

اثر سیتروباکتر احیا کننده سولفات بر رفتار خوردگی فولاد API X70 در محلول خاک شبیه سازی شده

زهره شهریاری^۱، خلیل اله قیصری^{۲*}، حسین معتمدی^۳

^۱ کارشناس ارشد گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

^۲ استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

^۳ استاد گروه زیست شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز

*نویسنده مسئول: khgheisari@scu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۹/۰۵

چکیده

در این پژوهش، اثر گونه هایی از جنس سیتروباکتر احیا کننده سولفات بر رفتار خوردگی فولاد میکروآلیاژ X70 در محلول شبیه سازی شده خاک طی بازه های زمانی ۳ روز تا ۲۴ روز تحت شرایط استریل و تلقیح شده با باکتری مورد ارزیابی قرار گرفت. در این فرآیند، از یک نمونه خاک حاوی لجن به عنوان منبع تولید سیتروباکتر احیا کننده سولفات و از خاک منطقه ۲ اهواز به عنوان مبنای آنالیز اولیه جهت تولید محلول شبیه سازی شده خاک استفاده شد. به منظور بررسی رفتار خوردگی فولاد در دو محیط شبیه سازی خاک استریل و حاوی باکتری، از روش های پتانسیل مدار باز (OCP)، پلاریزاسیون خطی (LPR) و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد. همچنین برای بررسی سازوکار خوردگی و آنالیز عناصر تشکیل شده بر سطح فولاد، از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM) مجهز به طیف سنج تفکیک انرژی (EDS) استفاده گردید. نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی تغییرات قابل ملاحظه ای را در میزان مقاومت به انتقال بار در دو سیستم استریل و حاوی باکتری نشان داد. شکل گیری لایه محافظی از محصولات خوردگی بر سطح نمونه در محیط استریل، افزایش جزئی در مقاومت خوردگی و کاهش آهنگ خوردگی را نشان داد. اما در مورد محیط حاوی باکتری، نتایج کاملاً متفاوتی مشاهده شد. با توجه به نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، تجمع باکتری ها بر سطح فولاد بعد از ۳ روز مشاهده شد. در زمان های ماند بیشتر، بیوفیلمی متراکم از مواد پلیمری برون سلولی شکل گرفت. این تغییرات ریزساختاری توام با کاهش چشمگیر در مقاومت به انتقال بار از $956 \Omega \cdot \text{cm}^2$ در سه روز تا $55/03 \Omega \cdot \text{cm}^2$ در پایان ۲۱ روز است.

کلمات کلیدی: فولاد میکروآلیاژ X70، سیتروباکتر احیا کننده سولفات، بیوفیلم، پتانسیل مدار باز، پلاریزاسیون خطی، طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی

Influence of Sulfate Reducing *Citrobacter* sp. Strain on the Corrosion Behavior of API X70 Steel in Simulated Soil Solution

Z. Shahryari ¹, Kh. Gheisari ^{2*}, H. Motamedi ³

¹ M.Sc. Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

² Assistant Prof., Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

³ Full Prof., Department of Biology, Faculty of Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

* Corresponding Author: khgheisari@scu.ac.ir

Submission: 2019, 05, 13 Acceptance: 2019, 11, 26

Abstract

In this study, the effect of sulfate reducing *Citrobacter* sp. strain on the corrosion behavior of API X70 micro-alloyed pipeline steel is evaluated in a simulated soil solution at different immersion times (varying from 3 days to 24 days) under both abiotic and biotic conditions. In this process, a soil sample containing sludge was used as a source of production sulfate reducing *citrobacter* sp. and a soil sample extracted from the Ahvaz 2nd area was used as the basis of the soil simulation solution. The corrosion behavior of steel in two medium of sterile and an inoculated solution was evaluated through series of electrochemical tests, including Open circuit potential (OCP), linear polarization resistance (LPR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. Furthermore, to investigate the corrosion mechanism and the analysis of the products formed on the surface of the steel, a field emission scanning electron microscope coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (FESEM/EDS) were used. The EIS results showed a considerable variations in charge transfer resistance of corrosion reaction in the both abiotic and biotic systems. Formation a protective layer of corrosion products on the metal surface in the sterile medium led to a slight increase in the corrosion resistance and decrease in the corrosion rate. Nonetheless, different findings were observed for the coupons immersed in the inoculated solution. Regarding the FESEM photographs, accumulation of bacteria on the steel surface after than 3 days was observed. For further immersed times, a biofilm comprised of the dense extracellular polymeric substances was formed. This microstructural variations is associated with a remarkable reduction in the charge transfer resistance from 956 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ at 3 days to 55.03 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ at 21 days.

Keywords: X70 microalloyed steel, Sulfate reducing *citrobacter* sp. strain, Open circuit potential (LPR), Biofilm, Linear polarization resistance (LPR), Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

۱ - مقدمه

سازه های فولادی مورد استفاده در محیط های آبی به طور عمده در معرض مشکلات خوردگی فراوانی هستند [۱]. مهم ترین عامل تخریب لوله ها و مخازن دفن شده زیر خاک، خوردگی خاک می باشد. خاک ها می توانند در اثر عوامل شیمیایی و میکروبی، فرآیند تخریب را تسریع و تشدید نمایند [۲-۴]. یکی از انواع خوردگی که نقش قابل توجهی در تخریب لوله های فولادی دارد، خوردگی ناشی از عوامل میکروبیولوژیک (MIC) است. براساس تحقیقات انجام شده، هزینه های تحمیل شده در این نوع از خوردگی تقریباً ۲۰ درصد از کل هزینه های خوردگی را شامل می شود که قسمت اعظم آن متأثر از خوردگی بی هوازی حاصل از باکتری های احیا کننده سولفات (SRB) و مابقی آن در اثر خوردگی هوازی به دلیل باکتری های احیا کننده یا اکسید کننده آهن (IRB/IOB) است [۵-۷].

یکی از زیان آورترین نوع باکتری ها با توجه به شرایط بی هوازی موجود در خاک، باکتری های احیا کننده سولفات می باشد. این باکتری ها دسته ای از میکروارگانیسم های بی هوازی می باشد که جهت ادامه حیاتشان نیازی به وجود اکسیژن ندارد؛ از سولفات به عنوان الکترون گیرنده استفاده کرده و طی فرآیندی به نام احیای تنفسی سولفات تقریباً تمام سولفات را به سولفید بصورت H_2S و یا HS^- تبدیل می نمایند [۸-۹]. حضور SRB در یک محیط توسط مواد معدنی Fe_xS_y ، مانند مکیناوایت و پیریت و با تشکیل رسوبات سیاه رنگ در محیط تشخیص داده می شود [۱۰، ۱۱]. میکروارگانیسم ها، بویژه گونه های بی هوازی، به صورت مستقیم و یا غیرمستقیم با ایجاد کلنی های باکتری و تشکیل بیوفیلم بر رفتار خوردگی مواد فلزی تاثیر گذار می باشند [۱۱]. بیوفیلم تشکیل شده بسته به مورفولوژی و ساختار خود، سبب خوردگی موضعی بر سطح و یا جلوگیری از خوردگی می گردد [۱۲]. سازوکارهای مختلفی جهت ایجاد خوردگی میکروبی پیشنهاد شده است؛ تشکیل متابولیت های خورنده در اثر فعالیت

باکتری ها در محیط و یا تماس مستقیم باکتری به فلز و تشکیل محصولات متابولیکی [۱۳، ۱۱]، تسهیل دیپلاریزاسیون کاتدی جهت اکسیداسیون هیدروژن ملکولی تولید شده در مکان های کاتدی [۱۴-۱۵]، تولید مواد پلیمری برون سلولی (EPS)، به چنگ انداختن و ایجاد کمپلکس با یون های فلزی توسط آن [۱۶-۱۱، ۱۷]، شکل گیری فیلم سولفید آهن [۱۳] و تشکیل مناطق آندی و کاتدی بر سطح به منظور تشکیل کوپل گالوانیک [۱۳، ۱۸] از جمله این سازوکارها است.

سیتروباکترها گروهی از باکتری های بی هوازی و جزء خانواده آنتروباکتریاسه ها می باشد. تولید سولفید به طور وسیع در میان آنتروباکتریاسه ها وجود دارد. سیتروباکتر تنها ارگانیسمی محسوب می شود که قادر به احیا سولفات می باشد [۱۹].

شکل گیری بیوفیلم همراه با فعالیت متابولیسمی باکتری ها به عنوان عامل اصلی جهت شروع خوردگی بیولوژیک مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است [۲۰، ۶]. نتایج حاصله از پژوهش ها به نقش دو گانه بیوفیلم در تخریب کنندگی و یا محافظت کنندگی از فولاد اشاره دارد. در پژوهشی که توسط العباس و همکاران [۲۱] صورت گرفت، تولید یک بیوفیلم فشرده همراه با محصولات خوردگی سولفیدی و سیدراتی منجر به افزایش مقاومت به خوردگی یک نمونه فلز در تماس مستقیم با SRB گشته است. ژانگ و همکاران [۱۱] در بررسی اثر یک گونه سیتروباکتر احیا کننده سولفات، تشکیل بیوفیلم بر سطح فولاد را عاملی در جهت کاهش نرخ خوردگی معرفی نمودند. علی رغم نقش حفاظتی بیوفیلم در کاهش میزان خوردگی، اکثر پژوهش ها، حضور باکتری های احیا کننده سولفات در یک محیط را به دلایل: افزایش حضور EPS در بیوفیلم با گذر زمان و در نتیجه تشکیل لایه سست و غیرمحافظ بر سطح [۲۲-۲۳]، تغییر اسیدیته محیط با فعالیت متابولیسمی باکتری [۲۴] و تولید فیلم های سولفید آهن رسانا در محیط [۲۵]، افزایش سرعت خوردگی معرفی می نماید.

باکتری ها برای مدت ۷ روز در یک جاربیه هوایی به همراه گاز پک نوع A به منظور برقراری محیط فاقد اکسیژن، به انکوباتور با دمای ۳۷ درجه سانتی گراد منتقل گردید.

۲-۲ - شناسایی میکروارگانیسم ها

پس از تکثیر باکتری در محیط فاقد اکسیژن، شناسایی ملکولی باکتری ها از طریق توالی ژن ۱۶S rRNA انجام شد. استخراج DNA از کلنی های باکتری فعال در مرحله رشد به روش جوشاندن صورت پذیرفت [۲۸]. جهت تکثیر ژن استخراج شده، واکنش زنجیره ای پلی مرز با استفاده از پرایمرهای رفت

fd1: -
CCGAATTCGTCGACAACAGAGTTTGATC
CTGGCTCAG-3'

و برگشتی

rd1: 5'-
CCCGGGATCCAAGCTTAAGGAGGTGATC
CAGCC-3'

انجام گردید. برنامه دمایی تنظیم شده جهت واکنش زنجیره ای پلی مرز تحت شرایط چرخه ای شامل ۲۷ سیکل صورت پذیرفت. برای اطمینان از استخراج و بررسی کیفیت ژنوم استخراج شده، محصول PCR توسط الکتروفورز بر روی ژل آگارز یک درصد و سپس تعیین توالی (Macrogen, South Korea) تایید شد.

توالی به دست آمده با توالی موجود در پایگاه داده GenBank با استفاده از الگوریتم BLAST مقایسه شد. براساس نتایج بدست آمده از مقایسه توالی ۱۶S rRNA، جدایه های جداسازی شده به ترتیب تشابه ۱۰۰ درصدی با *Citrobacter freundii* و تشابه ۹۹ درصدی *Citrobacter braakii* داشتند. به این ترتیب باکتری ها مورد شناسایی قرار گرفتند.

۳-۳ - آماده سازی نمونه های فولادی

نمونه های مورد استفاده در این تحقیق از یک نمونه لوله فولادی X70 به ابعاد $1 \times 1/5 \times 1/5$ cm³ برش داده شد و پس از ماشین کاری، اطراف آن توسط رزین سرد پوشش داده شد و

به منظور ارزیابی خوردگی میکروبی، از روش های الکتروشیمیایی غیرمخرب با حساسیت بالا نظیر پتانسیل مدار باز (OCP)، پلاریزاسیون خطی (LPR) و طیف نگار امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده می شود [۲۶ و ۲۷]. با توجه به این که عملکرد باکتری های احیا کننده سولفات در محیط های مختلف بسته به نوع، میزان املاح و نمک های تشکیل دهنده آن محلول متفاوت است؛ در پژوهش حاضر اثر دو گونه سیتروباکتر احیا کننده سولفات (کنسرسيوم) جداسازی شده از یک نمونه خاک آغشته به فاضلاب (استخراج شده از منطقه ۲ اهواز)، بر رفتار خوردگی فولاد میکروآلیاژ X70 در محلول شبیه سازی خاک مورد ارزیابی قرار گرفته است. ارزیابی ها به کمک ریزساختار حاصل از میکروسکوپ الکترون روبشی، میکروآنالیزهای شیمیایی و روش های الکتروشیمیایی غیرمخرب به صورت تابعی از دوره فعالیت باکتری صورت گرفته است.

۲- مواد و روش ها

۲-۱ - جداسازی و کشت میکروارگانیسم ها

گونه های سیتروباکتر احیا کننده سولفات (کنسرسيوم) مورد استفاده در این پژوهش، از خاک آلوده به لجن در عمق ۵ متری از یک ناحیه فاضلاب شهری واقع در ناحیه ۲ اهواز جداسازی شد. نمونه های خاک بلافاصله به ظروف شیشه ای استریل ریخته شد. جهت کشت باکتری های جداسازی شده، از محیط کشت پوسٹاژ استفاده گردید [۶]. محیط رشد شامل: منیزیم سولفات (۲ گرم)، دی پتاسیم هیدروژن فسفات (۰/۵ گرم)، آمونیوم کلرید (۱ گرم)، سدیم کلرید (۲۵ گرم)، عصاره مخمر (۱ گرم)، سدیم سترات (۵ گرم) و کلسیم سولفات (۱ گرم) در ۱ لیتر آب مقطر بوده است که توسط اتوکلاو در دمای ۱۲۱ درجه سانتی گراد و برای مدت ۱ ساعت استریل شد. فروس آمونیوم سولفات به میزان ۳/۷۲ گرم توسط فیلتر ۰/۴۵ نانومتر استریل و سپس با نسبت ۰/۱ تا ۵ میلی لیتر به صورت پی در پی به محیط کشت اضافه شده است. محیط کشت مورد نظر جهت رشد

Ag /AgCl به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. ظروف شیشه ای مورد استفاده جهت قرارگیری نمونه ها و محلول الکترولیت توسط اتوکلاو با دمای ۱۲۱ درجه سانتی گراد استریل گردید.

به منظور انجام آزمایش ها، از دو محلول شبیه سازی خاک استریل (محیط فاقد باکتری - کنترل) و محلول تلقیح شده (محیط حاوی باکتری) استفاده شد. محلول استریل حاوی ۱۲۰ سی سی محلول خاک شبیه سازی شده استریل و محیط حاوی باکتری حاوی ۱۱۴ سی سی محلول خاک شبیه سازی شده استریل به همراه ۶ سی سی باکتری کشت داده شده بود. باکتری کشت داده شده بعد از مدت زمان ۷ روز در شکل ۱ آورده شده است.

تلقیح باکتری به محیط، زیر هود بیولوژیک و با رعایت شرایط استریل انجام شد. سل های الکتروشیمیایی ایزوله شد و به مدت یک ساعت تحت دمش گاز نیتروژن قرار گرفت و در زمان های ماند متفاوت ۳، ۱۰، ۲۱ و ۲۴ روز درون جار بی هوازی و در انکوباتور با دمای ۳۷ درجه سانتی گراد نگهداری شد. اندازه گیری پلاریزاسیون خطی در محدوده ۱۰ mV ± نسبت به پتانسیل مدار باز و با نرخ روبش ۱۰ mV/s انجام شد. سپس طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای هر نمونه در پتانسیل مدار باز و با بکارگیری دامنه ۱۰ mV ± نسبت به پتانسیل مدار باز در بازه بسامدی ۰.۱-۱۰^۴ Hz انجام گردید. pH هر یک از محلول ها در هر دو محیط استریل و حاوی باکتری در پایان هر دوره زمانی به دقت اندازه گیری شد.

تنها سطحی معادل ۲/۲۵ cm² از آن ها در معرض محیط خورنده قرار گرفته شد. جهت برقراری رسانندگی الکتریکی برای هر نمونه سیم مسی به ناحیه انتهایی هر یک متصل گردید. نمونه های فولادی تحت سمباده هایی با اندازه زبری ۶۰ تا ۱۲۰۰ تحت صیقل کاری و پرداخت قرار گرفته و سپس توسط آب مقطر و استون شسته شده و بمدت ۲۰ دقیقه توسط الکل ۷۵ درصد و با استفاده از لامپ UV استریل گردید.

۲- ۴- آماده سازی محلول الکترولیت

در این تحقیق، محلول خاک شبیه سازی شده به عنوان محلول الکترولیت مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تهیه محلول خاک شبیه سازی شده یک گرم از خاک منطقه ۲ اهواز تحت آنالیز شیمیایی یونی توسط روش نورسنج شعله (FP) و طیف سنج جذب اتمی (AAS) قرار گرفت و سپس محلول خاک شبیه سازی شده در مقیاس آزمایشگاهی براساس ترکیبات موجود در جدول ۱ تهیه گردید. pH محلول پس از آماده سازی و استریل نمودن توسط اتوکلاو ۷/۲ ثابت گردید.

۲- ۵- آزمون های الکتروشیمیایی

اندازه گیری پتانسیل مدار باز، پلاریزاسیون خطی و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی برای هر یک از نمونه های فولادی در معرض محیط حاوی باکتری و محیط استریل برای مدت ۲۴ روز در زمان های مختلف انجام شد. جهت انجام آزمون های الکتروشیمیایی از یک سیستم اندازه گیری الکتروشیمیایی (Auto Lab, AUT 84091) حاوی یک سل الکتروشیمیایی سه الکترودی استفاده شد.

در سل الکتروشیمیایی از نمونه فولادی به عنوان الکترود کار، الکترود پلاتینی به عنوان الکترود شمارنده و الکترود

جدول ۱- ترکیبات محلول خاک شبیه سازی شده

ترکیب	CaSO ₄ .2H ₂ O	NaCl	KCl	MgSO ₄ .7H ₂ O	NaHCO ₃
میزان (g/l)	۰/۲	۰/۰۸۵	۰/۰۳۳	۰/۰۶۴	۰/۰۱۷

۲-۶- ریزساختار و آنالیز سطحی

به منظور ارزیابی مورفولوژی محصولات خوردگی، بیوفیلم، شکل ظاهری باکتری ها و ترکیب شیمیایی آن ها، نمونه های فولادی به دقت از محلول خارج شده و پس از فرآیند تثبیت به کمک میکروسکوپ الکترونی رویشی نشر میدان مجهز به طیف سنج تفکیک انرژی بررسی گردید. قبل از ارزیابی ریزساختاری، فرآیند آب زدایی و تثبیت محصولات بیولوژیک بر روی نمونه ها صورت پذیرفت. به این منظور، هر یک از نمونه ها توسط گلو تار آلدهید ۳٪ در محلول بافر فسفات (PBS, pH 7.3-7.4) بمدت ۴ ساعت غوطه ور گردید و سپس طی دو مرحله هر بار بمدت ۵ دقیقه توسط PBS و سپس درون آب مقطر شستشو داده شد. در انتها فرآیند آب زدایی از نمونه با استفاده از اتانول با درصد های متفاوت ۵۰٪، ۷۵٪، ۹۵٪ و ۹۹٪ صورت گرفت [۱۸].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مورفولوژی و آنالیز سطحی

در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به لایه تشکیل شده و آنالیز عنصری مربوط به محصولات خوردگی ایجاد شده بر سطح نمونه های غوطه ور در محلول شبیه سازی خاک استریل پس از خروج نمونه از محلول و بعد از مرحله آب زدایی و تثبیت، در زمان های ماند ۳، ۱۰، ۲۱ و ۲۴ روز نشان داده شده است. مطابق شکل ۲-الف، محصولات خوردگی تشکیل شده بر سطح نمونه فولادی پس از ۳ روز ماند، دارای ظاهری غیر یکنواخت می باشد.

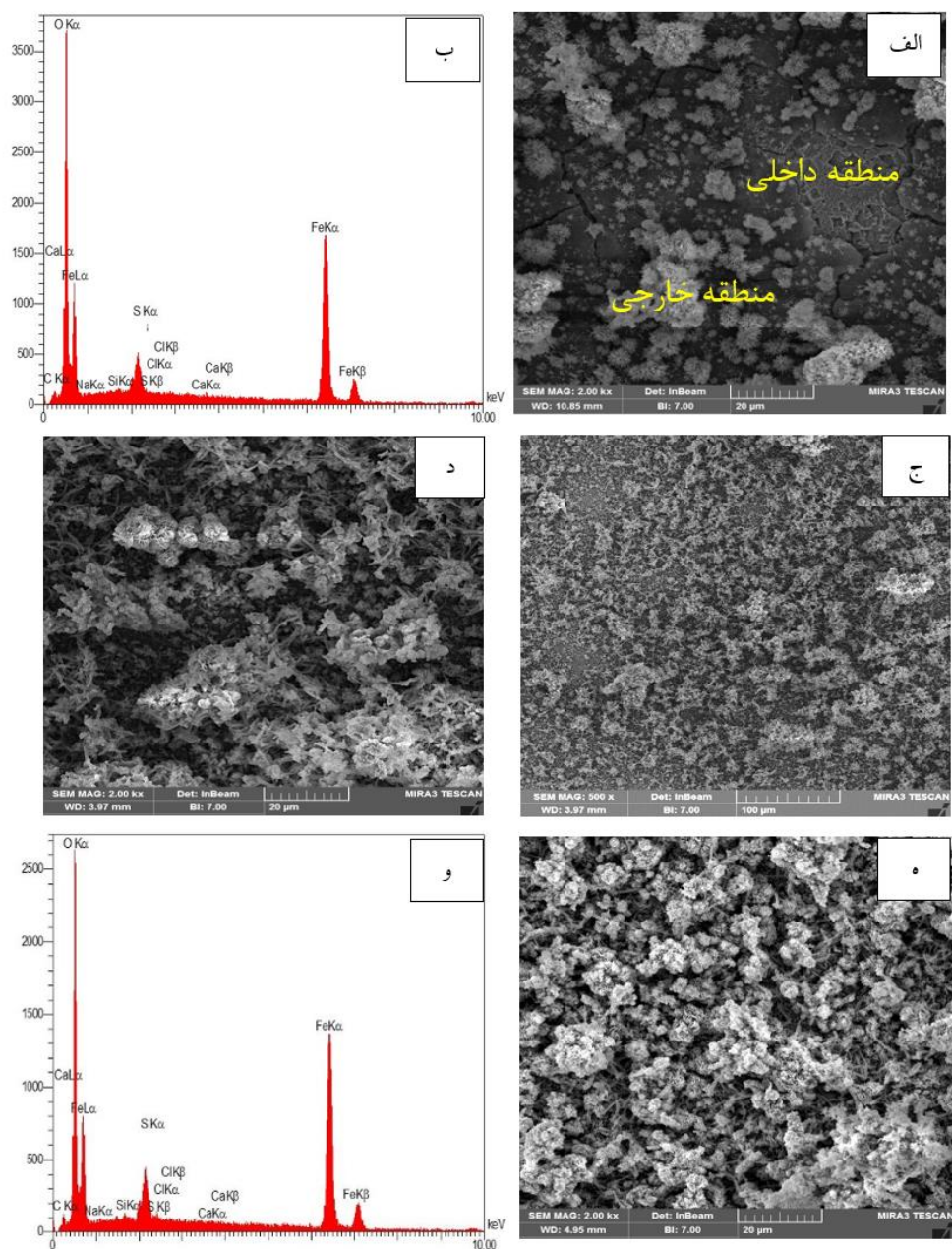
با توجه به شکل، محصولات تشکیل شده بر سطح دارای ظاهری دو گانه بوده که سطح نمونه را به دو منطقه داخلی و خارجی تقسیم نموده است. منطقه داخلی بصورت یکنواخت اما حاوی میکرو ترک هایی بر سطح می باشد. نتایج حاصل از میکرو آنالیز عنصری (شکل ۲-ب)، حضور مقادیر بالایی کلر را در این ناحیه تایید می کند. مطابق یافته کوچ و همکاران [۲۹]، تجمع یون های کلر می تواند به طور موضعی به فیلم محافظ تشکیل شده بر سطح آسیب رسانده و سبب ناپایداری لایه های اکسیدی بر سطح گردد و اثر خود را با تشکیل میکرو ترک بر سطح ظاهر نماید. اما در منطقه خارجی این نمونه (شکل ۲-الف)، توده هایی از رسوبات اکسیدی با ظاهری تیغه ای و کاملاً غیر همگن بر سطح مشاهده می شود. همان گونه که مشخص است، رسوبات تشکیل شده در منطقه خارجی، ساختاری به نسبت فشرده تر نسبت به رسوبات خارجی را نمایش داده است. شکل ۲-ج، تشکیل رسوبات لایه خارجی را پس از ۱۰ روز ماند بصورت لایه ای متراکم و یکنواخت تر نمایش داده است. تشکیل رسوبات خارجی بر سطح به گونه ای بوده که سبب پوشانیده شدن بیشتر سطح نمونه و عبارتی مسدود نمودن مسیر ترک های داخلی گشته است. براساس تجمع محصولات خارجی بر سطح از ۳ تا ۱۰ روز، انتظار می رود محصولات تشکیل شده با گذر زمان، رفتار محافظتی بهتری را به نمایش گذارد.



شکل ۱ - باکتری کشت داده شده در محیط بی هوازی بعد از مدت ۷ روز

شکل لایه کم و بیش یکنواخت و در عین حال پُرخلل و فُرج بر روی سطح تشکیل شده که می تواند تا حدودی مانع تماس عوامل خوردنده بر روی سطح گردد و تا حدودی نقش محافظتی را ایفا نماید.

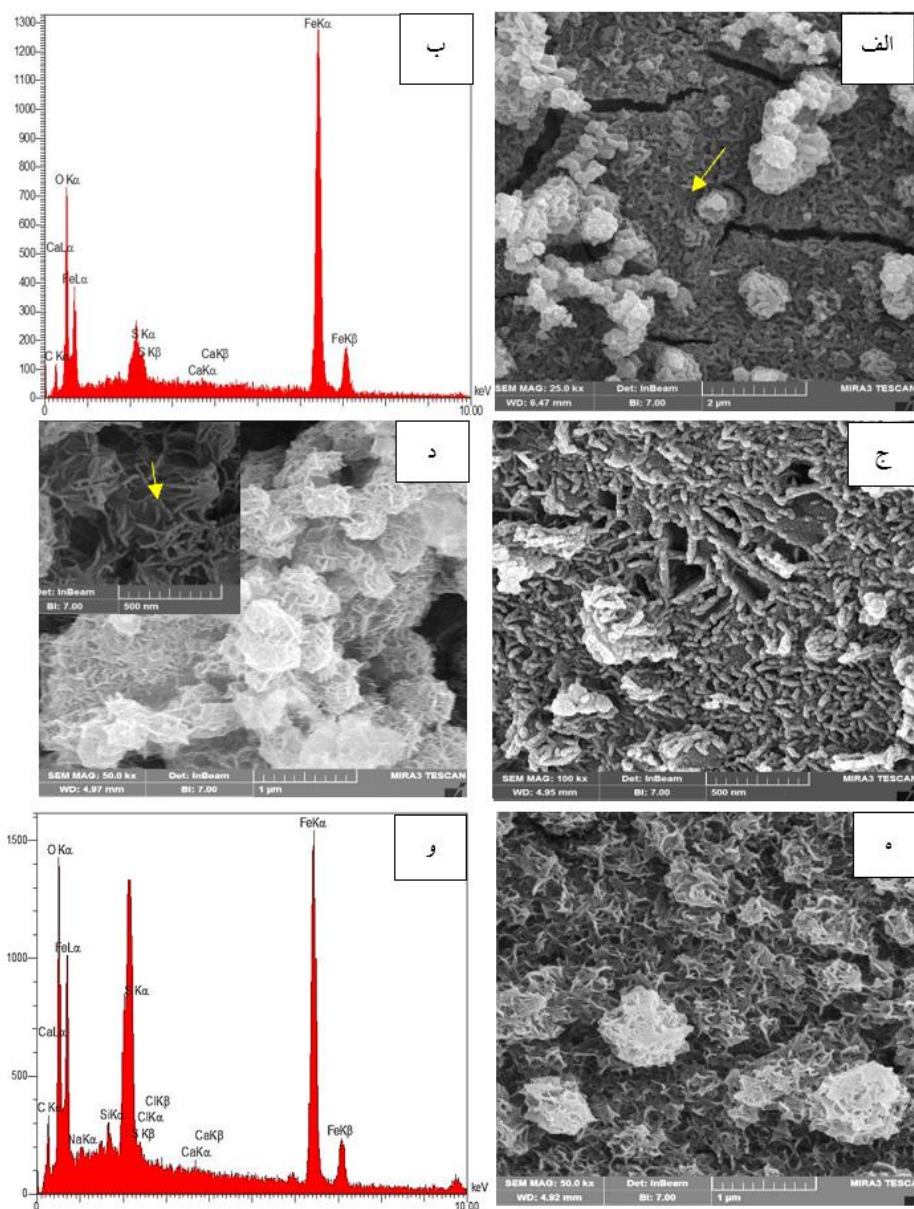
با افزایش زمان ماند به ۲۱ روز (شکل ۲-د)، مشاهده می شود که لایه های تشکیل شده بر سطح شبکه ای متخلخل و در عین حال حجیم را بر روی سطح تشکیل داده است که بعد از دوره ماند ۲۴ روز به گستردگی آن افزوده شده است (شکل ۲-ه). به این



شکل ۲- تصاویر FESEM نمونه های قرار گرفته در محیط استریل در زمان های ماند (الف) ۳ روز، (ج) ۱۰ روز، (د) ۲۱ روز، (ه) ۲۴ روز به همراه آنالیز شیمیایی EDS محصولات داخلی در پایان (ب) ۳ روز، و (و) ۲۴ روز.

را تایید کرده است (شکل ۲-و). رسوب ترکیبات پایه سدیم و سولفید بر سطح، ممکن است بر اثر تجمع عناصر موجود در محلول شبیه سازی خاک بر سطح فلز ظاهر شده باشد.

میکروآنالیز شیمیایی محصولات خوردگی خارجی بر سطح تا پایان دوره ماند ۲۴ روز، حضور اکسید آهن (اکسیژن به انضمام آهن) و ترکیبات پایه کربن و گوگرد و در مقادیر کمی سدیم



شکل ۳- تصاویر FESEM نمونه های قرار گرفته در محیط حاوی سیتروباکتر احیا کننده سولفات در زمان های ماند (الف) ۳ روز، (ج) ۱۰ روز، (د) ۲۱ روز، (ه) ۲۴ روز به همراه آنالیز شیمیایی EDS محصولات داخلی در پایان (ب) ۳ روز، و (و) ۲۱ روز.

جهت ارزیابی رفتار نمونه های فولادی در معرض سیتروباکتر احیا کننده سولفات، تصاویر FESEM مطابق شکل ۳ تهیه گردید. سطح نمونه فولادی در معرض محیط حاوی باکتری بعد از ۳ روز ماند، در شکل ۳-الف نشان داده شده است. شکل حاصل تجمعی از محصولات خوردگی به همراه جذب اولیه ای از باکتری های شناور بر سطح را نشان می دهد. باکتری های جذب شده بر سطح دارای ظاهر میله ای کوتاه می باشند (پیکان نشان داده شده در شکل ۳-الف). همان گونه که از تصویر مشخص است، باکتری ها، منطقه داخلی سطح نمونه را جهت حضور خود برگزیده اند. سان و همکاران [۱۸]، قرارگیری باکتری در نواحی زیرین محصولات خوردگی را به دلیل ترجیح باکتری به حضور در شرایط فاقد اکسیژن نسبت داده اند. مطابق شکل ۳-ب، آنالیز عنصری محصولات موجود بر سطح خارجی نمونه تا پایان دوره ۳ روز، حضور مقادیر بالایی از ترکیبات پایه سولفید و اکسید آهن را تایید می نماید. حضور مقادیر بالای سولفید در این دوره نسبت به همان نمونه در محیط استریل (شکل ۲-ب)، نشان از شروع فعالیت باکتری جهت تولید محصولات متابولیکی و احیای سولفات موجود در محیط جهت تولید سولفید می باشد. با گذر زمان، فعالیت باکتری در محیط بیشتر شده به گونه ای که مطابق شکل ۳-ج طی ۱۰ روز ماند نمونه در محلول حاوی باکتری، باکتری ها در نقاط مختلف بر سطح حضور یافته و تجمع کرده اند؛ بگونه ای که اطراف خود را با مواد آلی پوشش داده اند. جذب باکتری های فعال بر سطح طی این دوره زمانی، شرایط را جهت تولید بیشتر مواد پلیمری برون سلولی، توام با افزایش تجمع باکتری های مهاجم موجود در محلول و تشکیل یک بیوفیلم متخلخل بر سطح فراهم آورده است.

زراسوند و همکاران [۱۹] در آزمایشات خود، تشکیل بیوفیلم توسط باکتری های گرم منفی را در مقایسه با باکتری های گرم مثبت قوی تر معرفی کردند. آن ها وقوع این اختلاف را به ترکیب شیمیایی دیواره سلولی باکتری ها نسبت دادند. به این

صورت که باکتری های گرم منفی از جمله گونه ی سیتروباکتر به دلیل وجود گروه های آنیونی بیشتر در دیواره سلولی خود توانایی بیشتری در اتصال به سطح فلز کاتیونی و در نتیجه تولید سریع تر یک بیوفیلم قوی بر سطح دارد. با گذر زمان، سیتروباکتری های احیا کننده سولفات شروع به جذب و تشکیل کلنی هایی در ناحیه فصل مشترک فولاد/محلول می کنند. شکل ۳-د ساختاری از بیوفیلم با ظاهر تور مانند و متراکم از EPS را تا پایان ۲۱ روز نشان داده است. براساس تحقیقات صورت پذیرفته، هر بیوفیلم شامل ۷۵-۹۵ درصد محصولات خوردگی و مواد پلیمری برون سلولی بوده و تنها ۲۵-۵ درصد آن را باکتری ها تشکیل داده اند [۶، ۲۱، ۳۰].

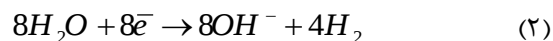
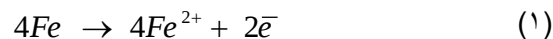
همواره با تشکیل و توسعه بیوفیلم، سلول های بیرونی تر سریع تر از سلول های مستقر در نقاط عمیق تر بیوفیلم شروع به مصرف مواد مغذی موجود در محلول می کنند [۵]. شکل ۳-د، بخوبی شکل ظاهری باکتری های چسبیده به سطح خارجی بیوفیلم تشکیل شده را نشان داده است (فلش نشان داده شده در شکل ۳-د). حضور این سلول ها در ناحیه خارجی، سبب جذب مواد آلی و معدنی موجود در محلول، مصرف آن ها و در نتیجه افزایش ضخامت و توسعه بیوفیلم بر سطح شده است. افزایش فعالیت کلنی های باکتری بعد از دوره ۲۱ روز و تا پایان زمان ماند ۲۴ روز، زمینه را جهت تشکیل یک بیوفیلم متراکم از محصول خوردگی با ظاهر اسفنجی و تقریباً یکنواخت بر سطح فراهم آورده است (شکل ۳-و). شکل ظاهری و تجمع بیشتر محصولات خوردگی بر سطح طی دوره ۲۴ روز، می تواند آغازگر کاهش فعالیت باکتری ها در این دوره باشد.

میکروآنالیز شیمیایی رسوب های موجود بر سطح طی دوره ۲۱ روز ماند در شکل ۳-ه آورده شده است. همان گونه که در طیف حاصل مشاهده می شود، میزان سولفید در ترکیب های موجود بر سطح نمونه قرار گرفته در محیط حاوی باکتری، نسبت به نمونه استریل تا پایان ۲۴ روز (شکل ۲-و) به طور قابل

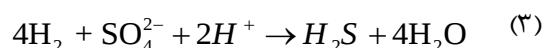
ملاحظه ای افزایش یافته است (با توجه به نسبت افزایش شدت خطوط مشخصه گوگرد، تقریباً ۴ برابر).

حضور مقادیر بالایی از ترکیبات سولفیدی، نشان دهنده محصولات متابولیسمی حاصل از باکتری های فعال موجود در محلول در نتیجه احیای سولفات است که در نهایت به تولید سولفید آهن (FeS) می انجامد. به طور کلی سازوکارهای حاکم بر خوردگی بی هوازی حاصل از باکتری های احیا کننده سولفات را می توان به دو دسته کلاسیک و نوین تقسیم کرد. سازوکارهای کلاسیک که معروف به خوردگی میکروبیولوژیکی شیمیایی (CMIC) است شامل چندین فرآیند مختلف است که از جمله آن می توان به فرآیند دیپلاریزاسیون کاتدی (ارائه شده در سال ۱۹۳۴ میلادی) اشاره نمود. بر مبنای سازوکار CMIC، باکتری های احیا کننده سولفات از H_2 به عنوان منبع الکترونی (دهنده الکترون) استفاده می کنند. بنابراین به صورت غیرمستقیم به واکنش آنودی فلز و در نتیجه خوردگی آن می انجامند [۳۱].

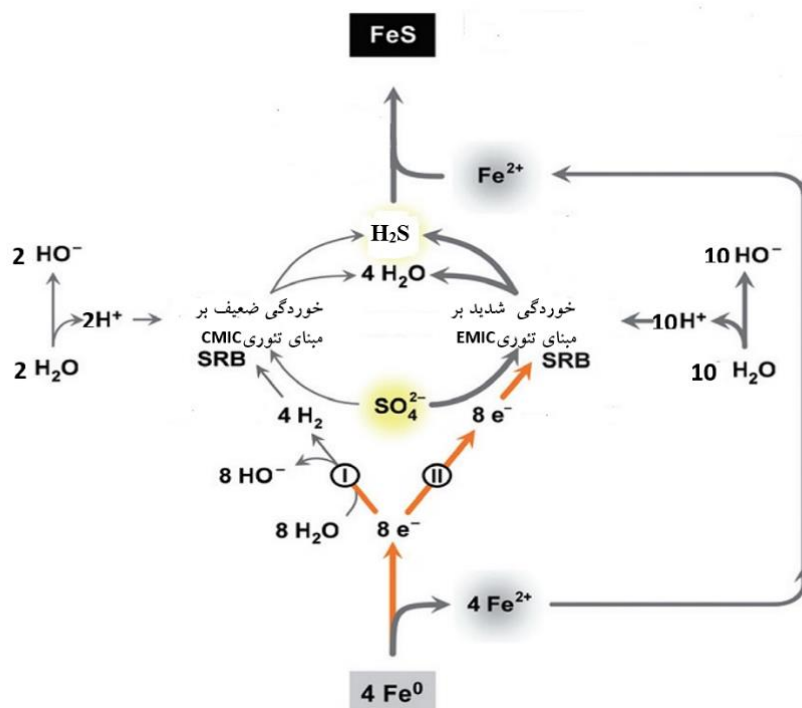
به طور کلی، در یک محیط استریل (فاقد باکتری) واکنش های الکتروشیمیایی آنودی (اکسایش آهن) و کاتدی (احیای آب) به ترتیب به صورت زیر قابل توصیف است [۲۲، ۳۲]:



بر مبنای تئوری CMIC، باکتری های احیا کننده سولفات از H_2 ناشی از احیای آب به عنوان دهنده الکترون (واکنش ۲) به انضمام H^+ ناشی از تجزیه آب استفاده می کند تا مطابق واکنش زیر سولفات را به سولفید احیا نماید [۳۱]:

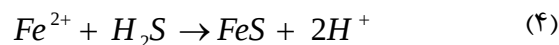


بنابراین در اثر حضور SRB، H_2 مصرف می گردد که در نتیجه آن فشار جزئی آن کاهش می یابد.



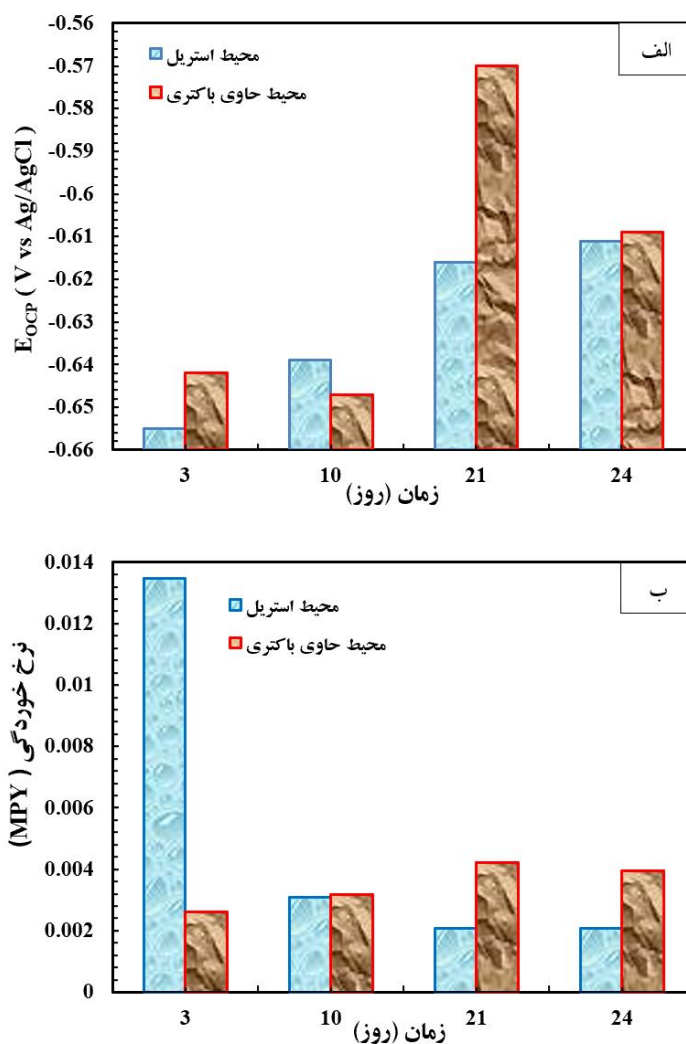
شکل ۴- مقایسه مسیرهای احیای سولفات توسط باکتری های SRB بر مبنای تئوری CMIC (مسیر I) و تئوری EMIC (مسیر II). مسیر پررنگ نشان دهنده سرعت بیشتر واکنش ها است. شکل با قدری ویرایش از مرجع ۳۱ استخراج شده است [۳۱].

شده آهن (محصول واکنش ۱)، سولفید آهن مطابق واکنش زیر تولید می گردد [۲۱]:



به این شکل رسوبات سولفید آهن نیمه رسانا بر سطح فلز تشکیل می گردد.

. به منظور جبران کاهش فشار جزئی H_2 ، واکنش کاتدی ۲ و به دنبال آن واکنش آندی ۱ تشدید می گردد. به این شکل آهنک خوردگی در اثر فعالیت SRB افزایش می یابد. از طرفی به دلیل اکتیویته بالای سولفید هیدروژن ناشی از فعالیت باکتری ها (محصول واکنش ۳) جهت واکنش با یون های آزاد



شکل ۵- (الف) نمودارهای تغییر پتانسیل مدار باز و (ب) تغییر سرعت خوردگی برای نمونه ها از ۳ تا ۲۴ روز در محیط استریل و حاوی باکتری.

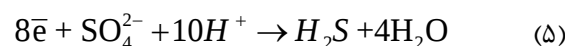
۳-۲- آزمون های الکتروشیمیایی

۳-۲-۱- اندازه گیری پتانسیل مدار باز/ پلاریزاسیون خطی
 تغییرات پتانسیل مدار باز بر حسب زمان برای دو سیستم استریل و حاوی باکتری در شکل ۵-الف نشان داده شده است. در سیستم استریل، E_{OCP} در طول ۲۴ روز، به دلیل تجمع ترکیباتی از محیط، مانند کلسیم و اکسید آهن در سطح فلز و وقوع پلاریزاسیون آندی، دارای روند افزایشی از ۶۵۰ میلی ولت تا ۶۱۰ میلی ولت گشته است.

مطابق شکل ۵-الف در محیط حاوی باکتری، در طول ۲۱ روز اول، روند افزایشی در میزان پتانسیل مدار باز تا ۵۷۰ میلی ولت اتفاق افتاده است. افزایش در میزان E_{OCP} وابسته به رشد گونه های سیتروباکتر احیا کننده سولفات موجود در محیط می باشد. بر مبنای پدیده دیپلاریزاسیون کاتدی فعالیت و رشد گونه های احیا کننده سولفات در طول ۲۱ روز، واکنش های اکسیداسیون-احیا را افزایش داده و به نوبه خود سبب تسریع انحلال آهن (واکنش ۱ تا ۴) می گردد. به این شکل، اثر دو گانه ای را به نمایش می گذارد که هم در پتانسیل مدار باز و هم در آهنگ خوردگی اثر افزایشی دارد [۲۲].

شکل ۵-ب، منحنی های تغییر سرعت خوردگی بر حسب زمان برای دو سیستم استریل و حاوی باکتری را نشان داده شده است. در سیستم استریل، کاهش قابل توجهی در سرعت خوردگی مشاهده می شود. آهنگ خوردگی از ۰/۰۱۳۵ MPY در زمان ماند ۳ روز به ۰/۰۰۲۱ MPY در زمان ماند ۲۱ کاهش و تقریباً ثابت باقی مانده است. کاهش میزان سرعت خوردگی را می توان به دلیل تشکیل لایه های اکسیدی شبه محافظ بر سطح نمونه فولادی نسبت داد. بر خلاف محیط استریل، در محیط حاوی باکتری سرعت خوردگی روند صعودی را با زمان ماند نشان داده است؛ به طوریکه سرعت خوردگی از ۰/۰۰۲۶ MPY در زمان ماند ۳ روز به ۰/۰۰۴۲ MPY در زمان ماند ۲۱ روز

سازوکار توصیف شده در بالا بر مبنای واکنش آهن با آب جهت تولید H_2 است. اما به دلیل طبیعت کند این واکنش، حتی در صورت حضور باکتری، نمی تواند افزایش آهنگ خوردگی و حجم قابل توجه محصولات خوردگی (در اینجا رسوبات سولفید آهن) را براساس آن توجیه نمود. به همین خاطر در سال های اخیر روش سازوکار خوردگی میکروبیولوژیکی الکتریکی (EMIC) مورد توجه قرار گرفته است که بر مبنای آن SRB به صورت مستقیم الکترون های آزاد شده توسط انحلال فلز (واکنش آندی ۱) را مصرف می کند. به عبارت دیگر، فلز به صورت مستقیم الکترون های خود را در اختیار باکتری های SRB جهت احیای سولفات می نهد. بنابراین واکنش کاتدی احیای سولفات که با عنوان تئوری بیوکاتالیزی کاتدی احیای سولفات (BCSR) از آن یاد می شود، جایگزین واکنش ۳ می شود [۳۱]:



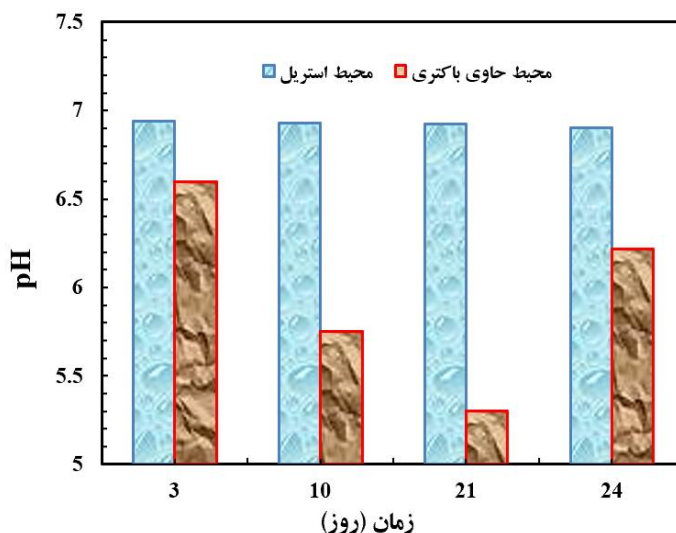
به این شکل واکنش ۵ جفت کاتدی واکنش آندی انحلال آهن (واکنش ۱) می شود که به دلیل آهنگ بالای خود، سرعت خوردگی بالایی را نتیجه داده و حجم قابل توجه سولفید آهن نیمه رسانا را بر روی سطح (واکنش ۴) نتیجه می دهد. در شکل ۴ دو تئوری CMIC و EMIC از منظر نوع واکنش ها و همچنین سرعت واکنش ها مقایسه شده است [۳۱].

لازم به ذکر است که SRB می تواند از منبع کربنی نیز استفاده نماید و تولید بی کربنات را سبب شود. در این حالت، یون های بی کربنات با یون های آهن واکنش داده و سبب تولید سیدریت یا کربنات آهن ($FeCO_3$)، علاوه بر سولفید آهن (FeS) می گردد [۲۱، ۳۳].

در منحنی های نایکوئیست، قطر نیم دایره ها، نشان دهنده مقاومت پلاریزاسیون (R_p) است که در این پژوهش از دو مولفه مقاومت به انتقال بار (R_{ct}) و مقاومت لایه محافظ (R_f) تشکیل شده است؛ بطوریکه [۱۱]:

$$R_p = R_{ct} + R_f \quad \text{رابطه (۱)}$$

طبق آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، مقاومت پلاریزاسیون از $780 \Omega \cdot \text{cm}^2$ طی ۳ روز اول به $836 \Omega \cdot \text{cm}^2$ در پایان ۲۴ روز افزایش داشته است. این نتایج ارتباط مستقیمی با تشکیل رسوبات اکسیدی موجود بر سطح طی دوره ۲۴ روز ماند دارد. به گونه ای که با گذر زمان از ۳ تا ۲۴ روز، تشکیل تقریباً یکنواخت محصولات خوردگی بر سطح بیرونی فلز، سبب ایجاد فیلم شبه محافظ بر سطح شده و ارتباط بین سطح الکترود و الکترولیت را تا حدودی از بین برده است و نهایتاً شرایط کاهش آهنگ خوردگی فلز پایه را فراهم آورده است (شکل ۲). این نتایج با نتایج حاصل از سرعت خوردگی در آزمون پلاریزاسیون خطی نیز همخوانی دارد (شکل ۵-ب). افزایش میزان مقاومت به خوردگی با گذر زمان در محیط استریل، منجر به کاهش سرعت واکنش اکسیداسیون فلز و افزایش پتانسیل آندی شده است.

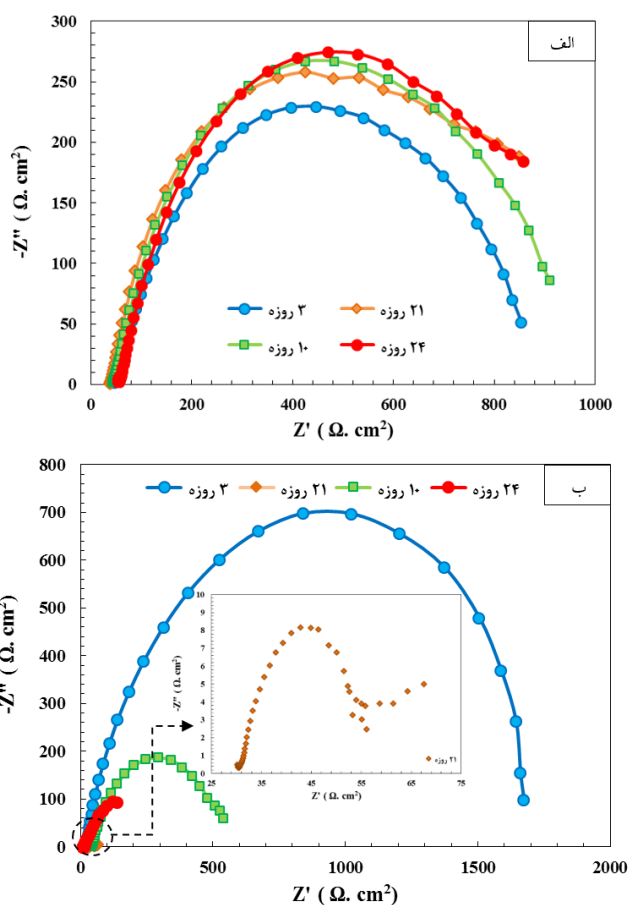


شکل ۶ - تغییرات pH محیط در طول ۲۴ روز ماند نمونه در دو محیط استریل و حاوی باکتری.

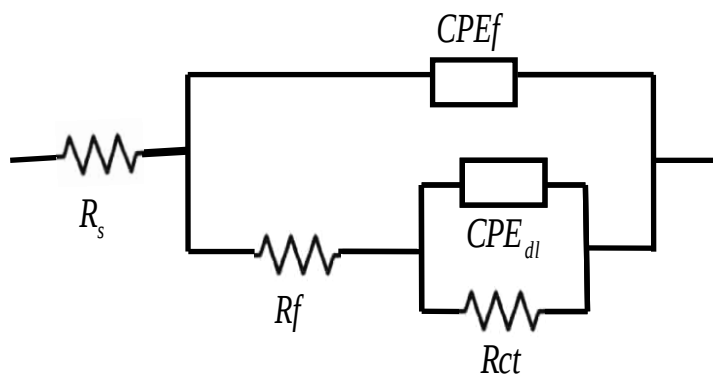
افزایش یافته است. این افزایش سرعت خوردگی در سیستم حاوی باکتری، حاصل از تولید بیوفیلم سست و متراکم از EPS بر سطح، تولید متابولیت های اسیدی مانند اسیدهای چرب و سولفید هیدروژن و آهن سولفید نیمه رسانا بر سطح می باشد که در کنار پدیده دیپلاریزاسیون کاتدی پدیده خوردگی را شدت می بخشد [۱۹،۲۲]. تغییرات pH محلول در هر دو سیستم استریل و حاوی باکتری در شکل ۶ نشان داده شده است. علی رغم روند تقریباً ثابت اسیدیته محلول در محیط استریل، نتایج حاصل از اندازه گیری ها، کاهش بسیار چشمگیری را در میزان اسیدیته محلول حاوی باکتری، خصوصاً در زمان ماند ۲۱ روز را نشان می دهد. این کاهش تدریجی به دلیل تولید متابولیت های اسیدی و H^+ تولیدی توسط یونیزاسیون اسیدهای ارگانیک و الکترولیز آب می باشد [۳۴].

۳-۲-۲- طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی

شکل ۷ نمودارهای نایکوئیست برای فولاد X70 بر حسب زمان در محیط استریل و حاوی باکتری را نشان می دهد. همان گونه که در شکل ۷-الف مشاهده می شود، در محیط استریل همه منحنی ها به صورت نیم دایره کامل بوده و قطر نیم دایره ها با افزایش زمان، روند صعودی را دنبال کرده است. به طور کلی



شکل ۷- نمودارهای نایکوئیست برای فولاد در معرض محیط (الف) استریل و (ب) حاوی باکتری در طول ۲۴ روز ماند.



شکل ۸- مدار معادل الکتریکی حاوی دو ثابت زمانی برای نمونه ها در معرض محیط استریل و حاوی باکتری.

در محیط حاوی باکتری افزایش زمان ماند از ۳ به ۱۰ روز، به کاهش مقاومت پلاریزاسیون از $1656 \Omega.cm^2$ تا $500 \Omega.cm^2$ انجامیده است. براساس نتایج حاصل از EDS (شکل ۲-ب) در طول این بازه، ترکیبات پایه سولفید و کربن سبب کاهش میزان مقاومت به خوردگی در مقایسه با محیط استریل گردیده است. پس از زمان ماند ۲۱ روز، نمونه قرار گرفته در محلول حاوی باکتری کاهش بسیار چشمگیری را در میزان مقاومت به انتقال بار، مقاومت لایه خارجی و در نتیجه مقاومت پلاریزاسیون نشان داده است. این کاهش قابل ملاحظه به افزایش تولید سولفید توسط باکتری های فعال موجود در محیط، تولید هیدروژن سولفید بعنوان یک عامل خورنده و فیلم های آهن سولفید رسانا بر سطح بر می گردد [۸، ۶]. لازم به ذکر است که مطابق یافته گیسون [۳۵] تقریباً $1/3$ کل سولفید تولید شده توسط باکتری های احیا کننده سولفات، بصورت اسیدهای تجزیه نشده و $2/3$ بصورت یون های هیدروژن سولفید می باشد. علاوه بر تشکیل سولفید آهن نیمه رسانا، تغییر حجم ناشی از تبدیل سولفیدهای آهن از مکیناویت به پیریت نیز عاملی جهت تشدید خوردگی فولاد توسط یان و همکاران [۳۰] معرفی شده است. از طرفی با حضور باکتری های چسبنده به سطح و فعالیت های متابولیکی باکتری ها بعد از ۳ روز ماند تا ۲۱ روز، به سبب تولید ترکیبات آلی از جمله EPS که یک ماده چسبنده مخاطی بر سطح می باشد؛ نرخ خوردگی با تولید بیوفیلم چسبنده، شامل پلی ساکارید، کربوهیدرات ها و اسیدهای چرب ارگانیک در فصل مشترک بیوفیلم/ فلز، افزایش می یابد. براساس تحقیقات انجام شده، مواد پلیمری برون سلولی دارای خاصیت اسیدی بوده و حاوی گروه های عاملی می باشد که مسبب اتصال این مواد به فلزات است. تحقیقات نشان داده است که ماده پلیمری برون سلولی موجود در بیوفیلم با یون های فلزی سطح فولاد زیرین خود تشکیل یک کمپلکس می دهد که بعنوان انتقال دهنده الکترون عمل کرده و سبب انتقال الکترون ها از سطح فلز می گردد و بدین صورت در افزایش جریان

شکل ۸ مدار معادل مورد استفاده جهت محاسبه پارامترهای منحنی EIS در دو محیط استریل و حاوی باکتری را نشان داده است. منحنی های EIS شبیه سازی شده با کمترین انحراف بین مقادیر اندازه گیری شده و داده های شبیه سازی شده به دست آمد. مدار معادل الکتریکی با دو ثابت زمانی برای شبیه سازی دیگرام های امپدانس در نظر گرفته شد. مدار معادل نشان داده شده برای دو محیط (شکل ۸)، متشکل از مقاومت الکترولیت (R_s)، عنصر فاز ثابت (CPE)، مقاومت محصولات خوردگی و یا بیوفیلم (R_{bio} , R_f) و مقاومت به انتقال بار (R_{ct}) می باشد. جدول ۲ بزرگی عناصر موجود در مدار معادل الکتریکی را برای نمونه ها در محیط استریل و حاوی باکتری نشان داده است. براساس نتایج حاصله از جدول ۲ نیز، افزایش میزان مقاومت به انتقال بار با گذر زمان با افزایش تشکیل محصولات خوردگی بر سطح تایید شده است.

شکل ۷-ب، منحنی نایکوئیست نمونه فولادی را در مدت زمان ۳ تا ۲۴ روز ماند، در معرض محیط حاوی باکتری نشان داده است. از منظر کیفی، میزان بزرگی لوپ که توسط قطر نیم دایره نشان داده شده است، به طور قابل ملاحظه ای در طول ۲۱ روز اول کاهش یافته است. این کاهش در میزان مقاومت پلاریزاسیون (R_p)، نشان دهنده افزایش آهنگ خوردگی و کاهش میزان مقاومت به انتقال بار می باشد. داده های کمی نشان داده شده در جدول ۲، تغییرات شدیدتر در مولفه های مقاومتی را بر حسب زمان ماند در محیط حاوی باکتری نشان می دهد. مقاومت پلاریزاسیون در محیط استریل در بازه باریکی در محدوده $780 \Omega.cm^2$ تا $836 \Omega.cm^2$ قرار گرفته است. اما در محیط حاوی باکتری، مقاومت پلاریزاسیون در بازه گسترده ای از $68/03 \Omega.cm^2$ تا $1656 \Omega.cm^2$ قرار یافته است. براساس نتایج به دست آمده، در طی ۳ روز اول، میزان مقاومت به خوردگی در محیط حاوی باکتری نسبت به محیط استریل افزایش داشته است؛ اما در دوره زمان های بعدی، کاهش بسیار قابل ملاحظه را نشان داده است.

خوردگی و تسريع واكنش های آندی و کاتدی موثر است [۲۰-۲۱].

کاهش شدیدی که در میزان مقاومت بیوفیلم (R_{bio}) موجود بر سطح، از $700 \Omega \cdot cm^2$ در ۳ روز تا $13 \Omega \cdot cm^2$ در ۲۱ روز، مشاهده می شود (جدول ۳)، علاوه بر وجود عوامل گفته شده که سبب کاهش میزان مقاومت به انتقال بار می گردد، به دلیل ساختار بیوفیلم متراکم تر از EPS تشکیل شده بر سطح از ۱۰ تا ۲۱ روز (شکل ۳-ج و د) و در نتیجه عدم تشکیل یک بیوفیلم صلب و سخت بر سطح به دلیل خاصیت ویسکوالاستیک بودن پلی ساکارید موجود در بیوفیلم می باشد. از این رو با تشکیل یک بیوفیلم متخلخل بر سطح فولاد، شرایط کافی جهت ورود آنیون های خورنده موجود در سیستم به نواحی فصل مشترک بیوفیلم/ فلز و تشدید شرایط خوردگی زیر لایه تا پایان دوره ۲۱ روز ماند، فراهم گردیده است.

حضور بیوفیلم فعال بر سطح زیر لایه فولادی، سبب تشکیل دو ثابت زمانی می گردد. این موضوع در منحنی نایکوئیست در دوره ماند ۲۱ روز به خوبی قابل مشاهده است. بعد از دوره ۲۱ روز تا پایان دوره ۲۴ روز ماند در محیط حاوی باکتری، محصولات خوردگی بیشتری بر سطح بیوفیلم متخلخل شکل می گیرد (شکل ۳-و) که با کاهش فعالیت باکتری های موجود در محلول همراه شده است. در نتیجه روند کاهشی مقاومت بیوفیلم و همچنین مقاومت به انتقال بار متوقف شده و حتی افزایش نیز نشان داده است (جدول ۳). چو و همکاران [۲۴] این افزایش تراکم بیوفیلم تشکیل شده بر سطح یک نمونه فولادی قرار گرفته در محلول استخراجی از خاک را در نتیجه جذب مقادیر کمی از سولفید آهن و هیدروکسید آهن معرفی نمودند.

جدول ۲- داده های بدست آمده از انطباق منحنی های نایکوئیست واقعی با منحنی های نایکوئیست شبیه سازی شده در دو محیط استریل و حاوی باکتری.

زمان ماند	CPE_f ($F \cdot cm^2$)	n_f	R_f ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE_{dl} ($F \cdot cm^2$)	n_{dl}	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)
محیط استریل							
۳	0.00069	0.7	۳۴۰	4.5×10^{-6}	0.8	۴۴۰	۷۸۰
۱۰	0.00067	0.78	۳۵۳	8.4×10^{-5}	0.76	۴۶۸	۸۲۱
۲۱	0.00099	0.79	۳۵۶	4.32×10^{-4}	0.8	۴۷۰	۸۲۶
۲۴	0.00099	0.8	۳۶۱	6.9×10^{-4}	0.85	۴۷۵	۸۳۶
محیط حاوی باکتری							
۳	5.67×10^{-5}	0.89	۷۰۰	3.45×10^{-5}	0.99	۹۵۶	۱۶۵۶
۱۰	9.9×10^{-4}	0.8	۳۰۰	8.76×10^{-5}	0.89	۲۰۰	۵۰۰
۲۱	0.00565	0.72	۱۳	0.00791	0.74	۵۵/۰۳	۶۸/۰۳
۲۴	0.0074	0.7	۳۱/۰۶	0.00026	0.58	۱۲۱/۱	۱۵۲/۱۶

نتیجه گیری

در این پژوهش به بررسی رفتار خوردگی میکروبی فولاد API-X70 در محلول شبیه سازی خاک پرداخته شد. نتایج بدست آمده از این پژوهش به شرح زیر می باشد.

۱- قرارگیری نمونه های فولادی با افزایش در میزان پتانسیل مدار باز از ۶۵۰- تا ۶۱۰- میلی ولت در محیط استریل (به دلیل پلاریزاسیون آندی) و از ۶۴۰- تا ۵۷۰- میلی ولت در محیط حاوی باکتری (به دلیل دیپلاریزاسیون کاتدی) مواجه شد.

۲- تشکیل ترکیبات اکسیدی محافظ بر سطح از ۳ تا ۲۴ روز ماند در محیط استریل منجر به کاهش میزان نرخ خوردگی و افزایش مقاومت به انتقال پلاریزاسیون از $780 \Omega \cdot \text{cm}^2$ در ۳ روز اول تا $8365 \Omega \cdot \text{cm}^2$ در پایان ۲۴ روز منجر گردید.

۳- در محیط حاوی باکتری کاهش شدید در میزان مقاومت به انتقال بار از $9565 \Omega \cdot \text{cm}^2$ در ۳ روز اول تا $555 \Omega \cdot \text{cm}^2$ در پایان ۲۱ روز به دلیل وجود باکتری های فعال در محیط، تولید متابولیت های خورنده و تشکیل بیوفیلم سست و متخلخل بر سطح مشاهده شد.

تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از یک پایان نامه دانشجویی کارشناسی ارشد مورد حمایت شرکت گاز استان خوزستان (شماره قرارداد: ۶۹۴۵۲/۰۰/۴۴) و دانشگاه شهید چمران اهواز (شماره قرار داد: SCU.EM98.222) بوده است. نویسندگان از مشاور محترم صنعتی جناب آقای مهندس علی گلدوست و جناب آقای دکتر احسان پیپلزاده به دلیل حمایت ها و مشاوره های ارزنده فنی موثر خویش صمیمانه سپاسگزارند.

مراجع

- [1] M. Rodriguez Hernandez, R. Galvan Martinez, R. Orozco-Cruz, E. A. Martinez, R. Torres Sanchez, Influence of the sulphate reducing bacteria on API X70 steel corrosion, Materials and corrosion, Vol. 60, No. 12, 2009, Pp. 982-986.
- [2] K. A. Natarajan, Corrosion: Introduction- Definitions and Types, Pp. 1-9, 2014.
- [۳] مارس، فونتانا، مهندسی خوردگی، ساعتچی، احمد، چاپ ششم، واحد نشر دانشگاه اصفهان، جهاد دانشگاهی، ۱۳۸۶.
- [4] I. B. Beech, C.C. Gaylarde, Recent Advances In The Study Of Biocorrosion, Revista de Microbiologia, Vol. 30, 1999, Pp. 177-190.
- [5] R. Javaherdashti, Microbiologically influenced corrosion: an engineering insight, Springer Science & Business Media, 2008.
- [6] F.M. AlAbbas, R. Bhola, J. R. Spear, D. L. Olson, B. Mishra, Electrochemical Characterization of Microbiologically Influenced Corrosion on Linepipe Steel Exposed to Facultative Anaerobic Desulfovibrio sp., Int. J. Electrochem Science, Vol. 8, 2013, Pp. 859-871.
- [7] G. Booth, Corrosion by Microbiological Organism in Natural Waters, Biodegradation, Vol. 8, 1997, Pp. 201-210.
- [8] W. Lee, Z. Lewandowski, P. H. Nielsen, W. A. Hamilton, Role of sulfate-reducing bacteria in corrosion of mild steel: A review, Biofouling 8, 1995, Pp. 165-194.
- [9] R. Cord-Ruwisch, W. Kleinitz, F. Widdel, Sulfate-reducing bacteria and their activities in oil production, Journal of Petroleum Technology, Vol. 39, No. 01, 1987, Pp. 97-106.
- [10] H. H. Uhlig, R. W. Revie, Corrosion and Corrosion Control: an Introduction to Corrosion Science and Engineering, John Wiley & Sons, Inc., 4nd Ed, Pp. 1985, 1985.
- [11] Q. Zhang, Y. He, W. Wang, N. Lin, C. Wu, N. Li, Corrosion behavior of WC-Co hardmetals in the oil-in-water emulsions containing sulfate reducing *Citrobacter* sp., Corrosion Science, Vol. 94, 2015, Pp. 48-60.
- [12] E. Ilhan-Sungur, T. Unsal-Istek, N. Cansever, Microbiologically influenced corrosion of galvanized steel by *Desulfovibrio* sp. and *Desulfosporosinus* sp. in the presence of Ag-Cu ions, Materials Chemistry and Physics, Vol. 162, 2015, Pp. 839-851.
- [13] J. Duan, S. Wu, X. Zhang, G. Huang, M. Du, B. Hou, Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater, Electrochimical Acta, Vol. 54, 2008, Pp. 22-28.
- [14] W. Lee, Z. Lewandowski, P. H. Nielsen, W. A. Hamilton, Role of sulfate-reducing bacteria in corrosion of mild steel: A review, Biofouling, Vol. 8, 1995, Pp. 165-194.

- [15] X. Wang, J. Xu, C. Sun, Influence of Sulfate Reducing Bacteria on Corrosion of Steel Q235 during Natural Evaporation in Soils, In Advanced Materials Research, Trans Tech Publications, Vol. 610, 2013, Pp. 243-248.
- [16] I.B. Beech, Corrosion of technical materials in the presence of biofilms—current understanding and state-of-the art methods of study, International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 53, No. 3, 2004, Pp.177-183.
- [17] E. Ilhan-Sungur, D. Ozuolmez, A. Çotuk, N. Cansever, G. Muyzer, Isolation of a sulfide-producing bacterial consortium from cooling-tower water: evaluation of corrosive effects on galvanized steel, Vol. 43, Anaerobe, 2017, Pp. 27-34.
- [18] C. Sun, J. Xu, F. Wang, Interaction of sulfate-reducing bacteria and carbon steel Q235 in biofilm, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 50, No. 22, 2011, Pp. 12797-12806.
- [19] K.A. Zarasvand, V.R. Rai, Identification of the traditional and non-traditional sulfate-reducing bacteria associated with corroded ship hull, 3 Biotech, Vol. 6, No. 2, 2016, Pp. 197.
- [20] H.A. Videla, L.K. Herrera, Microbiologically influenced corrosion: looking to the future, International microbiology, Vol. 8, No. 3, 2005, Pp. 169.
- [21] F. M. AlAbbas, C. Williamson, S. M. Bhola, J.R. Spear, D. L. Olson, B. Mishra, A. E. Kakpovbia, Microbial Corrosion in Linepipe Steel Under the Influence of a Sulfate-Reducing Consortium Isolated from an Oil Field, Journal of materials engineering and performance, Vol. 22, No. 11, 2013, Pp. 3517-3529.
- [22] F. M. AlAbbas, C. Williamson, S. M. Bhola, J. R. Spear, D. L. Olson, B. Mishra, A. E. Kakpovbia, Influence of sulfate reducing bacterial biofilm on corrosion behavior of low-alloy, high-strength steel (API-5L X80), International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 78, 2013, Pp. 34-42.
- [23] R. Galvan-Martinez, , G. Garcia-Caloca, R. Duran-Romero, R.Torres-Sanchez, J. Mendoza-Flores, J. Genesca, Comparison of electrochemical techniques during the corrosion of X52 pipeline steel in the presence of sulfate reducing bacteria (SRB), Materials and Corrosion, Vol. 56, No. 10, 2005, Pp. 678-684.
- [24] J. Xu, C. Sun, M. Yan, F. Wang, Effects of sulfate reducing bacteria on corrosion of carbon steel Q235 in soil-extract solution, Int. J. Electrochem. Science, 2012, Pp. 11281-11296.
- [25] B.W.A. Sherar, I. M. Power, P.G. Keech, S. Mitlin, G. Southam, D.W. Shoesmith, Characterizing the effect of carbon steel exposure in sulfide containing solutions to microbially induced corrosion, Corrosion Science, Vol. 53, 2011, Pp. 955-960.
- [26] X.D. Benetton, Biocomplexity and Electrochemical Influence of Biofilms in Carbon Steel Deterioration in Gasoline-containing Environments, Instituto Mexicano del Petroleo, Mexico, 2007, Pp. 41-45.
- [27] P.L. Bonora, F. Deflorian, L. Fedrizzi, Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion, Electrochimica Acta, Vol. 41, No. 7-8, 1996, Pp. 1073-1082.
- [28] J.C.R. Junior, R.Tamanini, B.F. Soares, A.M. de Oliveira, F. de Godoi Silva, F.F. da Silva, N.A. Augusto, V. Beloti, Efficiency of boiling and four other methods for genomic DNA extraction of deteriorating spore-forming bacteria from milk, Semina: Ciências Agrárias, Vol.5, No. 37, 2016, Pp. 3069-3078.
- [29] C. W. Kovach, J. D. Redmond, High performance stainless steels and microbiologically influenced corrosion, ACOM (Sweden), Vol. 1, 1997, Pp. 1-9.
- [30] S. Yuan, B. Liang, Y. Zhao, S.O. Pehkonen, Surface chemistry and corrosion behaviour of 304 stainless steel in simulated seawater containing inorganic sulphide and sulphate-reducing bacteria, Corrosion Science, Vol. 74, 2013, Pp. 353-366.
- [31] X. Ping, X. Chao, W. Tao, W. Jing, Zh. Yajun, Chemical and electron microbial influenced corrosion, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, Vol. 5, No. 12, 2013, Pp. 476-481.
- [32] X.Chen, G. Wang, F. Gao, Y. Wang, C. He, Effects of sulphate-reducing bacteria on crevice corrosion in X70 pipeline steel under disbonded coatings, Corrosion Science, Vol. 101, 2015, Pp.1-11.
- [33] Y. Wan, Zh. Dun, L. Huaiqun, L.Yongjuan, H. Baorong, Influence of sulphate-reducing bacteria on environmental parameters and marine corrosion behavior of Q235 steel in aerobic conditions, Electrochimica Acta, Vol. 55, No. 5, 2010, Pp. 1528-1534.
- [34] D. Wang, F. Xie, M. Wu, G. Liu, Y. Zong, X. Li, Stress Corrosion Cracking Behavior of X80 Pipeline Steel in Acid Soil Environment with SRB, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 48, No. 6, 2017, Pp. 2999-3007.
- [35] G.R. Gibson, Physiology and ecology of the sulphate-reducing bacteria, Journal of Applied Microbiology, Vol. 69, No. 6, 1990, Pp. 769-797.