

Research Paper

Effect of Sulfate Reducing Bacteria on the Corrosion Behavior of the HSLA-X70 Steel in Bacteria Culture Medium

Zahra Shahryari¹, * Khalilollah Gheisari², Hossien Motamedi³

1. MSc, Department of Materials Science and Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.
2. Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.
3. Professor, Department of Biology, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

Citation: Shahryari Z, Gheisari Kh, Motamedi H. Effect of Sulfate Reducing Bacteria on the Corrosion Behavior of the HSLA-X70 Steel in Bacteria Culture Medium. Metallurgical Engineering 2018; 21(2): 129-138 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2018.69211.1147>

doi: <http://dx.doi.org/10.22076/me.2018.69211.1147>

ABSTRACT

In this study, microbiologically influenced corrosion because of metabolite sulfate reducing bacteria (SRB) has been investigated in terms of its electrochemical behavior and surface phenomena. According to the results of electrochemical impedance spectroscopy, SRB through changing the bacteria culture medium during the first hour that sample was contacted to the bacteria solution, leads to an increase in corrosion resistance of HSLA-X70 steels from 235 to 1651Ω.cm². Microstructural examinations on the sample surface embedded in culture medium without bacteria, in comparison to the sample exposed to the culture medium with bacteria, indicate that corrosion products disperse widely which is consistent with the electrochemical tests results. On the contrary, sample exposed to the SRB included bacterial colonies, although shows a reduction in the uniform corrosion rate via the alkalization of the culture medium, provides sites under colonies which are prone to the pitting corrosion. The results of the cyclic polarization test confirm the susceptibility to pitting corrosion of the sample in the bacteria containing solution.

Keywords: Sulfate reducing bacteria, HSLA-X70 steel, Cyclic polarization, Electrochemical impedance spectroscopy.

■.....■
*** Corresponding Author:**

Khalilollah Gheisari, PhD

Address: Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

Tel: +98 (9167298767)

E-mail: khgheisari@scu.ac.ir

اثر باکتری احیاکننده سولفات بر رفتار خوردگی فولاد HSLA-X70 در محیط کشت باکتری

زهرا شهریاری^۱، *خلیل الله قیصری^۲، حسین معتمدی^۳

- ۱- کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، گرایش شناسایی و انتخاب مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.
 ۲- استادیار، مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.
 ۳- استاد، میکروبیولوژی، گروه زیست‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

چکیده

در این پژوهش، خوردگی ناشی از عوامل میکروبیولوژیک در اثر متابولیسم باکتری‌های احیا کننده سولفات (SRB) توسط رفتار الکتروشیمیایی و پدیده‌های سطحی مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج حاصل از طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که SRB با تغییر محیط کشت باکتری در طی یک ساعت اولیه تماس نمونه با محلول حاوی باکتری، منجر به افزایش مقاومت به خوردگی فولاد HSLA-X70 از $235 \Omega \cdot \text{cm}^2$ به $1651 \Omega \cdot \text{cm}^2$ می‌گردد. تصاویر ریزساختاری مربوط به نمونه قرار گرفته شده در محیط کشت فاقد باکتری، محصولات خوردگی را به صورت گسترده در مقایسه با نمونه قرار گرفته شده در محیط کشت حاوی باکتری نشان می‌دهد که سازگار با نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی است. در عوض، نمونه قرار گرفته در تماس با SRB با جوانه‌زنی کلنی‌های باکتری بر روی سطح همراه شده که گرچه با قلیایی نمودن محیط کشت آهنگ خوردگی یکنواخت را کاهش داده اما مکان‌های مستعد حفره‌زنی در زیر کلنی‌ها را فراهم نموده است. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای حساسیت به خوردگی حفره‌ای برای نمونه قرار گرفته در محلول حاوی باکتری را تایید می‌نماید.

واژه‌های کلیدی: باکتری‌های احیا کننده سولفات، فولاد HSLA-X70، آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

۱. مقدمه

موجود در خاک سبب خوردگی خطوط لوله می‌گردد، باکتری‌های احیاکننده سولفات (SRB) می‌باشند. براساس گزارشات پیشین بیش از ۷۷ درصد خوردگی تولیدات نفتی در ایالات متحده آمریکا متأثر از SRB می‌باشد [۷]. تاکنون پژوهش‌های متعددی درباره خوردگی متأثر از باکتری‌های احیاکننده سولفات بر رفتار فولادهای آلیاژی صورت پذیرفته است. بیشتر تحقیقات انجام شده نشان داده‌اند که SRB منجر به افزایش خوردگی فلزات می‌گردد. چن و همکاران [۱] در بررسی نقش SRB بر فولاد X70 در محلول شبیه‌سازی خاک، تشکیل بیوفیلم و رسوبات سولفیدی بر سطح را عاملی جهت افزایش سرعت خوردگی با گذر زمان معرفی کردند. موون و همکاران [۸]، خوردگی حفره‌ای در سطح فولادها در محیط حاوی SRB و افزایش نرخ خوردگی آن‌ها را ناشی از تشکیل سل غلظتی اکسیژن گزارش دادند. سا و همکاران [۹-۱۰] در بررسی SRB روی یک نمونه فولادی دریافتند که نرخ خوردگی فولاد در محیط حاوی SRB در طول دوره رشد این باکتری‌ها با تشکیل فیلم‌های حفاظتی کاهش یافته، ولی با رسیدن به فاز مرگ آنها نرخ خوردگی افزایش می‌یابد. آلاباس

خوردگی خارجی سازه‌های زیرزمینی همواره بعنوان یک تهدید اصلی مطرح است. لوله‌های فولادی دفن شده در خاک به طور متداول با اعمال پوشش‌های آلی و حفاظت کاتدی به طور همزمان در برابر خوردگی خارجی حفاظت می‌شوند. پوشش به عنوان مانعی بین فولاد و محیط عمل می‌کند و از فولاد در برابر خوردگی محافظت می‌نماید [۱]. خسارات متعددی از تجهیزات صنایع و خطوط لوله تحت تاثیر MIC می‌باشند [۲]. میکروارگانیزم‌ها بیش از ۲۰ درصد شکست‌های حاصل از سیستم‌های خط لوله را شامل می‌شوند. خوردگی بیولوژیک سبب تسریع خوردگی به واسطه برهمکنش بین فعالیت میکروبی و ایجاد فرآیندهای خوردگی الکتروشیمیایی می‌گردد [۳]. این برهمکنش‌ها سبب تغییر شیمیایی در ناحیه فصل مشترک فلز- محلول الکترولیت، به واسطه محصولات متابولیسمی میکروبی، برای مثال، سولفیدها و اسیدهای ارگانیک مانند استیک اسید شده و در نهایت سبب افزایش سرعت خوردگی در آن ناحیه می‌گردد [۴-۶]. مهم‌ترین میکروارگانیزم‌هایی که با توجه به شرایط بی‌هوای

* نویسنده مسئول:

دکتر خلیل الله قیصری

نشانی: اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد.

تلفن: +۹۸ (۹۱۶۷۲۹۸۷۶۷)

پست الکترونیکی: khgheisari@scu.ac.ir

شهری استخراج شد. جهت جداسازی باکتری‌های احیاکننده سولفات ابتدا از خاک آلوده به لجن فاضلاب، نمونه برداری صورت پذیرفت. سپس حدود یک گرم از خاک مورد نظر به ۵۰ سی‌سی محیط کشت مایع در ارلن منتقل شد. ترکیب محیط کشت ساخته شده، نوع و غلظت ترکیبات در جدول ۱ آورده شده است. ارلن به همراه محتویات آن به جار بی‌هوای منتقل شد. جار به مدت ۷ روز در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد در انکوباتور جهت رشد باکتری‌ها قرار داده شد. پس از ۷ روز، مشاهده شد که محلول نهایی تیره گردید. این تغییر رنگ با استناد به پژوهش‌های پیشین [۲۱-۲۲]، حاکی از تولید رسوب سیاه‌رنگ سولفید آهن در نتیجه فعالیت باکتری‌های احیاکننده سولفات می‌باشد.

جدول ۱. نوع و مقدار املاح و ترکیبات استفاده شده در محیط کشت.

ترکیب	مقدار (gr/lit)
MgSO ₄	۰/۲
K ₂ HPO ₄	۱
NH ₄ Cl	۲
Na ₂ SO ₄	۴
FeSO ₄	۰/۲
عصاره مخمر	۳
سیترات	۰/۶
گلوکز	۳
آسکوربیک اسید	۰/۱

آماده‌سازی، تهیه سل خوردگی و بررسی خواص

دو نمونه با اندازه‌های ۱ cm³ × ۱/۵ × ۱/۵ از یک فولاد میکروآلیاژ X70 تهیه شد و بعد از سمباده‌زنی و پرداخت سطحی، با استون و الکل تمیز و خشک شد. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، سطح آن‌ها توسط پوشش عایق پوشانده شد و تنها سطح مورد نظر برای آزمون خوردگی در حالت بدون پوشش قرار داده شد. برای انجام آزمون‌های خوردگی با برقراری شرایط استریل برای تمام تجهیزات مورد استفاده، جهت برقراری شرایط آسان‌تر برای رشد باکتری، از محلول الکترولیت حاوی محیط کشت باکتری (ترکیب آن در جدول ۱ آورده شده است) استفاده شد.

جهت انجام آزمون خوردگی امپدانس و پلاریزاسیون الکتروشیمیایی، محلول الکترولیت مورد نظر در دو ارلن تحت شرایط مشابه آماده شد. در یکی از ارلن‌ها حدود ۳ لوپ باکتری تلقیح شد. هر دو ارلن در یک جار بی‌هوای قرار گرفته و در انکوباتور قرار داده شد. بعد از مدت ۲۰ روز محلول‌ها از انکوباتور خارج و جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی

و همکاران [۱۱] فعالیت‌های بیوکاتالیستی SRB در فصل مشترک بیوفیلیم/ فلز و تشکیل محصولات خوردگی حاوی سولفید روی سطح یک نمونه فولاد X80 را عاملی جهت افزایش شش برابری سرعت خوردگی معرفی کرده‌اند. لی و همکاران [۱۲] حضور SRB در خاک‌های بی‌هوای را عاملی جهت افزایش ۲۰ درصدی نرخ خوردگی در فولادهای کربنی نتیجه‌گیری کردند. سان و همکاران [۱۳] حضور SRB را در یک محلول شبیه‌سازی آب دریا، عاملی جهت حساسیت یک نمونه فولاد X70 به ترک خوردگی تنش‌ی معرفی نمودند. طبق گزارشات ثانی و همکاران [۱۴] افزایش فعالیت SRB با افزایش درصد رطوبت خاک عاملی جهت تشکیل فیلم‌های سولفیدی یکنواخت و کاهش سرعت خوردگی است.

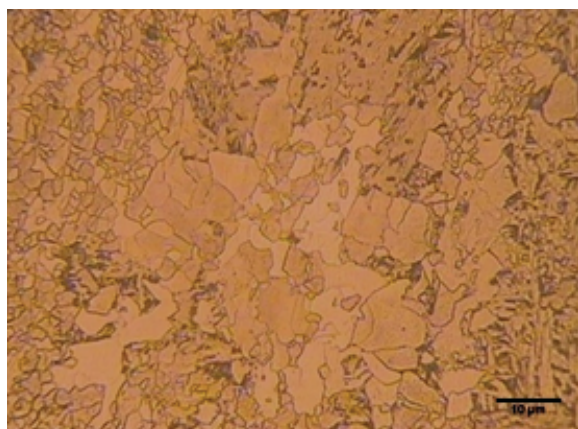
بر مبنای مطالعات صورت گرفته، تسریع نرخ خوردگی به میزان فعالیت مستقیم SRB روی فولاد، تولید فرآورده‌های متابولیکی^۱ حاصل از این باکتری، میزان تغییرات pH ایجاد شده در محیط توسط آن‌ها، تولید سولفید هیدروژن، واکنش‌های کاتدی چندگانه و میزان رسوبات نامطلوب خورنده حاصل از SRB وابسته است [۱۵، ۱۶]. براساس مطالعات پیشین باکتری‌های احیاکننده سولفات و محصولات سولفیدی تشکیل شده حاصل از فعالیت آن‌ها رسانا هستند و امکان انتقال الکترون از فولاد و تسریع واکنش‌های آندی و کاتدی را مهیا می‌سازند [۱۷، ۱۱]؛ از این رو به افزایش بیشتر آهنگ خوردگی دامن می‌زنند [۱۶]. علی‌رغم افزایش سرعت خوردگی در بسیاری پژوهش‌ها، گزارش‌هایی نیز ثبت شده است که در آنها مورفولوژی بیوفیلیم تشکیل شده با گذر زمان، نقش یک فیلم حفاظتی را ایفا نموده و از آن رو کاهش سرعت خوردگی را موجب شده است [۱۸-۲۰]. در اکثر پژوهش‌های صورت گرفته، اثر زمان بندی بر روی رفتار باکتری‌ها مورد توجه قرار گرفته و توجه بیشتر معطوف به زمان‌های بالا است. در این پژوهش، اثر متابولیسم SRB بر رفتار خوردگی فولاد میکروآلیاژ X70 در طی ساعات اولیه حضور باکتری و عملکرد آن بر فرآیندهای خوردگی فلز در یک محیط کشت از پیش تلقیح شده توسط باکتری احیاکننده سولفات که به مدت ۲۰ روز در شرایط انکوباتور نگهداری شده است، مورد توجه قرار گرفته است. ماهیت و سینتیک واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی توسط فعالیت SRB در محلول و اثر آن روی نمونه فولادی توسط آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون چرخه‌ای و طیف‌سنجی امپدانس (EIS) مورد ارزیابی قرار گرفته است. مورفولوژی سطح خورده شده نیز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی گردیده است.

۲. مواد و روش تحقیق

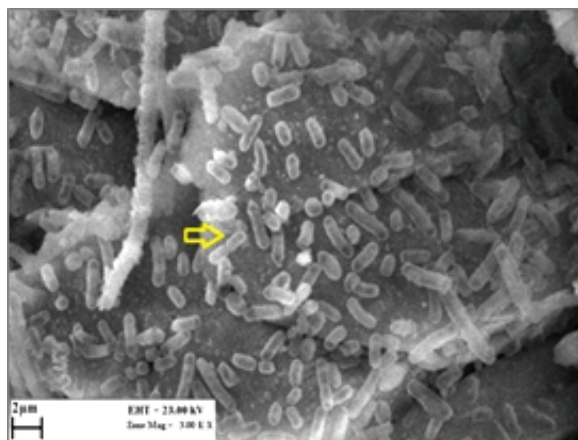
میکروارگانیزم‌ها

SRB مورد استفاده در این تحقیق از لجن موجود در فاضلاب‌های

1. Metabolic products



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ نوری نمونه فولاد X70 در بزرگنمایی 400x.



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از SRB روی نمونه قرار گرفته شده در محلول کشت باکتری. پیکان، نشان دهنده تقسیم یک باکتری به یک دوتایی و تکثیر آن است.

از میکروسکوپ نوری (شکل ۱) نشان دهنده ساختار فولاد هایپوپوتکتوئید بصورت زمینه فریتی با کلنی‌های پراکنده‌ای از پرلیت بسیار ظریف است.

به منظور تشخیص و شناسایی SRB بعد از مدت زمان ۲۰ روز قرارگیری محلول الکترولیت در انکوباتور، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از باکتری‌های موجود در محلول بر روی نمونه‌های فولادی X70، بعد از فرآیندهای تثبیت و آب‌زدایی گرفته شده است. به منظور تثبیت نمودن محصولات و باکتری‌های مورد نظر بر روی نمونه موجود در محلول جهت بررسی‌های میکروسکوپی، نمونه با ۳٪ گلو تار آلدهید در محلول بافر فسفات (PBS، pH 7.3-7.4) بمدت ۴ ساعت تثبیت شده و سپس طی دو مرحله هر بار بمدت ۵ دقیقه با PBS و سپس با آب مقطر شستشو داده شد. در انتها فرآیند آب‌زدایی از نمونه با استفاده از اتانول با درصدهای متفاوت ۵۰٪، ۷۵٪، ۹۵٪ و ۹۹٪ صورت گرفت.

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مورفولوژی باکتری‌ها بعد از دوره ۲۰ روزه تکثیر و رشد را نمایش می‌دهد.

استفاده گردید. آزمون‌های الکتروشیمیایی خوردگی شامل پلاریزاسیون چرخه‌ای و طیف‌نگاری امپدانس به کمک یک سل الکتروشیمیایی در دو محلول متفاوت بالا صورت گرفت. از الکترو پلاتین بعنوان الکترو دشارژ، الکترو دشارژ/کلرید نقره بعنوان الکترو مرجع و از نمونه‌های فولاد میکروآلیاژ X70 با ابعاد $1 \text{ cm}^3 \times 1/5 \times 1/5$ بعنوان الکتروکار استفاده شد. آزمایش‌ها با استفاده از سیستم اندازه‌گیری الکتروشیمیایی Auto Lab (PGSTAT302N) انجام شد. جهت استخراج داده‌های آزمون پلاریزاسیون از نرم‌افزار NOVA 1.10.4 و همچنین جهت شبیه‌سازی داده‌های امپدانس و انتخاب مدار معادل مناسب، از نرم‌افزار ZView 1.3c استفاده شد. به منظور تعیین دقیق ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده از روش آنالیز شیمیایی طیف سنج نشر جرقه (SES) استفاده شد. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی پس از یک ساعت غوطه‌وری نمونه‌های مورد نظر در محلول‌ها به منظور رسیدن به حالت تعادل صورت گرفت. به منظور بررسی ریزساختاری فولاد مورد نظر و مشاهده سطح و مورفولوژی حفرات بتربیب میکروسکوپ نوری (OM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد استفاده قرار گرفت.

۳. نتایج و بحث

ارزیابی‌های اولیه قبل از آزمون خوردگی

ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در جدول ۲ آورده شده است. حضور عنصر نیوبوم به عنوان عنصر میکروآلیاژی در ترکیب شیمیایی به میزان ۰/۰۴۴۸ درصد وزنی مشاهده می‌شود. ریزساختار حاصل از فولاد مورد نظر با استفاده

جدول ۲. ترکیب شیمیایی به دست آمده به روش طیف‌سنج نشر جرقه (SES) از فولاد مورد استفاده.

عناصر آلیاژی	درصد وزنی
Nb	۰/۰۴۴۸
Cu	۰/۰۸۱۴
Mo	۰/۰۶۳۴
Ni	۰/۱۲۰
P	۰/۰۰۵۱
Cr	۰/۰۰۳۰
S	۰/۰۰۳۶
Mn	۱/۵۰
Si	۰/۳۳
C	۰/۰۶۸
Fe	Bal

متابولیسمی SRB در محلول بعد از ۲۰ روز، ابتدا نمونه که از قبل به مدت ۲۰ روز در محلول‌های استریل و حاوی باکتری قرار گرفته بود؛ به دقت و با برقراری شرایط استریل برای تجهیزات، از محلول خارج گردید. سپس نمونه‌های فولادی جدید آماده‌سازی شده، به محلول ۲۰ روز ماند وارد گردید و به مدت یک ساعت قبل از انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی جهت برقراری شرایط پایدار در دو محلول قرار گرفت. کلیه عملیات‌های خروج نمونه ۲۰ روزه از محلول و ورود نمونه تازه به دو محلول استریل و حاوی باکتری زیر هود بیولوژیک صورت پذیرفت.

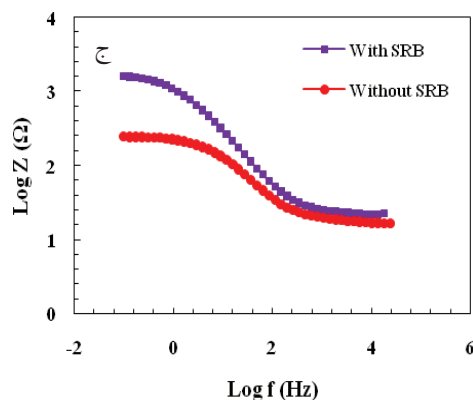
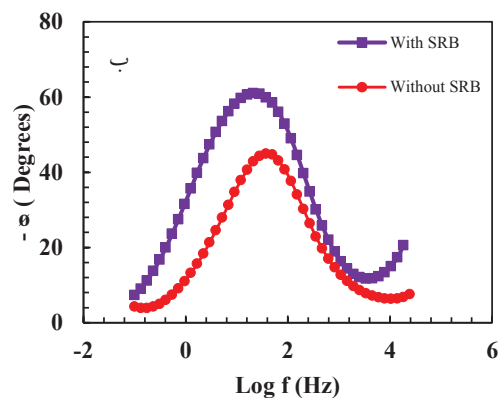
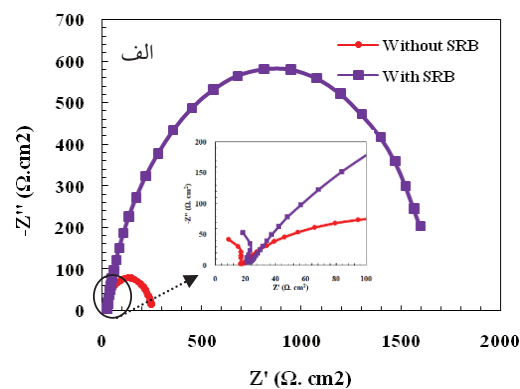
منحنی‌های نایکوئیست، فاز و بد در محیط کشت حاوی باکتری و استریل در شکل ۳ (الف تا ج) نشان داده است. مدار معادل نشان دهنده داده‌های شبیه‌سازی شده برای هر دو محیط در شکل ۴ و نتایج حاصل از انطباق‌سازی در جدول ۳ آورده شده است. در مدار معادل انتخابی، R_s نشان‌دهنده مقاومت محلول الکترولیت، R_{ct} و CPE_{dl} بترتیب معرف مقاومت در برابر انتقال بار (مقاومت پلاریزاسیون) و ظرفیت لایه دوگانه برای نمونه است. در این مدار به جای عنصر خازن، از عنصر فاز ثابت (CPE) به منظور انطباق‌سازی بهتر استفاده شده است. لازم به ذکر است که مدار معادل حاوی تک ثابت زمانی، با توجه شکل منحنی نایکوئیست، فاز و بد و همچنین با توجه به مشاهده شدن محصولات خوردگی اندک با قابلیت محافظتی ناچیز بر روی سطح انتخاب شده است.

براساس نتایج حاصل از آزمون امپدانس، مقاومت لایه پلاریزه در محیط حاوی باکتری تقریباً ۷ برابر بیشتر از محیط فاقد باکتری است. به منظور انتخاب مناسب مدار معادل، علاوه بر منحنی‌های به دست آمده از طیف‌نگاری امپدانس، از تصاویر ریزساختاری به دست آمده پس از آزمون خوردگی استفاده شد. شکل ۵ تصاویری از سطح فولاد میکروآلیاژ X70 در محلول حاوی SRB و استریل بعد از مدت یک ساعت غوطه‌وری درون محلول در هنگام آزمون خوردگی را نشان می‌دهد.

براساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، مورفولوژی محصولات خوردگی تجمع یافته بر سطح دو نمونه در دو محیط با یکدیگر متفاوت است.

جدول ۳. نتایج حاصل از شبیه‌سازی منحنی‌های EIS در محیط استریل و حاوی باکتری.

مشخصه محلول	RS ($\Omega.cm^2$)	Rct ($\Omega.cm^2$)	ndl	CPEdl ($F.cm^2$)
حاوی باکتری	۲۳	۱۶۵۱	۰/۸	۰/۰۰۱۲
استریل	۱۸	۲۳۶	۰/۶	۰/۰۰۱۳



شکل ۳. منحنی‌های نایکوئیست (الف)، فاز (ب) و بد (ج) در محیط کشت استریل و حاوی SRB.

تصویر نشان داده شده حاکی از آن است که باکتری‌ها بعد از گذشت مدت زمان ۲۰ روز، همچنان در فاز رشد خود بوده‌اند و با توجه به تمایل آن‌ها به تشکیل کلنی [۲۳-۲۴]، در محلول همچنان در حال فعالیت بوده و همان‌گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است با تقسیم دوتایی و یا سلولی در حال تکثیر می‌باشد. پیکان نشان داده شده در شکل، باکتری در حال تقسیم شدن به دوتایی را نمایش می‌دهد.

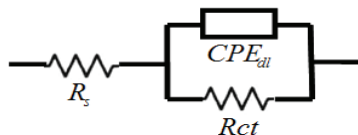
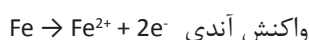
ارزیابی‌های خوردگی براساس آزمون‌های الکتروشیمیایی جهت ارزیابی‌های الکتروشیمیایی خوردگی و نقش فعالیت‌های

الکتروشیمیایی سطح به دلیل حضور باکتری‌ها می‌باشد و اثر حفاظت‌کنندگی سطحی آن توسط محصولات خوردگی و یا ایجاد کلنی‌های باکتری کمتر است.

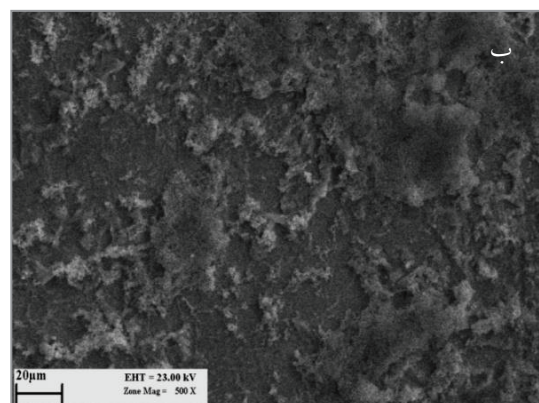
شکل ۳ (الف) منحنی‌های نایکوئیست را برای فولاد کربنی در معرض دو محیط استریل و حاوی باکتری نشان می‌دهد. در فرکانس‌های پایین (شکل ۳، الف)، بزرگی لوپ خازنی که با قطر نیم‌دایره نشان داده شده است؛ در محیط حاوی باکتری نسبت به محیط استریل افزایش داشته است. بزرگی قطر نیم‌دایره‌ها در فرکانس پایین نشان دهنده تغییر در مقاومت به انتقال بار (R_{ct}) است و از طرفی واکنش‌های آندی کنترل شده با فرآیند انتقال بار را ارزیابی می‌نماید [۱۱]. از این رو مطابق شکل ۴، مدل پیشنهادی کنترل‌کننده واکنش خوردگی، مدلی با یک ثابت زمانی است. مطابق داده‌های بدست آمده از جدول ۳، مقدار R_{ct} در محلول حاوی SRB، نسبت به محلول استریل افزایش داشته است. این تغییرات نشان می‌دهد که بهبود مقاومت به خوردگی در محیط حاوی باکتری، نتیجه اثر مقاومتی ناشی از مسدود شدن سطحی در آن نیست؛ بلکه ناشی از تغییر در سینتیک واکنش خوردگی در لایه دوگانه است. این نتیجه با تصاویر میکروسکوپی حاصل از سطح مسدود شده بعد از آزمون امپدانس نیز قابل توجیه است. براساس تصاویر بدست آمده (همان گونه که قبلاً اشاره شد)، نمونه موجود در محلول حاوی باکتری، سطح مسدود شده کمتری حاصل از کلنی‌های باکتریایی و یا ترکیبات سولفیدی بر سطح داشته است و براساس نتایج حاصل از آزمون امپدانس نیز لایه محافظ ایجاد شده در اثر حضور باکتری‌ها مقاومت کمی (تقریباً بدون مقاومت و قابل صرف نظر) دارد. از طرفی میزان مقاومت به انتقال بار در محلول استریل، علی‌رغم پوشانیدن سطح نمونه مورد نظر و تشکیل لایه حفاظتی با یکنواختی بیشتر نسبت به محیط حاوی باکتری، کمتر و در نتیجه محلول استریل آهنگ خوردگی بیشتری را نسبت به محلول حاوی باکتری برای نمونه فولادی نشان داده است. این موضوع را با توجه به ماهیت متفاوت واکنش‌های الکتروشیمیایی کنترل‌کننده آن دو و در نتیجه نوع اثرات به جا مانده از آنها (تغییر در محصول خوردگی یا تغییر در ویژگی‌های محیط خورنده) به شکل زیر می‌توان توضیح داد:

۱- قابلیت حفاظت‌کنندگی فیلم حاصل از محصولات خوردگی در محیط فاقد باکتری وابسته به اکسیدهای آهن تشکیل شده حاصل از فرآیند خوردگی است [۱۵]. واکنش‌های کاتدی و آندی الکتروشیمیایی که در محلول استریل اتفاق می‌افتد شامل حل شدن آندی و احیای آب است [۱۱، ۱].

معادله ۱.



شکل ۴. مدار معادل منحنی‌های EIS حاوی یک ثابت زمانی در محلول استریل و حاوی باکتری.



شکل ۵. تصویر SEM از نمونه در محلول استریل (فاقد SRB) (الف) و حاوی SRB (ب) پس از آزمون الکتروشیمیایی. تک سلول‌های SRB و محصولات خوردگی به ترتیب بر روی سطوح مشاهده می‌شود.

تصویر نشان داده شده از سطح نمونه در محلول حاوی SRB (شکل ۵، ب)، با تشکیل کلنی‌هایی به صورت جوانه‌های اولیه‌ای از باکتری‌ها بر سطح نمونه نشان داده شده است. این جوانه‌ها به صورت موضعی در نقاط مختلف پراکنده شده است. در نمونه موجود در محلول استریل (شکل ۵، الف)، محصولات اکسیدی حاصل از خوردگی همانند نمونه قبل به صورت ناهمگون بر سطح نمونه پراکنده شده است. با توجه به تصاویر ریزساختاری، برای نمونه موجود در محلول استریل، محصولات خوردگی به صورت گسترده‌تری بر روی سطح تشکیل شده است؛ در صورتیکه برای نمونه موجود در محیط حاوی باکتری، شرایط متفاوتی دیده می‌شود و به نظر می‌رسد که بهبود مقاومت به خوردگی آن به دلیل تغییر محیط

معادله ۲.

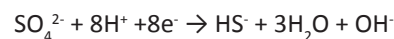


معادله ۳.



۲- واکنش الکتروشیمیایی ناشی از حضور باکتری‌ها به سادگی واکنش‌های الکتروشیمیایی خوردگی فوق نیست. براساس تئوری کلاسیک دیپلاریزاسیون کاتدی، باکتری‌های احیا کننده سولفات با مصرف هیدروژن کاتدی توسط آنزیم هیدروژناز، مطابق واکنش ۴، الکترون‌های مورد نیاز خود را جهت احیا سولفات به سولفید و تولید سولفید هیدروژن به دست خواهد آورد [۲۴، ۱]. در ادامه فرآیند، یون‌های سولفید تولید شده با یون‌های آهن حاصل از فرآیند آندی واکنش داده و FeS تولید می‌شود و یون‌های اضافی آهن با یون‌های هیدروکسید واکنش داده و Fe(OH)₂ را به عنوان محصول خوردگی به همراه سولفید آهن تولید می‌کند [۵، ۱۵].

معادله ۴.



علاوه بر تولید سولفیدهای آهن و تولید مواد پلیمری برون سلولی با گذر زمان توسط باکتری‌های تجمع یافته بر سطح، EPS حاصل با خاصیت اتصال به یون‌های فلزی و ایجاد کمپلکس‌های پیچیده و همچنین یونیزاسیون اسیدهای ارگانیک مکانیزم دیگری را در افزایش سرعت خوردگی ایجاد می‌نماید. در مقایسه با یون‌های OH⁻ تولید شده در محیط استریل در اثر افزایش جریان کاتدی، یون‌های OH⁻ تولید شده توسط SRB دیپلاریزاسیون کاتدی را تسریع می‌بخشد و بنابراین اثر افزایشی آشکاری روی میزان pH در محیط باکتریایی دارند [۲۵-۳۰].

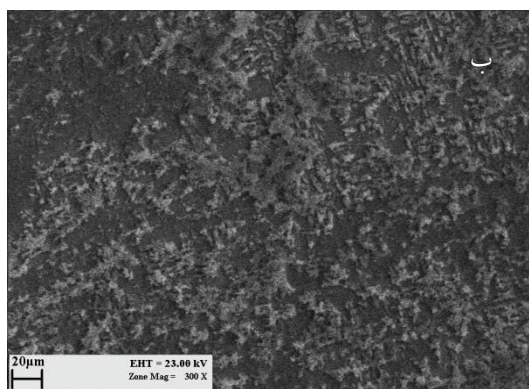
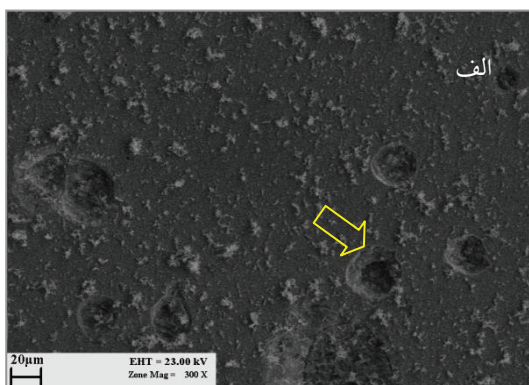
تحقیقات زیادی افزایش pH محلول حاوی باکتری را در طی مدت زمان فعالیت و رشد SRB گزارش داده‌اند [۱۰-۱۹]. با رسیدن SRB به دوره مرگ خود تعداد H⁺ افزایش یافته و اسیدهای ارگانیک با تجمع و انباشته شدن خود منجر به کاهش pH محلول می‌شوند. بنابراین تغییرات pH محلول به شدت به فعالیت SRB وابسته است [۲۷].

در تحقیق حاضر محلول حاوی باکتری با pH اولیه ۵/۵ بوده است، اما این محلول پس از قرارگیری به مدت ۲۰ روز در انکوباتور و دمای ۳۰ درجه افزایش pH داشته که میزان آن به ۸/۷ تغییر یافته است؛ این صورتی است که محلول استریل تغییر چندانی در میزان اسیدیته آن با گذشت ۲۰ روز مشاهده نگردید. در تحقیق زو و همکاران [۵] افزایش pH محلول با افزایش تعداد باکتری‌ها موجود در آن در طول دوره رشد باکتری مشاهده می‌شود. بنابراین افزایش pH محیط حاوی باکتری را می‌توان حاصل از فرآیند متابولیسمی باکتری‌های احیاکننده سولفات در طی مدت ۲۰

روز ماند دانست. باکتری‌ها باتوجه به تمایلشان جهت رشد و احتیاج به مواد مغذی موجود در محیط سبب افزایش pH در محیط شده‌اند. این افزایش سبب قلیایی شدن محیط کشت گردیده است. در این حالت با وارد شدن نمونه تازه در محلول جهت آزمون‌های الکتروشیمی، همان‌گونه که از نتایج حاصله در جدول ۳ مشاهده گردید مقاومت به انتقال بار برای این محلول بسیار بالاتر از محلول استریل گزارش شده است. از این رو افزایش pH منجر به کاهش سرعت خوردگی نسبت به نمونه موجود در محلول استریل می‌گردد [۱۵].

در برخی پژوهش‌های پیشین، به جای اثر جانبی تغییر pH در افزایش مقاومت به خوردگی در اثر فعالیت باکتری‌ها، به نقش موثر بیوفیلم‌ها و تشکیل فیلم‌های حفاظتی اکسیدی، فسفیدی و یا سولفیدی طی مدت زمان ابتدایی اشاره شده است [۲۸، ۱۱، ۱، ۵]. هر بیوفیلم شامل ۹۵-۷۵ درصد مواد پلیمری برون سلولی (EPS) و محصولات خوردگی می‌باشد و تنها ۲۵-۵ درصد آن را سلول‌های باکتری اشغال می‌کند [۱۱، ۲۹]. در تحقیقات دامنه‌داری که بر روی فولاد Q235 انجام شده [۲۸، ۱۰، ۹-۱۰]، قابلیت حفاظتی بهتر محلول باکتریایی به قابلیت حفاظتی بیوفیلم تشکیل شده و تجمع FeS و Fe(OH)₂ در حفرات بیوفیلم و افزایش چگالش بهتر بیوفیلم نسبت به محلول بدون باکتری نسبت داده شده است. با توجه به (شکل ۵، ب) مشخص است که سطح مسدود شده نمونه در محلول باکتریایی دارای جوانه‌های باکتری است که در ساعات اولیه سریعاً بر روی سطح نمونه تجمع کرده و چون شرایط محیطی محلول به صورت از قبل تلقیح شده توسط باکتری‌ها طی دوره ۲۰ روزه بوده است، شرایط برای تجمع سریع‌تر و ایجاد جوانه‌های نیمه پایدار در مراحل بعدی برای باکتری‌های مورد نظر در سطح خارجی نمونه‌های تازه مهیا است.

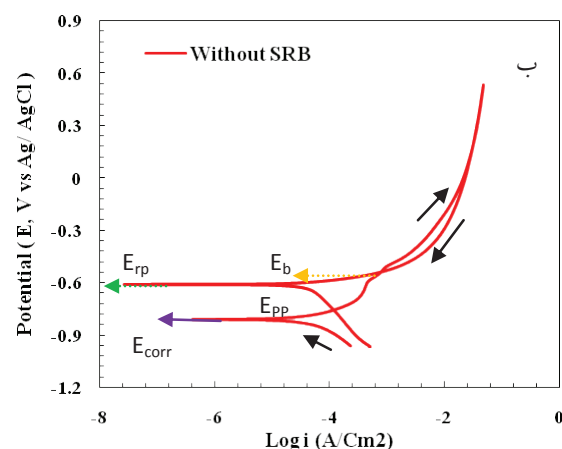
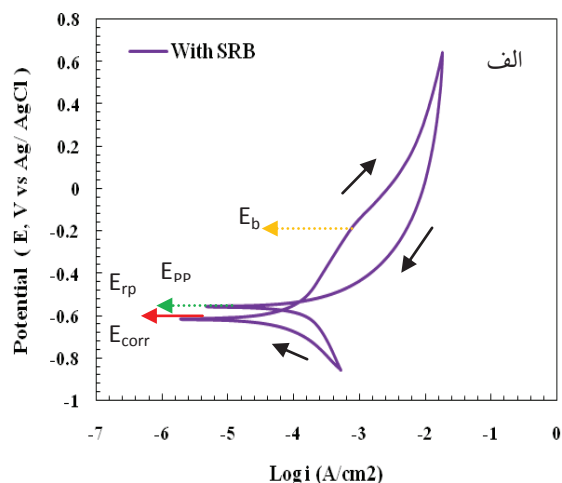
در تحقیق حاضر، اگرچه به روشنی تشکیل جوانه‌ها و کلنی‌های اولیه باکتریایی در طی یک ساعت اولیه تماس محلول حاوی SRB با نمونه مورد نظر مشاهده شده است، اما شواهدی از تشکیل فیلم محافظی که شامل EPS بر روی سطح باشد مشاهده نمی‌گردد. نتایج گزارشات اخیر نشان داده است که تولید یک فیلم حفاظتی مناسب توسط بیوفیلم و محصولات خوردگی بعد از آن، در محیط حاوی باکتری‌های احیا کننده سولفات به مدتی بیش از ۲۴ ساعت احتیاج دارد [۳۱-۳۲، ۱]. بنابراین تشکیل بیوفیلم در طی مدت زمان کمتر از ۲۴ ساعت، نمی‌تواند کارایی یک لایه رویین ایده‌آل را داشته باشد. از این رو افزایش مقاومت به خوردگی برای نمونه در محلول حاوی باکتری را به دشواری می‌توان به دلیل تشکیل فیلم‌های محافظ نسبت داد. بلکه اثر افزایش pH محلول حاوی باکتری در اثر فعالیت متابولیسمی SRB در محلول مورد نظر، نقش موثرتری در افزایش مقاومت به خوردگی داشته است.



شکل ۷. تصویر SEM سطح فولاد X70 در معرض محیط حاوی SRB (الف) و استریل (ب) بعد از آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای. حفرات ناشی از خوردگی با فلش مشخص شده است.

ناهمسانی‌های فیزیکی می‌شود؛ به طوری که فیلم‌های نازک حاوی باکتری که بصورت غیریکنواخت نقاط پراکنده‌ای از سطح را پوشش داده‌اند (شکل ۵-ب) روی فلز ایجاد می‌شود. تحت شرایط بی‌هوازی، مناطق زیرین کلنی‌ها بعنوان مناطق فاقد اکسیژن، نقش آند و مناطق اطراف به عنوان کاتد عمل می‌کند [۱۵، ۱۱، ۵، ۲۴]. در طی فرآیند پلاریزاسیون چرخه‌ای، افزایش پتانسیل نسبت به پتانسیل خوردگی به اعمال جریان آندی بالا منجر شده که به معنای خروج الکترون‌ها از فلز تحت خوردگی و در نتیجه تسریع واکنش آندی به منظور جبران آن است. با توجه به اینکه مناطق کم اکسیژن زیر کلنی‌ها نسبت به مناطق مجاور نقش آندی را ایفا می‌کند، واکنش آندی به صورت ترجیحی بر روی این مناطق متمرکز شده و در نتیجه سرعت خوردگی در زیر آنها به شدت افزایش می‌یابد.

از طرف دیگر، امکان تشکیل محصولات سولفیدی بر روی سطح با ویژگی رسانایی بالا می‌تواند به افزایش استعداد حفره‌زایی نیز بینجامد. تشکیل ترکیبات سولفیدی که نشان‌دهنده حضور باکتری‌های فعال در محیط و سطح فولاد می‌باشد؛ با توجه به شکل ۸ قابل تأیید است. در این شکل، میکروآنالیز شیمیایی به روش طیف سنج تفکیک انرژی (EDS) حضور گوگرد را در محیط حاوی باکتری تأیید می‌کند. حضور



شکل ۶. منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای نمونه فولادی در محیط‌های حاوی باکتری (الف) و استریل (ب)

ارزیابی مقاومت به خوردگی موضعی به کمک آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای و نتایج ریزساختاری

شکل ۶ و ۷، بترتیب منحنی پلاریزاسیون سیکنی و ریزساختار نمونه‌های تحت آزمون در دو محیط استریل و حاوی باکتری را نشان می‌دهد. پارامترهای E_{corr} (پتانسیل خوردگی)، E_b (پتانسیل شکست لایه رویین)، E_{rp} (پتانسیل رویین شدگی مجدد) و E_{pp} (پتانسیل رویین شدگی اولیه) در نمودارهای شکل ۶ نمایش داده شده است.

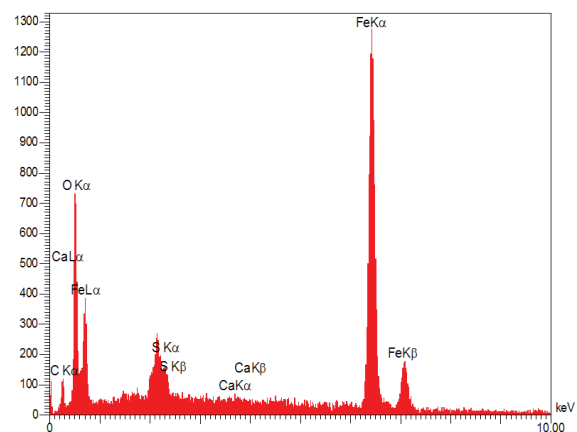
سطح نمونه در محیط بدون باکتری مطابق شکل (۷-ب) کاملاً یکنواخت و بدون عیوب ظاهری است. اما نمونه موجود در محلول حاوی SRB (شکل ۷-الف) حاوی حفراتی است. تشکیل این حفرات موید خوردگی حفره‌ای است که تحت شرایط زیر به وقوع پیوسته است:

حضور فیزیکی سلول‌های میکروبی همراه با فعالیت متابولیکی خود فرآیندهای الکتروشیمیایی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. سلول‌های جذب شده در سطح با تشکیل کلنی بصورت جوانه‌های اولیه در طی یک ساعت، سبب ایجاد

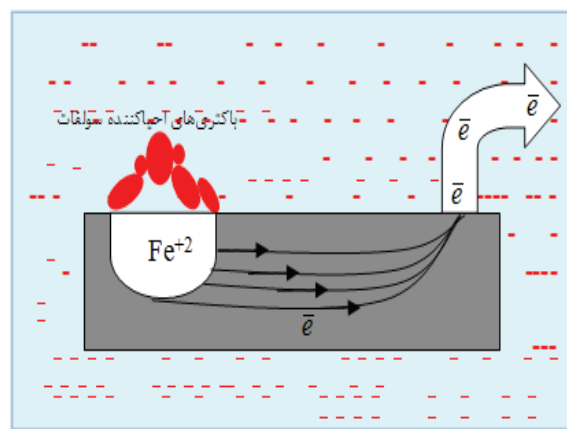
حساسیت به خوردگی حفره‌ای) در این نمونه به صورت بارزی مشاهده شده است. علاوه بر آن، پتانسیل رویین‌شدگی مجدد (E_{pp}) برای نمونه قرار گرفته در محلول بدون باکتری نسبت به محلول حاوی باکتری کاهش یافته است. در محلول استریل، در نیم چرخه برگشت بلافاصله پس از رسیدن به پتانسیل شکست اولیه، رویین‌شدگی مجدد مشاهده شده است که به معنای قابلیت مناسب ترمیم لایه رویین در نیم چرخه برگشتی است. در صورتی که در محلول حاوی باکتری، اختلاف پتانسیل حفاظتی و پتانسیل شکست افزایش یافته و نمونه نتوانسته است در نیم چرخه برگشتی، پس از رسیدن به پتانسیل شکست اولیه، مجدداً رفتار رویین‌شدگی آن را به حافظه خود برگرداند، همچنین حلقه پسماند تشکیل شده در چرخه برگشتی نسبت به نمونه در محلول استریل بزرگتر شده است. بزرگی این حلقه پسماند و اختلاف پتانسیل بین رویین‌شدن مجدد و شکست در محلول حاوی باکتری نشان از عدم ترمیم لایه رویین در چرخه برگشت و مقاومت کمتر فلز در برابر خوردگی موضعی و در نتیجه ایجاد حفره ارزیابی می‌گردد. جالب اینکه سرعت خوردگی در پتانسیل رویین‌شدن مجدد نسبت به پتانسیل خوردگی نیز در این نمونه افزایش قابل توجه نشان داده است.

۴. نتیجه‌گیری

- ۱- مورفولوژی محصولات خوردگی در سطح فولاد X70 مورد مطالعه در دو محلول با باکتری و استریل به صورت کاملاً متفاوت مشاهده شد. در نمونه قرار گرفته در محلول استریل، شبکه گسترده‌ای از محصولات خوردگی بر روی سطح نمونه مشاهده گردید؛ در صورتی که در سطح نمونه قرار گرفته شده در محلول حاوی باکتری، کلنی‌های پراکنده‌ای از باکتری‌ها ارزیابی شد.
- ۲- بر مبنای آزمون الکتروشیمیایی طیف‌نگاری امیدانس الکتروشیمیایی مقاومت خوردگی از $235 \Omega \cdot \text{cm}^2$ برای نمونه در محلول استریل به $1651 \Omega \cdot \text{cm}^2$ در نمونه قرار گرفته در محلول حاوی باکتری افزایش نشان داد. بهبود مقاومت به خوردگی در اثر فعالیت باکتری‌ها، در درجه اول به تغییر میزان اسیدیته محلول نسبت داده شد.
- ۳- نتیجه حاصل از آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای حساسیت به خوردگی حفره‌ای بیشتری را برای نمونه در محلول حاوی باکتری نسبت به نمونه در محیط استریل نشان داد.
- ۴- ایجاد کلنی باکتری‌ها به همراه تشکیل سولفید آهن اسفنجی شکل و غیریکنواخت رسانا، به دلیل افزایش موضعی آهنگ واکنش آندی در زیر آنها به ایجاد حفرات سطحی در نمونه حاوی باکتری منجر گردید.



شکل ۸. آنالیز EDS مربوط به محصولات موجود در سطح برای نمونه در محیط حاوی باکتری.



شکل ۹. نمایشی از نحوه ایجاد حفره در زیر مکان تجمع کلنی‌های باکتری در طی آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای و در اثر افزایش پتانسیل نسبت به پتانسیل خوردگی.

گوگرد در کنار مشاهده شدن رسوبات سطحی، فرضیه تشکیل لایه‌های اسفنجی شکل سولفید آهن ناپایدار بر سطح را قوت می‌بخشد که در نتیجه رسانایی بالای آن، سرعت انتقال الکترون افزایش و به دنبال آن، واکنش‌های خوردگی شدت می‌یابد [۳۳، ۱۷، ۱۱]. در نتیجه این عمل، مناطق زیرین این کلنی و لایه‌ها، دچار خوردگی حفره‌ای نسبتاً عمیقی خواهد شد. طرحواره‌ای از نحوه ایجاد این حفرات در شکل ۹ آورده شده است.

منحنی پلاریزاسیون چرخه‌ای شکل ۶-الف نیز حساسیت به شکل‌گیری خوردگی حفره‌ای را برای نمونه قرار گرفته در محلول حاوی باکتری نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که در هر دو منحنی پلاریزاسیون چرخه‌ای، رفتار شبه رویین ضعیفی مشاهده شده است. ویژگی این لایه رویین در محیط حاوی باکتری، به دلیل بازه پتانسیل رویین‌شدگی بیشتر ($E_b - E_{pp}$)، کم و بیش بهتر ارزیابی می‌شود، اما حساسیت به خوردگی حفره‌ای آن بیشتر شده است. حلقه پسماند مثبت (معرف

References

- [1] 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, *Corros.Sci.*, Vol. 101, Pp. 1-11, 2015.
- [2] F. Kuang, J. Wang, L. Yan, D. Zhang, Effects of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of carbon steel, *Electrochimica.Acta*, Vol. 52, No. 20, Pp. 6084-6088, 2007.
- [3] 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, Pp. 678-684, 2005.
- [4] W.A. Hamilton, Sulfate-Reducing Bacteria and Anaerobic Corrosion, *Annu. Rev. Microbiol.*, Vol. 39, Pp. 195-217., 1985
- [5] 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. Sci.*, 7, Pp. 11281-11296, 2012.
- [6] J. Liu, X. Liang, S. Li, Effect of sulphate-reducing bacteria on the electrochemical impedance spectroscopy characteristics of 1Cr18Ni9Ti, *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, Vol. 14, No. 5, Pp. 425-430, 2007.
- [7] W. P. Iverson, Biological corrosion, *Advance Corros. Sci. Technol*, Vol. 2, Pp.1-42, 1972.
- [8] K.M. Moon, H.R. Cho, M.H. Lee, S.K. Shin, S.C.Koh, Electrochemical analysis of the microbiologically influenced corrosion of steels by sulfate-reducing bacteria, *Met.Mater. Inter.*, Vol. 13, No. 3, Pp. 211-216, 2007.
- [9] C. Sun, J. Xu, F. Wang, Interaction of sulfate-reducing bacteria and carbon steel Q235 in biofilm, *Indust.Engineer. Chem. Research*, Vol. 50, No. 22, Pp. 12797-12806, 2011.
- [10] C. Sun, J. Xu, F.H. Wang, C.K. Yu, Effects of SRB on cathodic protection of Q235 steel in soils, *Mater.Corros.*, Vol. 61, No. 9, Pp. 762-767, 2010.
- [11] 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), *Inter.Biodeter. Biodegrad.*, Vol. 78, Pp. 34-42, 2013.
- [12] S. Y. Li, Y. G. Kim, K. S. Jeon, Y. T. Kho, T. Kang, Microbiologically influenced corrosion of carbon steel exposed to anaerobic soil, *Corros.*, Vol. 57, No. 9, Pp. 815-828, 2001.
- [13] D.Sun, W. Ming, X. Fei, Effect of sulfate-reducing bacteria and cathodic potential on stress corrosion cracking of X70 steel in sea-mud simulated solution, *Mater. Sci. Engineer.*, Vol. 721, Pp. 135-144, 2018.
- [14] F. M. Sani, A. Afshar, M. Mohammadi, Evaluation of the Simultaneous Effects of Sulfate Reducing Bacteria, Soil Type and Moisture Content on Corrosion Behavior of Buried Carbon Steel API 5L X65, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 11, No. 5, Pp. 3887-3907, 2016.
- [15] W. Lee, Z. Lewandowski, P.H. Nielsen, W.A. Hamilton, Role of sulfatereducing bacteria in corrosion of mild steel: A review. *Biofoul.*, Vol. 8, No. 3, Pp. 165-194, 1995.
- [16] J. Duan, S. Wu, X. Zhang, G. Huang, M. Du, B.Hou, Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater, *Electrochimica.Acta*, Vol. 54, No. 1, Pp. 22-28, 2008.
- [17] 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, *Corros.Sci.*, Vol. 53, No. 3, Pp.955-960, 2011.
- [18] M.Rodriguez-Hernandez, R.GalvanMartinez, R.Orozco-Cruz, E.A.Martinez, R.TorresSanchez, Influence of the sulphate reducing bacteria on APIX70 steel corrosion, *Mater. Corros.*, Vol.60, No. 12, Pp.982-986, 2009.
- [19] 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.*, *Corros.Sci.*, Vol. 94, Pp. 48-60, 2015.
- [20] 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, Pp. 197, 2016.
- [21] E. Ilhan-Sungur, D. Ozuolmez, A. Çotuk, N. Cansever, G. Muzyer, Isolation of a sulfide-producing bacterial consortium from cooling-tower water: evaluation of corrosive effects on galvanized steel, *Anaerobe*, Vol. 43, Pp. 27-34, 2017.
- [22] H. T. Dinh, J. Kuever, M. Mußmann, A.W. Hassel, M.Stratmann, F.Widdel, Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms, *Nature*, Vol. 427, No. 6977, Pp.829, 2004.
- [23] R. Javaherdashti, *Microbiologically influenced corrosion: an engineering insight*, Springer, 2016.
- [24] 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 Desulfovibriosp., *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 8, Pp. 859-871, 2013.
- [25] X. Sheng, Y.P. Ting, S.O. Pehkonen, The influence of sulphate-reducing bacteria biofilm on the corrosion of stainless steel AISI 316, *Corros.Sci.*, Vol. 49, No. 5, Pp. 2159-2176, 2007.
- [26] 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.Sci.*, Pp. 11281-11296, 2012.
- [27] C. Sun, J. Xu, F.H. Wang, C.K. Yu, Effect of sulfate reducing bacteria on corrosion of stainless steel 1Cr18Ni9Ti in soils containing chloride ions, *Mater. Chem. Physics*, Vol. 126, No. 1, Pp. 330-336, 2011.
- [28] X. Wang, J. Xu, C. Sun, Influence of Sulfate Reducing Bacteria on Corrosion of Steel Q235 during Natural Evaporation in Soils, *In Advanced Mater.Research*, Vol. 610, Pp. 243-248, 2013.
- [29] F. M. AlAbbas, W. Charles, M. B. Shaily, R. S. John, L. O. David, M. Brajendra, E. K. Anthony, Microbial corrosion in linepipe steel under the influence of a sulfate-reducing consortium isolated from an oil field, *J. mater.Engineer.Perform.*, Vol. 22, No. 11, Pp. 3517-3529, 2013.
- [30] 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, *Metallurg.Mater.Transactions A*, Vol. 48, No. 6, Pp. 2999-3007, 2017.
- [31] I.B.Beech, C.C.Gaylarde, Recent advances in the study of bio-corrosion: an overview, *Revista de microbiologia*, Vol. 30, No. 3, Pp. 117-190, 1999.
- [32] M.M. Cowan, T. M. Warren, M. Fletcher, Mixedspecies colonization of solid surfaces in laboratory biofilms, *Biofoul.*, Vol. 3, No. 1, Pp. 23-34, 1991.
- [33] D. Enning, J. Garrelfs, Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria: new views of an old problem, *Applied and environmental microbiology*, Vol. 80, Pp. 1226-1236, 2014.