

ÇELİĞİN KOROZYON POTANSİYELİNE ENZİMATİK AKTİVİTENİN ETKİSİ

Muzaffer Balbaşı¹, Ayşe Tosun, Mehmet Tamircı, Mübeccel Ergun

¹Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe, ANKARA

mbalbasi@gazi.edu.tr, mubeccel@gazi.edu.tr

(Geliş/Received: 19.09.2013; Kabul/Accepted: 10.04.2014)

ÖZET

Serbest korozyon potansiyeli, metallerin korozyon risklerinin değerlendirilmesinde kullanılan kriterlerden biridir. Metalin serbest korozyon potansiyelindeki artış ile malzeme yüzeyinde oluşan biyolojik film yapısı arasında bir korelasyon bulunmaktadır. Bu korelasyon metalin serbest korozyon potansiyelinde meydana gelen artışta mikroorganizmaların önemli bir rol oynadığı varsayıma dayanmaktadır. Deneyel çalışmalarla, ERDEMİR'den temin edilen ve petrol borusu çeliği olarak kullanılan 9030 tipi çelik kullanılmıştır. Enzimatik aktivite ile serbest korozyon potansiyeli arasındaki ilişkiyi belirlemek üzere yapılan bu çalışmada; deneyler yapay deniz suyu ortamında gerçekleştirilmiş, reaktif olarak hidrojen peroksit, glukoz, glukonik asit ile glukoz oksidaz ve katalaz enzimleri kullanılmıştır. Bu araştırma, çeliğin korozyonundaki artışın, mikroorganizmanın enzimatik aktivitesi sonucu üretilen hidrojen peroksit ve glukonik asitin müşterek etkisinin bir sonucu olarak meydana geldiğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Enzimatik aktivite, çelik, serbest korozyon potansiyeli, mikrobiyolojik korozyon

ENZYMATIC ACTIVITY ON CORROSION POTENTIAL OF STEEL

ABSTRACT

Free corrosion potential is one of the criteria to be used to assess the corrosion risks for metals. There is a correlation between increase of corrosion potentials of metal and the formation of a biological film on the material surface. This correlation is based on the assumption that microorganisms play a significant role in the increase of corrosion potentials of metal. The material used in test was 9030 type of steel, being used oil pipes steel and was provided from ERDEMİR. To determine the relation between microorganism enzymatic activity and free corrosion potential, the tests were carried under artificial sea water medium and hydrogen peroxide solution, glucose, gluconic acid and glucose oxidase and catalase enzymes were used as reagents. Results of these experiments indicated that increase in free corrosion potential is due to the combined effect of hydrogen peroxide and gluconic acid produced as a result of enzymatic activity of microorganism.

Keywords: Enzymatic activity, steel, free corrosion potential, microbiological corrosion

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Mikroorganizmalar, ortamin oksijen derişimini veya pH değerini ya da her ikisini birden azaltarak ortam özelliklerinde bölgesel değişikliklere sebep olurlar. Mikroorganizmaların doğal ortamlarda bulunan malzemelerin yüzeyini önemli ölçüde etkilediği, bu etkilerin malzeme özelliklerinde kötüleşmeye yol açtığı bilinmektedir. Örneğin, bazı paslanmaz çelikler, yapay deniz suyunda veya filtre edilmiş doğal deniz suyunda pasifleştirikleri halde, filtre edilmemiş doğal

deniz suyunda koroziona uğrayabilmektedir [1]. Serbest korozyon potansiyeli, çeliğin korozyon riskinin değerlendirilmesinde kullanılan kriterlerden biridir. Paslanmaz çelik, steril deniz suyuna maruz bırakıldığı zaman soylaşma meydana geldiği halde, doğal deniz suyuna maruz bırakıldığından yüzeyinde bölgesel korozyon meydana gelmekte, açık devre potansiyelleri soy metallere yaklaşmaktadır. Açık devre potansiyelinin soy metaller yönüne kaymasının ana sebebi, doğal mikroorganizmaların yol açtığı bölgesel korozyondur [2-3].

Denizde yaşayan mikroorganizmalar, doğal deniz suyuna maruz kalan malzeme yüzeyinde biyofilm meydana getirirler. Açık devre potansiyelini soy metaller yönüne kaydırın bu doğal biyofilmlerin, paslanmaz çeliğin mikrobiyal korozyonunda önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir [4]. Paslanmaz çeliğin serbest korozyon potansiyeli mekanizmasının aydınlatılmasına yönelik araştırmalar, doğal deniz suyu ortamında çok sayıda parametrenin etkili olması sebebiyle, oldukça karmaşık yapıdadır. Mekanizmanın aydınlatılmasına yönelik çeşitli hipotezler ileri sürülmüş, ancak bunlar, metalik malzemelerin doğal deniz suyu ortamındaki davranışını üzerine mikroorganizmaların etkisini ayrıntılı olarak açıklamada yetersiz kalmıştır. Bu hipotezlerden bir tanesi, mikroorganizmaların biyofilmde hidrojen peroksit (H_2O_2) açığa çıkarması esasına dayanır [5-6].

Katalaz ve peroksidaz, hidrojen peroksidin parçalanmasında katalitik etki gösteren tipik enzimlerdir. Katalaz enzimi, hidrojen peroksidin uygun şartlar altında, H_2O ve O_2 'e indirgerek yükseltgeme özelliğini kaybetmesine yol açar. Peroksidaz enzimi ise hidrojen peroksidin H_2O_2 'ya indirgerek oksijenin uzaklaşmasını sağlamaktadır. Oksijen, peroksidaz eşliğinde, organik bileşiklerin indirgenmesine yol açan elektron verici olarak davranır. Daha sonra peroksidaz, H_2O_2 ile tekrar reaksiyona girer. Böylelikle peroksidaz ve katalaz enzimlerinin her ikisi de H_2O_2 'in suya dönüşümünde katalizör rolü oynar. Bu iki enzimden herhangi birinin ortama gerekli miktarda ilave edilmesiyle ve sıcaklığın enzimatik aktivite için optimum değere ayarlanmasıyla, biyofilm içerisinde H_2O_2 birikimi önlenebilir ve böylece katodik tepkimenin kontrol altında tutulması sağlanmış olur. Paslanmaz çeliğin enzim içeren ve enzim içermeyen sistemlerdeki elektrokimyasal davranışının mukayese edilmesi, H_2O_2 'in deniz suyuna maruz bırakılan paslanmaz çeliklerin açık devre potansiyeli üzerine etkisinin kantitatif olarak değerlendirilmesine imkan sağlar [7-9].

Bu çalışmada, yapay deniz suyunda çeliğin serbest korozyon potansiyeli üzerine, enzimatik tepkimeler sonucunda açığa çıkan hidrojen peroksit ve glukonik asidin etkisi araştırılmıştır

2. MATERİYAL VE METOD (MATERIALS AND METHOD)

Bu araştırmada, ERDEMİR Ereğli Demir Çelik İşletmeleri A.Ş.'den temin edilen ve petrol borusu çeliği olarak kullanılan 9030 tip (API 5L-2000) çelik kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan çeliğin özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Çalışma elektrodu hazırlamak amacıyla numuneler 10 mm × 10 mm boyutlarında kesilmiş, numunenin arka yüzeyine iletkenliğin sağlanması amacıyla 30 cm uzunlığında 2 mm kalınlığında bir bakır tel monte edildikten sonra polyester gömülüdür. Bileşimi

Tablo 2'de verilen yapay deniz suyu hazırlanarak deney ortamı olarak kullanılmıştır. Deneyler 30°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Serbest korozyon potansiyeli ölçümlerinde referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır.

Tablo 1.Deneysel çalışmalarında kullanılan çeliğin özellikler (Steel properties used in the experimental studies)

Kimyasal Bileşim (%, en çok)				Fiziksel Özellikler (en az)		
C	Mn	P	S	Akma Dayanımı N/mm ² (kg/mm ²)	Cekme Dayanımı N/mm ² (kg/mm ²)	Uzama (%)
0,18	0,80	0,02	0,01	207 (21,1)	331 (33,8)	4

Deneyleerde hidrojen peroksit (Riedel de Häen, kütlece % 35'lik), glukoz (Aldrich, D-Glukoz), glukonik asit (Aldrich, D-glukonik asit, kütlece % 45-50) ile glukoz oksidaz (Sigma G 6125) ve katalaz (Sigma C 3515) enzimleri kullanılmıştır.

Tablo 2. Deneysel çalışmalarında kullanılan yapay deniz suyunun bileşimi (Artificial sea water composition used in the experimental studies)

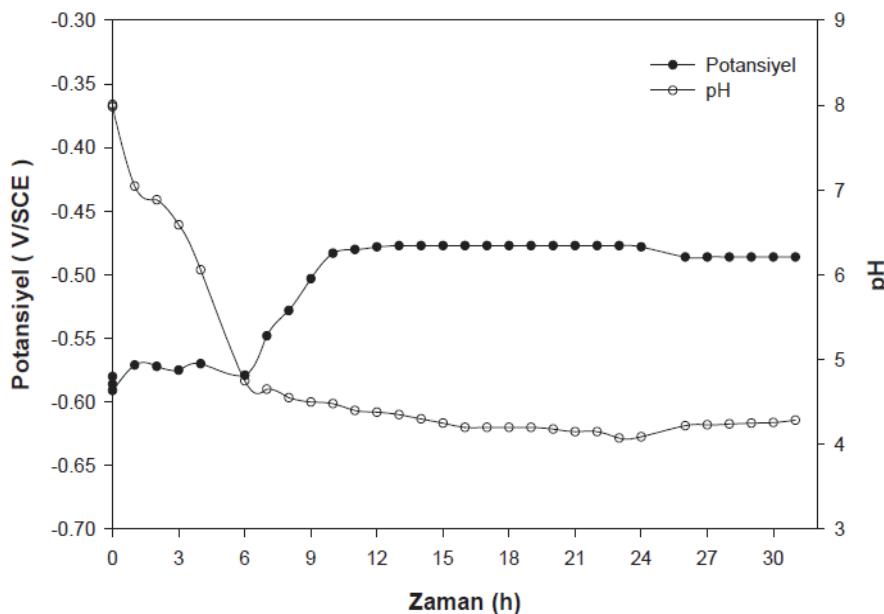
Bileşen	Miktar (g/1000 ml Damıtık Su)
NaCl	28,13
KCl	0,77
CaCl ₂ .2H ₂ O	1,60
MgCl ₂ .6H ₂ O	4,80
NaHCO ₃	0,11
MgSO ₄ .7H ₂ O	3,50

3. DENEYSEL SONUÇLAR (EXPERIMENTAL RESULTS)

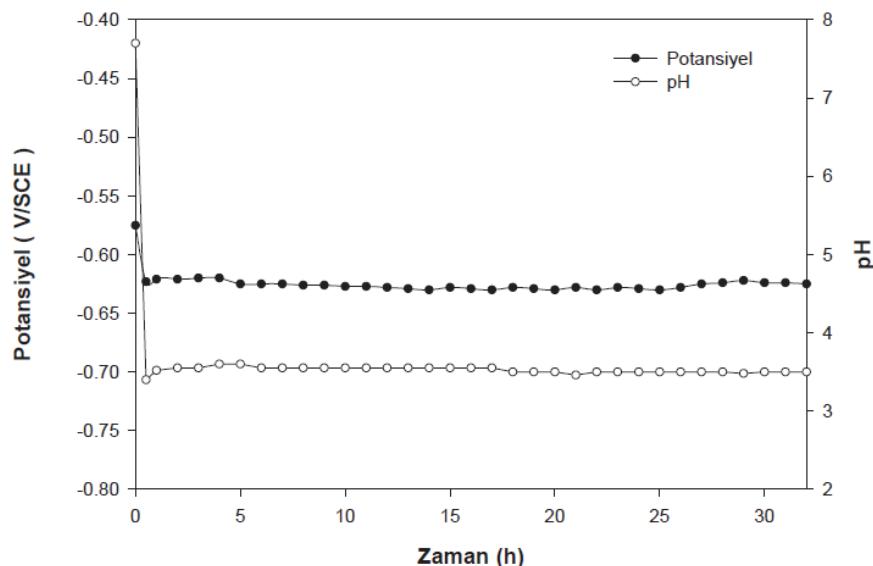
3.1 Glukoz ve glukoz oksidaz ilavesinin serbest korozyon potansiyeline etkisi (The effect of Glucose and Glucose oxidase addition on the free corrosion potential)

İlk deney 2,25 g glukoz içeren 300 ml yapay deniz suyuna, 720 mg glukoz oksidaz ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Deney esnasında çeliğin serbest korozyon potansiyeli ve ortamın pH değerindeki değişim Şekil 1'de verilmiştir. Glukoz oksidaz ilavesinden önce çeliğin başlangıç serbest korozyon potansiyeli -0,580 V/DKE olarak ölçülmüştür.

Glukoz oksidaz ilavesinden (1) saat sonra potansiyel -0,571 V/DKE değerine, 10 saat sonra -0,483 V/DKE değerine yükselmiş ve yaklaşık 12 saat sonra -0,477 V/DKE değerine ulaşarak bu değerde sabit kalmıştır. Benzer şekilde deney esnasında ortamın pH değerindeki değişime de gözlenmiş, başlangıç pH



Şekil 1. Yapay deniz suyuna glukoz ve glukoz oksidaz ilavesinin çeliğin serbest korozyon potansiyeline ve ortamın pH değerine etkisi (The effect of glucose and glucose oxidase addition into the artificial sea water on the free corrosion potential and pH values)



Şekil 2. Yapay deniz suyuna glukonik asit ilavesinin çeliğin serbest korozyon potansiyeli ve ortam pH değerine etkisi (The effect of gluconic acid addition into the artificial sea water on the free corrosion potential and pH value)

değeri 8,01 iken, bu değer 1 saat sonra 7,05'e, 10 saat sonra 4,48'e düşmüştür, serbest korozyon potansiyelindeki değişime benzer şekilde yaklaşık 4,2 değerinde sabit kalmıştır. Deneyin başlangıcından sonuna kadar geçen süre içerisinde pH değerinde yaklaşık 4 birim azalma gözlenmiştir.

3.2 Glukonik asit ilavesinin serbest korozyon potansiyeline etkisi (The effect of Gluconic acid addition on the free corrosion potential)

Glukonik asitin serbest korozyon potansiyeli üzerine etkisi, yapay deniz suyuna glukonik asit (6 mmol/l)

ilave edilerek araştırılmıştır. Glukonik asit ilave edilir edilmez potansiyel değerinde $-0,575$ V/DKE değerinden $-0,623$ V/DKE değerine keskin bir azalma gözlenmiştir, yaklaşık 5 saat sonra ± 5 mV mertebesinde kararlı hale gelmiştir (Şekil 2).

Yapay deniz suyuna glukonik asit ilavesinden hemen sonra serbest korozyon potansiyelindeki azalmaya paralel olarak pH değeri de 7,70 değerinden ani olarak 3,40 değerine düşmüştür, 1 saat içerisinde yaklaşık 3,50 değerine ulaşmış ve deney sonuna kadar hemen bu değerde kararlı olarak sabit kalmıştır.

3.3 Glukoz ilavesinin serbest korozyon potansiyeline etkisi (The effect of Glucose addition on the free corrosion potential)

Çeliğin serbest korozyon potansiyeline glukozun nötral etkisini doğrulamak amacıyla, yapay deniz suyuna glukoz (0,01 mol/l) ilave edilmiş ve bekleniği gibi, deney esnasında çeliğin serbest korozyon potansiyeli yaklaşık -0,586 V/DKE değerinde, ortamin pH değeri ise yaklaşık 8,0 değerinde sabit kalmıştır.

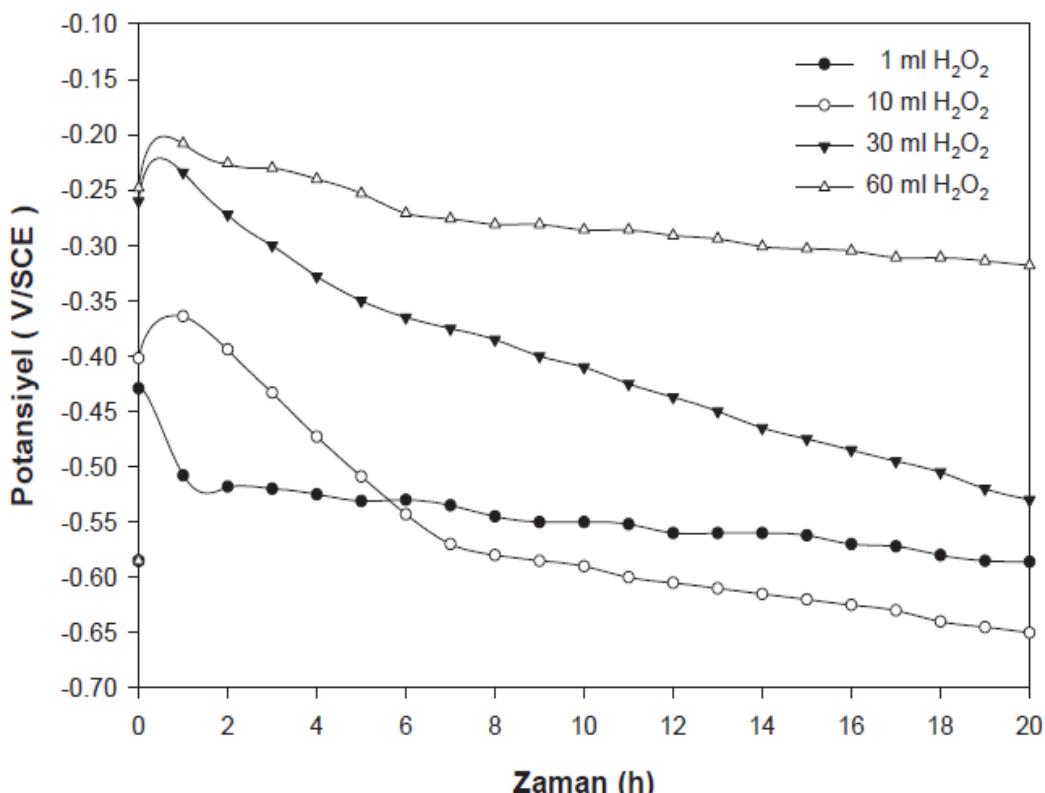
3.4 Hidrojen peroksit ilavesinin serbest korozyon potansiyeline etkisi (The effect of Hydrogen Peroxide addition on the free corrosion potential)

Yapay deniz suyuna, farklı derişimlerde hidrojen peroksit ilave edilerek çeliğin serbest korozyon potansiyeli üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen deney sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Çeliğin serbest korozyon potansiyelinde, en yüksek iki deney derişiminde artış gözlenmiştir. En yüksek deney derişimindeki maksimum artışa 1 saat sonra ulaşılmış, daha sonra deney boyunca zamanla potansiyel değerinde azalma gözlenmesine rağmen yaklaşık -0,320 V/DKE civarında kararlı bir seyir gözlenmiştir. Diğer deney derişimlerine ilişkin değişim incelendiğinde ise serbest korozyon potansiyelinde deney başlangıcında artış gözlenmesine rağmen

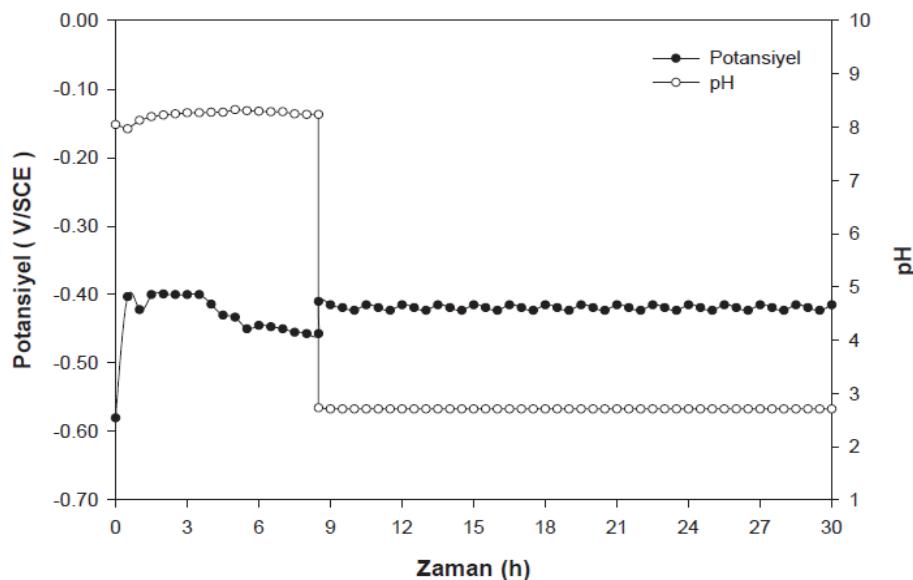
deneyin tamamı dikkate alındığında başlangıç potansiyele göre önemli bir değişimin gözlenmediği görülmektedir. Bu gözleme göre ancak ortamda yeterli miktarda hidrojen peroksit bulunması halinde serbest korozyon potansiyelinde değişim olduğu söylenebilir.

3.5 Hidrojen peroksit ve glukonik asitin birlikte ilavesinin serbest korozyon potansiyeline etkisi (The effect of simultaneous addition of hydrogen peroxide and gluconic acid on the free corrosion potential)

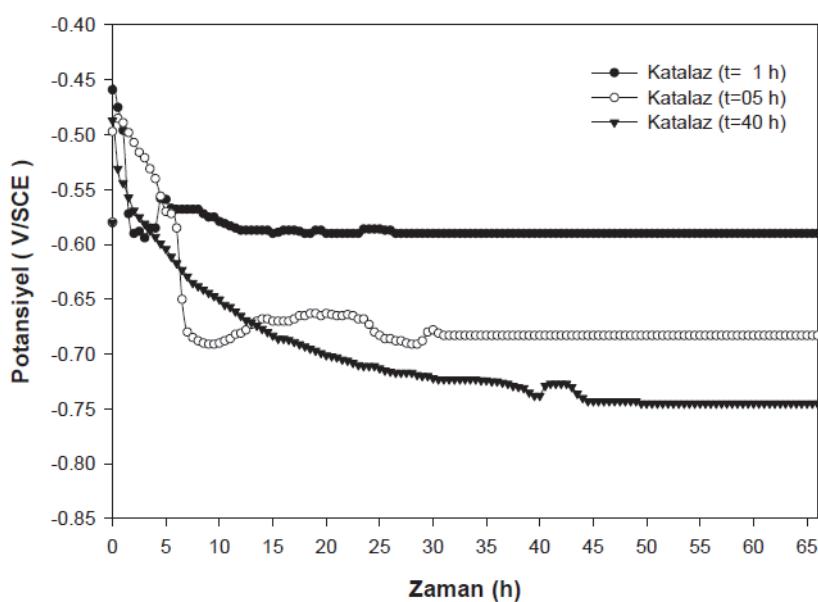
Yapay deniz suyuna, önce hidrojen peroksit (0,67 mmol/l), daha sonra glukonik asit (6 mmol/l) ilave edilerek potansiyel değişimini incelenmiştir. Bu deneydeki serbest korozyon potansiyeli değişimini ve ortamin pH değerindeki değişim Şekil 4'te verilmiştir. Hidrojen peroksit ilavesinden sonra çeliğin serbest korozyon potansiyeli bir anda -0,580 V/DKE değerinden -0,374 V/DKE değerine yükselmiş ve yaklaşık 8 saatlik bir deney periyodu boyunca tekrar -0,457 V/DKE değerine düşmüştür. Bu esnada ortamın pH değeri ise yaklaşık 8 seviyesinde kararlı kalmıştır. Daha sonra ortama glukonik asit ilave edilmiş, pH değerinin ani olarak 2,7 seviyesine düşüğü ve bu seviyede kararlı bir seyir izlediği, serbest korozyon potansiyelinin ise -0,410 V/DKE değerine yükseldikten sonra -0,415 V/DKE seviyesinde bir dalgalanma gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 3. Yapay deniz suyuna farklı derişimlerde hidrojen peroksit ilavesinin çeliğin serbest korozyon potansiyeline etkisi (The effect of the addition at the different concentrations of hydrogen peroxide into the sea water on the free corrosion potential)



Şekil 4.Yapay deniz suyuna hidrojen peroksit ve glukonik asit ilavesinin çeligin serbest korozyon potansiyeline ve ortamin pH degerine etkisi (The effect of hydrogen peroxide and gluconic acid addition into the artificial sea water on the free corrosion potential of steel and pH value of medium)



Şekil 5.Yapay deniz suyuna hidrojen peroksit ve farklı zamanlarda glukonik asit ilavesinin çeligin serbest korozyon potansiyeline etkisi. (The effect of hydrogen peroxide and gluconic acid addition at the different times into the artificial sea water on the free corrosion potential of steel)

3.6 Katalaz enzimi ilavesinin serbest korozyon potansiyeline etkisi (The effect of catalase enzyme addition on the free corrosion potential)

Yapay deniz suyu ortamina hidrojen peroksit (0,8 mmol/l) ve katalaz (2,4 mg/l) birlikte ilave edilerek, her ikisinin müsterek etkisi incelenmiştir (Şekil 5). Katalaz enziminin hidrojen peroksitin parçalanmasını aşağıda verilen tepkimeye uygun olarak katalizlediği bilinmektedir.



Ortama hidrojen peroksit ilave edildiğinde potansiyel $-0,580$ V/DKE değerinden $-0,459$ V/DKE değerine yükselirken ortama 1 saat sonra katalaz ilave edildiğinde potansiyel $-0,590$ V/DKE değerine tekrar düşmüş ve deney periyodu boyunca $-0,570$ V/DKE ile $-0,590$ V/DKE aralığında dalgalandırmıştır.

Ortama hidrojen peroksit ilave edildikten 5 saat sonra katalaz ilave edildiğinde, hidrojen peroksit ilavesiyle korozyon potansiyelinde yükselme gözlenmişken, katalaz ilavesi ile potansiyel ani olarak $-0,650$

V/DKE değerine düşmüş ve deney periyodu boyunca $-0,660$ V/DKE ile $-0,680$ V/DKE aralığında dalgalanma gözlenmiştir.

Ortama hidrojen peroksit ilave edildikten 40 saat sonra katalaz ilave edildiğinde ise hidrojen peroksit ilavesiyle serbest korozyon potansiyelinde önce yükselme, zamanla $-0,720$ V/DKE seviyelerine kadar düşme gözlenmiş, katalaz ilavesi ile potansiyel daha da düşerek $-0,745$ V/DKE seviyelerinde bir dalgalanma belirlenmiştir.

4. TARTIŞMA (DISCUSSION)

Yapay deniz suyuna glukoz ve glukoz oksidaz ilave edilerek yapılan deneylerle, çeliğin doğal deniz suyu ortamındaki davranışının incelenmesi amaçlanmıştır. Glukoz oksidaz aktivitesi moleküler oksijeni indirgerek hidrojen peroksit ve asit açığa çıkarır. Bu iki bileşenin (hidrojen peroksit ve asit), çeliğin özelliklerine etkisine literatürde geniş olarak değinilmiştir [10-12]. Yapay deniz suyuna glukoz ve glukoz oksidaz ilave edildiğinde serbest korozyon potansiyelinde görülen artış, doğal deniz suyu ortamında elde edilen sonuçlarla karşılaştırılabilir sonuçlar vermektedir. Belirli miktarlarda hidrojen peroksit ilave edilerek gerçekleştirilen diğer deneylerde serbest korozyon potansiyelinde artış gözlenmiş, ancak bu artış doğal deniz suyunda kaydedilen artıstan daha az olmuştur. Hidrojen peroksit içeren yapay deniz suyuna katalaz ilavesi potansiyel artısını durdurmuş veya potansiyelin azalmasına sebep olmuştur.

Bu araştırma, deniz suyunda çeliğin serbest korozyon potansiyelinin, enzimatik tepkimeler sonucunda açığa çıkan kimyasal maddelerin (hidrojen peroksit ve glukonik asit) müşterek etkisi ile nasıl değiştiğini açıkça göstermektedir. Araştırmadan elde edilen sonuçlar, yapay deniz suyuna hidrojen peroksit ilave edildiği ve asit ilavesiyle pH değeri düşürüldüğü zaman potansiyel değerinde meydana gelen artış, iki bileşen ayrı ayrı ilave edildiğinde meydana gelen artıstan önemli ölçüde büyük olduğunu gösteren sonuçlarla uyum halindedir [13]. Bu çalışmada, farklı olarak hidrojen peroksit ve asit üreten mikrobiyal enzim (glukoz oksidaz) direkt olarak kullanılmıştır.

Mikroorganizmalar, "oksidaz tipi" enzimatik aktivite (çözünmüş oksijenin indirgenmesi ve organik maddelerin yükselgenmesi) yardımıyla ortamda hidrojen peroksit açığa çıkarır ve oluşan hidronium iyonu ortamin pH değerini düşürür. Bu durum, riboflavin vb. bakteriyel koenzimlerin moleküller oksijen yardımıyla doğrudan yükselgenmesi ve daha sonra hidrojen peroksit oluşması olarak bilinmektedir. Sonuç olarak, organik kaynakların bakteriler tarafından kullanılması, ortamin asidik hale gelmesine (en azından bölggesel olarak) sebep olan hidronium iyonlarını üretir [10,11].

Metal yüzeyinde birlikte cereyan eden bu iki olay, metalin korozyon potansiyelinin artmasına yol açar. Ortamda bulunan katalaz ve peroksidaz gibi diğer enzimler olaya karışabilir ve hidrojen peroksit derişimini azaltabilir. Katalaz, aerobik organizmaların pek çokunda bulunmaktadır. Bu enzim bakteriler tarafından, oldukça toksik bir molekül olan hidrojen perokside karşı kendilerini korumak amacıyla kullanılır. Olaya makro açıdan bakıldığından, hidrojen peroksit oluşumu ile oluşan hidrojen peroksidin mikrobiyal enzimler tarafından parçalanması ve asit iyonlarının oluşması arasında bir yarışın olduğu gözlenmektedir. Bu yarış, biyofilm tabakası altında meydana gelmekte ve yapay deniz suyu ortamında deney şartlarında çeliğin potansiyelinde artıa yol açmaktadır.

5. SONUÇ (RESULTS)

Glukoz içeren yapay deniz suyuna glukoz oksidaz ilavesi, çeliğin serbest korozyon potansiyelinde artıa sebep olmaktadır. Meydana gelen artıa, doğal deniz suyunda gözlenen potansiyel artıa ile kıyaslanabilir niteliktir.

Yapılan deneyler, enzimatik aktivite sonucu üretilen hidrojen peroksit ve glukonik asitin müşterek etkisinin bir sonucu olarak çeliğin serbest korozyon potansiyelinde bir artıa meydana geldiğini göstermiştir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, enzimatik aktivite ile hidrojen peroksit ve asit açığa çıkan doğal deniz suyu ortamında çeliğin davranışının belirlenebilmesi için yol gösterici olacaktır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Dexter S.C., Gao G.Y., "Effect of sea water biofilms on corrosion potential and oxygen reduction of stainless steel", *Corrosion*, Cilt 44, No 10, 717-723, 1988.
2. Gonzalez J.E.G., Santana, F.J.H., Mirza-rosca, J.C., "Effect of bacterial biofilm on 316 SS corrosion in natural seawater by EIS", *Corrosion Science*, Cilt 40, No 12, 2141-2154, 1998.
3. Dexter S.C., Lafontaine J.P., "Effect of Natural Marine Biofilms on Galvanic Corrosion", *Corrosion*, Cilt 54, No 11, 851-861, 1998.
4. Scotto V., Lai M.E., "The Ennoblement of Stainless Steels in Seawater: A Likely Explanation Coming from the field", *Corrosion Science*, Cilt 40, No 6, 1007-1018, 1998.
5. Washizu N., Katada Y., Kodama T., "Role of H_2O_2 in Microbially Influenced Ennoblement of Open Circuit Potentials for type 316L Stainless Steel in Seawater", *Corrosion Science*, Cilt 46, No 5, 1291-1300, 2004.

6. Chandrasekaran P., Dexter S.C., "Mechanism of Potential Ennoblement on Passive Metals by Seawater Biofilms", **Corrosion-Nace**, Paper no. 493, 1993.
7. Wiener M.S., Salas B.V., Quintero-Nunez M., Zlatev, R., "Effect of H₂S on Corrosion in Polluted Waters: a Review", **Corrosion Engineering Science and Technology**, Cilt 41, No 3, 221-227, 2006.
8. Wang B., Sun Z., "Corrosion Behavior of High-Strength Pipeline Steel and Coatings in the Simulated Sea Water Environment", **Materials Science Forum**, 686, 533-538, 2011.
9. Han, M.S., Park, J.C., Jang, S.K., Seong, J.K., "The Investigation on Optimum Corrosion Protection Potential of STS 316L in Seawater", **Defect and Diffusion Forum Series**, 297-301, 596-601, 2010.
10. Wharton, J.A., Barik, R.C., Kear, G., Wood, R.J.K., Stokes, K.R., Walsh, F.C., "The corrosion of Nickel-Aluminium Bronze in Seawater", **Corrosion Science**, Cilt 47, No 12, 3336-3367, 2005.
11. Luo Ya N., Song Shi Z., Jin Wel X., Han, L., "In Field Electrochemical Evaluation of Carbon Steel Corrosion in a Marine Test Environment", **Anti-Corrosion Methods and Materials**, Cilt 56, No 6, 316-322, 2009.
12. Wang W., Lu Y., Zou Y., Wang, J., "The Heterogeneous Electrochemical Characteristics of Mild Steel in the Presence of Local Glucose Oxidase: A Study by the Wire Beam Electrode Method", **Corrosion Science**, Cilt 52, No 3, 810-816, 2010.
13. Wang W., Zhang X., Wang J., "The Influence of Local Glucose Oxidase Activity on the Potential/Current Distribution on Stainless Steel: A Study by the Wire Beam Electrode Method", **Electrochimica Acta**, Cilt 54, No 23, 5598-5604, 2009.

