  $600-700 \mu g/cm^2.yıl$  bulunmuştur. Temiz kırsal atmosfere açık bırakılan bir bakır metalinde patina oluşumu için yüzyıla gerek duyulmaktadır (Cohen, 2005; Sastri, 2007).

Korozyon oranlarının zamana bağlı olarak düştüğü bulunmuştur. Pirinç, alüminyum bronz, nikel gümüş ve bakır-nikel; silisyum bronzuna, Tin bronzuna nazaran düşük oranlarda korozyona uğrar. Ayrıca en çok kullanılan bakır alaşımları C11000, C22000, C38500 nolu alaşımlardır (Sastri, 2007).

### 2.3.6 Oyuk Korozyonu

Korozyon olayının çok dar bölgeler üzerinde yoğunlaşması sonucu ortaya çıkan korozyon türüdür. Metal yüzeyinde oluşan çok sayıda oyuk genellikle bir karıncalanma görünümü verir. Oyukların çapı, derinliği, sıklığı, kullanılan malzeme ve ortama bağlı olarak değişir. Oyuk korozyonu, küçük bölgede olması ve çoğu kez bir anda ortaya çıkması sebebiyle en tehlikeli korozyon türüdür. Oyukların oluşması için genellikle uzun bir başlama süresi gereklidir. Ama bir kez başladıktan sonra hızla ilerler. Metali içten tüketerek mukavemet kaybına ve birden oluşan kırılma ile de malzemenin tamamen kullanılmaz hale gelmesini sağlar..

Oyuk korozyonu daha ziyade durgun çözeltiler içerisinde meydana gelmektedir. Genellikle borularda, tank tabanlarında, akış hızının azaldığı bölgelerde kendini gösterir. Oyuk korozyonu, birçok metal ve alaşımda görülür. Örneğin sodyum klorür ve oksijen bakımından zengin olan deniz suyu, oyuk korozyonu için uygun bir ortamdır.

Sadece doğal su taşıyan bakır borularda değil farklı çözeltilerle temasta olan bakır alaşımlarında da oyuk korozyonuna rastlanır. Farklı çözeltilerde yapılan çalışmalarda klorit ve bikarbonat içeren çözeltilerde üç farklı oyuklanma korozyonuna rastlanmıştır. Bunlar; soğuk musluk suyu kullanılan tavllanmış bakır borular birinci türü oluşturur. İkinci tür; Sıcak musluk suyu kullanılan borularda düşük pH (<7.4) ve düşük bikarbonat/sülfat (<1) koşullarında görülür. Üçüncü tür, yüksek pH ve düşük tuz konsantrasyonu içeren soğuk musluk suyunda sert ve tavllanmış bakır borularda meydana gelir (Sastri, 2007).

Bakır borularda saf suda korozyon hızı başlangıçta 0.051-0.16 mm/yr (12-7 mdd), agresif sularda bu değer 0.26 mm/yr (62mdd) olmaktadır (Reive, 2008)

Bakırda oyuklanma korozyonu, demir iyonlarının tuz çözeltilerine enjeksiyonu ile başlar. Demir iyonlarının enjeksiyonu lepidrocrocite (FeO.OH) oluşturur ve bu sayede koruma sağlamaktadır.

Malzemelerin kullanıldıkları ortamda oyuk korozyonuna karşı alınabilecek başlıca önlemler şunlardır:

1. Korozif ortama inhibitör eklemek,
2. Katodik koruma yapmak,
3. Anodik koruma yapmak,
4. Klorürlü ortamın oksijen değişimini azaltmak,
5. Malzemeyi korozyona dayanıklı maddelerle (boya vb.) kaplamak,
6. Oksijen ve oksitleyici maddelerin ortamda düzenli dağılımını sağlamak.(Schweitzer, 2006; Tamirci, 2006)



### 2.3.7 Seçici Korozyon

Bir alaşımın içinde bulunan elementlerin korozyona uğrayarak yapıdan uzaklaşmasına seçici korozyon denir. Pirinçteki çinko, Alüminyum bronzunda alüminyum, kupronikeldeki nikel korozyona uğramaktadır. Bu tür korozyona en tanınmış örnek pirinç alaşımıdır. Pirincin yapısında bulunan çinko, bakırdan önce yükseltgenerek korozyona uğrar ve uzaklaşır. Bu korozyon türünde çinko tercihen aşınır ve bakırın gözenekli bir kalıntısı ve korozyon ürünlerini bırakır. Diğer adıyla çinkosuzlaşmanın mekanizması tam anlaşılamamakla beraber pirinç yüzeyine difüzyon ettiği ve orada oluşan reaksiyonlarla korozyon ürünlerinin açığa çıktığı sanılmaktadır. Korozyon sonucu yüzeyde gözenekli çinkosuz yapı oluşur (Erdoğan M. 2001). Pirinç yaklaşık % 70 bakır ve % 30 çinkodan oluşan bir alaşımdır. Başlangıçta sarı renkli olan bu alaşım, çinkonun korozyonundan sonra gittikçe bakır kırmızısı rengini alır. Alaşımın çinko oranı ne kadar yükselirse korozyon dayanıklılığı o kadar azalır. Seçici korozyonu önlemek için en uygun yöntem, alaşım içindeki çinko derişimini % 15'in altında tutmaktır. Pirinç alaşımı içerisinde % 1 oranında kalay katılacak olursa korozyona karşı direnci artar. Az miktarda arsenik, antimon veya fosfor ilavesi ise inhibitör etkisi yapar (Yalçın, 2006; Tamirci, 2006).

### 2.3.8 Erozyon Korozyonu

Bir metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket sebebiyle metalin aşınma ya da parçalanma hızının artmasına erozyon korozyonu denir. Genellikle bu hareket oldukça hızlıdır ve mekanik yıpranma ya da aşınma etkisi söz konusudur. Metal, yüzeyden metal iyonu halinde çözünerek uzaklaşır ya da katı korozyon ürünleri oluşur, bu korozyon ürünleri de akışkan tarafından sürüklenerek mekanik olarak metal yüzeyinden uzaklaşır (Tamirci, 2006). Görüldüğü yerler arasında borular, ısı değiştiriciler, kondenserlerde bulunmaktadır. Isı değiştiricilerde ısı iletkenliğinin yüksek oluşu sebebiyle genellikle bakır tercih edilmektedir. Bakır içine nikel ve alüminyum katılarak korozyon dayanıklılığı artar (Yalçın, 2006).

Yüksek hızlarda, bakır ve pirinç borularda sulu çözeltiler çarpmalara maruz kalmaktadır. Alüminyum pirinci ve kupronikel alaşımları yüksek akış hızlarına karşı dirençlidirler. Az miktarda alaşıma demir katkısı erozyon-korozyon direncini arttırırken yüzeyde demir oksit filmi sağlayarak koruyucu olabilmektedir (Sastri, 2007).

Erozyon korozyonunu önlemek veya azaltmak amacıyla yapılan uygulamalardan bir kısmı aşağıda verilmiştir.

1. Akışkanlığın azaltılması korozyonu azaltır.
2. Türbülansın azaltılması veya elimine edilmesi korozyonu azaltır.
3. Erozyon korozyonuna dayanaklı malzeme seçimi korozyon oluşumunu azaltır.
4. Boru sistemlerinin uygun şekilde dizayn ve tasarımı korozyonu azaltıcı etkiye sahiptir (Schweitzer, 2006).

### 2.3.9 Gerilim Korozyonu

Korozif ortamda bulunan makine parçaları ve metal yapıların çoğu mekanik gerilim altındadır. Bir metalin hidrojen çıkışı ile korozyona uğradığı ve aynı zamanda bazı kısımlarının gerilim altında bulunduğu şartlarda, metal içine giren hidrojen, gerilimin aşırı olduğu bölgelerde bir çatlama yapar ve korozif çözelti bu çatlaklarda metali etkiler. Bu tür korozyonlara gerilmeli korozyon çatlama denir.

Soğuk şekillendirilmiş şartlarda ve yaklaşık %15'den fazla Zn içeren alfa pirinçleri oksijen ve nemin varlığında çok az amonyakla temas içinde olursa gerilim korozyon çatlakları oluşabilmektedir. Amonyak içeren ortamlarda  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$  ve  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+1}$  oluşurken metalin çözünmesi sonucu metal hasar görür. Alfa ve beta pirinçlerinde olan gerilim korozyonu genellikle tane sınırları boyunca olur. Aşırı şiddetli bir biçimde deforme edilirse çatlaklar tane içlerine doğru olur. %70 Cu ve %30 Zn içeren pirincin atmosferik koşullarda korozyonu tane sınırları boyunca çatlak ilerlemesi görülür (Şekil 2.4). Bu pirinçlerde sülfür dioksit gerilim korozyonunun artmasına sebebiyet verir. Gerilim korozyon çatlaklarını azaltmanın yolu kalıntı ve iç gerilmeleri azaltmak için düşük sıcaklık gerilim giderme işlemi uygulanabilir.

### 2.4 Mavi-Su (Blue-Water) Oluşumu

Bakır borularında oyuklanma kırılmaları birkaç şekilde olabilmektedir. "Blue-water" ve "Pepper-pot" oyuklanması MIC oluşumu ile ilişkilendirilir. Bakır borularda gözetlenen "blue-water" olgusu, metaldeki korozyona önemli bir örnektir. Bakır içeren bileşiklerde ve oluşumlarda "blue water" olgusu Avrupa, Japonya, USA, Avusturya'dan rapor edilmiştir. Bakır kirlenmesi en yaygın ölü zamanlarda veya kısmen kurumsal binaların soğuk su sistemlerinde bulunur. İnorganik reaksiyonlar sebebiyle oluşan bakır korozyonu, bakırın serbest kalmasıyla ilerlediği düşünülmüştür ve bakır korozyonu suyun kimyasal özellikleri ile kontrol edilir. İnorganik reaksiyonlara dayanan modeller bize yüksek konsantrasyondaki bakırın ortaya çıkarılmasını önceden haber vermekte başarısız kalırlar. Özellikle pH 7.8 ile 9.5 arasında geçerlidir. Çalışmalar neticesinde MIC'nun (su kompozisyonu kurallara uygun içilebilir durumdayken) yüksek konsantrasyondaki aşırı bakırın suya katılmasında katkıda

bulunduğu gözlemlenmiştir. Ürün tarafından serbest bırakılan aşırı bakırın araştırılması Avustralya, US'te klorlanmış su kaynaklarında yürütülmüş ve bize sirkülasyon sistemlerinin belli safhalarında problemin gizlendiğini (mikrobiyal büyümenin kontrolünün olmadığı ve klor ile bakımın zorlaştığı yerlerde) göstermiştir. Özetle, bakır borularındaki serbest bırakılan artan bakırın sorumlusu biyolojik mekanizmadır. Bu mekanizma (i) metal yüzeyinde asidik mikrobiyal metabolizma birikmesi (ii) mikrobiyal hücreler tarafından bakırın bağlanması (iii) bakır oksit filminin fizikokimyasal özelliklerindeki değişimden dolayı oksit tabakaların iç kısmında biyofilm büyümesi. “blue water” korozyonu bakır boruların kullanımına engel olmaz iken, işlem sonucu su kaynağının kirlenmesi ve renk değişimi olur (Beech, 2006).

Taşınabilir su sistemlerinde 1991 yılında Amerikan çevre koruma kuruluşunun izin verdiği bakır miktarı 1.3 mg/L'dir. Oluşan bakır korozyon ürünleri her zaman “blue-water”a yol açmamaktadır. 5 mg/L konsantrasyonundaki bakır varlığında blue-water'a rastlanır. Azalan pH'ın EPS ile beraber bakır oksit filmin koruyuculuğunu azaltarak sonuçta blue-water'a uygun şartları oluşturur.

### 3. MİKROBİYOLOJİK KOROZYON

#### 3.1 Mikrobiyolojik Korozyon Tanımı

MIC'un araştırılması 19. yüzyıla dayanmakta olup 1800'lerin ortalarına dair bazı MIC raporları mevcuttur. MIC ile ilgili çalışmalar 1910 yıllarında başlamış ve Castgille ait korozyon ürünlerinin yüksek sülfür içeriği, MIC kayıplarını açıklamaktadır. SRB'nin MIC' te ki rolü takip eden yıllarda tanımlanmıştır. Von Wolzogen Kuhr ve Van Der Vlugt tarafından 1934 yıllarında ilk defa elektrokimyasal yollarla MIC'in yorumlanması sonucu, SRB aktivitesinin sebep olduğu anaerobik korozyon ortaya konmuştur. Katodik polarizasyon teori olarak adlandırılan bu teori aynı zamanda klasik teori olarak da adlandırılmaktadır. 1950 yıllarında OCP ölçümleri zamana bağlı olarak SRB kültürlü ortamlarda yapılmıştır. 1960 yıllara gelindiğinde MIC'u polarizasyon ölçümler gibi elektrokimyasal tekniklerle araştırılması, MIC'u ilgilendiren çalışmalarda kullanılmıştır. King ve Miller korozyon ürünü demir sülfürün önemine vurgu yaparak SRB'nin MIC üzerindeki rolünü aza indirmiştir. 1990-2000 yıllarında farklı teknikler (SEM, AFM, XRD) yardımıyla MIC çalışmaları çeşitlendirilmiştir. Günümüzde SRB'nin MIC üzerine etkisine dair yapılmış birçok çalışma mevcuttur (Javaherdashti, 2008).

MIC, metal ve yapı malzemelerine olan korozyon zararlarının yaklaşık % 20'sini oluşturmaktadır. Dünya genelinde MIC'un doğrudan sebep olduğu zararın yıllık 30 – 50 Milyar dolar mertebesinde olduğu tahmin edilmektedir. ABD sanayi, boru hatlarında meydana gelen korozyonun % 15-30'unu oluşturan MIC ile mücadele etmek amacıyla, sadece doğal gaz endüstrisinde yılda 1,2 Milyar \$ harcama yapmaktadır (Javaherdashti, 2008). Mikrobiyolojik korozyon, özellikle ısıtma-soğutma, enerji ve petrol sanayinde, mikrobiyolojik korozyondan kaynaklanan ciddi hasarlarla sonuçlanan birçok soruna yol açmaktadır.

Mikrobiyolojik korozyon, normal korozyon olaylarından farklı yapıda olmayıp, bazı mikroorganizmaların korozyonun tepkime hızını artırması şeklinde kendini gösterir. Normal korozyon olayının mevcut olmadığı ortamlarda mikrobiyolojik korozyon olayına nadiren rastlanır. Başka sebeplerle meydana gelen korozyon olaylarına ayrıca mikrobiyolojik korozyon olayları da katılarak korozyon hızını artırıcı etki yapar.

Mikrobiyolojik korozyonda mikroorganizmaların gelişmesi sonucu asitler ve sülfürler gibi bazı bileşenler ortaya çıkar. Bu bileşenler de korozyon hızını artırıcı rol oynarlar. Bazı

durumlarda mikroorganizmalar doğrudan doğruya elektrokimyasal tepkimelere de katılabilir.

### 3.2 Mikrobiyolojik Korozyonu Etkileyen Etmenler

Bakırın mikrobiyolojik korozyonunu işletim koşulları ve dizayn, ortamdaki biyolojik aktivite, bakır yüzeyi, suyun kimyasal kompozisyonu etkiler. Biyolojik aktiviteyi belirleyen temel etmenler şunlardır:

- Tür
- Büyüme hızı
- Metabolik durumu (ölü ya da canlı)
- Hareketliliği (planktonik ya da sesil)

Bakırdan yapılmış taşınabilir su sistemlerinde çoğu mikroorganizmalar 55 °C üzerinde ölmektedir. 12 °C'nin altında ise büyüme hızı düşmektedir. Deneysel çalışmalarla 55 °C üzerinde biyolojik aktiviteye dayalı korozyon oluşmadığı gösterilmiştir.

Suyun kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak metal yüzeyinde oyuklanma oluşumu olabilmektedir. Suyun kimyasal kompozisyonunu etkileyen temel parametreler aşağıda verilmiştir.

- Saldırgan iyonların atakları
- Oyuk başlangıcı
- Oyuk korozyon potansiyeli
- Yeniden pasifleşme
- Koruyucu katı korozyon ürünlerinin çökmesi

Suyun kimyasına bağlı olarak bakır metalinde bölgesel olarak koruyucu film tabakasını engelleyen bunun yerine oyuk oluşumunu tetikleyen mekanizmalar gelişebilmektedir. Korozyon davranışı genellikle suyun kimyasındaki saldırgan anyonlar ile ilişkilendirilir. Farklı iyonların taşınabilir sistemlerde oyuk oluşumu ya da koruyucu tabakaya etkisi olabilmektedir. Cl<sup>-</sup> iyonları oyuk oluşumuna sebebiyet verirken koruyucu tabakanın çökmesine olumlu katkıda bulunur. Koruyucu tabaka oluşumu bakır taşıma sistemlerinde bikarbonat, klor ve pH'dan etkilenir. Bikarbonat Cu<sup>+2</sup> iyonu ile birleşerek kompleks bileşikler oluşturur. Klor ise Cu<sup>+1</sup> iyonu ile birleşerek kompleks yapıya dönüşebilir (Fischer, 2004).

### 3.3 Mikroorganizmalar

#### 3.3.1 Mikroorganizmaların Sınıflandırılması

Korozyona sebep olan mikroorganizmaların sınıflandırılmasındaki ilk kriter, oksijene olan toleranslarıdır. Genel anlamda, mikroorganizmalar oksijen ihtiyaçlarına göre aşağıda belirtildiği gibi sınıflandırılabilir:

**1.Anaerobik Mikroorganizmalar:** Oksijensiz ortamda yaşayan mikroorganizmalardır. Anaerobik mikroorganizmalar genellikle havalandırılmış sistemlerde oluşan anaerobik ortamlarda bulunurlar.

**2.Aerobik Mikroorganizmalar:** Metabolik faaliyetleri için oksijene ihtiyaç duyan mikroorganizmalardır.

**3.Fakültatif mikroorganizmalar:** Hem oksijenin bulunduğu ortamda hem de bulunmadığı ortamda faaliyetlerini sürdürebilen mikroorganizmalardır.

**4.Mikroaerofilik Mikroorganizmalar:** Fonksiyonlarını devam ettirebilmeleri amacıyla oksijene ihtiyaç duyan ancak, oksijenin düşük seviyelerde olmasını tercih eden mikroorganizmalardır (Kobrin, 1993).

Mikroorganizmalar ayrıca metabolik özelliklerine göre çeşitli gruplar; Bakteri, Yosun, Mantar, Virüs, Tek hücreliler altında toplanabilir.

Organizmalar için genel olarak prokaryot ve ökaryot olmak üzere iki ana sınıflandırma yapılabilir. Prokaryot, gerçek bir çekirdeği olmayan bir organizma olup bölünerek çoğalır. Ökaryot ise, gerçek çekirdeğe sahip hücreler tarafından mitoz bölünme ile üretilen bir organizmadır. Bakteriler hariç bütün organizmalar ökaryotik hücrelerin bileşimidir. Ökaryotik mikroorganizmalar; mantarları, yosunları ve protozoaları, prokaryotik mikroorganizmalar ise bakterileri kapsar. Tek hücreliler, kompleks ve oldukça düzenli bir yapıya sahip tek hücreli organizmalardır ve zaman zaman yosunlar ile birlikte sınıflandırılırlar.

Yosunlar, klorofil ihtiva eden ve sulu ortamda yaşayan bir grup organizmalardır. Bu organizmalar genellikle kuru ortamda da yaşayabilirler. Genellikle toprakta, ağaç kabuklarında ve kıyı bölgelerindeki veya nemli iklimlerdeki kayaların üzerinde bulunurlar. Yosunlar genellikle renkleri ile karakterize edilirler: Kahverengi yosunlar, genellikle okyanusun yüzey tabakalarında bulunan deniz organizmaları iken, yeşil yosunlar taze suda yaşarlar. Diatomlar, mikroskobik su yosunları olup deniz yaşamının gıda kaynağıdır.

Mantarlar; maya, küf vb. içeren bir grup ökaryotik organizmalardır. Bu organizmalar, klorofil ihtiva etmezler ve fotosentez olayını gerçekleştirmezler. Mantarlar, genellikle toprakta bulunurlar, bitki ve hayvanların üzerinde parazit olarak yaşarlar.

Bakteriler, klorofil içermeyen, basit bölünmeyle çoğalan tipik tek hücreli mikroorganizmalar olup, sadece bir mikroskop yardımı ile görülebilir (Tamirci, 2006).

Mikroorganizmalar büyümek için gerekli çevreye ihtiyaç duyarlar. Rutubet, besin kaynağı ve ideal sıcaklık (4-49 °C) akışkan soğutma suyunda mikroorganizmalar için gerekli ortamı oluşturur. 60-70 °C sıcaklığında mikroorganizmalar ölmektedir.

### 3.3.2 SRB Bakterileri ve Ortam Koşulları

Sülfat indirgeyici bakteriler, ihtiyaç duydukları enerjiyi organik besin maddelerinden elde ederler. SRB'ler genellikle anaerobik bakteriler sınıfına girerler. Oksijensiz ortamda sülfat ve sülfid redüksiyonu gerçekleştirirler ve sonuç olarak sülfürleri oluştururlar. *Desulfovibrio*'yu da içeren bazı tür SRB'ler organik madde olarak nitrat veya fumarate kullanarak büyüyebilirler.

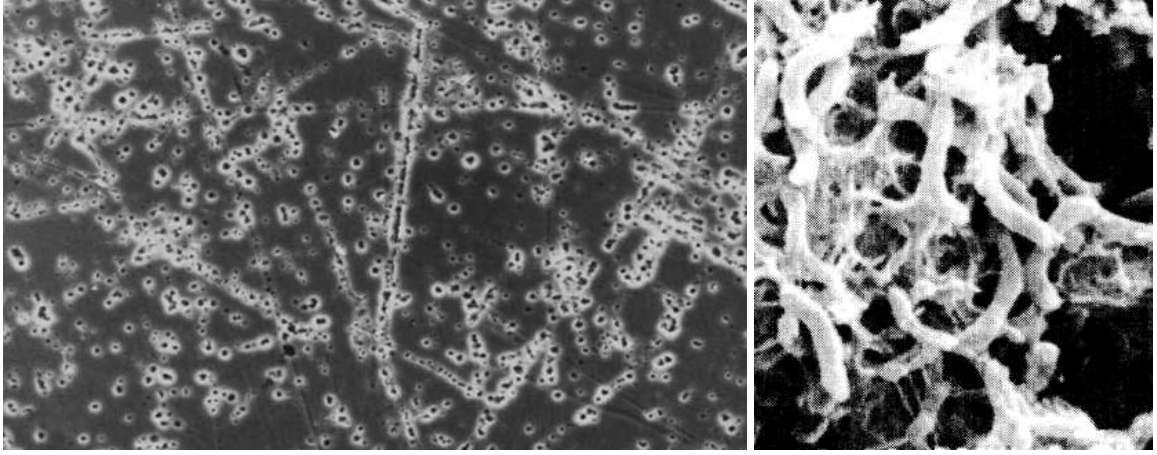
SRB'ler, sülfatı sülfüre dönüştürmek için korozyon ortamındaki hidrojen iyonunu kullanırlar ve böylece yüzeyin katodik depolarizasyonuna da sebep olurlar. Serbest kalan sülfür iyonu hidrojenle hidrojen sülfür, demir ile demir sülfür bileşiklerini oluşturur. Bunun sonucunda meydana gelen alkali ortamda bulunan herhangi bir metalin korozyona uğraması ise kaçınılmaz bir sonuçtur.

Örneğin, metal korozyonunda SRB varlığında, diğer organizmaların oksijeni tükettiği ve karbon bileşikleri; asetik asit ya da laktik asit gibi kaynakları SRB'ye besin kaynağı olarak ürettiği düşünülmelidir (Schweitzer, 2006).

Bu tür bakteriler, toprak ve her türlü suda yaşayabilirler. En çok tercih ettikleri yerler, uzun süre kapalı kalan boru içleri gibi, suyun durgun olduğu bölgelerdir.

SRB'lerin birçok türü belirlenmiştir. Bunlar mikroskopik görünüşleri (morfoloji) ile ayırt edilebilir. Genel olarak, anaerobik bir ortamda sülfatı sülfüre indirgeyerek, bütün organik maddeleri organik asitlere veya CO<sub>2</sub>'e yükseltgerler.

Mikrobiyolojik korozyonda en çok karşılaşılan SRB türü bakteriler; *Desulfovibrio*, *Desulfobacter* ve *Desulfoformaculum* bakterileridir. *Desulfovibrio* bakterisinin büyütülmüş bir fotoğrafı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 a) *Desulfovibrio* tür SRB, SEM görüntüsü b) Yumuşak çelikte SRB ve biyofilm görüntüsü (Beech, 2003;Beech,1999)

SRB bakterilerine, yaklaşık 70 metre derinlikteki killi tabakalardan deniz suyuna kadar değişik ortamlarda rastlamak mümkündür. En yaygın rastlanılan SRB bakterilerinden olan *Desulfovibrio* bakterisi, pH değerinin 5 - 10, sıcaklığın ise 5°C - 50°C arasında olduğu ortamlarda büyür.

SRB'lerden etkilenen metaller arasında dökme demir, çelik, ferritik paslanmaz çelik, 300 serisi paslanmaz çelik, Cu-Ni alaşımları ve yüksek Ni-Mo alaşımları dahil edilebilir. Metallerin korozyona uğraması sağlayan ortam koşulları genellikle toprak altı, endüstriyel yada denizi suyunun bulunduğu bölgeler olabilmektedir. Demir alaşımlarında siyah sülfid korozyon ürünlerinin ortaya çıkması ortamda SRB varlığını kanıtlar. Ortaya çıkan siyah sülfid ürünleri koku ve siyah renginden anlaşılır.

MPN tekniğiyle yapılan ölçüm sonucu *Desulfovibrio* litrede 10 gram kadar olduğu rapor edilmiştir. SRB su ve kirli su borularında iç ve dış korozyona sebebiyet verebilir. SRB'lerin uygun ortamlarda ani büyümesiyle galvanik hücrelerin oluşması korozyonu hidrojen sülfid etkisinden daha fazla ilerletir (Little, 1994).

Kuang F. (2007)'a göre SRB miktarı MPN tekniğiyle yapılan sayım sonucunda 5 gün boyunca artmakta sonrasında düşmektedir. Deniz suyunda karbon çeliğinde potansiyodinamik ölçümler sonucu SRB miktarının azalmasına bağlı olarak korozyon potansiyeli negatif değerlere kaymaktadır. Sungur (2006) yaptığı çalışmada galvanizli çeliğin yüzeyindeki SRB miktarında 3 gün boyunca artış olmakta sonrasında biyofilm ve sıvı kültürdeki SRB sayısında azalma görülmektedir. Saf bakır yüzeyinde oluşan biyofilm ve SRB miktarı ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.



### 3.4 Biyofilm Tabakası

Biyofilm, mikroorganizma topluluğuna verilen isimdir. Biyofilm tabakası mikroorganizmalar, yüzey ve matriks olarak üç temel bileşenden oluşmaktadır. Mikroorganizma topluluğunun kendilerinin ürettikleri polimerik katman içerisinde yüzeye tutundukları gözlenmiştir. Metal yüzeyinde oluşan polimerik katman (EPS), terminolojide “hücre dışı polimerik maddeler”, “ekzopolisakkaritler” ya da “ekzopolimerler” terimlerinin karşılığı olarak kullanılmaktadır. EPS, biyofilm tabakasında bakterilerin hücre dışına saldıkları maddelerdir ve bakterileri bir arada tutma görevi vardır.

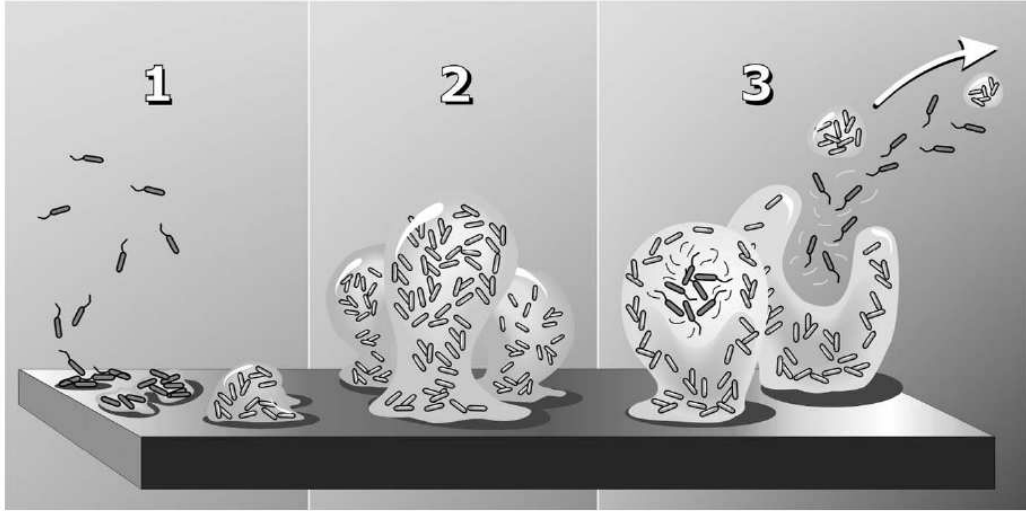
Biyofilm tabakasında derine indikçe çözülmüş oksijen miktarının hızla azalmaktadır. Bu koşullar anaerobik bakteriler için biyofilm tabakasının derinlerinde bir yaşam alanı oluşturmaktadır.

Bakteri sulu çevrelerde düşük miktarda kimyasal ile karşılaşır. Bu, bakterilerin büyümeleri için yeterlidir ve sonrasında bakteriler su içerisinde yüzer durumda kalırlar. Yüzen durumdaki bakteriler ancak besin değeri seviyesi yüksek ise yüzeylere saplanmaktadır. Bakteriler çubuk olmayı denerler ve yüzeye tutunurlar yani sessil durumuna gelirler. Bu onların ekzopolimerik katman salgıladığını gösterir. Bu değişim, ince biyofilm oluşumuna katkıda bulunmaktadır. EPS'in fonksiyonları,

1. Biyofilmin içerisindeki hücreleri bir araya getirmek
2. Hücreleri zararlı koşullara karşı korumak
3. Suyu bünyesinde tutmak
4. Besinleri toplamak (Cloete, 2003; Little ve Lee, 2007)

Görüldüğü gibi EPS, biyofilm yapısında iskelet vazifesi görmektedir (Şekil 3.2). Bakterilerin yüzeye tutunmasını sağlayan EPS, içerisinde besin kaynağı olan kimyasallar içerir (Little ve Lee, 2007; Çetin, 2007). Türden türe değişmekle beraber, pH değeri 7 iken EPS üretiminin en yüksek düzeyde olduğu bildirilmektedir. Buldukları ortam şartlarına bağlı olarak biyofilm tabakasında % 10-25 oranında bakteri, % 75-90 EPS bulunur.

Su, biyofilmin en önemli bileşenidir ve toplam matriksin %97'sini oluşturmaktadır. Su bakteri hücrelerinin EPS'si içinde bağlanabilir veya bir çözücü olarak var olabilir. Bu nedenle biyofilm tabakası jelatimsi ve kaygan bir yapıdadır. Su tutma özelliğinden dolayı biyofilm, mikroorganizmaları kuruluğa karşı korur. Biyofilmde EPS ve mikroorganizmaların yanı sıra iyonlarda bulunabilmektedir. Herhangi bir biyofilmin içeriği ortam koşullarına göre değişmektedir (Little ve Lee, 2007).



Şekil 3.2 Biyofilm yaşam döngüsü : (1) katılma aşaması (2) kolonilerin büyümesi (3) kümelerin ayrılması (Little ve Lee, 2007)

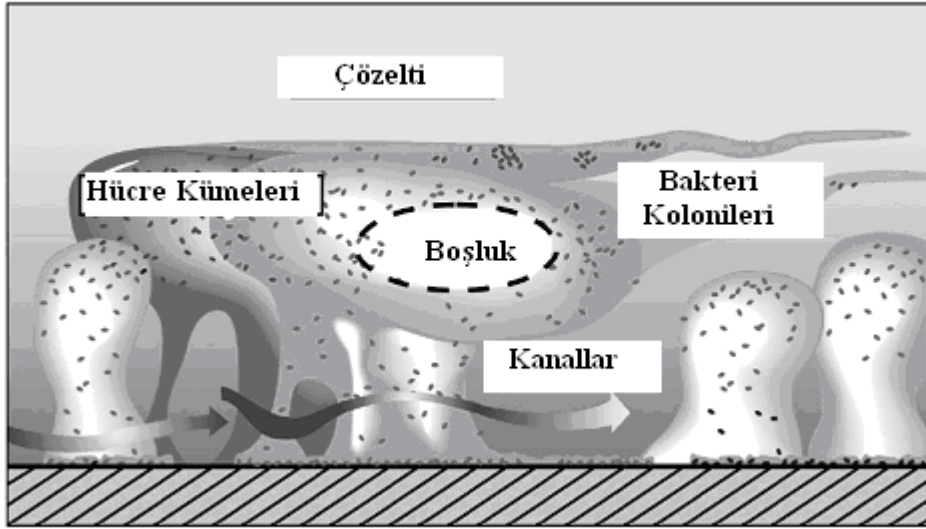
Gayossa vd. (2004), yüzeydeki metabolik ürünlerin birikmesiyle korozyon hızının arttığını saptamışlardır. Çelik gaz taşıma borularında sesil (tutunan) ve planktonik (yüzen) bakterilerin etkisini incelemiştir. Metal yüzeyinde tutunan bakterinin SRB türü *Desulfibvrio* ailesinden olduğunu belirlemiştir. Korozyon hızının yüzen bakteri sayısından değil tutunan bakteri sayısından etkilendiğini görmüşlerdir.

Biyofilmin gelişimi metal yüzeyindeki mikrobiyal hücrelerin büyümesine bağlıdır. Bu hücreler su, rüzgâr vb. gibi dış etkenlerden kolaylıkla etkilenir ve dağılırlar. Bir aradaki mikrobiyal hücreler çeşitli yükseklikteki kuleler oluşturarak, besinlerin ulaştırılması ve metabolik ürünlerin uzaklaştırılması için ilkel bir dolaşım sistemi olarak görev yapan su kanallarına sahiptirler. Mikrobiyal hücreler aynı zamanda yüksek kayma gerilimine sahip olarak oluşurlar. Hücre kümelenmesi ve su kanallarının oluşumu şematik olarak gösterilmiştir (Şekil 3.3). Biyofilmin gelişmesiyle üst tabak ile alt tabaka arasında farklılık göstermektedir. Üst tabakada bakterilerin aerobik (oksijenli) solunum yapmasından dolayı oksijen gradyenti meydana gelir. Alt tabakada ise kalınlaşan biyofilm tabakasından dolayı anaerobik (oksijensiz) koşullar oluşmaktadır (Little ve Lee, 2007; Sungur, 2007).

Yüzeydeki kümelenme süresi, malzeme ve ortama göre değişik zamanlarda görülebilir. Örneğin deniz suyunda paslanmaz çelikler de birkaç saat, akıcı tatlı su içindeki çelikte bir hafta, tatlı su ortamında ise birkaç ayda meydana gelebilmektedir (Sedat, 2007).

Kümelerin ayrılmasında, kayma gerilimi biyofilm içindeki akışa, taşınım etkilerine, transfere

ve reaksiyon hızına bağlıdır. Ayrılma, erozyon ve kabuk değişimi olmak üzere iki aşamadan oluşur. Biyofilm erozyonu, tek yada çoklu hücrelerin biyofilmden uzaklaşmasını biyofilm-sıvı arasındaki kayma gerilimi ile ilişkilendirir. Kayma gerilimindeki artış erozyonu artırır ve biyofilm birikim hızını azaltır. Erozyon hızı ampirik gözlemler sonucu biyofilm kalınlığı ve yoğunluğu ile anlaşılabilir (Little ve Lee, 2007).



Şekil 3.3 Biyofilm şekillenmesinde hücre kümelenmesi ve su kanallarının oluşumu (Little ve Lee, 2007)

Birçok araştırmaya göre akış hızı ile EPS arasında ilişki olduğu görülmüştür. Suyun hızı ve biyofilm oluşumuna etkisi hakkında tartışmalar sürmektedir. Flemming vd. (2006) göre yüksek akış hızlarında dahi ortamdaki yüksek kayma gerilim kuvvetleri biyofilm oluşumunu engelleyememektedir. Yüksek hız, biyofilmdeki EPS miktarında küçük bir etki yapabilmektedir. Su sistemlerinde akış hızı türbülans akış olduğunda EPS üretimi ve bakteri sayısının yüksek olduğu gözlenmiştir. Biyofilm büyümesinin önüne geçilmesi için 3m/s veya 4m/s hızlarında bir akış sağlanmalıdır.

Flemming vd. (2006)'na göre yapılan analizlerin sonucu, alt tabakada açıkça EPS üretimi belli olmaktadır. Aynı sayıdaki hücreler paslanmaz çelikte, yumuşak çeliğe kıyasla daha fazla EPS üretmektedir. Nikel ve kromun etkisi, bakterinin daha fazla EPS üretebildiğini göstermektedir. Malzeme cinsine göre EPS kompozisyonunun değiştiği gözlenmiştir. Biyofilmin ağırlığı paslanmaz çelikte, yumuşak çeliğe oranla çok düşüktür (Flemming ve Sand, 2006).

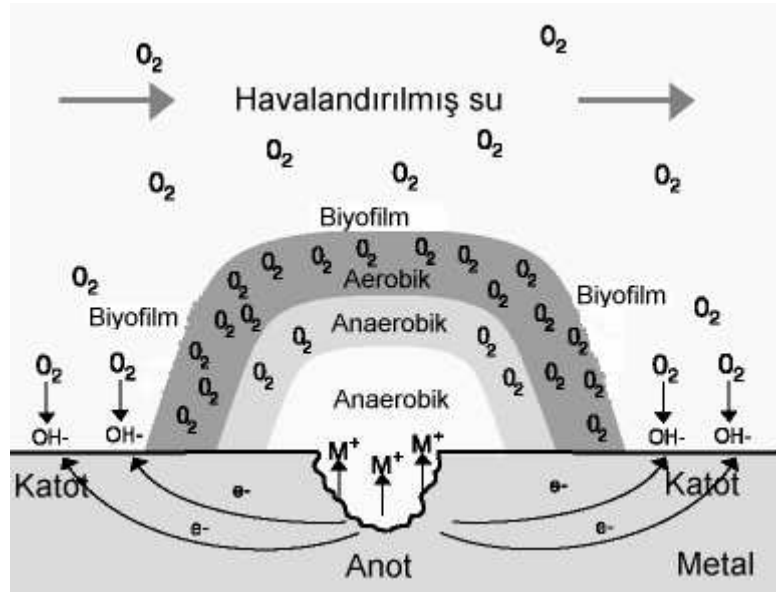
### 3.5 Mikrobiyolojik Korozyon Oluşum Mekanizması

Metal yüzeyi üzerinde mikroorganizmaların fiziksel olarak varlığı ve metabolik aktivitelerini devam ettirmeleri mikrobiyolojik korozyon veya bir başka ifade ile biyokorozyona sebep olur. Bakterilerin sebep olduğu korozyon tek bir cins değildir. Biyokorozyon; oyuklaşma, çatlak korozyonu, alaşım bozulması, gerilme korozyonu kırılması, tortu altı korozyonu ile sonuçlanır. Biyokorozyon oluşum mekanizması Şekil 3.4'de şematik olarak gösterilmiştir.

Genel korozyon, tüm yüzeyi veya en azından ıslak olan yüzeyi etkiler. Buna karşın MIC, oldukça bölgeseldir. MIC, bir tümsecik ve bu tümseciğin altında bir oyuk oluşturur. Tümsecik sayısı az veya çok olabilir.

Bakteriler bu yumrular içerisinde nadiren tek başlarına, ancak çoğunlukla farklı tür ve gruplardan oluşan karışık topluluklar halinde faaliyet gösterirler. Farklı bakteriler, topluluk içindeki farklı işlevleri yerine getirirler. Bu etkileşim, mikroorganizma topluluğunu meydana getiren türlerden bazıları açısından olumsuz özellik taşıyan ortamlarda bile topluluğun ayakta kalmasını sağlar.

Örneğin, aerobik bir ortamda anaerobik bakteriler genellikle engellenir veya öldürülürler. Ancak, topluluk içerisindeki aerobik bakteriler, sudaki oksijeni tüketerek tümseciğe nüfuz eder. Bu sebeple, tümseciğin iç kısmındaki oksijen seviyesi, anaerobik bakterilerin yaşamasını sağlayacak seviyelere düşmüş olur. Şekilde biyofilmin altında oksijenin tükenmesi sebebiyle oyuklanmanın nasıl başladığı gösterilmektedir

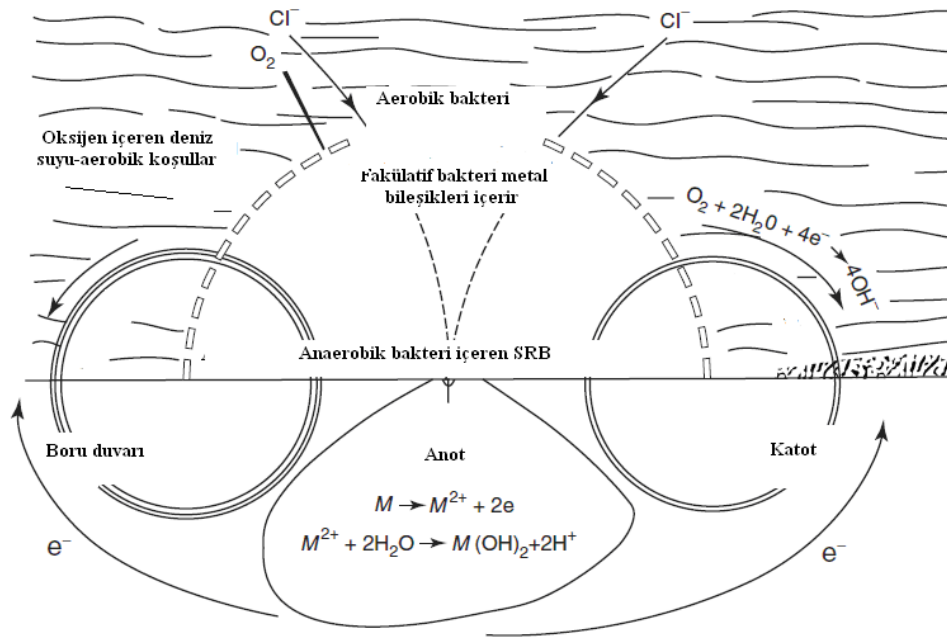


Şekil 3.4 Farklı havalandırma bölgelerinde bakteri etkisi ile biyokorozyonun oluşumu

Yukarıda belirtildiği gibi, MIC bir oyuk oluşumunu örten tek bir tümsecik olarak faaliyet gösterir (Şekil 3.5). Bu prosesin gelişimi aşağıda belirtilen üç aşamada olur:

1. Aşama: Bakterilerin bağlanması.
2. Aşama: Tümsecik ve başlangıç oyuğunun büyümesi.
3. Aşama: Oyuk ve tümsecikün olgunlaşması.

1. Aşama: MIC'in oluşması için, bakterilerin sisteme, örneğin bir püskürtme sistemine, girmesi şarttır. Bir tümsecik birçok farklı bakteriyi içermesine rağmen, bu bakterilerin aynı anda ulaşmaları, faaliyet göstermeleri gerekmez. Bakterilerin kendilerini borunun iç duvarına bağlamaları için, uygun bir yer bulmaları gerekir. Bu yerler, absorbe edilen besinleri içeren ve bakterilerin bağlanabileceği metalürjik özelliğe sahip yerler olarak tarif edilir. Bu özellikler, MIC'in oluşması ve kaynaklı bağlantılar, boru dikişleri, önceden mevcut olan korozyonlar, inklüzyonlar (kalıntılar) vb. gibi boru yüzeyinde düzensizlikleri içermesi için kritik önemdedir.



Şekil 3.5 MIC'unda oyuk oluşumu

2. Aşama: Bakteriler, başarılı bir şekilde bağlandıktan sonra ikinci aşama başlar. Tümsecik oluşur oluşmaz, mevcut şartların, çevreleyen yüzeyden kimyasal olarak farklı olmasına yol açar. Bu farklılığın en önemlisi, önce çatlak korozyonuna yol açan hızlı korozyonun başlamasıdır. Bakteri veya organizma topluluğunun bu aşamadaki özelliklerinden bazıları

şunlardır:

Bakteriler, tümsekciği baştanbaşa kuşatır; pH seviyesi, çatlak içinde düşmüştür (asidik ortam), ancak halen 4'ün üzerindedir. Bu düşük pH derecesi, ortamın korozyonluğunu artırır ve belirli bakteri türlerinin büyümesini teşvik eder. Asidik seviyenin yükselmesi, genellikle yan ürün olarak organik asitleri üreten asit üretici bakteriler tarafından sağlanır. Bu asit, yan ürün olarak hidrojen protonlarının oluşumuna ve pH derecesinin daha da düşmesine yol açan diğer bakteriler için bir besin kaynağı oluşturur.

3. Aşama: Olgunlaşmış oyuk üzerinde sürekli bir tümsekcik oluşumu söz konusudur. Bu durum hem oyuk derinliğini artırır, hem de tünel özelliğinde bir yapı oluşmasına yol açar. Burada en önemli özellik, pH değerinin 4'ten küçük olmasıdır. Yüksek asit seviyesine katkıda bulunan faktörlerden biri, ikinci aşamada bahsedilen zayıf organik asitlerdir. Bu zayıf asitler, sudaki klorür ile birleşerek daha kuvvetli bir asit haline dönüşebilir ve hidroklorik asit üretilir. Oyuk bölgesindeki yüksek asitliğin bir sonucu olarak, canlı bakteriler sadece tümsekciğin dış kısmında mevcuttur ve korozyon, geleneksel elektromekanik korozyon prosesi şeklinde devam eder (Tamirci, 2006).

Örneğin, metal boru yüzeylerinde mikroorganizmalar boruların oyuk kısımlarında yaşam alanı bularak korozyona doğrudan etki ederler. Çelik boru yüzeylerinde Anerobik bakteriler; SRB'ler hidrojen tüketir ve polarizasyon kaybına sebebiyet verirler. Aynı zamanda diğer bakteriler, oksijen tüketen ve sülfiti sülfata okside eden tür bakteri örneğin Thiobacillus Thiooxidan'ların metabolik aktivitesi sonucu %10 konsantrasyonunda  $H_2SO_4$  oluştururlar. Bu tür oluşumlar sayesinde korozyon devam eder (ASTM, 1992).

### 3.6 Katodik Depolarizasyon Teorisi

SRB'nin sülfatı indirgemesi korozyon bakış açısı ile ilk defa 1934 yılında açıklanmıştır. Bu bakterilerin hem su ortamında hem de toprak ortamında farklı metal ve alaşımların çukur korozyonuna uğramasında üstlendiği rol ortaya konulmuştur. SRB etkisi ile çelikte meydana gelen korozyonu açıklamak amacıyla önerilen çeşitli modeller mevcuttur.

Bu modellerden en eski olanı Von Wolzogen Kuhr ve Van der Vlugt adlı iki bilim adamı tarafından ortaya konulan "katodik depolarizasyon teorisi" veya literatürde bilinen adı ile "klasik teori" dir (Little, 2007).

Bakteri, sülfatın indirgenmesi için, "hidrojenaz" enzimi vasıtası ile katodik hidrojeni kullanır. Klasik teoriye göre tepkime denklemleri Çizelge 3.1'de verilmiştir:

Çizelge 3.1 Katodik polarizasyon teorisine göre reaksiyon oluşumları (Sungur,2005)

Tanım	Reaksiyon
Anodik reaksiyon	$4\text{Fe} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{e}^-$
Suyun ayrışması	$8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{H}^+ + 8\text{OH}^-$
Katodik reaksiyon	$8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 8\text{H}$
Katodik depolarizasyon	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$
Korozyon ürünü	$\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$
Korozyon ürünü	$3\text{Fe}^{2+} + 6\text{OH}^- \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_2$
Toplam reaksiyon	$4\text{Fe} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeS} + 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$

Araştırmacılar, SRB bakterisinin korozyona uğrayan metal üzerindeki ana etkisinin hidrojenaz enzimi vasıtası ile metal yüzeyinden hidrojen iyonunu uzaklaştırması olduğunu kabul etmektedir.



Klasik teori, prosesin anlaşılması açısından oldukça kolaydır. Ortamda demir iyonu bulunmaması halinde  $\text{S}^{2-}$  iyonu,  $\text{H}_2\text{S}$  oluşturmak üzere protonlar ile birleşecektir.

Katodik polarizasyon teorisi oldukça iyi bir teori gibi görünmesine rağmen, pratik uygulamalardan elde edilen sonuçlarla pek uyum göstermemektedir. Örneğin, bu teoriye göre korozyona uğrayan demirin demir sülfüre oranı ( $\text{Fe}/\text{FeS}$ ) 4:1 olması gerekirken, pratikte bu değer 0.9-1 arasında değişmektedir. Katodik depolarizasyon teorisine alternatif teoriler türetilmiştir (Tamirci, 2006).

### 3.7 Mikrobiyolojik Korozyonun Meydana Geldiği Yapılar

Mikrobiyolojik korozyon genelde toprakta, tatlı suda, tuzlu suda ve bazı endüstriyel koşullarında (liman, petrol, sanayi) meydana gelmektedir (Çizelge 3.2). Korozyon ile oluşturulan hasarın %20 civarında olduğuna inanılmaktadır. Tüm petrol ve gaz endüstrisindeki kayıplar 100 milyon doları bulduğu belirtilmiştir. SRB bakterilerinin petrolü kontamine ederek, petrolün sülfür seviyesini arttırdığı da görülmüştür.

Çizelge 3.2 Sanayi kollarına göre mikrobiyolojik korozyona rastlanan yapılar

Sanayi	Sorunlu alanlar
Kimyasal işlemler	Paslanmaz çelik tanklar, boru hatları ve flanjlı bağlantılar, özellikle doğal nehir suyu veya kuyu suyu ile yapılan sızdırmazlık testinden sonra kaynaklı alanlar.
Nükleer enerji üretimi	Karbon ve paslanmaz çelik borular ve tanklar, bakır, nikel, pirinç, alüminyum, bronz soğutma suyu boruları, özellikle imalat hidrostatik testi ve kesinti periyotları esnasında.
Denizden karaya, karadan denize petrol ve gaz nakli	Petrol ve gaz yükleme, taşıma, boşaltma vb. sistemleri, özellikle SRB'nin oluşturduğu sülfürlerden etkilenmiş alanlar.
Yer altı boru hatları	Organik madde ve herhangi bir SRB kaynağının etkilediği yaklaşık olarak nötr pH değerindeki su, doymuş killi toprak.
Su arıtımı	Isı değiştiriciler ve boru sistemleri
Kanalizasyon atıklarının taşınması ve işlem görmesi	Beton ve takviyeli beton yapılar
Otoyol bakımı	Drenaj boru sistemleri
Havacılık	Alüminyum kanat tankları ve yakıt depolama tankları
Metal işleme	Makine işleme yağları ve emülsiyonlarının bozunmasından kaynaklanan aşınma

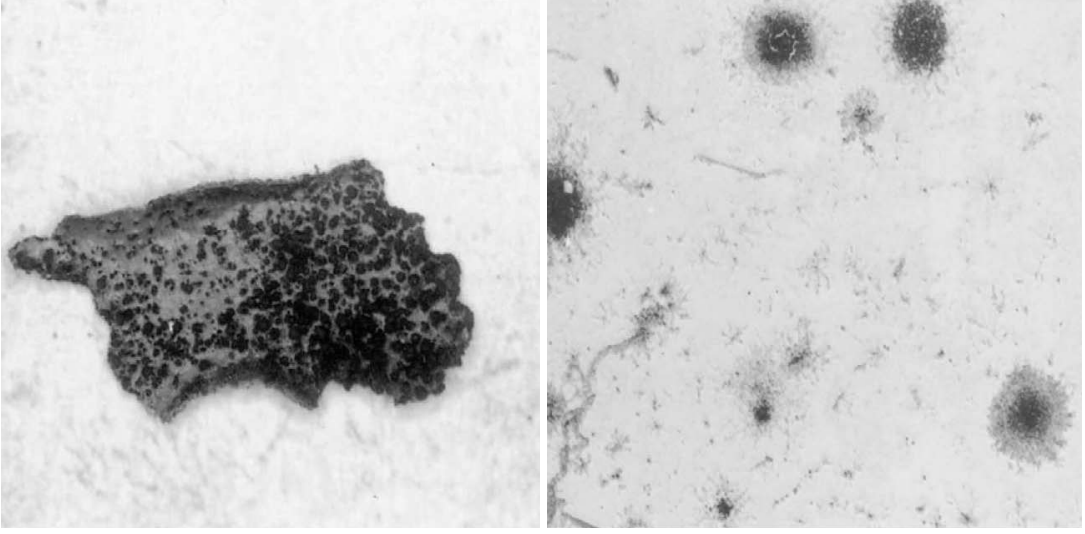
### 3.7.1 Hava Araçlarında Görülen Mikrobiyolojik Korozyon

Mikrobiyolojik korozyon ilk olarak 1950 yıllarında uçakların yakıt tanklarında görülmüştür. Yakıt ve tuzlu su alanlarında mikroplar büyüme eğilimindedirler. Sentetik kauçuğun mikrobiyolojik büyümeyi desteklediği bulunmuştur. Bu durum C-130 askeri uçağında görülmüştür. Mantar mikrobiyosu başta olmak üzere bir grup mikrobun bu durumlara yol açtığı gözlenmiştir. Birçok durumdaki korozyon *Cladosporium Resinae* ile ilişkilendirilir. Mikroorganizmalar Arjantinli araştırmacılar tarafından tanımlanmıştır. Yakıt tankı malzemesi alüminyum 2024 alaşımıdır. Yakıt tankı içerisinde fungusler yakıt/su arayüzeyinde aktif halde bulunmuşlardır (ASTM, 1992).

Little vd. (2000), H-53 uçağındaki poliüretan kaplı Al-2024 yüzeylerinde 8 adet mantarın (*Pestotia*, *Trichoderma*, *Epicoccum*, *Phoma*, *Stemphylium*, *Hormodendrum* (*Cladosporium*), *Penicillium*, and *Aureobasidium*) korozyon ilişkisi sunulmuştur. Mantarlar kaplama yüzeyinde besin ve suya ihtiyaç duyarlar. Poliüretan kaplamayı aşındırmanın mantar



olmadığını belirtmiştir. Helikopterlerde metal yüzeylerde hidrolik sıvı vs. yollarla besin üretildiğinden bahsetmek mümkündür.



Şekil 3.6 Kaplama altında soyulmuş kabuk görünümdeki mantar kolonisi (2X ve 40X görüntüsü)

Farklı uçakların korozyona uğrayan bölümlerinden alınan 46 örnekte 208 mikroorganizmaya (158 bakteri, 36 yeast ve 14 mantar) rastlanmıştır. Laboratuvar testleri ile Al-7075 alaşımında sebep olan mikroorganizmaları belirlenebilmektedir. Ancak kesin olarak uçağın işleyişi esnasında meydana gelen korozyonu destekleyen organizmalar hakkında fikir beyan etmek olağan dışıdır.

Norgaard (1991) yaptığı çalışmada mikroorganizmaların kaplamaya tutunarak hareket etmediklerini veya blister oluşumuna sebep vererek oyuk oluşturmaya ihtiyaç duymadıklarını belirtmektedir. Bunun yerine mikroorganizmalar dışarıdan salgıladıkları metabolitler sayesinde kaplama ile reaksiyona girerler veya çözüldürürler. Çinko kromatın mantarları öldürdüğü kromat kaplı yüzeylerde büyümeye rastlanmamıştır.



Şekil 3.7 Uçakların yolcu bölümündeki poliüretan kaplı Al 2024 alaşımında mantar oluşumu

### 3.7.2 Deniz Suyunda Görülen Mikrobiyolojik Korozyon

Deniz suyu içerisindeki yapılar köprüler, petrol arama tesisleri, boru hatları korozyona elverişli bir ortamda bulunmaktadır. Elektrik iletkenliği yüksek olan deniz suyu yaklaşık %3.5 NaCl içerir ve pH değeri 8 civarındadır. Deniz suyunda genellikle korumasız karbon çeliği, düşük alaşımlı çelik, paslanmaz çelik, bakır ve nikel alaşımları, titanyum ve kompozit kullanılan malzemelerdir.

Karbon çeliğinde SRB biyofilm ya da metal yüzeyinde bulunur. Metal yüzeyinde artan sülfid konsantrasyonu SCC veya hidrojen gevrekliğine sebebiyet verebilir. Hidrojen gevrekliği karbon çeliğinde katodik reaksiyona yol açmaktadır.

Oluşan atomik hidrojen ile çeliğin oyuklanması muhtemeldir. SRB tarafından oluşan hidrojen sülfür ( $H_2S$ ) varlığından dolayı moleküler hidrojen oluşumu gecikirken, hidrojenin metale adsorbe olması artar ve hidrojen gevrekliği meydana gelir. Korozyon hızları ortalama 0.1 mm/yıl olarak görülmektedir. Güney Afrika'daki bir çelik sac yapısında 1.25mm/yıl korozyon hızı gözlenmiş ve yüzeyde oluşan siyah sülfür tabakası SRB ile ilişkilendirilmiştir.

Katodik potansiyel olarak -1000mV uygulaması paslanmaz ve karbon çeliğinde pH'ı düşürürken SRB'nin artmasına neden olur. Katodik koruma alanında farklı çalışmalar yapılmış ve -880mV ile -1024mV arasında potansiyel uygulamanın yeterli olduğu görülmüştür. Bu değerler suyun içerdiği kimyasal parametrelere göre değişmektedir.

### 3.7.3 Soğutma Suyu Sistemlerinde Görülen Mikrobiyolojik Korozyon

MIC oluşturan mikroorganizmalar metali tüketmemektedir. Sadece korozif özellikteki asit,

alkali ve redükleyici ajanlar; amonyak, hidrojen sülfür gibi bileşikler oluşturarak metale zarar verirler. Sülfat indirgeyen, demir çöktüren, nitrit oksitleyici bakteriler soğutma kulelerinde veya soğutma sularında MIC mekanizmasına sebep olurlar. Bunlara ek olarak iki diğer mekanizma; nitrate redükleyici bakteri ve asit üreticiler MIC'e sebep olur. Nitrat redükleyici bakteri, nitrat ve nitriti nitrojen, amonyağa yüksek pH 9-11 aralığında çevirmektedir. Böylece bakır alaşımlarına saldırarak zarar vermektedir. Nitrat redükleyici bakteriler amonyak üreten bakteriler olarak bilinirler. Asit üreticiler ise organik (asetik asit vs.) ve inorganik (sülfirik, nitrik, hidrojen sülfid vs.) bileşikleri asite çevirir.

Soğutma suyundaki mikroorganizmalar içinde bakterinin yanında yosun ve mantarlar da olabilmektedir. Havadaki toz partikülleri de bakteri, mantar ve yosun içermektedir.

Çizelge 3.3 Yaygın olan mikroorganizmalar ve etkileri

Organizma	Görevi	Sorunlar
<i>Desulfovibrio</i>	Sülfatı indirgeyerek H <sub>2</sub> S üretir	Metale karşı koroziftir.
<i>Clostridium</i>		Kromatları azaltır.
<i>Thiobacillus</i>		Kloru yok eder.
<i>Gallionella</i>	Fe <sup>+2</sup> iyonlarını Fe <sup>+3</sup> iyonlarına dönüştürür	Çinko nun çökmesini sağlar.
<i>Crenothrix</i>		Demir oksit tabakası oluşturur.
<i>Sphaerotilus</i>		Korozyonu artırır.

MIC farklı alaşımları farklı yollarla etkilemektedirler. Yumuşak çelikte halka oluşumu, SRB kolonisinin H<sub>2</sub>S üreterek büyüdüğünü belirtir. SRB'ye maruz kalmış yüzeyde iki ayda oluşan siyah tabaka gözle görünür durumdadır. Pacheco (1987) yaptığı çalışmada ilaç fabrikasındaki açık soğutma kulesindeki yumuşak çeliğin korozyon hızının 0.2mm/y'dan 0.4mm/y'a artışının MIC'den dolayı olduğunu söylemektedir. Bakır alaşımlarında ise MIC birkaç tipte olabilmektedir. Bakır alaşımlarında oyuklanma ve genel korozyon görülmektedir. Oyuklanma sonucu meydana gelen bakır sülfid korozyonu, sülfat indirgeyen bakterinin oluşumu ile olmaktadır. Aynı zamanda Amonyak üreten bakteriler bölgesel korozyona sebep olabilirler. Mavi/siyah bölge mikrobiyolojik korozyonu tanımlamaktadır (Puckorius, 2003).

Soğutma kulelerinde bakteri, mantar, su yosunu gibi çok farklı mikroorganizmalar bulunmaktadır (Sungur,Cotuk,2005; Bentham 2000; Shelton vd. 1994). Sungur (2005)'te yaptığı çalışma da soğutma kulelerinde sülfat indirgeyen bakteri de bulunduğunu belirtmiştir.

Alüminyum alaşımlarında genel metal kaybı ya da bölgesel oyuklanma olarak görülür. Anaerobik bakteriler alüminyum metalinin yüzeyindeki oksit filme saldırır. Bu saldırılar sonucunda metalde bölgesel korozyon ya da oyuklanma görülür. Alüminyum alaşımlarındaki

korozyon galvanizli çelikteki ile benzerlik gösterir (Puckorius, 2003).

Soğutma suyu kimyasının korozyon üzerinde etkisi vardır. Çözünen O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları korozyon esnasında suyun korozifliğine etki eder, neticesinde kapalı sistemlerde suyun daha saldırgan davrandığı görülür. Açık sistemler, soğutma kulelerindeki boyler ve çevrim suyunda bakırda Cu<sub>2</sub>O koruyucu filmi oluştuktan sonra oksijeni uzaklaştırılmış olur. Açık sistemlerde su yüzeyinde O<sub>2</sub> konsantrasyonu 20 °C'de 9 ppm seviyelerine ulaşmaktadır (Bradford, 1998).

Su çevrim sistemlerinde, oksijen havadan veya taze sudan olmak üzere iki yolla suya geçmektedir. Soğutma kulelerinde oksijen içeren çevrim sularında korozyon hasarı meydana gelebilmektedir. Bakır ve alaşımlarında bu gibi durumlarda korozyon hasarı olmaz. Sadece amonyak içeren sistemlerde ya da örneğin demir korozyon ürünlerinin koruyucu tabaka olmadan bakır yüzeyinde bulunması durumunda korozyon olabilmektedir.

Oksijen toplayıcı olarak kullanılan sodyum sülfid (Na<sub>2</sub>S) katılması sonucu oluşan bakır sülfid (Cu<sub>2</sub>S) sebebiyle korozyon meydana getirir. Bakır sülfid haricinde oluşan korozyon ürünlerinden dolayı problem yaşanmamaktadır. Oksijen toplayıcı özelliğindeki sodyum sülfid boylerde tercih edilirken soğutma kulelerinde tercih edilmezler (TS EN 14868).

Çözünen mineraller suyun sertliğini bozmaktadır. Sertliği sağlayan iyonlardır. Elektrik iletkenliği artarken korozyon hücreleri daha etkin hale gelir, klorit ve nitrat, oksit filminin koruyuculuğunu azaltır. Sert sularda bikarbonat, kalsiyum ve magnezyum karbonatları olarak çökerek metal yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturur. Yumuşak sularda çözünen bikarbonat daha korozif etkiye sahiptir. Suyun sertliği genel olarak 50 ppm'den küçük CaCO<sub>3</sub> iken yumuşak, 350 ppm'den büyük CaCO<sub>3</sub> değerlerde sert suyu ifade etmektedir. Ppm, mg/L'ye eşdeğer bir birimdir (Bradford, 1998).

### **3.8 Mikrobiyolojik Korozyonu Engelleme Yolları**

Su sistemlerinde bakteri, yosun, mantar bulunabilirken bunların gelişmesi işletme açısından istenmemektedir. Biyolojik maddelerin sebep olduğu sorunlar, soğutma sistemlerinde yeşil yosun üremesinden, ıssız ve karanlık alanlarda bakterilerden kaynaklanan leke oluşmasına kadar değişik aralıkta gerçekleşir. Sonuçta, akışın gerekli olduğu ekipmanların tıkanması ortaya çıkabilir. Cansız yosun genellikle kokusundan ve çamurumsu birikiminden belli olur. Mikrobiyolojik korozyonun görüldüğü yerlerde çoğu zaman bakteriler kendilerini biyositten korumak üzere kir ve çamurla karışık durumdadır. Korozyona etki eden diğer faktörler; Nem, Oksijen, Çözüntüdeki maddeler, Diferansiyel madde konsantrasyonu, Sıcaklık, Basınç, Akış

hızı olabilmektedir. Birden çok yola başvurarak meydana gelen korozyonu engellemek mümkündür. Koruyucu kaplamalar, bakım, katodik koruma, kimyasal işlemler tercih edilen yöntemlerdir. Kimyasal işlemler ile sistemin sürekli olarak temiz tutulması amaçlanmaktadır. Katılan frenleyici ve biyositlerin farklı etkileri mevcuttur (Ashrae, 2003).

### 3.8.1 Frenleyici

Frenleyici kullanıldığında koruyucu film oluşturarak korozyon mekanizmasına müdahale ederek durdurulması ya da azaltılması hedeflenmektedir. Frenleyiciler anodik ve katodik bölgeleri etkilemesinden dolayı anodik ve katodik frenleyiciler olarak bilinirler. Anodik frenleyiciler korozyon potansiyelinde pozitif bir kaymaya neden olurken katodik frenleyiciler negatif bir kaymaya neden olurlar (Fischer, 2004)

**Anodik korozyon frenleyici**, Anot üzerinde koruyucu bir film oluştururlar. Bu koruyucular etkili olmalarına karşılık, yetersiz anodik koruyucu bulunması halinde tehlikeli olabilirler.

**Katodik korozyon frenleyici**, Katod üzerinde koruyucu bir film tabakası oluşur. Bu koruyucular azaltılan katod alanıyla doğru orantılı olarak korozyonu önlerler.

**Genel korozyon frenleyici**, Katodik veya anodik yüzeylerde koruyucu film oluştururlar. Tipik korozyon önleyiciler Çizelge 3.4'de verilmiştir. Korozyon önleyici kullanımında hem suyun özellikleri hem de korozyon önleyici özellikleri birbirini tamamlamalıdır.

Çizelge 3.4 Genel korozyon frenleyiciler (Ashrae, 2003)

<b>Genel Korozyon Önleyiciler</b>		
<b>Anodik korozyon frenleyiciler</b>	<b>Katodik korozyon frenleyiciler</b>	<b>Genel korozyon frenleyiciler</b>
Molibdat	Bikarbonat	Çözünebilir yağlar
Nitrit	Polifosfat	Azol
Ortofosfat	Fosfonat	Karboksilat
Silikat	Çinko	
	Polisilikat	

### 3.8.2 Biyosit

Endüstriyel su sistemlerinde soğutma suyundaki mikrobiyolojik aktiviteyi kontrol etmenin en pratik ve efektif yolu biyosit kullanımınıdır. Bu kimyasalların organizmaları öldürmeye veya büyümelerini engelleme kabiliyetleri vardır. Biyositler fonksiyonlarını değişik yollarla yerine getirirler. Bazı biyositler mikrop hücre duvarının geçirgenliğini değiştirmekte böylece mikroorganizmaların yaşam alanına karışmaktadırlar. Bazıları ise sadece hücre duvarına zarar

verirler.

Kule suyu ağırlıkla temiz su görünümde olmalı ve yüzeyinde yağ filmi, köpüklenme, kirlilik toplanması olmamalıdır. Yağ soğutma kulesi, kondenser ve ısı değiştirici de ısı transferini engellediğinden kule suyunda bulunmaması gerekir. Köpük ve kirlilik unsurları bakteri gelişmesi için gerekli besin değerini taşımaktadır (Rosa, 1992).

Düzenli bir programdan yoksun soğutma kulesinde biyosit kullanımı yetersizdir. Kötü durumda olan sistemlerde organik maddeler biyositleri nötr hale getirerek kimyasal maddelerden bir koruyucu örtü ürettikleri gözlenir. Bu gibi durumlarda daha fazla biyosit kullanımına gereksinim duyulur (Mccann 1988; Brcadbent vd., 1992).

Oksitleyici bir biyosit yüksek derişimleri korozyona katkı sağlayabilirler. Bu sayede kulenin temiz tutulması ve mikroorganizmalar için üreme ve beslenme zemini azaltılır (Ashrae, 2003).

### 3.8.2.1 Biyositlerin Sınıflandırılması

Kimyasal maddelerin eklenmesi ile korozyonun önlenmesi veya kontrol edilmesinde biyosit kullanılır. Bunlar klor gazı, ozon gazı, brom gazı gibi inorganik ve izothiazol, dörtlü amonyum bileşikleri, glutaraldehit gibi organik maddeler olabilirler (Videla, 2002).

Su sistemlerinde biyolojik gelişmeyi kontrol etmede kullanılan kimyasal biyositler özellik ve amacına bağlı olarak ikiye ayrılırlar. Bunlar sırasıyla oksitlenen biyositler ve oksitlenmeyen biyositlerdir.

### 3.8.2.2 Oksitlenen Biyositler

En yaygın kullanılan oksitlenen biyosit klordur. Klor biyosit olarak kullanıldığı da, genellikle ph'nin 6.5 ile 7.5 aralığında olduğu düşünülür. Düşük ph, korozyonu hızlandıracaktır. 0.1'den 0.2 mg/L'ye olan sürekli işlem değerleri yaygındır ama aralıklı işlem, 0.5'den 1mg/L'e kadar olan değerlere ihtiyaç duyar. Klor bakteri ve alglerin her ikisinde de iyi etkiye sahiptir. Ancak Desulfovibrio güçlü direnç geliştirebilir, klor konsantrasyonunun da artış sağlamak veya alternatif biyositle değiştirmek gerektirir. Örneğin diğer klor kaynakları olan tuz bileşikleri NaClO ve (Ca(ClO)<sub>2</sub>)'dır. Bu tuzlar, klor gazı ile aynı yolla görev yapmaktadırlar (Videla,2002). Belli başlı biyositlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 3.6'da verilmiştir (Reza, 2008).

Klor su ile hidrolize olarak HClO ve HCl oluşumuna yol açar. Diğer oksitlenen biyosit ClO<sub>2</sub> gazı suda HClO'ya dönüşmez ama çözeltide yalnızca ClO<sub>2</sub> olarak mevcuttur. Geniş ölçüde

ClO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> ile kirlenmiş soğutma suyunda kullanılır (ASTM, 1992).

### 3.8.2.3 Oksitlenmeyen Biyositler

Oksitlenmeyen biyositler oksitlenenlere oranla daha etkindirler. Çünkü bunların biyolojik gelişimde bakteri, algler, fungusları kontrolleri iyidir.

Glutaraldehit kullanımında su yüzeyinde bulunan yosun, mantar ve SRB'ye karşı etkili olabilmektedir. Geniş pH üzerinde ve sıcaklık aralığında, klor ile uyumlu olarak görevini yapar. Glutaraldehit'in fonksiyonel grubu, basit protein bileşenleri ile (-OH,-NH<sub>2</sub>,-COOH ve -SH ) hücre duvarında, hücre zarında veya stiplozmada reaksiyona girer.

Çizelge 3.5 Endüstriyel su sistemlerinde kullanılan mikro biyositler (ASTM, 1992)

Biyosit		Özellikler	Etki ettiği organizmalar	Kullanım Derişimi(mg/L)
Klor	Oksitlenen	NH <sub>2</sub> gruplarıyla reaksiyona girerler,yüksek pH' larda etkinliğini kaybederler	Bakteri ve yosuna karşı çok iyi etkili	0.5-1
Klor dioksit		pH'a duysarsız, NH <sub>2</sub> gruplarının varlığında kullanılabilir	Bakterilere karşı çok iyi,mantar ve yosuna karşı iyi etkili	0.1-1
Brom		Geniş pH aralığında etkindirler	Bakteri ve yosuna karşı çok iyi etkili,mantarlara karşı az etkili	0.2-0.4
Organo bromide	Oksitlenmeyen	-	Bakterilere çok iyi etkili	0.5-24
Metilen (bis tiyosiyatat)		pH değeri 8 üzerinde hidrolize olurlar	Bakterilere karşı çok iyi etkili , yosunlar ve mantarlara karşı az etkili	1.5-8
İzothiazol		pH'a duysarsız,HS ve NH <sub>2</sub> gruplarıyla deaktive olurlar.	Bakteri ve yosuna karşı çok iyi,mantarlara karşı iyi etkili	0.9-13
Dörtlü amnoyum bileşikleri		Köpürmeye meyilli yapıdadır.yüksek oranda yağ içeren sistemlerde etkin değildir.	Bakteri ve yosuna karşı çok iyi, mantarlara iyi etkili	8-35
Glutaraldehit		NH <sub>2</sub> gruplarıyla deaktive edilebilir,geniş ph aralığında etkindirler.	Bakteri,mantar,yosuna karşı çok iyi etkili	10-75

Amerika birleşik devletleri çevre koruma derneği tarafından maksimum 50 ppm glutaraldehit

konsantrasyonuna izin verilir. Glutaraldehit suda çözünebilir ve yağda çözünemez. Biyosit formülasyonu su, metanol, izopropanol ve diğer kombinasyonlarını içerebilir. Bu alkoller glutaraldehitin yaygınlık kapasitesini arttırmak ve depolama esnasında katılaşmayı engellemek amacıyla ilave edilirler. Bazı ürünler %2-5 dördü amonyum bileşikleri (QUATS) içerebilir, bu bileşikler çeşitli koşullarda biyosit aktivitesinin artmasını sağlar (ASTM, 1992; Videla, 2002).

İzothiazol diğerlerine nazaran yeni sülfür içeren bileşiklerdendir. Yosun ve bakterileri kontrolde etkindirler. Biyosit geniş pH aralığında aktivite de azalma olmadan kullanılabilir.

Dördü amonyum tuzları alkalın pH aralığında yosun ve bakterilere karşı en efektif biyosittir. Dördü amonyum tuzları hücre duvarının geçirgenliğini azaltarak hücre ölümüne sebebiyet verir. Fakat bu bileşikler ağır biçimde kir, yağ yoğun sistem içerisinde kolayca etkisizleştirilirler (ASTM, 1992)



Çizelge 3.6 Biyositlerin avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırması (Reza,2008)

<b>Biyosit</b>	<b>Avantaj</b>	<b>Dezavantaj</b>
<b>Klor</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Geniş etkinlik spektrumu</li> <li>Artan etkiye sahip</li> <li>İleri teknoloji mevcut</li> <li>Uygun yerde üretilebilir</li> <li>Düşük konsantrasyonda aktiftir</li> <li>Biyofilm matriksini yok eder ve ayırmayı destekler</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Toksit içeren üründür</li> <li>İnatçı bileşiklerin bakterilerle ayrışabilenlere oranla bozunmaları</li> <li>Gelişim direnci</li> <li>Biyofilm'de EPS ile reaksiyona girmesi</li> <li>Düşük işleme karakteristiği</li> <li>Elementel sülfüre okside olması(yüzeypden kaldırılması zor)</li> </ul>
<b>Hipoklorit</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ucuz</li> <li>Etkin</li> <li>Destabilite eder ve biyofilm matriksini söker</li> <li>Kolay tutulur</li> <li>Biyofilm kalınlığı kontrol için kullanılır</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Düşük stabilitede olması</li> <li>Oksitlenir</li> <li>Toksit içeren ürün</li> <li>Korozif</li> <li>Başlangıç adhezyon kontrol edilemez</li> </ul>
<b>ClO<sub>2</sub></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Uygun yerde üretilebilir</li> <li>Düşük ph bağımlılığı</li> <li>Hidrokarbona karşı az duyarlı</li> <li>Düşük konsantrasyonda etkili</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Patlayıcı gaz</li> <li>Güvenlik zafiyeti</li> <li>Toksit içeren ürün</li> </ul>
<b>Kloramin</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Biyofilme iyi işleme</li> <li>Mikroorganizmaya karşı muayyen</li> <li>Düşük toksit içeren ürün</li> <li>Yüksek arta kalan etki çünkü su karışımındaki madde düşük reaktiviteye sahip</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Askıya alınmış bakterilerde Klor'dan daha düşük etkinlik</li> <li>Gözlenen bakteri direnci</li> </ul>
<b>Brom</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Oldukça etkili</li> <li>Geniş mikrobik spektrum</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Toksit içeren ürün</li> <li>Bakteri direnci oluşumu</li> </ul>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Suya ve havaya ayrıştırmak</li> <li>Gerçekten toksit olmayan</li> <li>Kolayca üretilebilir.</li> <li>Düşük biyofilm matriks ve ayırmayı destekler ve kaldırır</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Yüksek konsantrasyon &gt;%3 yeterli</li> <li>Sıklıkla dirençle karşılaşır</li> <li>Korozif</li> </ul>
<b>Perocetid asit</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Düşük konsantrasyonda oldukça etkili</li> <li>Geniş spektrum</li> <li>Sporları öldürür</li> <li>Asedik asidi sudan ayrıştırır</li> <li>Toksit içeren ürün değil</li> <li>Biyofilm içine girer</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Korozif</li> <li>Stabil olmayan</li> <li>Çözülmüş organik karbon(DOC)'u artırır.</li> </ul>
<b>Formaldehit</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Düşük ücret</li> <li>Geniş anti mikrobik spektrum</li> <li>Stabil</li> <li>Kolay uygulanabilir</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Bazı organizmalarda dirençli</li> <li>Zehirli</li> <li>Kanserden şüphelenilir</li> <li>Protein-biyofilm yüzeylerde reaksiyona girer</li> <li>Yasal kısıtlamalar mevcut</li> </ul>
<b>Glutaraldehit</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Düşük konsantrasyonda oldukça etkili</li> <li>Geniş antimikrobik spektrum</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sudaki diğer karışımlarla uyumda problem yaşanmakta</li> <li>Birincil aminler tarafından inaktif</li> </ul>
<b>QUAC</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Düşük konsantrasyonda oldukça etkili</li> <li>Yüzey etkinliği biyofilm ayrımını destekler</li> <li>Gerçekten toksit olmayan</li> <li>Yüzeyp absorbe olarak ,biyofilm büyümesini sağlar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Düşük ph veya Ca<sup>+</sup>,Mg<sup>+</sup> varlığında inaktif</li> <li>Direncin gelişimi</li> </ul>

## 4. BAKIR VE BAKIR ALAŞIMLARINDA MİKROBİYOLOJİK KOROZYON

### 4.1 Bakır ve Bakır Alaşımalarında Görülen Mikrobiyolojik Korozyon

Su dağıtım borularında farklı ülkelerde korozyona rastlanmıştır. Binalardaki su dağıtım sistemlerinin yanında içme suyu borularında da bakır alaşımları kullanılmaktadır. Görülen korozyon türleri genel korozyon, oyuklanma korozyonu, erozyon korozyonu ve mavi-su olarak bilinmektedir (Little, 2007).

Bakır alaşımları iyi korozyon dirençlerinden, mekanik işlenebilirlik bakımından, iyi elektriksel ve termal iletkenlik, rahat lehimleme ve makro bozulma karşı direncinden dolayı sıklıkla deniz suyu borularında ve ısı değiştiricilerde kullanılmıştır. Nikel ve demir eklentisi bakır alaşımının mekanik özelliklerini geliştirirken, MIC'e olan duyarlılığı artırır. Oksijenli deniz suyunda, bakır alaşımının üzerinde bakır oksit olan küprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) filmi şekillenir. Küprit yüksek elektrik iletkenliğe sahip ve oksit katman boyunca bakır iyonlarının transferine izin verir. Bakır iyonları ve elektronları filmin içinden geçer. Bakır iyonları dağılır ve  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  gibi çöker (Little, 2007).

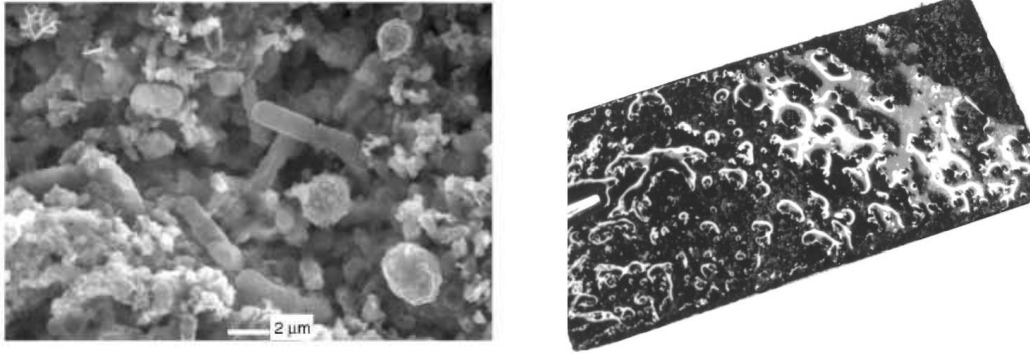
Mansfield ve Little (1992)'de 5 bakır alaşımının denize ortamına açık olan bakteriler tarafından 3 haftada kolonize olduğunu, alaşım kompozisyonundan bağımsız olduğunu göstermişlerdir. Korozyon oranlarının deniz suyunda, yapay deniz suyuna oranla daha fazla olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Deniz atmosferinde bakırın korozyonunda yüzeyde oluşan ilk tabaka ve korozyon ürünü küprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) olmaktadır. Küprit, yüksek elektrik iletkenliğe sahip ve oksit katman boyunca bakır iyonlarının transferine izin verir. Oluşan bakır iyonları deniz atmosferinde botallackite ( $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{Cl}$ ) olarak yeniden çökeltirler (Pollard ve ark., 1989).

McNeil vd. (1992)'de laboratuvar çalışmalarında SRB içeren bakır, sülfatlar içeren değişik doğal ve sentetik sularda 150 gün bırakmışlardır. Suyun pH değeri, 2 hafta sonra ölçüldüğünde, 5.5 ve 6.8 arasındadır. Bakır alaşımlarında bütün durumlarda SRB sülfürce zengin katmanlarla birleşmekte, bir çok bakteri bakır sülfid katmanı ile kaplanmaktadır (Şekil 4.1).

Blunn (1986) yaptığı çalışmada deniz suyunda bakteri koloni filminin titanyum yüzeylerin de 4 haftada oluştuğu, bakır da 22 haftada, bakır alaşımlarında 19-22 haftada oluştuğunu TEM mikroskopunda gözlemlemiştir. Bu alaşımların bazı yüzey bölgelerinde ki bakteri korozyon ürünleri ile ilişkileri gösterilmiştir.

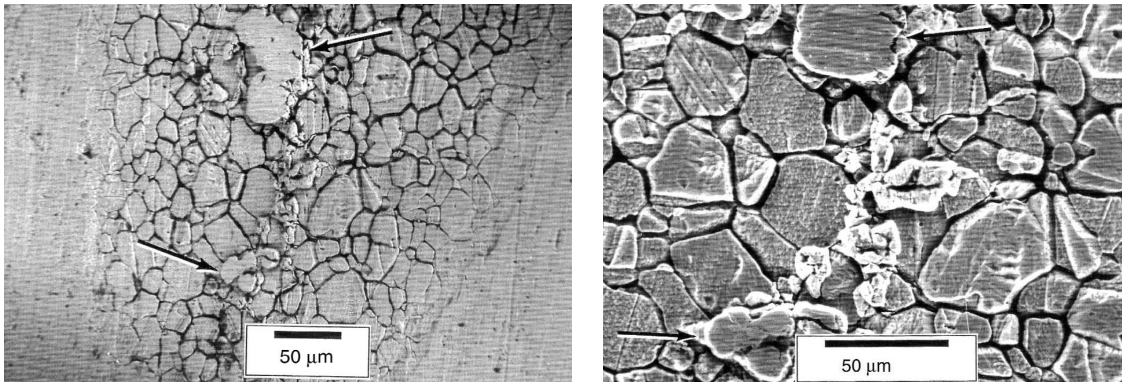
Kalınlık ve yüzey katmanının yapışkanlığı metale ve kültüre göre değişmektedir. Korozyon ürünleri ticari saf bakıra sürekli olarak yapışmaz. Bakır alaşımlarındaki korozyon ürünleri daha fazla yapışkan olup ve bazı durumlarda yüzeyden kazınmaları zordur.



Şekil 4.1 a) Deniz suyundaki bakteri ve korozyon ürünleri ile kaplanmış saf bakır folyoların ESEM görüntüleri b) 4 ay SRB'ye maruz bırakılmış saf bakır folyo (UNS C11000) yüzeyinde siyah sülfid bileşikler oluşumu (Little,1991)

Bakır esaslı metaller MIC'e duyarsız değildir ve içilebilir su sistemlerinde birçok bakır boruların biyolojik bozulma ve biyokorozyon kırılmalarına birçok örnek vardır. Çoğu kırılmalar durgunluk ile bağdaştırılır. Ancak biyolojik ve sadece elektrokimyasal oyuklanma arasında ayırım yapmak zor olabilmektedir.

Cu-Ni alaşımlarından C70600 veya C71500'de yapılan çalışmada Ni'e rastlanmamıştır. Çinko, nikel, demirdeki seçici alaşımsızlaşma bazı çalışmalarda araştırılmıştır. Little vd. (1990)'da C70600'daki SRB ile ilişkisinden nikel alaşımsızlaşmasını örneklendirmişlerdir. Şekillerde doğal deniz suyundaki alaşımsızlaşmaya örnekler verilmiştir.



Şekil 4.2 Oyuk içinin Cu-Ni UNS C71500 alaşımında taneler arası korozyonun gösterilmesi, oklar bakır tanelerini göstermektedir (Little,2007).

Nikel-krom ve nikel-krom-molibden alaşımlarında MIC'la alakalı hiç bir kanıtta rastlanılmamıştır (Little, 2007).

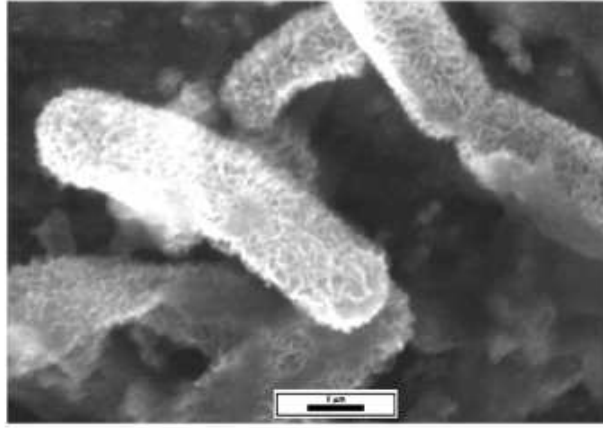
Birçok rapor edilen bakır alaşımlarının mikrobiyal korozyon durumları, koroziv madde üretimi sebebiyle oluşmaktadır. Örneğin  $CO_2, NH_3, H_2S$  ve organik, inorganik asitler olabilmektedir. Bakır alaşımlarının korozyonu üzerine sülfidlerin etkisi dikkate değer ölçüde kabul edilmektedir. Little (1990)'a göre makalesinde 90/10,80/20 bakır-nikel alaşımlarındaki bölgesel korozyonun SRB tarafından olduğunu yayınlamıştır. Pope (1987) elektrik üreten tesislerdeki kullanılan tuzlu ve taze soğutma sularında; 90/10 bakır-nikel'in, pirinç'in (Cu-30Zn-1.5Sn) ve alüminyum pirinç'in MIC'ünü belgelemiştir. Rowland (1965) denizyolu ile taşınan sülfidler içeren kirli deniz suyunda, alüminyum pirincin kırılmasını, bu esnada oyuklanma ve SCC'yi tetiklediğini söylemiştir. Bakır-nikel ve nikel-bakır alaşımları, bir gün 0.01 ppm sülfid içeren deniz suyunda bırakıldıktan sonra hızlandırılmış korozyon saldırılarından zarar görmüştür (Gudas ve Hack, 1979). Türbülansın varlığında, açıkça bağlı sülfid filmin uzaklaşması, sülfid iyonları ile reaksiyona girecek taze bakır yüzeyini açığa çıkarır.

Little vd. (1988), bakır-nikel alaşımlarının laboratuvar ve alan çalışmaları, su boru sistemlerinde nehir ve deniz suyuna açık olan kaynak yerindeki korozyonu değerlendirmek üzere dizayn edilmiştir. Bunlar göstermektedir ki kaynak yerleri, SRB kolonizasyonu için benzersiz çevreler sağlar. Aynı zamanda SRB kolonizasyonunun yanısıra daha sonraki sülfid üretimi, kaynak dikişini etkileyen, akışa yakın bölge, akıntı yönündeki yüzeyi içinde eşsiz bir çevre sağlar. Açılan yüzeyler hızlanan korozyonda ısıdan etkilenen bölgenin sülfid kaplı kaynak kökü anodik hale gelmektedir. Lenard (2002) yaptığı çalışmada, 70/30 bakır-nikel numunelerde akışkan suya açık ortamda agresif korozyonu göstermiştir.

Nikel-bakır alaşımı Monel 400(%66.5 Ni,%31.5 Cu,%1.5Fe) borular, SRB içeren deniz ve nehir ağzı sularında ciddi şekilde oyuklanmıştır (Şekil 4.5) (Little, 1991). Bölgesel korozyon; diferansiyel havalanma hücrelerine, büyük katod-anod alan oranına, kloritlerin konsantrasyonuna, oluşan eşitliğe ve temel metalin sülfidlerle özel reaksiyonlarına bağlanmaktadır. Klorit ve sülfür, bakırı terkederek seçici olarak alaşımdaki demir ve nikel ile tepkimeye girerek sünger gibi oyuk içi (seçici alaşımsızlaşma) yapı oluşumu gözlenir (Şekil 4.2). Monel 400'ün SRB yönünden Arabistan körfez suyunda son derece MIC'e duyarlı olduğunu anlatır.

#### 4.1.1 Bakır Yüzeyinde Bakır Sülfür Tabakası Oluşumu

SRB'nin korozyona etkisi ihtimaline dayanarak termodinamik model geliştirmiştir (McNeil, 1992). Korozyon oluşumunu, metalin mikrobiyolojik olarak üretilen sülfid ile reaksiyona girmesinden anlıyoruz. Biyofilmdeki sülfidce zengin redüksiyon koşulları ve bu koşullar altında, metalin ya da oksit tabakasının destabilizasyonu ve metal iyon kaynağı olarak görev görmesi olarak farz edilmesine dayanmaktadır. SRB'nin dış yüzeyinde bu iyonlar, mikron boyutta partikül yada bazı durumlarda kristalin olup, sülfid bileşikleri üretmek üzere reaksiyona girerler (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 C70600 Cu-Ni alaşımının yüzeyindeki SRB üzerindeki kristalin kalıntıları (Little vd., 1991)

SRB yüzeyindeki metal iyonlarının tüketilmesi, oksidin tamamen harcanmasına kadar serbest yüzey iyonları tarafından dengelenir. Eğer yüzey koşulları altında, metal oksidi metal sülfite çevirecek reaksiyon pozitif Gibbs serbest enerjisine sahipse, sülfidler koruyucu oksit filmi ortadan kaldırmaz ve hiç bir korozyon meydana gelmez (Little, 2007).

McNeil ve Odom (1992)'un bu modeline dayanan veri tabanı hazırlanmıştır. Model, titanyum alaşımları ve birçok paslanmaz çeliğin sülfid reaksiyonlarından etkilenmediğinden bahsetmektedir.

Yapılan çalışmalar, gözlemlerin sonucunda bakır-sülfür sisteminin karışık olduğunu, özellikle alaşım elementi veya demirin varlığında zor olduğunu yansıtmaktadır (Ribble, 1976; Kostov vd., 1981). Yüksek ve düşük sıcaklıkta chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), digenite ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ), djurleite ( $\text{Cu}_{193}\text{S}-\text{Cu}_{197}\text{S}$ ), anilite ( $\text{Cu}_7\text{S}_4$ ), spionkopite ( $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$ ), geerite ( $\text{Cu}_8\text{S}_5$ ), and covellite ( $\text{CuS}$ , genellikle mavi) oluşabileceğini bildirmiştir. Yapılan çalışmalarda kısa sürede sülfür içeren ortamlarda, bakırın sülfür ile reaksiyonu sonucu  $\text{Cu}_2\text{S}$  ya da bazen  $\text{CuS}$  bileşikleri elde edilmiştir. Uzun

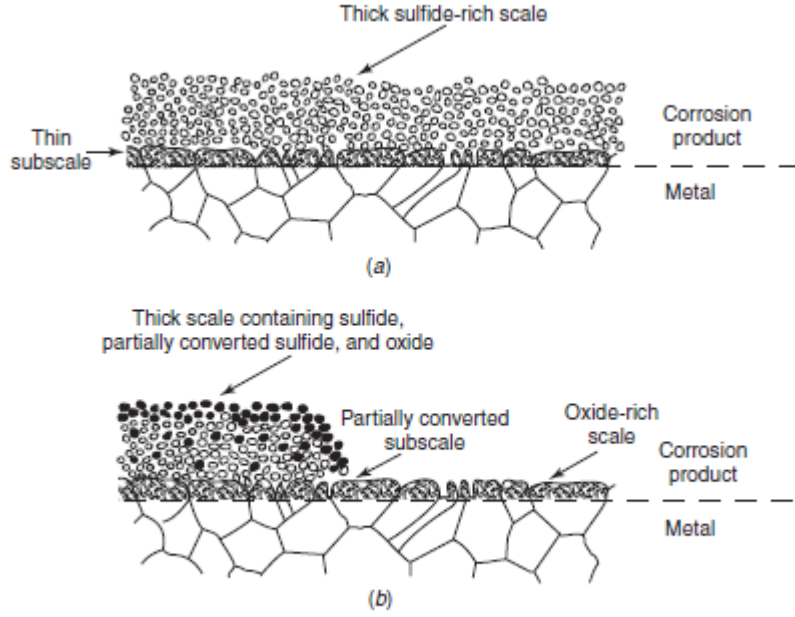
sürelî deneylerde CuS, covellite ürediği gözlenmiştir (Little, 2007).

Çözünmemiş demir varlığında sadece chalcopyrite değil aynı zamanda digenite, djurleite, hegzagonal yüksek sıcaklık chalcocite politipleri farklı araştırmalarca incelenmiştir. Digenite dengesi demir tarafından desteklenir (Craig and Scott, 1974).

Çizelge 4.1 Sülfür içeren ortamlarda farklı alaşımlarda gözlenen sülfütlü bileşikler (McNeil,1992)

<i>Alaşım</i>	<i>Açıklama</i>	<i>Oluşan yüzey filmi</i>
<b>Cu</b>	En yaygın olarak oluşan yapı Cu <sub>2</sub> S iken son ürün CuS	Kalkokit ,Cu <sub>2</sub> S ve kovalit CuS
<b>Cu-Ni</b>	Cu'dekine benzer sülfid korozyon ürünlerine rastlanır. Ayrı olarak Cu <sub>31</sub> S <sub>16</sub> gözlenir.Ni'e rastlanmaz.	Djurleite, Cu <sub>31</sub> S <sub>16</sub>
<b>Cu-Sn</b>	Cu'dekine benzer sülfid korozyon ürünlerine rastlanır.	Kalkokit ,Cu <sub>2</sub> S ve kovalit CuS
<b>Fe (KÇ)</b>	Son ürün FeS'tir.	Pirit, FeS
<b>Fe (PÇ)</b>	%6 Mo ve yukarısı oldukça dirençlidir. Ni mineraline rastlanmamıştır.	-
<b>Ni</b>	-	Millerit, NiS
<b>Pb</b>	-	Galena, PbS
<b>Ag</b>	-	Akantit, Ag <sub>2</sub> S
<b>Ag-Cu</b>	Bakır içeren argentit Ag'ye ek olarak oluşur.	Akantit Ag <sub>2</sub> S ve argantit Ag <sub>3</sub> CuS <sub>2</sub>

Bakır nikel alaşımlarında nikelin, djurleite'yi dengelemesini ve djurleite'nin denge tutulmasının önemli sonuçları vardır. McNeil vd. (1992)'ne göre digenite içeren korozyon katmanları saf bakırda görülmezken, bakır-nikel alaşımlarında (C70600 ve C71500) yoğun olarak gözlemlenmiştir. Üstelik digenite içeren korozyon ürünleri sağlam bağlılık ve mekanik denge gösterirler. chalcocite ve diğer mineraller toz halinde, bağlı olmayan biçimde saf bakır üzerinde bulunurlar (Little, 2007).



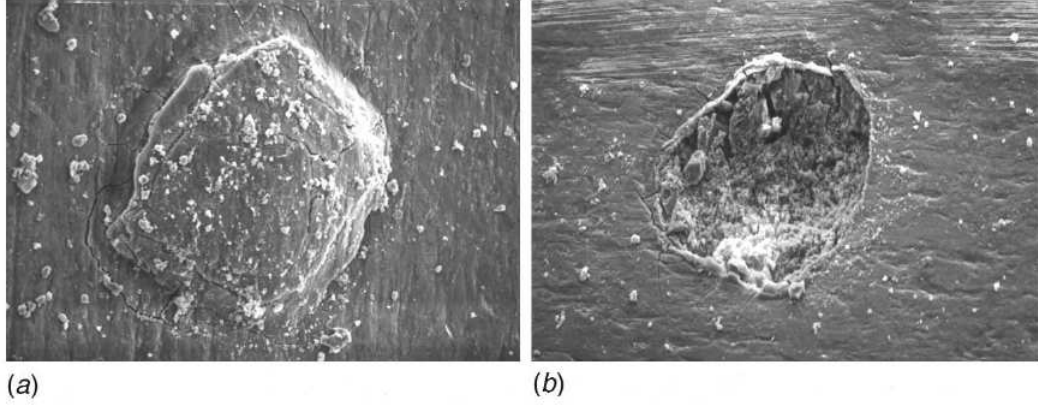
Şekil 4.4 a.Bakır alaşımında şematik sülfite zengin kalınlığın gösterimi b.Sülfite filmin bozulması (Little, 2007)

Bakır-sülfür sistemlerinde bakırın yüzeyinde katman djurleite ( $\text{Cu}_{193}\text{S}-\text{Cu}_{197}\text{S}$ ) olduğunda koruyucu olmaktadır (Nilsson vd., 1980). Türbülans varlığında sülfite filmin uzaklaşması sonucu bakır yüzeyi açığa çıkmaktadır. Oksijen varlığında bakır-sülfite sistemlerindeki korozyon reaksiyonları oldukça karmaşıktır. Sülfite veya sülfitelerin oksit dönüşümleri, hacimdeki değişimle sonuçlanmakta, bağlılık değerini azaltmaktadır. Açığa çıkan yeniden pasifleştirilen alanlar, farklı bakır oksitlerin şekillenmesi şekilde gösterilmiştir (Şekil 4.4).

Pope vd. (1984)'ne göre hızlandırılmış bölgesel atakları oluşturan mikrobiyal ürünleri;  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , organik, inorganik asitler ve sülfür bileşikleridir. Sülfite varlığında, bakır alaşımları bakır sülfite  $\text{Cu}_{(2-x)\text{S}}$ ,  $0 < x < 1$ . stikoyometrisinde gözenekli katman oluşturur. Bakır iyonları göç ederek, daha fazla sülfite ile reaksiyona girerler, ince siyah kabuk üretirler (Şekil 4.4a). McNeil-Odom modeli sülfite korozyonunu önceden anlamakta kullanılır. Reaksiyonların negatif standart serbest enerjileri bakır alaşımlarını için SRB'leri önceden haber verir. Sülfite korozyon ürünlerinin analizi bunu doğrular (Little, 2007).

SRB'leri içeren mikrobiyal ortamlarda anoksikler ürer, sülfite zengin çevrelerde, termodinamik olarak toplam sülfür konsantrasyonu  $10^{-2}$  M iken bakır sülfite oluşumu gözlenir. İlk olarak sülfürce zayıf bileşikler, sülfite zengin bileşiklere dönüşür. Kısa dönemli çalışmalarda aşırı bakır üzerindeki sülfür, az yada hiç covellite içeren chalcocite'e dönüşür (McNeil vd., 1991).





Şekil 4.5 70/30 Nikel-bakır boru yüzeyinde a) Kabarcık oluşumu b) Oyuk oluşumu (Little,1991)

#### 4.1.2 Koruyucu Bakır Oksit Tabakası Oluşumu

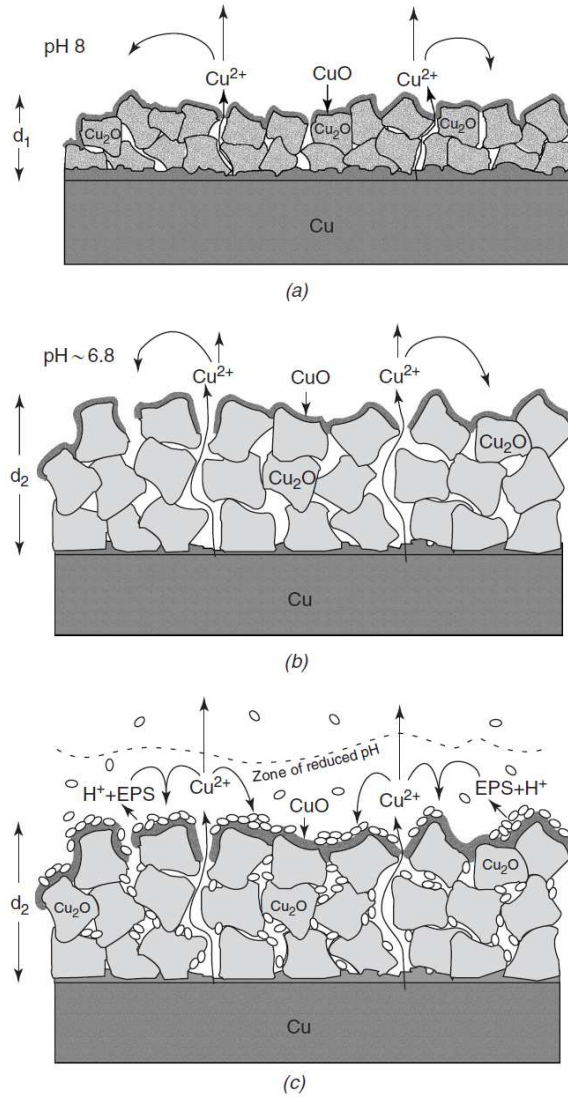
Bakır ve alaşımları koruma amaçlı yüzeylerinde  $\text{Cu}_2\text{O}$  tabakası oluşturur. Oluşan  $\text{Cu}_2\text{O}$  filmi yapışkan özellik göstermektedir. İlerleyen korozyon reaksiyonlarında bakır iyonları ve elektronları  $\text{Cu}_2\text{O}$  filmi içine göç etmektedir. Azalan iyonik veya elektronik iletkenliğini, iki veya üç değerlikli katyonların eklenmesiyle korozyon direnci sağlanır. Pratikte korozyon direnci sağlayan elementler Al, Zn, Fe, Be, Ni olabilmektedir (Cohen, 2005).

Metalik bakırın yüzeyinde koruyucu tabaka özelliğindeki  $\text{Cu}_2\text{O}$  tabakasını oluşan  $\text{CuO}$  tabakası takip eder.

$\text{Cu}_2\text{O}$  tabakasının bakır metali yüzeyinde oluşması saf suda yapılan çalışmalarla açıklanmıştır. %99.7 Merck kalite saf bakır folyo üzerinde yapılan çalışmada sadece  $\text{Cu}_2\text{O}$  ürünü oluştuğu gözlemlenmiştir (Eriksen,1989). Busalmen vd. tarafından yapılan çalışmalar bakır oksit filminin, bakır içeren malzemelerin MIC'unda önemli rol oynadığını göstermektedir. Sadece  $\text{Cu}_2\text{O}$  yüzey tabakasının örttüğünde, hiç bir katodik akımda değişim gözlemlenmemiştir. Aynı anda  $\text{Cu}_2\text{O}$  ve  $\text{CuO}$ 'nun bulunması durumunda, katodik akımda %35 artış görülmüştür. Biyofilmdeki enzimatik aktiviteler kolayca ortaya çıkarılmıştır. Enzimler aracılığıyla oluşan reaksiyonların biyokorozyon ile alakalı olduğu düşünülmüştür. Hücre dışındaki enzimler biyofilm matriksi içinde aktiftirler, katalaz, peroksit ve süper oksitlerin oksijen redüksiyonu reaksiyonları ile ilişkilendirilmeleri, bu yüzden temelde onlar katodik reaksiyonun artmasıyla korozyonu kolaylaştırabilir.



Kalınlık ve yüzey katmanının yapışkanlığı metale ve kültüre göre değişmektedir. Oksit tabakası ve pH azaldıkça gözenekli yapılar artmaktadır. MIC olması durumunda biyofilm oluşumu görülür. Biyofilm korozyon olmasına sebebiyet verir ve biyofilmin korozyonu koruyucu etkisi yoktur. Biyofilm içerisinde EPS ve hidrojen oluşumu gözlenmektedir. biyofilm oluşan metal yüzeyinde ortamın pH değeri düşük olmaktadır. EPS arasındaki ara yüzey oksit tabakası bütünleşmiş durumdadır (Webster, 2000) (Şekil 4.6).



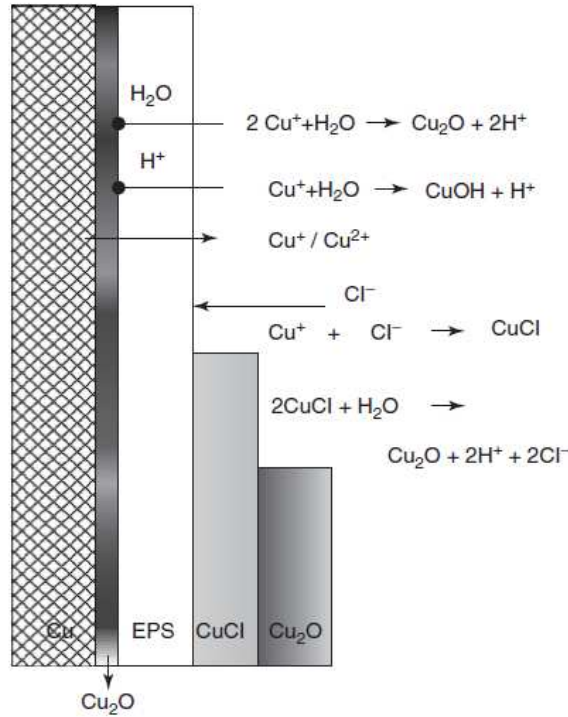
Şekil 4.6 Farklı pH değerlerinde bakır oksit oluşumu a) pH=8 b) pH=6.8 c) MIC etkisiyle oluşturacağı yapının şematik gösterimi (Webster vd., 2000)

Mikroorganizmalar, kolonize olarak metal yüzeylerde polimerler üretirler ve jel matriks halinde biçimlenirler. Mikroorganizmalar, bol miktarda hücre dışı polimerik madde (EPS)

üretirler, genellikle slime-forming bakteri olarak adlandırılırlar. Genellikle EPS asidik ve metalleri bağlayan fonksiyonel gruplar içerir. Su fazından ya da alt tabakadan biyofilme geçen metal iyon konsantrasyonu, ek katodik reaksiyon sağlayarak korozyon hızını artırır.

Geesey ve Bremer (1999), FTIR kullanarak asidik polisakkariti ince bakır filmine bağlayan ara yüzeyi karakterize etmişlerdir. Ölçümleri bakır iyonlarının karboksil grup polimerlerle etkileşimi, metalik bakırın iyonizasyonunu hızlandırır. Şekil'de şematik olarak bakır yüzeyinde meydana gelen bakteri, iyon hareketi gösterilmiştir. Ford vd. (1990), EPS ile korozyona uğrayan metalin ilişkisini incelemişlerdir. Birbirinden ayrı ekzopolimerler ile metal iyonlarının bağlayıcı özelliklerinde büyük farklılıklar olduğunu tespit etmiştir. 6 gün kuluçka dönemi sonrası mikroorganizma kolonileri paslanmaz çelikte belirlendiği an korozyon hızının arttığını Nivens vd. (1986) bulmuştur. Korozyon hızındaki ani artış EPS oluşumu ile ilişkilendirilir (Javaherdashti, 2008).

MIC'in görüldüğü yerlerde bakteri vb. organizmalar biyofilm adı verilen tabaka oluşturur. Fiziksel ve kimyasal olarak bakır yüzeylerindeki ulaşımı biyofilm yapmaktadır. Biyofilm varlığında korozyon ürünlerine ilişkin farklı davranışlar vardır. Korozyon reaksiyonları, biyofilm kaplı bakır elektrodlar ile klor ve sülfat iyonlarının bulunduğu ortam sıcaklığında gerçekleşir.



Şekil 4.7 Klor iyonları içeren sulu elektrolitte bakır yüzeyini kaplayan film tabakaları (Siedlerek,1994)

Şekil 4.7’de klor iyonları içeren elektrolit içinde EPS ile örtülü bakırın pozitif korozyon reaksiyonları şematik olarak özetlenmiştir. EPS, katyon seçici ve bakır iyonları, sulu protonlar için geçirgendir. Klor iyonları kaplama boyunca difüze olmamaktadır. Sonuçta,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{EPS}$  faz sınırında sadece korozyon reaksiyonları su oluşumuna yol açabilmektedir. Kaplamanın yüksek su içeriğinden dolayı, yeterli su bu faz sınırında bulunur. Bu sulu ya da susuz bakır oksit ya da bakır hidroksit oluşumuna öncülük eder.

Klor içeren elektrolitlerde, kaplanmış elektrotlarda arı bakır elektrotlarda olduğu gibi aynı reaksiyon tabakaları elde edilir. Çökelen bakır oksit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) , temel bakırın hidrolizi yoluyla EPS üzerine yerleşir (Siedlerek, 1994).



## **5. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE MİKROBİYOLOJİK KOROZYONUN ARAŞTIRILMASI**

Mikroorganizmalar üzerinde yaklaşık 60 yıldır süren çalışmalar şimdilerde Mikrobiyolojik korozyon üzerine yoğunlaşmıştır.1985'te bu konu üzerine NACE tarafından uluslararası biyolojik etkili korozyon sempozyumu düzenlenmiştir. Bu sempozyumda SRB bakterilerine ait bölümler yer almaktadır.1985'te SRB bakterisinin etkili olduğu korozyon oluşumunda bakterinin şekline rengine ve diğer fiziksel özelliklerine bakılarak tahmin edilirdi. Bugün ise biyofilm uyumuna bakılarak MİC hakkında yorumlar yapılmaktadır. Bakterilerin sayısı ve hücre türüyle alakalı korelasyon kullanılmamaktadır. Elektrokimyasal, yüzey analizleri vs. yöntemler kullanılarak metal ara yüzündeki değişimler incelenmektedir (Little, 1994 ).

### **5.1 Mikrobiyolojik Korozyonda Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler**

Mikrobiyolojik korozyonu irdeleyen hiçbir standart yazılmamıştır. Sadece mikrobiyolojik korozyon testlerinin derlenmesiyle oluşturulan bir kaynak bulunmaktadır. Bazı durumlarda mikrobiyal yaşamın etkili olduğu durumlardaki çalışmalar korozyon testleri uygulanarak aktarılmıştır. Bu testler elektrokimyasal, metalürjik, biyolojik, kimyasal prosedürler içermektedirler. Aşağıda yaygın olan elektrokimyasal yöntemler incelenecektir (Dexter, 2005).

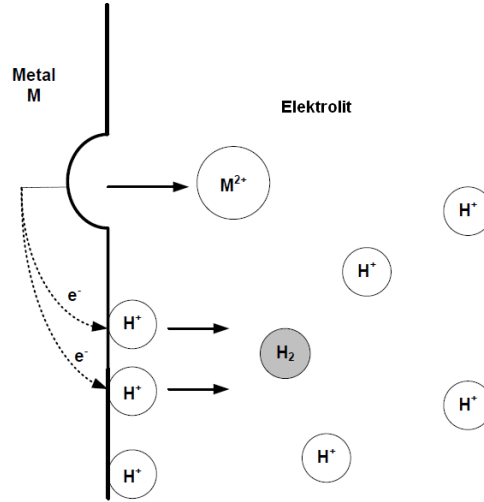
### **5.2 Elektrokimyasal Parametreler ve Yöntemler**

Korozyon hızını belirlenmesinde yaygın olarak elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Korozyon olayında anot ve katot arasında geçen akım, elektrot potansiyelinde bir değişiklik meydana getirir. Değişime bağlı olarak denge potansiyeli, yani korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu ölçülebilir. Ölçülen değerler zamana bağlı olarak eğriler oluşturur. Bu eğrilerin yardımı ile korozyon hızının belirlenmesinde en yaygın yöntemler aşağıda verilmiştir.

MIC, korozyon ürünlerinin kompleks yapısına ve metal üzerindeki pasif filmin yanı sıra biyofilm yapısına da bağlıdır. Pasif filmin karakteri ve özelliklerinin tamamıyla anlaşılamadığı durumlarda, mikrobiyolojik kültür medya gibi karışık elektrolitlerde, elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır.

### 5.3 Polarizasyon

Elektrik akımı oluşturulduğunda buna bağlı olarak elektrodun potansiyeli değişmektedir. Bu değişim polarizasyon olarak adlandırılır. Şekilde bu oluşum şematik olarak anlatılmıştır. Metalin elektrolitte çözünmesi ve ortaya çıkan ürünler görülmektedir. Korozyona uğrayan metal ortama metal iyonlarını vermektedir. Elektrodun oksidasyonu sonucu oluşan iyonlar, katodik reaksiyonlarla tüketilmektedir. Hidrojen iyonlarının redüksiyonu ile beraber elektrolitte hidrojen gazı oluşmaktadır.



Şekil 5.1 Korozyon oluşumunun şematik gösterimi

Korozyon reaksiyonları sırasında elektrolite geçen metal çözünmesi veya iyonizasyon pozitif yüklerin artmasına ve çözünen bölgelerin potansiyelinin daha pozitif değerlere kaymasına neden olmaktadır. Negatif yüklenme dolayısıyla H<sub>2</sub> oluşumu potansiyelin negatif değerlere kaymasına sebep olur.

#### 5.3.1 Açık Devre Korozyon Potansiyeli

Basit olmasından dolayı uzun yıllar boyunca mikrobiyolojik korozyon çalışmalarında OCP ölçümlerinden faydalanılır. Zamanın fonksiyonu olarak ölçülen OCP değerleri kullanılarak alüminyum alaşımları, paslanmaz çelik, bakır alaşımları ve diğer pasif alaşımlar hakkında bilgi verir.

Birçok literatür çalışmalarında farklı metallerin korozyon potansiyelindeki değişim değerlendirilmiştir. Korozyon potansiyelindeki değişim, su içeren ortamlarda biyofilmin bölgesel korozyona etkisi üzerine ipuçları vermektedir. Korozyon potansiyeli biyofilm

varlığında paslanmaz çelikte +400 mV SCE değerinden yukarı değerlere yükselmiştir. Daha düşük korozyon direncine sahip 300 serisi alaşımlarda korozyon potansiyeli daha negatif değerlere ötelenir. Korozyona dirençli Mo eklenmiş paslanmaz çeliklerde, süper alaşımlarda, titanium alaşımlarında korozyon potansiyeli daha yüksek değerlere kaymaktadır (Dexter, 2005).

Suya daldırılan metallerde, film oluşturan mikropların uzaklaştırıldığında +150 mV değerinden aşağıdaki potansiyelerde korozyon başladığı gözlenmiştir (Dexter, 2005).

### 5.3.2 Direkt Akım Polarizasyon Metodu

#### 5.3.2.1 Linear Polarizasyon Direnci

Diğer yöntemlere oranla daha küçük potansiyeller uygulanarak korozyon hızı belirlenir. 25 mV potansiyel aralığında açık devre potansiyelinin çevresinde potansiyel taraması gerçekleştirilir. Akım, çizilen potansiyel-akım eğrisinde lineer davranış göstermektedir. Uygulanan potansiyelin, uygulanan akıma oranı ( $A_E/A_L$ ) polarizasyon direnci  $R_p$  olarak tanımlanır.  $i_{kor}$  akım değerini veren Stern-geary eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 i_{kor} (\beta_a + \beta_c)} \quad (8)$$

Burada  $i_{kor}$  korozyon akımı,  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  ise anodik ve katodik Tafel doğrularının eğimleridir. Korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal akım-potansiyel değişiminin eğiminin ( $\Delta I / \Delta E$ ) tersi ise,  $R_p$  polarizasyon direncidir.



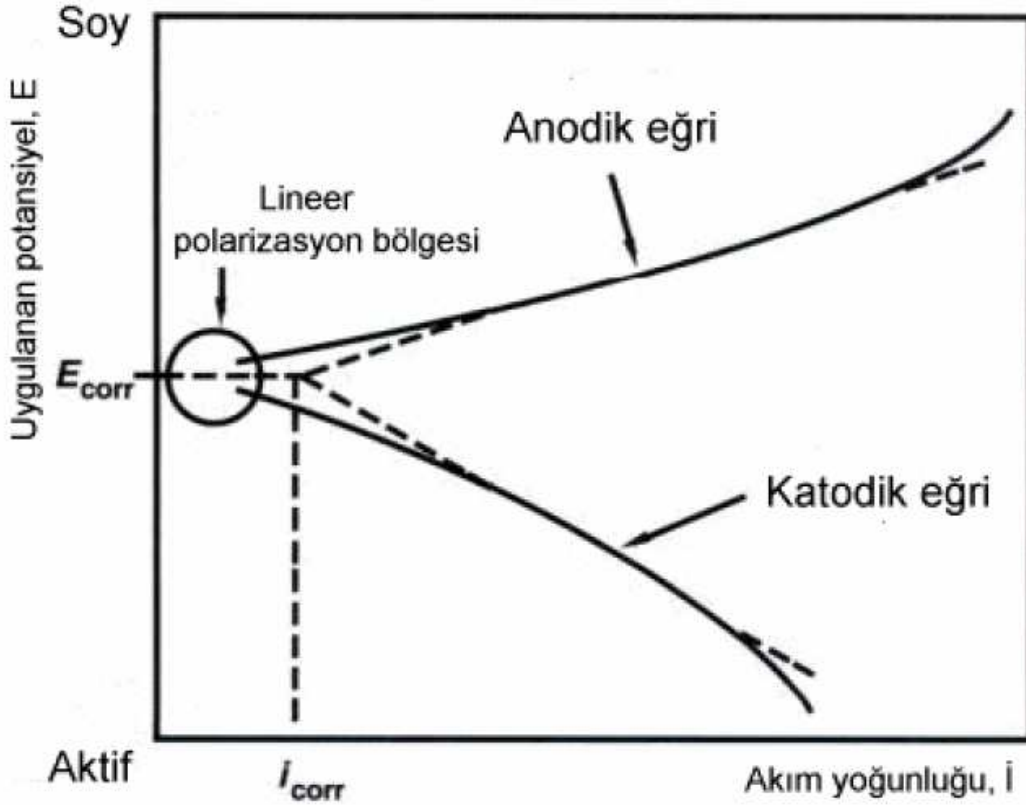


değişkenlerin yer aldığı şekil aşağıda verilmiştir.

Tafel eğrisine bakılırsa düşük akımlarda lineer değilken akım arttıkça lineerliğin de arttığı görülür. Korozyon potansiyelinden bir kaç mV yukarısındaki kısım grafikte genellikle daha lineerdir Akımın lineer olarak değişmekte olduğu bölgeler Tafel bölgesi olarak adlandırılır. Anodik eğride metalin çözünmesi ve katodik eğride hidrojen gazı oluşumu olmaktadır. Bu şekil de yapılan polarizasyon ölçümlerinden korozyon hızını hesaplayabilmek için Tafel bölgesi ekstrapole edilir yani bu çizgiden bir eğim çizgisi geçirilir ve anodik bölge ile kesiştirilir. İki bölgenin kesişim noktasının yatay bileşeni korozyon akımını, düşey bileşeni korozyon potansiyelini verir. Korozyon potansiyelinde hidrojenin oluşum hızı metalin çözünme hızına eşittir. ideal koşullarda Tafel ekstrapolasyon metodunun doğruluğu ağırlık kaybı metoduyla eşdeğerdir ya da ondan daha iyidir. Bu teknikle oldukça düşük korozyon hızlarını daha kısa sürede ölçmek mümkündür. Ölçüm hızlı olmasına karşın sonuçların doğruluk değeri yüksektir. Tafel ekstrapolasyon yöntemi sadece tek bir indirgenme reaksiyonu içeren sistemlere uygulanabilir. Çünkü birden fazla indirgenme reaksiyonu Tafel bölgesinin bozulmasına neden olur.

Demirin SRB tarafından korozyona uğratıldığı çalışmalarda kullanılmıştır. Polarizasyon deneyleri mikroorganizmaların farklı deneysel koşullarda çelik üzerinde değişimleri belirlemede kullanılır.

Büyük polarizasyonlar, elektrokimyasal koşullarda (kısmen pH), biyofilmdeki mikroorganizmalara zararlı olabilecek şekilde değişiklik gerektirir. Bu nedenle, Tafel polarizasyon ölçümleri periyodik olarak mikrobiyal korozyon deneylerinde yapılmamalıdır. Polarizasyon direnci yönteminde uygulanan düşük polarizasyon sayesinde yüzeydeki mikroorganizmaların korozyon hızına etkisinin izlenmesinde daha fazla tercih edilir. Sadece Tafel polarizasyon ölçümleri kullanıldığında metal yüzeyindeki korozyon dağılımı hakkında bilgi vermez (Dexter, 2005).



Şekil 5.3 Tafel eğrisinin şematik gösterimi

Tafel extrapolarizasyon yönteminin sunduğu avantajları şunlardır:

- İdeal koşullarda Tafel ekstrapolarizasyon yönteminin doğruluğu konvansiyonel ağırlık ölçüm yöntemlerine eşit veya daha iyidir.
- Bu yöntem kullanılarak düşük korozyon hızlarını ölçmek mümkündür.
- Korozyon hızıyla doğrudan ilişkili korozyon akımının direkt ölçümüne olanak sağlar.
- Korozyon hızında olan ani değişimlerin belirlenmesi, alaşım veya inhibitör ölçümünde önem kazanmaktadır (Popov, 2002).

### 5.3.2.3 Potansiyodinamik Tarama Yöntemi

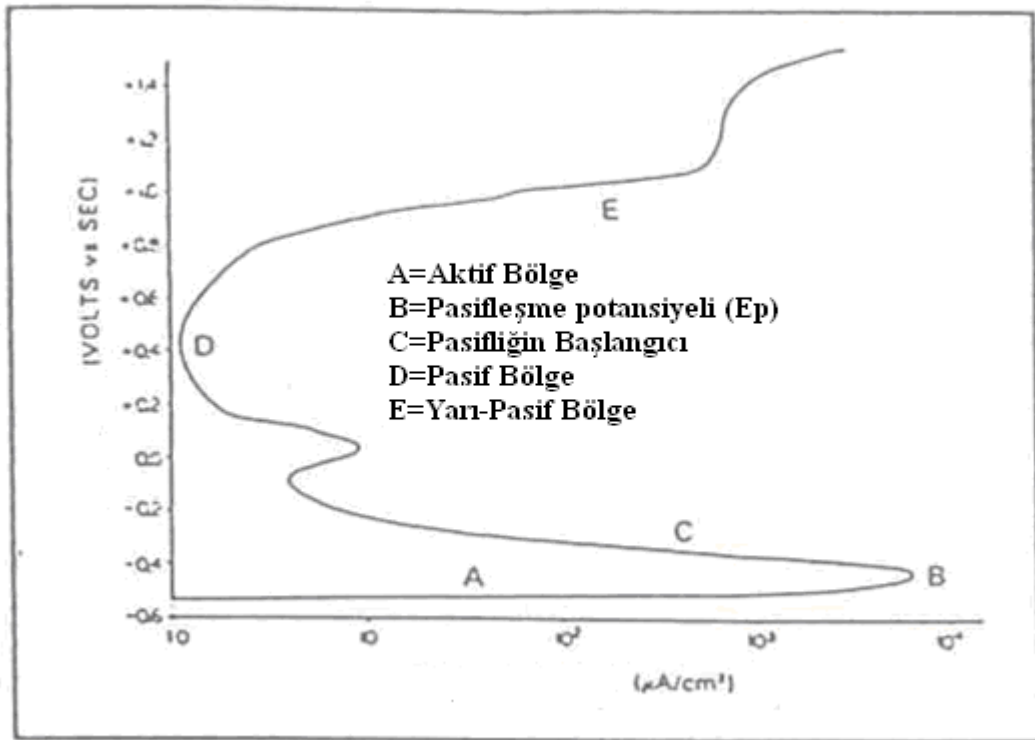
Potansiyodinamik tarama yöntemi, çeliklere ve bakır alaşımlarına uygulanabilmektedir. Bu yöntemden faydalanarak önemli bilgilere ulaşılır.

- Numunenin pasif kaldığı potansiyel bölgesinin bitişi belirlenir.
- Pasif bölgedeki korozyon hızı ölçülür.
- Farklı çözeltilerde malzemenin kendiliğinden pasifleşme eğilimi hakkında bilgi verir (Popov, 2002).

Bu yöntemle, metallerin korozyon davranışına ait bilgileri önceden elde etmek mümkündür. Pasif film ya da koruyucu film oluşumu, karakteristiği hakkında veriler elde edilir. Deneysel değişkenlerin başında tarama hızı gelmektedir. Tarama hızı yüksek değerlerde (60mV/s)

kullanıldığında anodik aktivitesi yoğun yerler belirlenebilir. Düşük tarama hızlarında (1mV/s) aktif olmayan anodik bölgeler tanımlanmaya çalışılmaktadır. Düşük tarama hızında film oluşumunun meydana gelmesi için gerekli süreye müsaade etmektedir. Düşük tarama hızı metal yüzeyinde maksimum stabiliteyi sağlamasına rağmen biyofilmdeki ya da çevredeki değişim ihtimalini arttırır. Yüksek tarama hızları, metal yüzeyindeki steady-state koşullarını bozmasına rağmen çevrenin stabilitesini korumasını sağlar.

Potansiyodinamik deneylerde herhangi bir tarama hızında yüksek uygulanan potansiyellerde biyofilmdeki organizmaları rahatsız etmektedir. Mikrobiyolojik korozyon metal yüzeyinde organik ve biyolojik film oluşumunu gerektirir, bu film pH, çözeltideki oksijen konsantrasyonu, metal-film ara yüzeyindeki H oluşumundan etkilenir. Tarama hızları mikrobiyolojik korozyon sistemlerine uygulanan polarizasyon yöntemlerinde değişkenleri etkileyebilir. Orta tarama hızlarında kısmi olarak biyofilm oluşurken, düşük tarama hızında steady-state koşullarda olgun biyofilm oluşur. Geniş potansiyel aralığında düşük tarama hızlarında biyofilmin etkilenme olasılığı düşünülmelidir (Dexter, 2005).



Şekil 5.4 Potansiyodinamik tarama yöntemi ile metalin korozyon davranışı

### 5.3.3 Alternatif Akım Empedans Yöntemi

Metal-çözelti ara yüzeyinin eşdeğeri olan elektriksel devreden yararlanılarak bulunan  $R_p$  değerleri Stern-Geary eşitliğinde yerine konularak korozyon hızı hesaplanır. Elektriksel eşdeğer devreler çalışılan ortam ve metal yapısına bağlı olarak farklılık gösterdiklerinden,  $R_p$ 'nin hesaplanması her zaman kolay olmamaktadır.

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1 Giriş

Çalışma iki farklı grup halinde tuzlu çözeltide ve *Desulfovibrio* sp. tür bakterili koşullarda gerçekleştirildi. Birinci gruptaki çalışmalar da Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Malzeme Anabilim dalında tuzlu su çözeltilerinde saf bakırın korozyon davranışı elektrokimyasal deneyler yardımıyla incelendi. İkinci grup çalışmalarda gene elektrokimyasal deneyler yardımıyla bakırın yüzeyindeki bakterilerin ve bunların korozyona etkisi araştırıldı. Bakterilerin etkisi, İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Temel ve Endüstriyel Mikrobiyoloji Anabilim Dalında incelendi. Bakterilerin üretilmesi ve kullanılan besiyerin de etkin hale gelmeleri sağlandı. Kontaminasyon olmaması, bakterilerin üremesi ve gelişiminde sadece ortamda *Desulfovibrio*'ların varlığının olması, deney esnasında oksijensiz ortamın sağlanması ile oldu. Deney esnasında kontaminasyona karşı, hücre bileşenleri steril edilerek deney gerçekleştirildi. Deney sonrası bakır numunelerde korozyonu tetikleyen faktörler ve oluşum sonrası yapıdaki değişimler farklı tekniklerle araştırıldı.

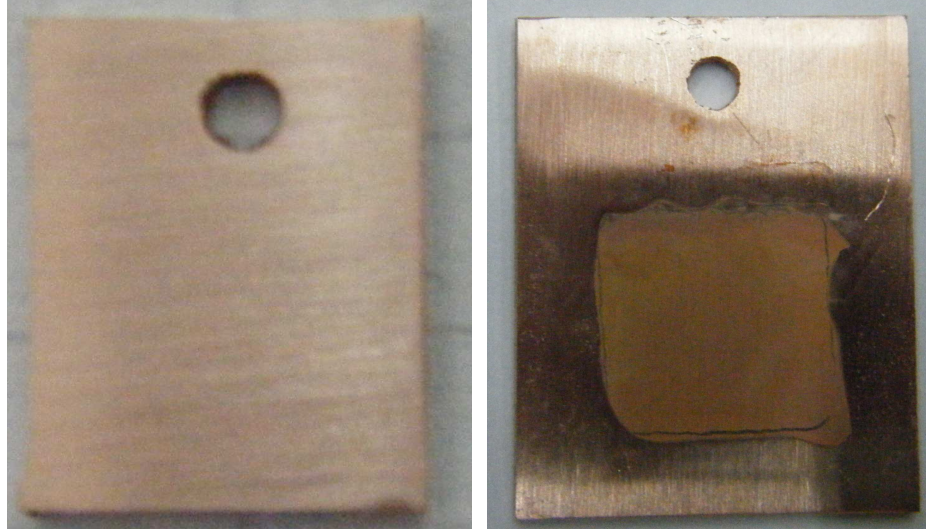
### 6.2 Deneylerde Kullanılan Numuneler

Birinci grup çalışmalarda bakır numunelerle çalışıldı. Alınan saf bakırın kimyasal bileşimi çizelgede verilmiştir.

Çizelge 6.1 Deneylerde kullanılan saf bakırın kimyasal bileşimi

Cu metalinin kimyasal analiz sonuçları(%)						
Cu	As	Mn	Ni	S	Fe	Mg
99.97	0.001	0.001	0.002	0.008	0.021	0.0016

Numunelerin boyutları 2.5x2.5 olacak şekilde hazırlandı. Numuneden alınan verilerin iletilmesinin sağlanması metalin üzerine bakır telin monte edilmesiyle sağlandı. Reçine kaplanan numune yüzeyi sırasıyla 320-400-600-800 SiC zımpara kağıdı ile zımparalandı. 1 cm<sup>2</sup> yüzey alanı açıkta kalacak şekilde numune yüzeyi sıcak silikon kaplanarak tuzlu su çözeltilerin de korozyon davranışı incelendi. Numunenin yüzeyinin temiz olması için çözeltiliye daldırılmadan önce bakır numuneler sırasıyla saf su ve alkolden geçirildi.



Şekil 6.1 Potansiyodinamik yöntemle yapılan deney a) öncesi saf bakırın yüzeyi b) sonrası saf bakırın yüzeyi

İkinci grup çalışmalarda aynı kalitede ve özellikte saf bakır numuneler kullanıldı. İkinci grup çalışmalarda 2.5x2.5 boyutlu numunelerden 1.25x1.25 boyutlarında numuneler kesildi. Birinci grup çalışmalarda görülen yüzey hazırlama işlemleri tekrarlandı. Bakır tel ile elektrik iletiminin sağlanması ve sıcak silikonlama işlemi birinci grup deneylerindeki gibi uygulandı. Numunenin 2 cm<sup>2</sup> yüzey alanı çözelti ile temas edecek şekilde hücre içine daldırıldı.

### 6.3 Deneyde Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler

Öncelikle deney cihazına ASTM G5 standartında belirtilen test metodu uygulandı. Potansiyodinamik yöntem ile çizdirilen paslanmaz çeliğin polarizasyon eğrisi, standartta verilen eğrilerle uygunluk göstermektedir. Bu işlem sonrası bakır numunelerine, deney cihazı ile potansiyodinamik ölçümler yapılmaya başlandı.



Şekil 6.2 Deney cihazı

#### 6.4 Deneyde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması

Birinci grup çalışmalarda tuzlu su çözeltilerinde deneyler yapıldı. Tuzlu su çözeltisi için Merck kalite %95 NaCl kullanıldı. Her deney için ayrı olarak 1000 ml saf su için 5.8 g tuz katılarak 0.1 M NaCl çözeltiler hazırlandı.

İkinci grup çalışmalarda ise Postgate C besiyeri ile en yaygın SRB türü *Desulfovibrio* sp. içeren Postgate C besiyeri ile çalışıldı. Besiyerlerinin hazırlanmasında ve deney aşamasında bakterilerin büyümesinin sağlanması amacıyla deneyler İstanbul Üniversitesi Mikrobiyoloji Anabilim Dalında steril ortamda sürdürüldü. Deneyler iki kademeli olarak yapıldı. İlk olarak steril Postgate C besiyeri kullanıldı. Sonrasında besiyerine sırasıyla *Desulfovibrio* sp. ve biyosit eklendi. Her bir deney tekrar edilerek iki kez yapıldı. İki deney arasında deney koşullarındaki uyuma bakıldı.

#### 6.5 Besiyerinin Hazırlanması

Cam hücrelerde Postgate besiyerinde *Desulfovibrio* tür bakterisi üretilir. Postgate B besiyeri, *Desulfovibrio* sp. bakterilerinin üremesi için hazırlandı. MPN yöntemine uygun olarak bakteri ekimi yapıldı. Şekil 6.3'te Postgate B besiyeri içerisine 0.45 µm por filtreden geçirilen azot gaz akışı görülmektedir. Nitrojen/Azot geçirilerek anaerobik ortam sağlandı (Şekil 6.3). Her bir besiyer 20 dakika boyunca havalandırıldı. Besiyerine ek olarak vitamin solüsyonu eklendi. Sonrasında bakterilerin büyümesi ve aktifliğinin sağlanması için belirli süre yaklaşık 24 saat beklendi. Şekil 6.3'te Postgate B besiyerinin renginin siyahlaşması, ortamda SRB'nin ürediğini göstermektedir (Postgate, 1984).



Şekil 6.3 a) Havalandırılmış Postgate B besiyeri b) Küçük tüpte üreyen SRB içeren Postgate B besiyeri, beherde ise SRB içeren Postgate C'nin deney öncesi son hali



Çizelge 6.2 Deneylerde kullanılan besiyer bileşimi

<i>Postgate C besiyer bileşimi (g)</i>			
<b>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	0.5	<b>Sodyum Laktat</b>	6
<b>NH<sub>4</sub>Cl</b>	1	<b>Maya özütü</b>	1
<b>CaCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O</b>	0.06	<b>FeSO<sub>4</sub></b>	0.004
<b>MgSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O</b>	0.06	<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub> 2H<sub>2</sub>O</b>	0.3
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	4.5	<b>Distile Su</b>	1000 ml

Postgate C besiyeri çizelge de verilen bileşimlerden gerekli oranlarda katılarak 1000 mL distile suda hazırlandı. Postgate C besiyerinde 24 saat daha bekletilen *Desulfovibrio* sp. ile zemginleşmiş besiyer deneylerde kullanıldı. Besiyerinin hazırlanması koruyucu atmosfer altında , şekil 6.4'de gösterilen Glove-Box içerisinde yapılmıştır. Hazırlanan besiyer oksijensiz ortamda bekletilmiştir.



Şekil 6.4 Glove-Box Cihazı

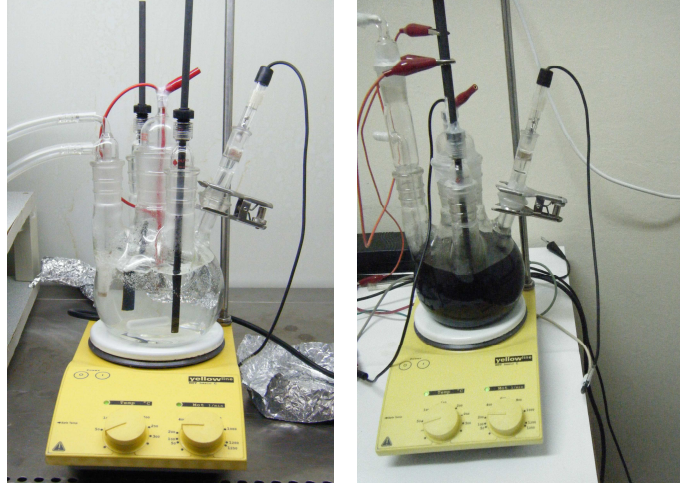
## 6.6 Deneyin Yapılışı

Deneyler Parstat 2253 Model Potansiyotat kullanılarak yapılmıştır. Elektrokimyasal yöntemlerden OCP ( E-t ) ve potansiyodinamik ölçümlerden ( E-log(i) ) faydalanılmıştır.

Deney öncesi elektrokimyasal hücre ve ekipmanları 121 °C'de 15 dakika süre ile sterilize



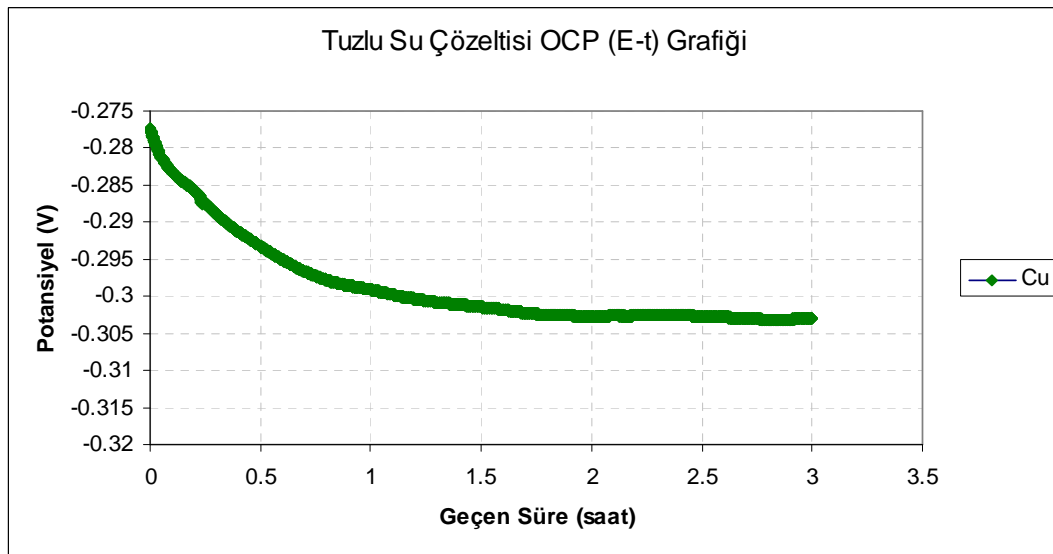
edildi. Mikrobiyal kontaminasyonun oluşmaması için elektrokimyasal hücre ekipmanlarının; referans elektrod, yardımcı elektrod, çalışan elektrod ve diğer ekipmanların yerleştirilmesi Laminar Flow ya da Glove-Box cihazında yapıldı. Hazır hale getirilen elektrokimyasal hücre düzeneğini Şekil 6.5’de gösterilmiştir.



Şekil 6.5 a) Laminar flow’da hazırlanan elektrokimyasal hücre b) Deney esnasında *Desulfovibrio sp.* içeren Postgate C besiyeri ile hazırlanan elektrokimyasal hücre

### 6.6.1 Birinci Grup Deneylerin Yapılması

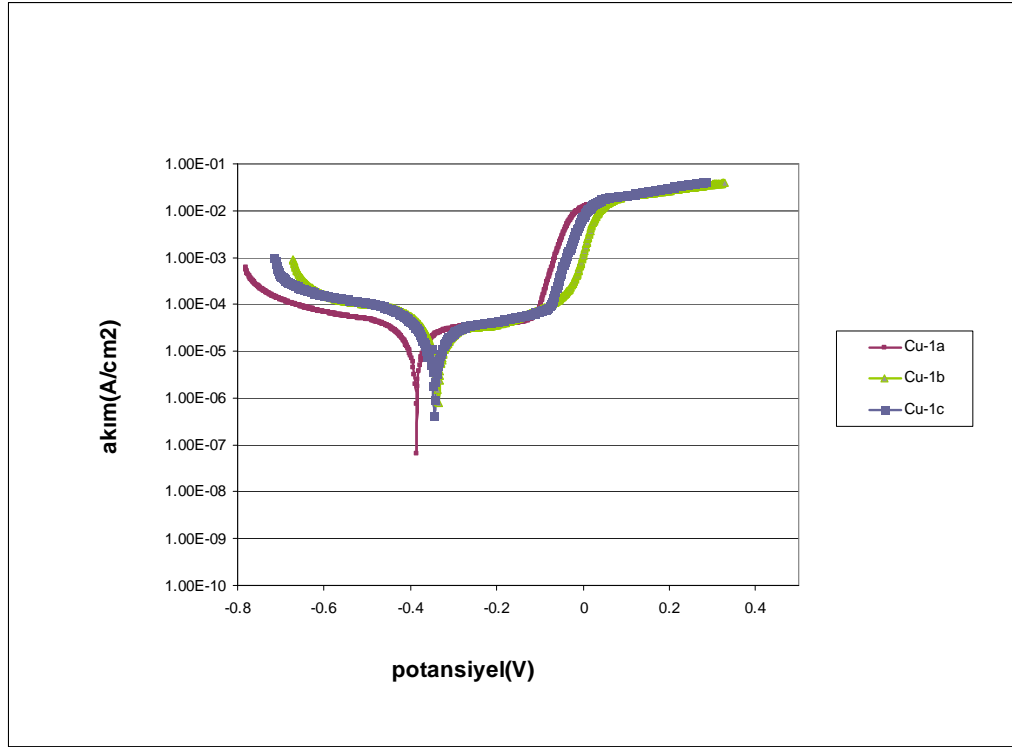
Tuzlu su çalışmalarında elektrokimyasal deneylerle ölçüm yapılmıştır. Zamana bağlı olarak OCP (E-t) ölçümü alınmıştır. 3 saat boyunca uygulanmış OCP (E-t) ölçümüne ait grafik şekil 6.6’da verilmiştir.



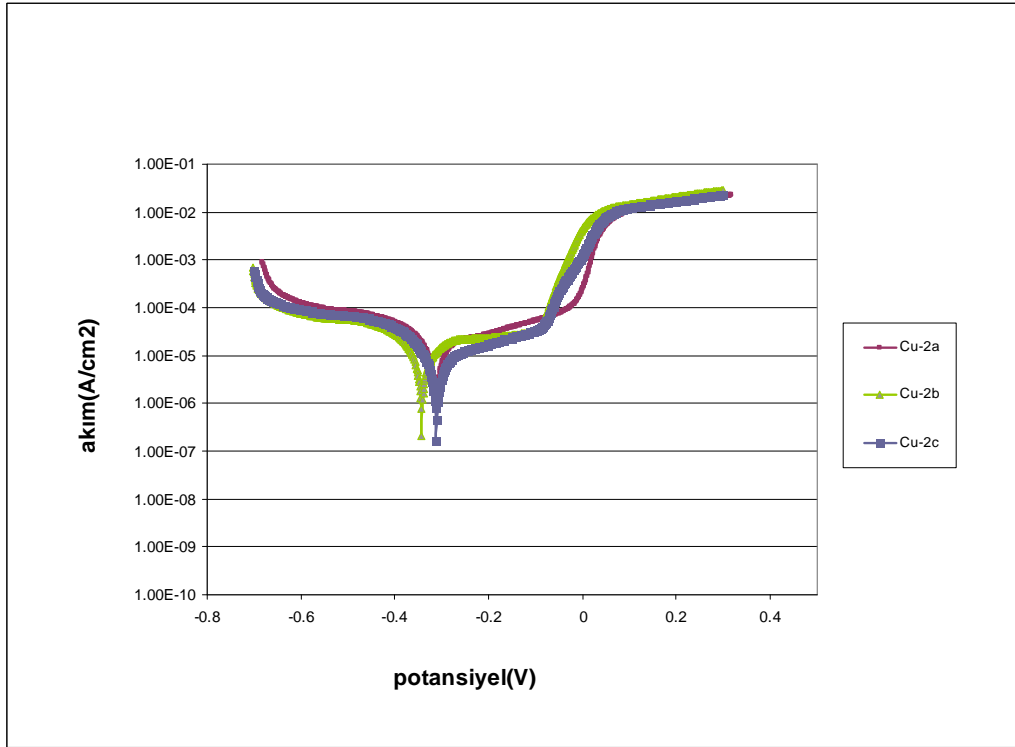
Şekil 6.6 OCP (E-t) ölçümünün sonuçları

Bakır tuzlu su çözeltisine daldırılarak yapılan ölçümlerde farklı pH'daki davranışları incelenmiştir. Potansiyodinamik eğriler yardımıyla  $E\text{-log}(i)$  grafikleri çizdirilmiş ve sonucunda  $E_{kor}$  ve  $i_{kor}$  değerleri elde edilmiştir. Tarama hızı 5 mV/s olarak ayarlanmış ve potansiyel tarama aralığı -800 ile +400 olarak verilmiştir (Şekil 6.7, Şekil 6.8, Şekil 6.9).

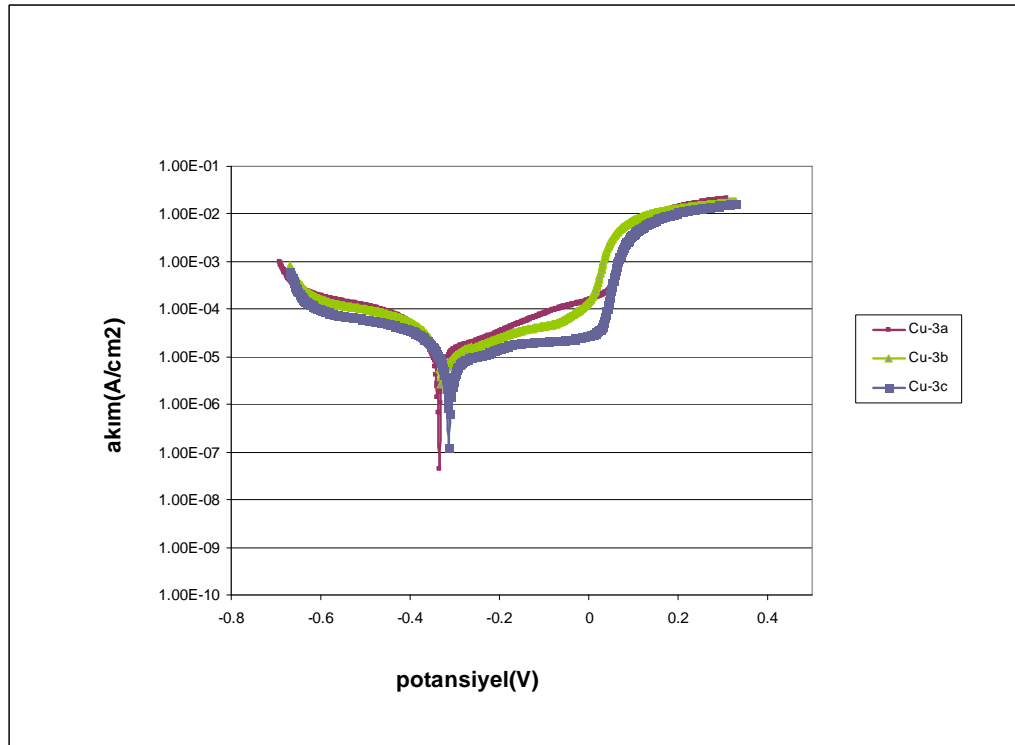
Çözeltiler 0.1 M NaCl konsantrasyonunda hazırlanmıştır. pH değerleri ise %10'luk NaOH'dan bir miktar katılmak suretiyle önce 9 sonra 11'e ayarlanmıştır.



Şekil 6.7 pH 7 değerinde yapılan potansiyodinamik eğrilerin karşılaştırılması



Şekil 6.8 pH 9 değerinde yapılan potansiyodinamik eğrilerin karşılaştırılması



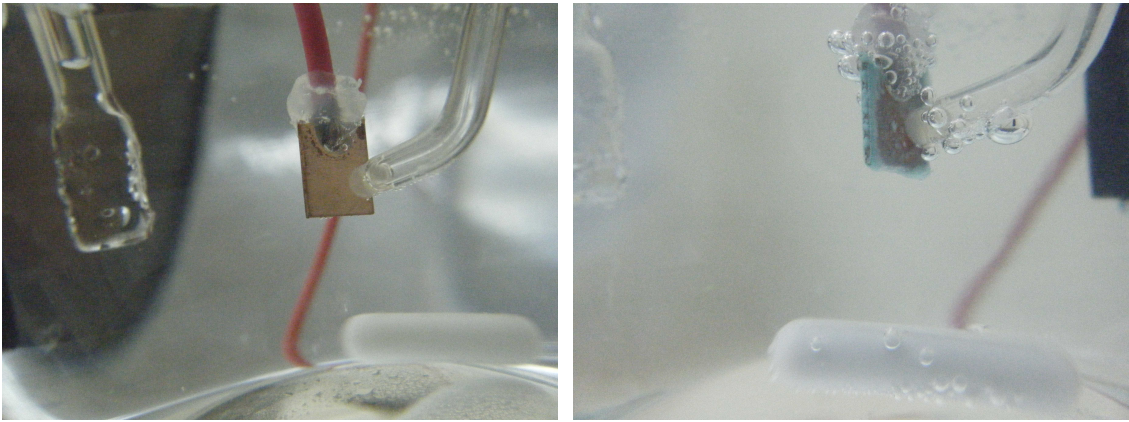
Şekil 6.9 pH 11 değerinde yapılan potansiyodinamik eğrilerin karşılaştırılması

Çizelge 6.3 Farklı pH değerlerine sahip 0.1 M NaCl tuzlu su çözeltilerinde yapılan deney sonuçları

Deney	pH	Molarite	$E_{kor}(V)$	$i_{kor}(\mu A)$	KH(mpy)
Cu-1a	7	0.1 M NaCl	-0.380	8.6	0.05
Cu-1b	7	0.1 M NaCl	-0.328	10	0.06
Cu-1c	7	0.1 M NaCl	-0.345	9	0.05
Cu-2a	9	0.1 M NaCl	-0.307	8.99	0.05
Cu-2b	9	0.1 M NaCl	-0.334	5.63	0.03
Cu-2c	9	0.1 M NaCl	-0.312	3.65	0.02
Cu-3a	11	0.1 M NaCl	-0.328	3.9	0.02
Cu-3b	11	0.1 M NaCl	-0.319	6	0.03
Cu-3c	11	0.1 M NaCl	-0.313	3.7	0.02

### 6.6.2 İkinci Grup Deneylerin Yapılması

Birinci grup çalışmalarında farklı olarak steril Postgate C besiyerinde elektrokimyasal deneylerle ölçüm yapıldı. Deney öncesi hücre içerisine 30 dakika  $N_2$  gazı verilerek çözelti havalandırıldı. Deney düzeneği ve sistem çalıştırdıktan sonra bakır numunenin ilk hali ile son hali şekil 6.10'da gösterilmiştir. Potansiyodinamik yöntemde çözelti 28 °C sıcaklığında ve 100-200 devir/dk hızında karıştırılarak deney başlatıldı. Steril Postgate C'de ve SRB içeren Postgate C ile yapılan ölçümler sonucu numune yüzeyi şekil 6.11'da gösterilmiştir.



Şekil 6.10 a) Postgate C içeren steril ortamda deney düzeneği b) Numunenin son hali



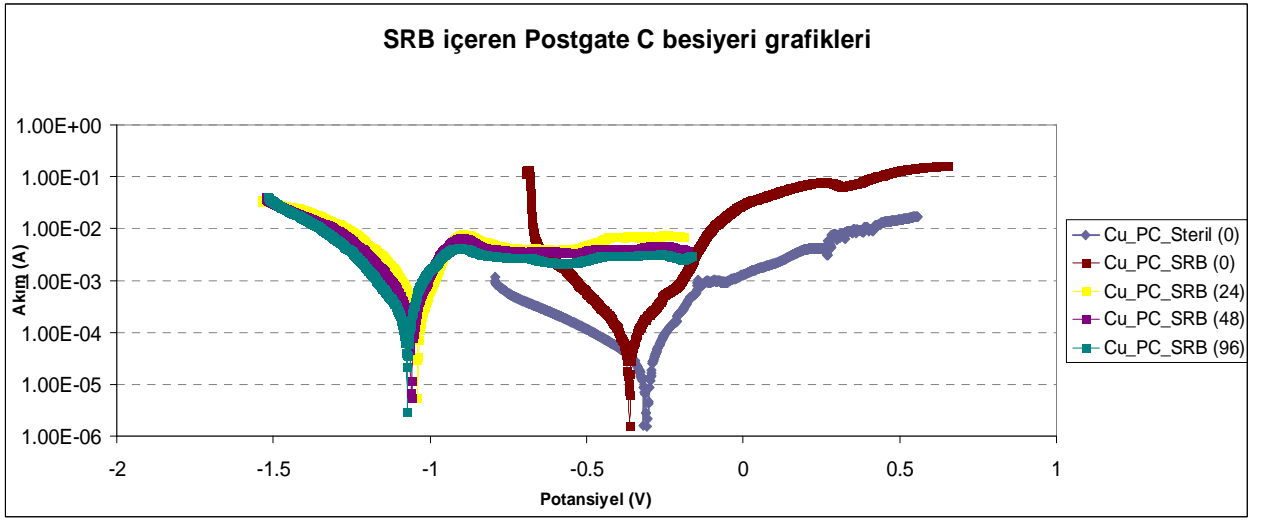
Şekil 6.11 a) Postgate C steril ortamda deney sonrası numune yüzeyi b) SRB içeren Postgate C çözeltisinde deney sonrası numune yüzeyi

Bakır, tuzlu su çözeltisine daldırılarak yapılan ölçümlerde farklı pH'daki davranışları incelenmiştir. Potansiyodinamik eğriler yardımıyla E-log(i) grafikleri çizdirilmiş ve sonucunda  $E_{kor}$ ,  $i_{kor}$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_k$  ve KH değerleri elde edilmiştir (Çizelge 6.4). Tarama hızı 1 mV/s olarak ayarlanmış ve potansiyel tarama aralığı -800 ile +550 olarak verilmiştir.

Steril ortamda Postgate C çözeltisinde yapılan deney, ortama SRB eklenmesiyle tekrar yapılmıştır. Şekil 6.12'de saf bakırın potansiyodinamik eğrileri çizdirilmiştir. Çizelge 6.4'de potansiyodinamik eğriye ait korozyon potansiyeli, akım yoğunluğu ve korozyon hızı verilmiştir. Postgate C çözeltisindeki 0. saatte ve SRB içeren ortamda Postgate C çözeltisinde 0., 24., 48., 96. saatteki ölçümler karşılaştırılmıştır. Postgate C çözeltisi içeren ortamda başlangıçta 12  $\mu$ A olan akım yoğunluğu, SRB içeren Postgate C çözeltisinde 38  $\mu$ A ölçülmüştür. Akım yoğunluğundaki artış SRB içeren Postgate C çözeltisinde devam etmektedir. Buna bağlı olarak korozyon hızındaki artışın 48. saatten sonra belirgin düştüğü görülmektedir.

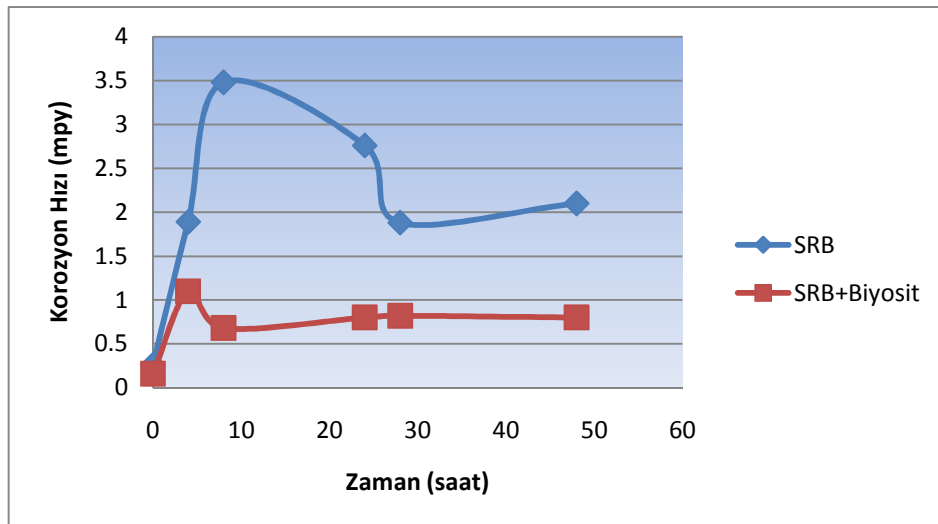
Çizelge 6.4 Postgate C çözeltisinde yapılan potansiyodinamik eğrilerin deney sonuçlarının karşılaştırılması

Deney	pH	Çözelti	$E_{kor}$ (V)	$i_{kor}$ ( $\mu$ A)	$\beta_a$	$B_k$	KH(mpy)
Cu_PC_S_0	7.2	PC Steril	-0.314	12	68	75	0.08
Cu_PC_SRB_0	7.2	PC+SRB	-0.368	38	40	61	0.27
Cu_PC_SRB_24	7.2	PC+SRB	-1.039	399	105	128	2.76
Cu_PC_SRB_48	7.2	PC+SRB	-1.058	304	93	138	2.10
Cu_PC_SRB_96	7.2	PC+SRB	-1.067	181	137	48	1.25



Şekil 6.12 Saf bakırın Postgate C ve SRB içeren Postgate C besiyerindeki potansiyodinamik eğrileri

*Desulfovibrio* sp.'nin meydana getirdiği korozyonun azaltılması amacıyla ortam koşulları aynı tutularak deney başlangıcında biyosit katılarak deney tekrarlanmıştır. Deneylerde kullanılan biyosit, Polat Rönesans oteli soğutma kulesinde kullanılan “fine alga me” adındaki endüstriyel ürün içerisinde SRB’ye karşı etkili izothiazol bileşiğini de içermektedir. *Desulfovibrio* sp. (SRB) içeren ve biyosit kullanılarak tekrarlanan deneylerde *Desulfovibrio* sp. içeren koşullara göre korozyon hızında azalma olmaktadır. Biyositin korozyonu engelleyici etkisi olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.13 *Desulfovibrio* sp. (SRB) içeren ve *Desulfovibrio* sp. ile biyosit içeren koşullardaki zamanla değişen korozyon hızları

Şekil 6.13’de *Desulfovibrio* sp. içeren ve biyosit kullanılarak potansiyodinamik eğrilerden elde edilen korozyon hızları ile *Desulfovibrio* sp. içeren Postgate C besiyeri karşılaştırılmıştır. Biyosit katılarak yapılan deneyde korozyon hızı 4. saatten sonra düşme göstermektedir. *Desulfovibrio* sp. içeren Postgate C besiyerine göre korozyon hızı değerleri daha düşük olup 24. saat sonrasında sabit değerlerde devam etmektedir.

### 6.7 SEM ve EDS Analizi

Deney kuponlarının yüzeyinde oluşan biyofilm tabakası ve korozyon ürünlerini belirlemek için deney numuneleri SEM’de incelendi. SEM numunelerin hazırlık aşamasında deney sonrası bakır metali %2.5 glutaraldehit çözeltisi içerisinde +4 °C’de 1 saat bekletilerek fikse edildi ve birkaç kez saf suya daldırıldıktan sonra suyun alınması için %30, %50, %80, %95 etanol serileri içinde sırasıyla 10 dakika bekletildi. Bekleme sonrası numuneler havada kurumaya bırakıldı. İnceleme öncesi kuponların yüzeyi 15 nm kalınlıkta paladyum ile kaplanarak numuneler TUBİTAK’ta Jeol marka (JSM-6335F) FE-SEM cihazında incelendi. Aynı işlemlerden geçirilen numunelere yüzeydeki korozyon ürünleri bileşimlerinin tespiti için EDS analizi uygulandı.

### 6.8 Korozyon Hızı

Korozyon hızı, metaldeki zamana bağlı çözünme miktarıdır. Bölgesel korozyon söz konusu olduğu sistemlerde korozyon hızı, korozyonun derinlemesine ilerleme biçiminde verilir. Kimyasal olaylarda korozyon hızı kütle azalması yöntemiyle, elektrokimyasal olaylarda ise Tafel ekstrapolasyon yöntemi, Lineer polarizasyon yöntemi, Alternatif akım empedans ölçme yöntemi ile ölçülür. Elektrokimyasal yöntemlerde kullanılan teknikler önceki bölümde anlatılmıştır. Korozyon hızı aşağıdaki formüle uygun olarak hesaplanmıştır (ASTM,1975).

$$KorozyonHızı(mpy) = \frac{KxW}{Axtxd} \quad (8)$$

K = sabit,  $3.45 \times 10^6$

W = ağırlık kaybı (g)

A = korozyona uğrayan birim alan ( $cm^2$ )

t = deney süresi (saat)

d = yoğunluk ( $g/cm^3$ )

Bakır yüzeyindeki biyofilm tabakası TSE 8407 standartına göre temizlendi. Numune yüzeyindeki biyofilmler eküvyon ile temizlendikten sonra %33'lük HCl asit çözeltisinde 2 dakika bekletildi. Metalin çözünmesinin en aza indirilmesi için çözeltiden azot geçirildi. Sonrasında numuneler saf sudan geçirilerek aseton içinde 10 saniye bekletildi. Deney öncesi ağırlıkları, deney sonrası ağırlık ölçümleri alındıktan sonra karşılaştırıldı.

## 6.9 Bulgular

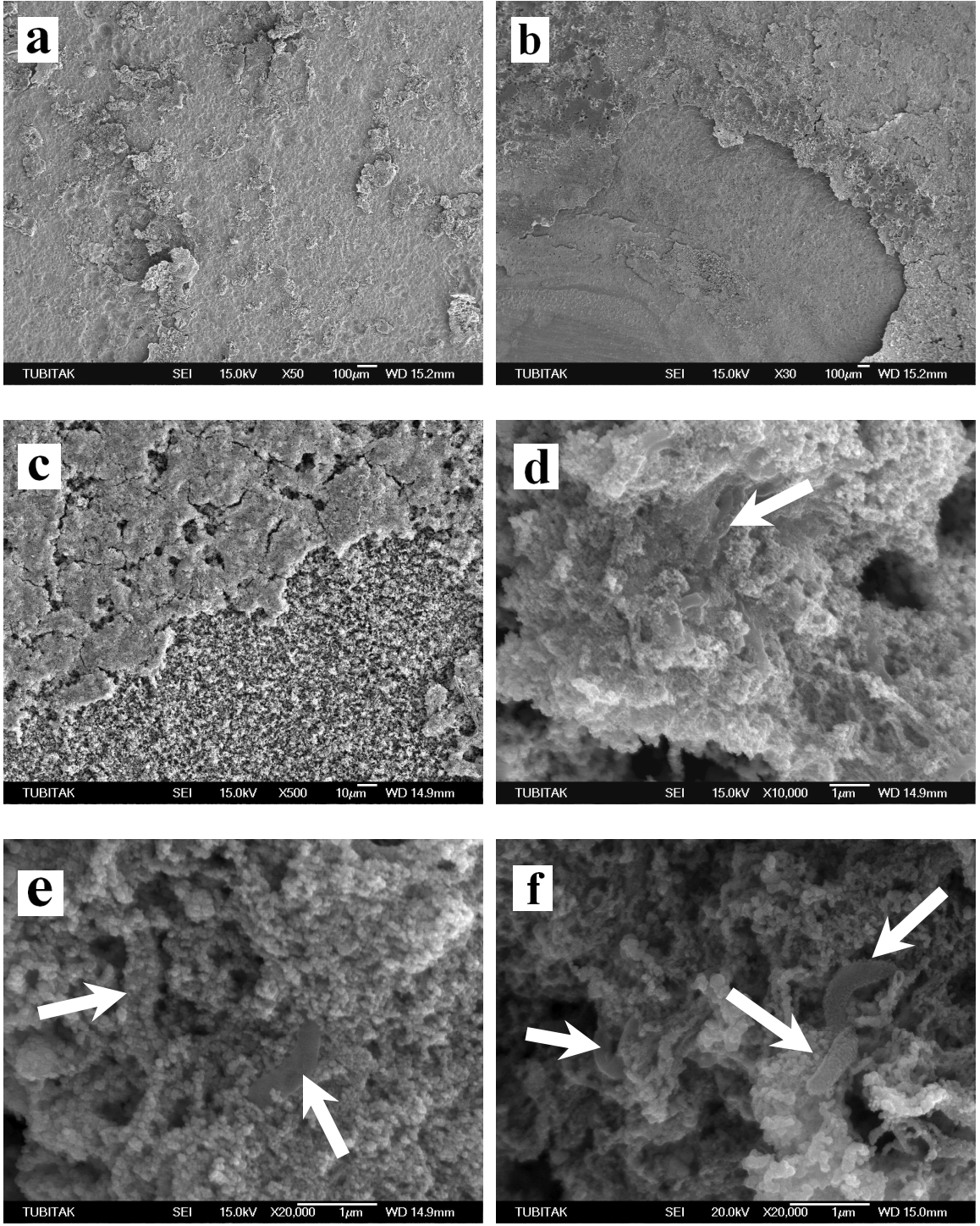
Saf bakırın elektrokimyasal yöntemlerle araştırılması konusunda şu ana kadar yapılmış ayrıntılı çalışmalar bulunmamaktadır. Tuzlu sudaki saf bakırın korozyon davranışı hakkında yapılan çalışmalar yeterli altyapı çalışması ve sayısal verileri içermemektedir (Kear, 2004). Deneysel saf bakır üzerinde yapılan çalışmalarda korozyon potansiyeli karakteristiği izlendi. Anodik ve katodik reaksiyonların karakteristiğine ölçüm yapılarak bakıldı.

Birinci grup çalışmalarda pH'ın arttıkça korozyon hızında önemli bir değişim olmadığı bulundu. Potansiyel-pH diyagramlarında Kear (2004) yaptığı çalışmada deniz suyunda düşük potansiyellerde bakır yüzeyinde CuCl ve Cu<sub>2</sub>O tabakalarının oluştuğunu göstermektedir. Bizim deneylerimizde yüzeyde yeşil-sarı renkli bir tabaka oluştuğu gözlemlendi. pH'ı 7'den yüksek çözeltiler de Cu<sup>+2</sup>'nin çözünmediğini Potansiyel-pH diyagramlarında görülmektedir. Yaptığımız deneyler bunu doğrulamaktadır.

İkinci grup çalışmalarda, Postgate C besiyeri içerisinde steril ortamda yapılan deneylerde deneyin 2. günü çözeltinin renginin turkuaz mavisine dönmeye başladığı ve 3. gün çözeltinin tamamen turkuaz renk aldığı saptandı. Bakır metali yüzeyinde farklı bakır bileşikleri bulundu (Şekil 6.11a). *Desulfovibrio* sp. içeren Postgate C besiyerinde yapılan deneylerde bakır metali yüzeyinde biyofilm tabakasına rastlandı (Şekil 6.11b).

SEM mikroyapılarında saf bakır metal yüzeyinde biyofilm tabakası oluşumu ve bakterilerin kolonize olabildikleri gösterilmiştir. Şekil'de *Desulfovibrio* sp. varlığında yüzeydeki tabakaların farklı olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 6.14 a ve b saf bakırın Postgate C besiyerinde yapılmış deneylerine ait mikroyapılardır. Yüzeyde bölgesel olarak oksit tabakalarına rastlanmıştır. Şekil 6.14 c'de ise *Desulfovibrio* sp.'nin etkisiyle yüzeydeki değişim gözlemlenmiştir. Bakterilerin yüzeyde korozyon ürünlerine gömülü olarak bulunduğu Şekil 6.14 e ve f'de görülmektedir.



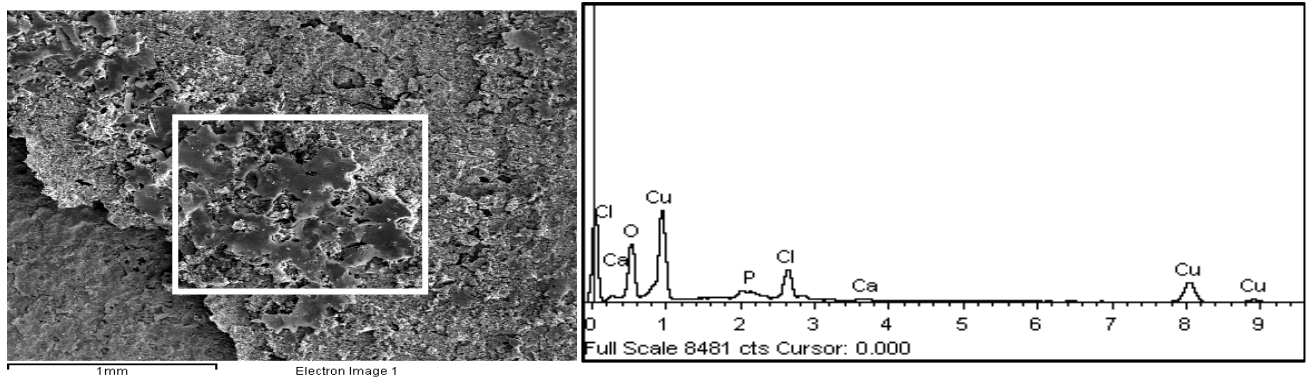


Şekil 6.14 Saf bakır yüzeyine ait mikroyapılar a,b) Steril Postgate C besiyerine ait mikroyapı c) *Desulfovibrio* sp. içeren Postgate C besiyerine maruz kalan yüzey yapısı d,e,f) *Desulfovibrio* sp.bakterilerin biyofilm tabakasındaki varlığı, korozyon ürünleri ile beraber bulunan *Desulfovibrio* sp.bakterisi.

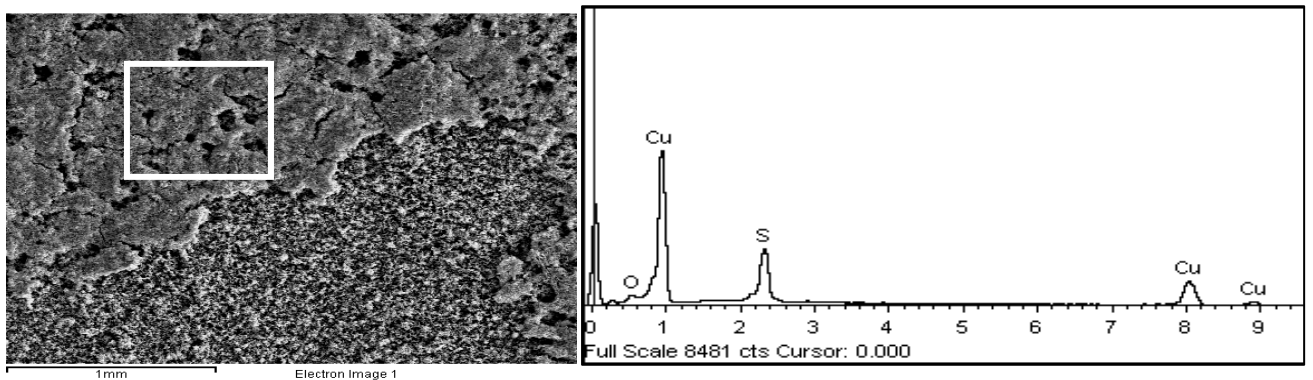
Postgate C içeren çözelti ve *Desulfovibrio* sp. içeren Postgate C karşılaştırılmıştır. Zamana bağlı olarak 4. günün sonunda korozyon potansiyeli  $-0.314$  V'dan  $-1.067$  V'a ötelenmiştir. Potansiyeldeki bu değişim negatif yönde gerçekleşmiştir (Şekil 6.12). İlerleyen süre içerisinde potansiyel değeri  $-1.06$  V değerinde sabitlenmiştir. Bakır yüzeyindeki bakterinin metabolik hareketinin potansiyeli düşürdüğü sanılmaktadır. Akım yoğunluğu ve korozyon hızındaki artış bunu doğrulamaktadır.

Roshan (2004) yaptığı çalışmada çelik üzerindeki SRB'nin etkisini glutaraldehit yardımıyla azaltmayı amaçlamıştır. Yaptığı çalışmada Tafel eğrileri yardımıyla çeliğin sülfürlü ortamlarda korozifliğinin arttığını savunmuştur.

Bakır metalinde de bakterilerin ürettiği sülfürlü bileşiklerin varlığı sonucunda korozifliğin arttığı görülmüştür. EDS analizlerinde S oranının %15 civarında bulunması yüzeyde  $Cu_xS$  ( $1 < x < 2$ ) oluşumunu belirtmektedir.



Şekil 6.15 Steril Postgate C besiyerine maruz kalmış saf bakırın EDS analizi sonuçları



Şekil 6.16 *Desulfovibrio* sp. içeren Postgate C besiyerine maruz kalmış saf bakırın EDS analiz sonuçları

SRB içeren Postgate C çözeltisine biyosit eklenmesinin etkisi potansiyodinamik eğrilerde belirtilmiştir. Roshan (2004) yaptığı çalışmada artan sülfür derişimi ile korozifliğin arttığını

ve Glutaraldehit eklentisinin ise yüzeyi bloke ederek korozyon ürünlerinin ( $\text{FeS}$  veya  $\text{FeOH}_2$ ) koroziyonunu azalttığını belirtmiştir. Sabit sülfür derişimlerinde, glutaraldehit eklentisi sonucu  $i_{\text{kor}}$  değeri  $1500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  seviyesinden  $800 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  seviyelerine kadar inmiştir. Glutaraldehitin ppm seviyesindeki artışına bağılı olarak  $i_{\text{kor}}$  değeri ( $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) gittikçe düşmektedir. Glutaraldehit eklentisi ile  $i_{\text{kor}}$  ve korozyon hızında azalma sağlanmıştır. Potansiyel değerlerinin SRB içeren ortama nazaran daha pozitif değerlere kayması bakır metal yüzeyinin daha az korozyondan etkilendiğini belirtmektedir.

Doğruöz (2008) yaptığı çalışmada ısı değıştiriciye paralel olarak bağlanan saf bakır kuponların yüzeylerinde heterojen yapıda ve ince bir biyofilm tabakası oluştuğunu gözlemlemiştir. Yaptığımız deneylerde ise kısa sürelerde polarizasyona uğratılmış bakır metalin yüzeyinin karakteristiğı ve oluşan biyofilm incelenmiştir.

Ramesh yaptığı çalışmada (2005) bakır üzerinde farklı konsantrasyondaki inhibitörlerin sulu çözeltilerdeki etkisini incelemiştir. Potansiyodinamik çalışmalarda  $32 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $1 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip bakır numunelerin ölçümünde SCE elektrod, elektrolit olarak göl suyu kullanmıştır. Elde ettiği potansiyodinamik eğrilerde bakıra inhibitör ve biyosit katıldığında potansiyelin negatif değerlere kaydığını göstermiştir. Korozyon hızı saf bakıra oranla  $0.7 \text{ mpy}$  değerinden yaklaşık  $0.2 \text{ mpy}$  değerine düşmektedir. Biyosit eklenmesiyle bakterilerin ölmesinden sonra inhibitör eklenmesinin sonucu nasıl değıştirdiğini göstermiştir. Akım yoğunluğunun azaldığı ve korozyon hızının  $0.1 \text{ mpy}$  değerine düştüğü saptanmıştır.

Biyosit eklenerek tekrarlanan deneylerde *Desulfovibrio* sp. içeren Postgate C besiyerinde korozyon hızı önceki deneylere göre düşük çıkmıştır. *Desulfovibrio* sp. içeren Postgate C besiyerindeki korozyon hızı  $3.25 \text{ mpy}$ 'e yükselirken biyosit ile yapılan deneyde aynı sürede korozyon hızı  $0.8 \text{ mpy}$  ölçülmüştür. Korozyon hızında ve akım yoğunluğunda Ramesh (2005) yaptığı çalışmasındakine benzer bir azalma kaydedilmiştir.

## 7. SONUÇLAR

Mikroorganizmalar, malzeme yüzeyinde bir film tabakası oluşturarak korozyon mekanizmalarının gelişimine yol açarlar. Bu film tabakası biyofilm olarak da adlandırılmaktadır. Biyofilm, mikroorganizmaların yüzeyde birikmesiyle gelişme göstermekte ve sonuçta mikrobiyolojik korozyon (MIC) oluşumuna sebebiyet vermektedirler. Deney sonucu bakır metali yüzeyinde biyofilm oluşumuna rastlanmıştır.

Elektrokimyasal yöntemlerden potansiyodinamik tarama tekniği kullanarak saf bakrın korozyon davranışı incelenmiştir. Saf bakrın korozyonu farklı ortam ve koşullarda araştırılmıştır. Bakrın korozyon hızına bakılarak SRB içeren ortamlarda koroziyflığın arttığı görülmüştür. SRB içeren Postgate C çözeltilisine biyosit katılarak MIC'in engellendiği gözlemlenmiştir. Biyosit eklentisin korozyonu azaltıcı etkisi görülürken, bakterilerin etkinliğini yitirmediği de elde edilen değerlerle ortaya konmaktadır.

Bakır metalinde de bakterilerin ürettiği sülfürlü bileşiklerin  $Cu_xS$  ( $1 < x < 2$ ) varlığında koroziyflığın arttığı EDS analizi ile görülmüştür. Sülfür içeren ortamlarda korozyon potansiyel değerlerinin negatif yönde -0.8 V azaldığı bulunmuştur.

**KAYNAKLAR**

Beech, I. B. (2003), "Sulfate-Reducing Bacteria in Biofilms on Metallic Materials and Corrosion", *Microbiology Today*, 30:115-116.

Beech, I.B. ve Sunner, J.A. (2006), *Interface Science in Drinking Water Treatment-Chapter 14 Biocorrosion in Drinking Water Distribution Systems*, Academic Press, Australia, 245-255.

Bentham, R. H., (2000), "Routine Sampling and the Control of Legionella Spp. in Cooling Tower Water Systems" *Current Microbiology*, v. 41, no. 4, s. 271-5.

Blunn G. (1986), "Biological Fouling of Copper and Copper Alloys," *VI Biodeterioration* CAB International UK, 567-575.

Bradford, S.A. (1998), *Practical Self-Study Guide to Corrosion Control*, Casti Pub., Canada.

Cloete, T.E. (2003), "Biofouling Control in Industrial Water Systems: What We Know and What We Need to Know", *Materials and Corrosion*, 54:520–526.

Cohen, A. (2005), *Corrosion Test and Standards: Copper and Alloys*, ASTM International, Philadelphia, 565-580.

Cristiani, P., Perboni, G. ve Debenetti, A. (2008), "Effect of chlorination on the corrosion of Cu/Ni 70/30 condenser tubing", *Electrochimica Acta*, 54:100–107.

Çetin, D. (2007), "Biyokorozyonda Sülfat İndirgeyen Bakterilerin Rolü", *Korozyon Dergisi*,15(1-2):90-100

David, E. (1997), *The Potentiodynamic Polarization Scan Technical Report 33*, Solartron Analytical, United Kingdom.

Dexter, C. (2005), *Corrosion Test And Standards: Microbiological Effects*, ASTM International, Philadelphia, 509-525.

Doğruöz, N. (2008), *Soğutma Sistemindeki Bakır Yüzeylerde Biyofilm Oluşumu ve Mikrobiyolojik Korozyonun İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi.

Erdoğan, M. (2001), *Mühendislik Alaşımlarının Yapı ve Eleman Özellikleri Cilt 2*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.

Fischer, W. R., Wagner, D. H. J.ve Paradies, H. H., "An Evaluation of Countermeasures to

Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) in Copper Potable Water Supplies”, *Microbiologically Influenced Corrosion Testing*, 01:275-282.

Heitz, E., Flemming H. C. ve Sand W. (1996), *Microbially Influenced Corrosion of Materials: Scientific and Engineering Aspects*, Springer-Verlag, Berlin.

Hultquist, G. (1989), “Comments on Hydrogen Evolution from The Corrosion of Pure Copper”, *Corrosion Science*, 29(11-12):1371-1377.

Javaherdashti, R. (2008), *Microbiologically Influenced Corrosion : An Engineering Insight*, Springer, United Kingdom.

Jones, D.A., (2004), *Principles and Prevention of Corrosion*, 2<sup>nd</sup> edition, Prentice Hall, 40-350.

Kear, G., Barker B.,D., Walsh F., C. (2004), “Electrochemical Corrosion of Unalloyed Copper in Chloride Media—A Critical Review”, *Corrosion Science*, 46:109-135

Kearns, J. R. ve Little B.J. (1994), *Microbiologically Influenced Corrosion Testing*, ASTM, Philadelphia.

Kobrin, G. (1993), *A Practical Manual on Microbiologically Influenced Corrosion*, NACE International, Texas, USA, 5-7.

Koçak, H. (2006), *Bakır Alaşımları El Kitabı*, Sağlam Metal, İstanbul.

Kuang F., Jia W., Li Y., Dun Z., (2007) “Effects of Sulfate-Reducing Bacteria on The Corrosion Behavior of Carbon Steel” *Electrochimica Acta* v52; 6084–6088.

Lawrence J. Korb, (1992) , *ASM Handbook v13*, ASM International, Philadelphia.

Little, B. J. ve Lee, J. S., (2007), *Microbiologically Influenced Corrosion*, Wiley, New Jersey.

McNeil, B. ve Odom, A. L., (1992), “Thermodynamic Prediction of Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) by Sulfate-Reducing Bacteria (SRB)”, *MIC Testing Sempozyumu*, 16-17 Kasım 1992, Florida.

Mortimer, C. E., (1989), *Chemistry - a Conceptual Approach*, Van Nostrand, New York, 48.

Pierre, R. R., (2006), *Handbook of Corrosion Eng.*, McGraw-Hill, New York, 117.

Popov (2002) “Basic of Corrosion Measurements, Chapter 3”, USC.

Pacheco, T.D.Dishinger, J. L. Tomlin (1987), "Experiences in Controlling Microbially Induced Corrosion", Corrosion 376.

Postgate, J.R. (1984), The Sulphate Reducing Bacteria, Cambridge University Press, Cambridge.

Puckorius, (2003) "Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) in Cooling Water Systems", WaterChem Solutions, Puckorius & Associates.

Ramesh, S. (2005), "Evaluation of Inhibitors and Biocide on The Corrosion Control of Copper in Neutral Aqueous Environment", Corrosion Science, 47:151-169.

Reive, R. W., Uhlig H. H., (2008), Corrosion and Corrosion Control, Wiley, New Jersey.

Sastri, V. S., Ghali, E. ve Elboujdaini, M. (2007), Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions, John Wiley and Sons , England.

Schweitzer., P. (2006), Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals, CRC Press, Florida.

Sedat, K. (2007), "Metal Malzemedede Biyofilm ve Mikrobiyolojik Korozyon", Metal Dünyası, 167:112-116.

Smith, W. F. (2002), Malzeme Bilimi ve Mühendisliği (Çev. N. Kınıkoğlu), Literatür, İstanbul.

Shelton, B. G., Flanders, W. D., Morris, G. K. (1994), "Legionnaires Disease Outbreaks and Cooling Towers with Amplified Legionella Concentrations", Current Microbiology, v. 28, s. 359-63.

Sungur, İ. E. (2007), Model Bir Su Sisteminde Sülfat İndirgeyen Bakterilerin Galvanizli Çelik Saçlarda Oluşturduğu Korozyonun İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi.

Sungur, İ. E., Çotuk, A. (2005), "Characterisation of Sulphate Reducing Bacteria Isolated from Cooling Towers", Environmental Monitoring and Assessment, v. 104, s. 211-9.

Tamirci, M., (2006), Sülfat İndirgeyici Bakterilerin (SRB) Metal Alaşımlarına Korozyon Etkisinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Thierry,. D., Sand, W. (2002). "Microbially Influenced Corrosion", New York, s569-603.

TS EN 14868 (2005), Protection of metallic materials against corrosion - Guidance on the assessment of corrosion likelihood in closed water circulation systems, TSE, Ankara.

Uneri, S. (1998), Korozyonun Temel İlkeleri, SAGEM, 462.

Videla, H. (2002), "Prevention and Control of Biocorrosion", Int Biodeterioration & Biodegradation, 49:259-270.

Yalçın, H. (2005), Katodik Koruma, Palme Yayıncılık, Ankara, 18-232.

Yalçın H. ve Koç T. (1998), Mühendisler için Korozyon, Kimya Mühendisleri Odası, Ankara.

[www.metalurji.org.tr/bakir\\_raporu](http://www.metalurji.org.tr/bakir_raporu)

[www.copper.org/copper\\_material\\_and\\_properties](http://www.copper.org/copper_material_and_properties)

[www.process-cooling.com/Article](http://www.process-cooling.com/Article)



**EKLER**

Çizelge 8.1 Korozyon hızı ölçümünde kullanılan birimler ve K sabitleri

<b>Korozyon Hızı Birimleri</b>	<b>Denklem Sabiti (K)</b>
Mils per year (mpy)	$3.45 \times 10^6$
Inches per year (ipy)	$3.45 \times 10^3$
Inches per month (ipm)	$2.87 \times 10^2$
Millimetres per year (mm/y)	$8.76 \times 10^4$
Micrometres per year ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )	$8.76 \times 10^7$
Grams per square metre per hour ( $\text{g}/\text{cm}^2 \text{ h}$ )	$1.00 \times 10^4 \times D^a$
Milligrams per square decimeter per day (mdd)	$2.40 \times 10^6 \times D^a$
Micrograms per square metre per second ( $\mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ s}$ )	$2.78 \times 10^6 \times D^a$
*Bazı $D^a$ yoğunluğu içeren K sabitleri mevcuttur.	

Çizelge 8.2 Referans elektrod dönüşüm tablosu

<b>Referans Elektrod</b>	<b>SHE'ye Karşı Gelen Elektrod Potansiyeli (mV)</b>
Standart hidrojen potansiyeli (SHE)	0
Doymuş kalomel elektrod (SCE)	+241
Ag/AgCl 1 M KCl	+236
Ag/AgCl 4 M KCl	+200
Ag/AgCl Doymuş KCl	+197

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum Tarihi	1983	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1998-1999	Gölcük Anadolu Lisesi
Lise	1999-2001	Kadıköy Osmangazi Anadolu Lisesi
Lisans	2001-2006	Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2007-2009	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Malzeme Anabilim Dalı