



## رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن SS۳۰۴ و فولاد کربنی St۳۷ در حضور باکتری شوانلا RCRI۷

هادی عادل‌خانی<sup>۱\*</sup>، محمدجعفر شیردوست<sup>۲</sup>، حسن جعفری<sup>۲</sup>، فائزه فاطمی<sup>۱</sup>، حمزه حسین‌پور<sup>۳</sup>، توران ربیعی سامانی<sup>۲</sup>  
۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران-ایران  
۲. گروه متالورژی و علوم مواد، دانشگاه شهید رجایی، صندوق پستی: تهران-ایران  
۳. مرکز فن‌آوری هسته‌ای اصفهان، شرکت فاتسا، کدپستی: ۸۱۶۶۴۱۱۱، اصفهان-ایران

\*Email: hadelkhani@aeoi.org.ir

### مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۱/۱۷ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۵/۵

### چکیده

در این مقاله رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن SS۳۰۴ و فولاد کربنی St۳۷ در حضور باکتری شوانلا RCRI۷ (مورد استفاده در سامانه زیست پالایی اورانیم) به دو روش غوطه‌وری (در بازه زمانی ۱ و ۴ روز) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی مطالعه شده است. این مطالعه نشان می‌دهد که دو عامل روئین‌شدگی (وابسته به عناصر آلیاژساز نمونه) و تشکیل زیست‌لایه بر رفتار خوردگی مؤثر هستند. بر اساس نتایج آزمون غوطه‌وری حضور باکتری شوانلا RCRI۷ در هر دو فولاد باعث افت قابل ملاحظه در سرعت خوردگی می‌شود. در نمونه SS۳۰۴ حضور باکتری شوانلا RCRI۷ در دو بازه زمانی ۱ و ۴ روز باعث کاهش حدود ۳۰٪ در سرعت خوردگی شده است. در این نمونه اثر حضور عناصر آلیاژساز (کروم، نیکل، منگنز و مولیبدن) بر رفتار خوردگی بیش‌تر است. در نمونه St۳۷ در دو بازه زمانی ۱ و ۴ روز به ترتیب کاهش ۳۸٪ و ۷۹٪ در سرعت خوردگی دیده می‌شود که نشانه تأثیر بیش‌تر تشکیل زیست‌لایه بر رفتار خوردگی در نمونه St۳۷ است. بر اساس آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی در حضور باکتری شوانلا RCRI۷ پتانسیل خوردگی به مقادیر منفی‌تر منتقل شده است (در مورد SS۳۰۴ انتقال از ۳۶۰ mV - به ۵۶۰ mV - و در مورد St۳۷ انتقال از ۶۱۰ mV - به ۶۹۰ mV -) که نشان می‌دهد باکتری با تأثیر بر واکنش‌های کاتدی باعث کاهش سرعت خوردگی شده است.

کلیدواژه‌ها: باکتری شوانلا RCRI۷، فولاد زنگ‌نزن، فولاد کربنی، خوردگی، زیست‌لایه، زیست پالایی

## Effect of Shewanella RCRI7 bacteria on the corrosion behavior of stainless steel (304SS) and carbon steel (St37)

H. Adelkhani<sup>1\*</sup>, M.J. Shirdoust<sup>2</sup>, H. Jafari<sup>2</sup>, F. Fatemi<sup>1</sup>, H. Hosienpour<sup>3</sup>, T. Rabiee Samani<sup>3</sup>

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box:11365-8486, Tehran-Iran

2. Department of Metallurgy and Materials Science, Shahid Rajaei University, P.O.Box: , Tehran-Iran

3. Isfahan Nuclear Technology Center, Fatsa Company, Postal Code: 81664111, Isfahan - Iran

### Research Article

Received 6.2.2022, Accepted 27.7.2022

### Abstract

In this article, the corrosion behavior of stainless steel (SS304) and carbon steel (St37) has been studied using immersion and potentiodynamic polarization methods in the presence of Shewanella RCRI7 bacteria. The results show that the corrosion behavior of SS304 and St37 is affected by passivation and biofilm formation. Based on the results of the immersion test, the corrosion behavior of SS304 has been much affected by passivation and the alloying elements (Cr, Ni, Mn, and Mo) so that the corrosion rate of SS304 decreased by 30% in presence of Shewanella RCRI7 bacteria at the first and fourth day of immersion. The corrosion rate in St37 has been decreased by 38% and 79% on the first and fourth day of immersion respectively, which indicates the impact of the biofilm on corrosion behavior. Potentiodynamic polarization tests show that cathodic reactions are affected by Shewanella RCRI7 bacteria and consequently the corrosion potential ( $E_{cor}$ ) is shifted to more negative potentials (from -360mV to -560mV for SS304 and from -610mV to -690mV for St37).

**Keywords:** Shewanella RCRI7 bacteria, Stainless steel, Carbon steel, Corrosion, Biofilm, Bioremediation



## ۱. مقدمه

محلول و پساب‌های مرتبط با بخش‌های مختلف صنعت هسته‌ای به عنوان یکی از منابع حضور اورانیم می‌توانند آسیب‌های زیستی و بیولوژیکی برای انسان و محیط زیست داشته باشد. از این رو حذف اورانیم از آن‌ها ضروری است. روش‌های مختلف و متنوع شیمیایی و فیزیکی (مانند مانند رسوب شیمیایی<sup>۱</sup>، فیلتراسیون، تبخیر<sup>۲</sup>، تبادل یونی<sup>۳</sup> و اسمز معکوس) برای حذف اورانیم از پساب‌ها پیشنهاد و اجرا شده است. بعضی محدودیت‌های این روش‌ها عبارتست از مقرون‌به‌صرفه از نظر اقتصادی، ناکارآمدی برای پساب‌های حاوی مواد آلی پیچیده و کارآمد بودن فقط برای غلظت‌های بالای اورانیم. یکی از روش‌های حذف فلزات سنگین مانند اورانیم از پساب‌ها، استفاده از میکروارگانیسیم‌ها است. این روش تحت عنوان زیست پالایش شناخته می‌شود [۱-۴]. زیست پالایش فرایندی است که طی آن آلاینده‌ها توسط میکروارگانیسیم‌ها، در شرایط کنترل شده، تجزیه شده و به حالت‌های غیر زیان‌آور تبدیل شده و یا این‌که غلظت آن‌ها به حد کم‌تر از مقدار مجاز کاهش می‌یابد. در سامانه زیست پالایش اورانیم، با استفاده از میکروارگانیسیم‌ها (باکتری‌ها، جلبک‌ها و ...) احیای زیستی اورانیم اتفاق افتاده و اورانیم از پساب (محلول) به صورت رسوب جدا می‌شود. در فرایند زیست پالایش اورانیم از محیط‌های مختلف مانند محلول فروشویی، پساب‌ها، و آب دریا از باکتری‌ها مانند کلوستریدیوم<sup>۴</sup>، ژئوباکتر<sup>۵</sup> و شوانلا<sup>۶</sup> استفاده شده است. باکتری شوانلا RCRIV<sup>۷</sup> که سال ۱۳۹۰ از دریاچه قوری گل تبریز جداسازی شده است، با قابلیت انتقال الکترون به اورانیم (به عنوان یک گیرنده الکترونی) کارآمدی خوبی را برای پاک‌سازی زیستی و احیای اورانیم از خود نشان داده است [۵-۸].

تجهیزات و سازه‌های که در سامانه‌های فرایند، جابه‌جایی و نگهداری محلول‌های حاوی اورانیم (محلول فروشویی، پساب و ...) به کار می‌روند معمولاً از جنس فولاد و یا آلیاژهای فولادی هستند. بنابراین که اگرچه حضور شوانلا RCRIV به حذف اورانیم از این محلول‌ها منتهی می‌شود، اما به دلیل حضور یک باکتری در محلول احتمال ایجاد تغییر در رفتار خوردگی برای سازه و تجهیزات وابسته وجود دارد. چرا که باکتری‌ها (به عنوان یک میکروارگانیسیم) با تأثیر بر فرایند خوردگی، نرخ خوردگی را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۹-۱۱].

یکی از عوامل این تأثیر تشکیل زیست‌لایه در حضور باکتری است. زیست‌لایه در اثر تجمع باکتری‌ها و اتصال آن‌ها با یکدیگر به صورت یک لایه نازک حاوی باکتری‌های زنده و لایه باکتری‌های غیر زنده در سطح فلز تشکیل می‌شود [۹]. زیست لایه با قابلیت جلوگیری از نزدیک شدن اکسیژن و عوامل خورنده به سطح فلز باعث تغییر در رفتار خوردگی زیرلایه فلزی می‌شود. نوع باکتری، عوامل محیطی (نوع و غلظت مواد مغذی، دما، pH، غلظت، اکسیژن و ترکیب شیمیایی محلول) و جنس یا ترکیب آلیاژی زیرلایه بر تشکیل زیست‌لایه و در نتیجه رفتار خوردگی زیرلایه مؤثر هستند [۱۲]. این تأثیر به دلیل تشکیل زیست‌لایه بوده و به صورت کاهش یا افزایش سرعت خوردگی است. در بررسی تأثیر خوردگی باکتری شوانلا بر رفتار خوردگی فولاد مشخص شده که در حضور باکتری لایه سیاه رنگ با ترکیب شیمیایی  $Fe_3S_4$  در سطح تشکیل می‌شود. در حالی که در غیاب باکتری سطح فولاد با محصولات خوردگی  $(Fe(OH)_3)$  پوشیده شده است. این تفاوت در ترکیب شیمیایی فیلم سطحی بر سرعت خوردگی مؤثر است به طوری که سرعت خوردگی در الکترولیت حاوی باکتری کاهش می‌یابد [۱۳]. مطالعات نشان می‌دهد که در فولادهای زنگ‌نزن حاوی منگنز (به عنوان عنصر آلیاژساز) حضور باکتری شوانلا باعث تشکیل ترکیباتی بر پایه منگنز (با فرمول شیمیایی  $MnOOH$  و  $MnO_2$ ) در سطح فولاد می‌شود. تشکیل این مواد بیومینرالیزاسیون<sup>۸</sup> اکسید منگنز نامیده می‌شود. انتقال به منطقه نجیب‌تر<sup>۹</sup> پتانسیل خوردگی و کاهش چگالی جریانی خوردگی به عنوان نتایج تشکیل زیست‌لایه و بیومینرالیزاسیون گزارش شده است [۱۴]. گزارشی در زمینه روئین‌شدگی و کاهش سرعت خوردگی فولاد زنگ‌نزن حاوی عنصر آلیاژساز مولیبدن (Mo) در آب دریا در حضور باکتری شوانلا نیز وجود دارد. در فولادهای کم کربن حضور باکتری شوانلا در محیط با کاهش پتانسیل خوردگی گزارش شده است [۱۵]. از سوی دیگر مطالعات نشان می‌دهد که در حضور باکتری شوانلا، زیست‌لایه ضخیم و متراکم در سطح فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ دابلکس و فولاد کم کربن تشکیل شده که نتیجه آن افزایش سرعت خوردگی است [۱۶-۱۷]. در این حالت میکروارگانیسیم شوانلا موجود در زیست‌لایه ضخیم با مصرف اکسیژن باعث تشکیل یک پیل اختلاف دمشی در سطح فلز می‌شود به طوری که نقاط با غلظت بالای اکسیژن محل انجام واکنش‌های کاتدی و نقاط با غلظت کم اکسیژن محل انجام واکنش آندی می‌شود [۱۸-۲۰].

1. Chemical Deposition
2. Evaporation
3. Ion Exchanging
4. Clostridium
5. Geobacter
6. Shewanella
7. Shewanella RCRI7

8. Biomineralization

9. Ennoblement

Journal of Nuclear Science and Technology



برای مطالعه الکتروشیمیایی خوردگی از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی از دستگاه پتانسیوستات گالوانواستات مدل اتولاب<sup>۱</sup> استفاده گردید. ابتدا پتانسیل مدار باز نمونه‌ها در الکترولیت با دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۶٫۴ اندازه‌گیری شد و در نهایت آزمون در بازه ولتاژی  $\pm 1V$  نسبت به پتانسیل مدار باز و با نرخ اسکن ۱ mV/s در همان الکترولیت انجام شد. آزمون پلاریزاسیون مطابق استاندارد ASTM G۱۴-G۵ جهت تعیین چگالی جریان خوردگی ( $I_{corr}$ )، پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) و مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) انجام شد [۲۲]. بر اساس داده‌های آزمون (پتانسیل خوردگی و جریان خوردگی) و بر اساس استاندارد ASTM G ۱۰۲-۸۹ نرخ خوردگی (CR) نمونه‌ها محاسبه گردید [۲۳].

در این آزمون‌ها از الکترومد مرجع کالومل اشباع<sup>۲</sup>، الکترومد کمکی پلاتینی و الکترومد کار (نمونه‌های St۳۷ و SS۳۰۴) و الکترولیت‌های حاوی و بدون باکتری استفاده شد. جهت تهیه تصاویر از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۳</sup> مدل ZEISS استفاده شده است.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۱.۳ نتایج

جدول ۳ نرخ خوردگی نمونه‌های فولاد کربنی (St۳۷) و فولاد زنگ‌نزن (SS۳۰۴) را در الکترولیت بدون باکتری (E) و الکترولیت حاوی باکتری (EB) را نشان می‌دهد. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌ها نیز در دو الکترولیت حاوی باکتری (EB) و بدون باکتری (E) در شکل ۱ به نمایش درآمده است. پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ )، مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ )، چگالی جریان خوردگی ( $I_{corr}$ ) و سرعت خوردگی (CR) از نمودار پلاریزاسیون استخراج و در جدول ۴ ارائه شده است. در شکل‌های ۲ الی ۶ تصاویر و نتایج طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۴</sup> (EDAX) نمونه‌ها در مراحل مختلف به نمایش درآمده است.

جدول ۳. نتایج آزمون غوطه‌وری در الکترولیت بدون باکتری (E) و الکترولیت حاوی باکتری (EB)

زمان غوطه‌وری (روز)		سرعت خوردگی (CR) (mmpy)
۱	۴	
۹٫۰	۰٫۶	SS۳۰۴-E
۶٫۵	۰٫۴۱	SS۳۰۴-EB
۱۳٫۰	۳٫۷	St۳۷-E
۸٫۱	۰٫۸	St۳۷-EB

با توجه به این که در سامانه‌های مرتبط با محلول‌های حاوی اورانیم (محلول فروشویی، پساب و...) از فولادهای کربنی و فولادهای زنگ‌نزن برای ساخت تجهیزات و سازه‌ها استفاده می‌شود، اطلاع از تأثیر حضور باکتری شوانلا بر خوردگی هر یک از فولادها اهمیت زیادی دارد. در این پژوهش تأثیر حضور باکتری شوانلا RCRIV (مورد استفاده در سامانه زیست پالایی اورانیم) بر خوردگی فولاد کربنی (St۳۷) و فولاد زنگ‌نزن (SS۳۰۴) به کمک روش‌های غوطه‌وری و پلاریزاسیون مطالعه و تفاوت رفتار خوردگی بر اساس ترکیب آلیاژی هر یک از فولادها شرح داده شده است.

### ۲. روش آزمون

نمونه‌ها (کوپن) از جنس فولاد زنگ‌نزن (SS۳۰۴) و فولاد کربنی (St۳۷) با ابعاد  $30 \times 30 \times 1.5$  mm انتخاب شده است. ترکیب شیمیایی نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن و فولاد کربنی به کمک روش فلورسانس پرتو ایکس (XRF) تعیین و نتایج آن در جدول‌های ۱ و ۲ ارائه شده است. پرداخت کاری و سنباده‌زنی سطح جهت از بین بردن پوسته‌های سطحی یا اکسیدها و یا هم‌چنین آلودگی‌های سطحی نمونه‌ها انجام شد. چربی‌زدایی نمونه‌ها در استون و مواد شوینده انجام شد.

رفتار خوردگی نمونه‌ها به روش‌های غوطه‌وری و پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی در الکترولیت‌های حاوی باکتری (EB) و بدون باکتری (E) مورد بررسی قرار گرفته است. برای آزمون غوطه‌وری، نمونه‌ها در الکترولیت (حاوی و بدون باکتری) در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۶٫۴ و در دو بازه زمانی ۱ و ۴ روز غوطه‌ور شده و تغییرات وزن نمونه‌ها به عنوان معیاری از سرعت خوردگی بررسی گردید [۱۲]. آهنگ خوردگی به صورت هزارم میلی اینچ در سال (mmpy) بر اساس رابطه ۱ محاسبه شده که در این جا  $W$  کاهش وزن بر حسب میلی‌گرم،  $D$  چگالی نمونه بر حسب گرم بر سانتی‌متر مکعب،  $A$  مساحت نمونه بر حسب اینچ مربع و  $T$  زمان غوطه‌وری بر حسب ساعت است [۲۱].

$$mmpy = 534000 \frac{W}{D \cdot A \cdot T} \quad (1)$$

جدول ۱. ترکیب عنصری فولاد کربنی (St۳۷)

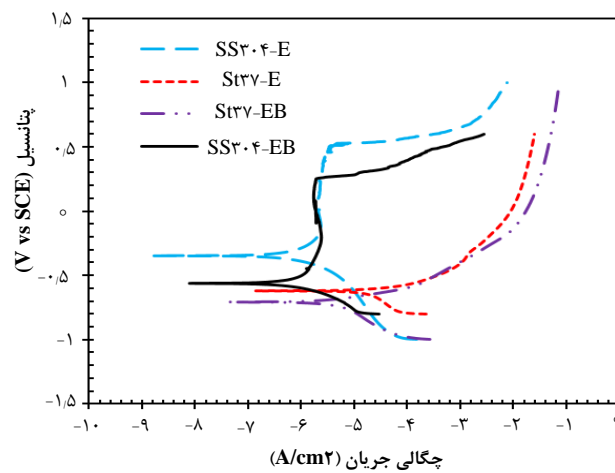
عنصر	C	Si	S	P	Mn	Fe
درصد وزنی (w/w%)	۰٫۱۲	۰٫۳۰	۰٫۰۲	۰٫۰۳	۰٫۳۹	باقی

جدول ۲. ترکیب عنصری فولاد زنگ‌نزن (SS۳۰۴)

عنصر	C	Si	S	Mo	Ni	Cr	Mn	Fe
درصد وزنی (w/w%)	۰٫۰۸	۰٫۷۵	۰٫۰۳	۰٫۷۰	۸٫۶۰	۱۸٫۹۶	۱٫۱۸	باقی

- Autolab
  - Saturated Calomel Electrode, SCE
  - Scanning Electron Microscope, SEM
  - Energy-Dispersive X-Ray Analysis, EDAX
- Journal of Nuclear Science and Technology

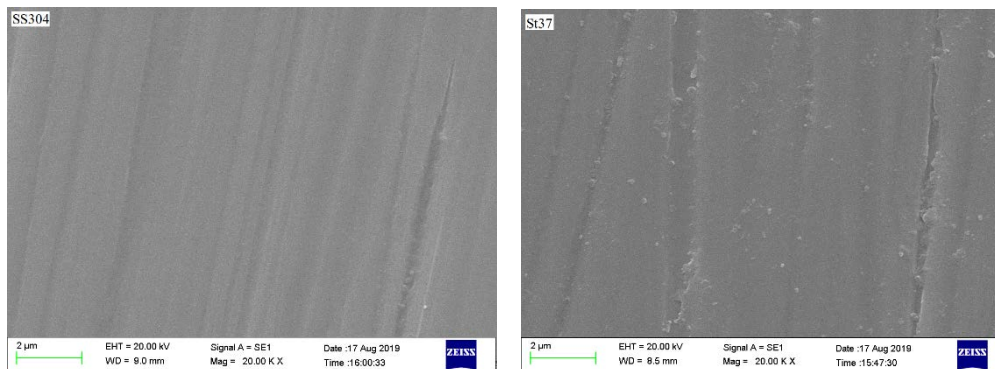




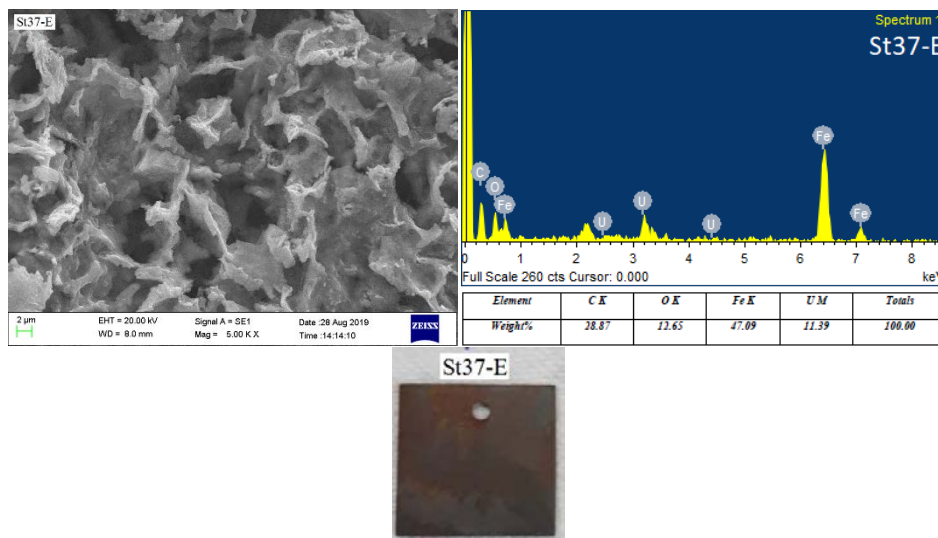
شکل ۱. منحنی پلاریزاسیون در حضور باکتری EB و بدون حضور باکتری E.

جدول ۴. داده‌های خوردگی بر اساس منحنی پلاریزاسیون شکل ۱

سرعت خوردگی CR (mpy)	مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) ( $\Omega/cm^2$ )	چگالی جریان خوردگی ( $I_{corr}$ ) ( $\mu A/cm^2$ )	پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) (mV vs SCE)	نمونه
۰٫۲۲۴	$۶٫۳۵ \times 10^{-۷}$	$۵٫۰۲ \times 10^{-۷}$	-۰٫۳۵	SS304-E
۰٫۱۰۴۵	$۹٫۵ \times 10^{-۷}$	$۵٫۰۱ \times 10^{-۷}$	-۰٫۵۶	SS304-EB
۸٫۹	$۱٫۳۵ \times 10^{-۷}$	$۱ \times 10^{-۵}$	-۰٫۶۱	St37-E
۰٫۴۵	$۸٫۴ \times 10^{-۷}$	$۱ \times 10^{-۶}$	-۰٫۶۹	St37-EB

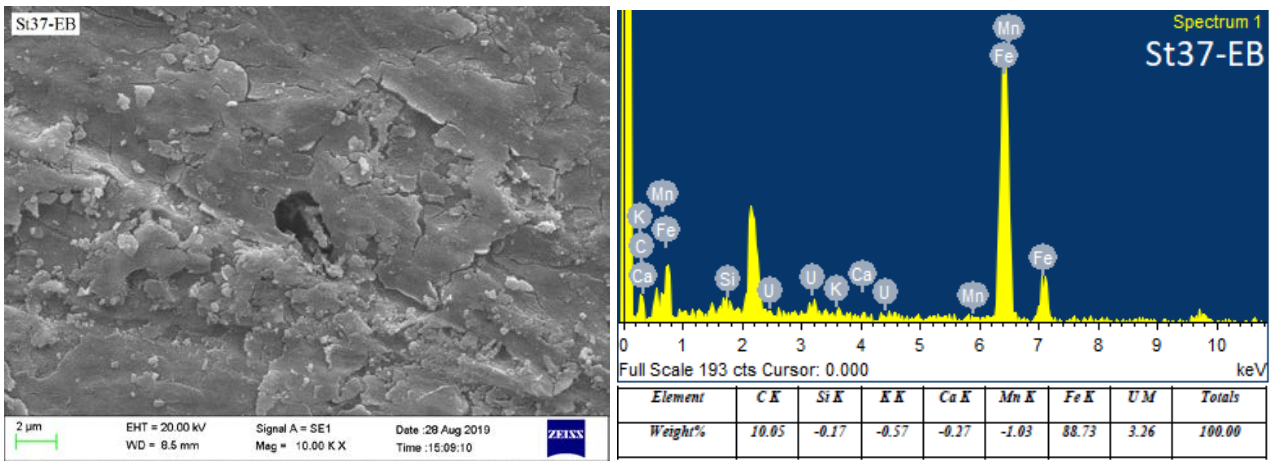


شکل ۲. تصاویر SS304 و St37 قبل از آزمون خوردگی (اندازه درجه‌بندی ۲ میکرومتر).

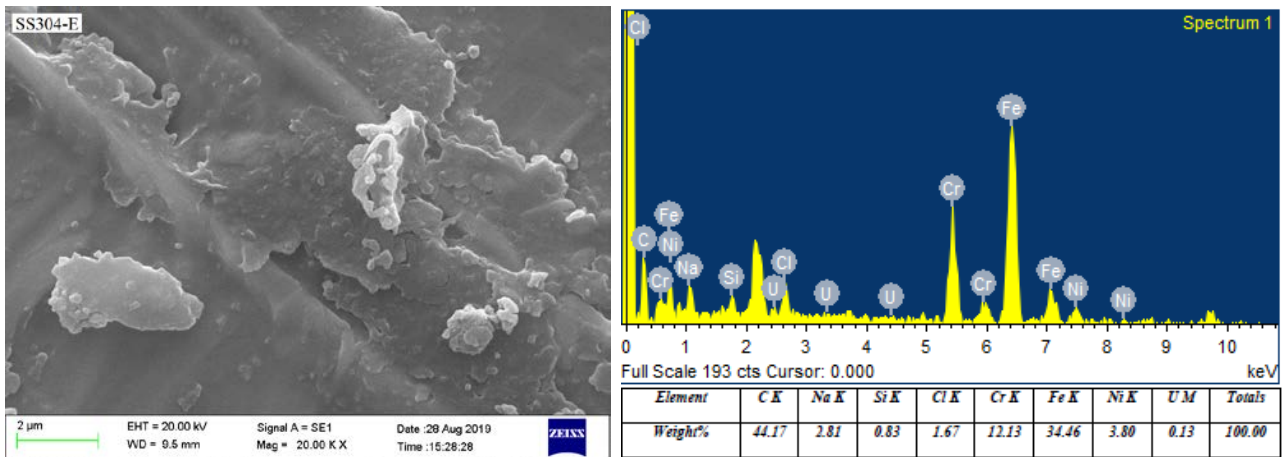


شکل ۳. تصاویر و نتایج EDAX نمونه St37 بعد از آزمون خوردگی در الکترولیت بدون باکتری (در تصاویر SEM اندازه درجه‌بندی ۲ میکرومتر).



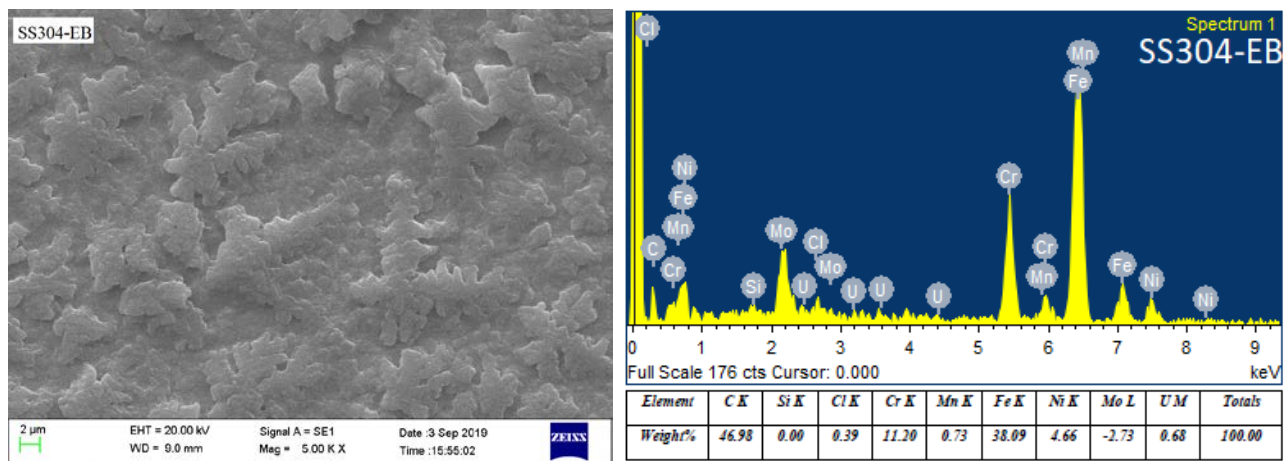


شکل ۴. تصاویر و نتایج EDAX نمونه St۳۷ بعد از آزمون خوردگی در الکترولیت حاوی باکتری (در تصاویر SEM اندازه درجه‌بندی ۲ میکرومتر).



شکل ۵. تصاویر و نتایج EDAX نمونه SS۳۰۴ بعد از آزمون خوردگی در الکترولیت بدون باکتری (در تصاویر SEM اندازه درجه‌بندی ۲ میکرومتر).





شکل ۶. تصاویر و نتایج EDAX نمونه SS304 بعد از آزمون خوردگی در الکترولیت حاوی باکتری (در تصاویر SEM اندازه درجه بندی ۲ میکرومتر).

#### ۴. بحث

SS304 می‌شود. شکل ۱ تأیید می‌کند که در SS304 یک منطقه روئین‌شوندگی وجود دارد. عامل دوم: ایجاد زیست‌لایه در سطح نمونه‌ها در الکترولیت‌های حاوی باکتری شوانلا RCRIY، دومین عامل مؤثر در افت سرعت خوردگی است. تأثیر این عامل هم به نوع الکترولیت (حضور یا عدم حضور باکتری) و هم به ترکیب آلیاژی نمونه‌ها وابسته است. بر اساس نتایج آزمون‌های غوطه‌وری و پلاریزاسیون، حضور باکتری شوانلا RCRIY بر نرخ خوردگی بسیار مؤثر است (جدول‌های ۳ و ۴). به طوری که حضور باکتری شوانلا RCRIY باعث کاهش شدیدتر سرعت خوردگی (نسبت به حالت بدون باکتری) شده است. در بازه زمانی آزمون غوطه‌وری، پس از تجمع و اتصال باکتری شوانلا RCRIY به سطح نمونه‌ها، لایه نازکی (از باکتری‌های زنده و لاشه باکتری‌های غیر زنده) به نام زیست‌لایه تشکیل می‌شود. ایجاد زیست‌لایه سبب تغییر قابل توجه در رفتار فلز از نظر خوردگی می‌شود به طوری که سرعت خوردگی کلیه نمونه‌ها در الکترولیت حاوی باکتری خیلی کمتر از الکترولیت بدون باکتری است. به بیان دیگر در الکترولیت حاوی باکتری علاوه بر محصولات خوردگی و رسوبات، زیست‌لایه به عنوان یک عامل حفاظت‌کننده، باعث حفاظت بیشتر زیرلایه در برابر عوامل خوردنده می‌شود [۱۵]. در بررسی تأثیر باکتری

بر اساس جدول ۳، در کلیه نمونه‌ها با گذشت یک روز از غوطه‌وری افت قابل ملاحظه در سرعت خوردگی مشاهده می‌شود. دو عامل محصولات خوردگی/رسوبات و تشکیل زیست‌لایه در افت سرعت خوردگی مؤثر هستند. این دو عامل خود متأثر از ترکیب آلیاژی نمونه‌ها و حضور یا عدم حضور باکتری هستند. در ادامه این دو عامل بررسی شده است. عامل اول: با شروع واکنش‌های خوردگی، محصولات خوردگی در سطح ایجاد شده و به عنوان یک مانع از رسیدن اکسیژن و عوامل خوردنده به سطح فلز جلوگیری می‌کنند. ممانعت از رسیدن عوامل خوردنده به سطح توسط محصولات خوردگی/رسوبات باعث ایجاد پلاریزاسیون غلظتی-فعالیتی و در نتیجه کاهش سرعت خوردگی می‌شود. بر اساس جدول ۲، حضور کروم و نیکل به عنوان عناصر آلیاژساز در سطح نمونه SS304 باعث تشکیل ترکیبات  $(Fe,Cr)_2O_3$  شده و با تشکیل  $(Fe,Cr)_2O_3$ ، فیلم اکسیدی روئین و یکپارچه در سطح به وجود می‌آید [۲۴، ۲۵]. این عامل در هر دو الکترولیت حاوی باکتری و فاقد باکتری مؤثر است و تأثیر آن بیشتر وابسته به ترکیب آلیاژی نمونه‌ها است. به طوری که افت سرعت خوردگی در نمونه SS304 نسبت به نمونه St37 شدیدتر است و باعث ایجاد رفتار روئین‌شدگی و در نتیجه کاهش سرعت خوردگی در



فرایند خوردگی تحت تأثیر قرار می‌گیرد و تغییری در واکنش آندی اتفاق نمی‌افتد که نتیجه آن کاهش پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) است [۲۶]. به بیان دیگر می‌توان گفت که تشکیل زیست‌لایه باعث ایجاد اختلال در عملکرد سایت‌های کاتدی شده است. همچنین شیب تند منحنی آندی در این نمودار بیانگر آن است که سطح نمونه توسط عناصر آلیاژی (جدول ۲) روئین شده است.

بر اساس تصاویر ارائه شده در شکل ۲ مشاهده می‌شود که نمونه بعد از آماده‌سازی سطح و قبل از هرگونه آزمون خوردگی، بدون خوردگی اولیه بوده و به دلیل عملیات سطحی مناسب، خطوط و شیار موجود در سطح حداقل مقدار ممکن است. خطوط و شیار موجود مربوط به عملیات نورد است. بر اساس عکس‌ها و تصاویر SEM تفاوت قابل‌توجهی بین ظاهر و مورفولوژی سطحی هر دو نمونه St۳۷ و SS۳۰۴ در حالت حضور و عدم حضور باکتری وجود دارد. این تفاوت ناشی از ترکیب آلیاژی نمونه‌ها است که باعث ایجاد رفتار متفاوت از نظر خوردگی در نمونه‌ها شده است.

بر اساس نتایج طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX) در نمونه St۳۷، میزان آهن در الکترولیت بدون باکتری  $Wt/۰.۴۷$  و در الکترولیت حاوی باکتری  $Wt/۰.۸۸$  وزنی اما در در نمونه SS۳۰۴ میزان آهن در الکترولیت بدون باکتری  $Wt/۰.۳۴$  و در الکترولیت حاوی باکتری  $Wt/۰.۴۲$  است. این نشان می‌دهد بیشتر محصولات خوردگی/ رسوبات بر پایه ترکیبات آهنی است. همچنین نتایج EDAX برای نمونه SS۳۰۴، حضور منگنز را در الکترولیت حاوی باکتری نشان می‌دهد که تأییدی بر بیومینرالیزاسیون منگنز (تشکیل اکسیدهای اکسید) در سطح این نمونه است. یکی از نتایج بیومینرالیزاسیون منگنز، انتقال پتانسیل خوردگی به مقادیر منفی (نجیب‌تر) است [۱۴]. برای نمونه SS۳۰۴ انتقال پتانسیل  $mV ۲۰۰$  (از  $mV -۳۶۰$  به  $mV -۵۶۰$ ) به واسطه حضور شوانلا RCRIV دیده می‌شود.

در نمونه SS۳۰۴، حضور باکتری در الکترولیت تأثیر زیادی بر جریان خوردگی نداشته اما به دلیل تشکیل زیست‌لایه با ساختاری بدون ترک و حفره و با پیوستگی مناسب، در مجموع مقاومت پلاریزاسیون به شدت افزایش یافته و در نتیجه سرعت خوردگی در این نمونه نسبت به حالت عدم حضور باکتری کاهشی با ضریب ۵ را نشان می‌دهد. موادی که به صورت پستی و بلندی در سطح نمونه‌های بدون باکتری دیده می‌شوند مربوط به محصولات خوردگی با ترکیب شیمیایی  $Fe_2O_3$ ،  $Fe_3O_4$  و  $Fe(OH)_3$  هستند. این انتظار وجود دارد که در نمونه SS۳۰۴

S.Oneidensis MR-۱ بر رفتار خوردگی فولاد کربنی مشخص شده که حضور این باکتری با افزایش غلظت کاتیون فرو ( $Fe^{2+}$ ) در سطح نمونه همراه است. چراکه در حضور باکتری شوانلا، کاتیون فریک ( $Fe^{3+}$ ) موجود در الکترولیت به کاتیون فرو احیاء می‌شود [۱۳]. با توجه به این که بخش عمده‌ای از رفتار روئین‌شدگی در فولاد زنگ‌نزن وابسته به حضور ترکیباتی بر پایه کاتیون فریک است، بنابراین پیش‌بینی می‌شود که سرعت خوردگی در نمونه SS۳۰۴ در حضور باکتری کاهش یافته ولی نسبت به نمونه St۳۷ تغییرات کم‌تری را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده این پیش‌بینی را تأیید می‌کنند. در بررسی اثر ترکیب آلیاژی بر قدرت بازدارندگی زیست‌لایه باید به این نکته توجه داشت که مقایسه سرعت خوردگی نمونه SS۳۰۴ در حضور باکتری (SS۳۰۴-EB) و عدم حضور باکتری (SS۳۰۴-E) نشان می‌دهد که در هر دو مورد با گذشت ۴ روز، سرعت خوردگی به حدود ۶٪ سرعت اولیه خوردگی کاهش یافته است؛ اما مقایسه سرعت خوردگی نمونه St۳۷ نشان می‌دهد که در حضور باکتری (St۳۷-EB) با گذشت ۴ روز سرعت خوردگی به حدود ۱۰٪ سرعت اولیه خوردگی کاهش یافته و در حالت عدم حضور باکتری (St۳۷-E)، با گذشت ۴ روز سرعت خوردگی به حدود ۲۸٪ سرعت اولیه خوردگی کاهش یافته است. همان‌طور که اشاره شد کاهش بیشتر سرعت خوردگی در نمونه SS۳۰۴ به دلیل حضور کروم و نیکل در ترکیب آلیاژی این نمونه و تشکیل لایه روئین در سطح نمونه‌هاست. مقایسه سرعت خوردگی در نمونه SS۳۰۴ در دو حالت حضور و عدم حضور باکتری نشان می‌دهد که نقش ترکیب آلیاژی و لایه روئین حاصل از آن اهمیت بیشتری نسبت به نقش زیست‌لایه در کاهش سرعت خوردگی دارد.

بر اساس منحنی پلاریزاسیون (شکل ۱) و نتایج حاصل از آن (جدول ۴)، در حضور باکتری شوانلا RCRIV پتانسیل خوردگی به مقادیر منفی‌تر منتقل شده است (در مورد SS۳۰۴ انتقال از  $mV -۳۶۰$  به  $mV -۵۶۰$  و در مورد St۳۷ انتقال از  $mV -۶۱۰$  به  $mV -۶۹۰$ ). این تغییرات نشان‌دهنده تأثیر حضور باکتری بر واکنش‌های کاتدی در فرایند خوردگی است. به بیان دیگر، میکروارگانیزم شوانلا با مصرف اکسیژن منتشر شده در زیست‌لایه باعث ایجاد پیل اختلاف دمشی می‌شود. به طوری که در سطوح پوشیده شده به دلیل غلظت کم‌تر اکسیژن سایت‌های آندی و در مناطق مجاور که غلظت اکسیژن زیاد است سایت‌های کاتدی تشکیل می‌شود [۱۸، ۱۹]. در حضور باکتری شوانلا به دلیل کاهش غلظت اکسیژن، واکنش کاتدی



## ۵. نتیجه‌گیری

با توجه به تفاوت مشاهده شده در رفتار این دو نوع فولاد کربنی ( $St37$ ) و زنگ نزن ( $SS304$ )، لازم است که در سامانه‌های زیست پالایش اورانیم توسط باکتری شوانلا RCRIV به تأثیر حضور این باکتری بر رفتار خوردگی فولاد انتخابی برای ساخت تجهیزات مرتبط توجه داشت. در مطالعه رفتار خوردگی نمونه‌های  $St37$  و  $SS304$  در حضور و عدم حضور باکتری شوانلا RCRIV با استفاده از آزمون‌های غوطه‌وری و پلاریزاسیون مشخص گردید که دو عامل محصولات خوردگی/رسوبات و تشکیل زیست‌لایه باعث کاهش نرخ خوردگی این دو فلز در محیط حاوی شوانلا RCRIV نسبت به محیط فاقد شوانلا RCRIV می‌شوند. اگرچه در هر دو نمونه حضور میکروارگانسیم شوانلا RCRIV باعث تشکیل زیست‌لایه در سطح نمونه‌ها و کاهش نرخ خوردگی شده اما در نمونه فولاد زنگ‌نزن  $SS304$  اثر تشکیل محصولات خوردگی/رسوبات به دلیل حضور عناصر روئین‌کننده در نمونه (کروم، نیکل، منگنز و مولیبدن) بیش‌تر است. بر اساس آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی، در حضور باکتری شوانلا RCRIV پتانسیل خوردگی به مقادیر منفی‌تر منتقل شده است (در مورد  $SS304$  انتقال از  $mV -360$  به  $mV -560$  و در مورد  $St37$  انتقال از  $mV -610$  به  $mV -690$ ) که نشان می‌دهد باکتری شوانلا RCRIV با تأثیر بر واکنش‌های کاتدی باعث کاهش سرعت خوردگی می‌شود.

## مراجع

1. W. Huang, et al, *Kinetics and pH-dependent uranium bioprecipitation by Shewanella putrefaciens under aerobic conditions*, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **312(3)**, 531-541 (2017).
2. L. Sheng, J.B. Fein, *Uranium reduction by Shewanella oneidensis MR-1 as a function of  $NaHCO_3$  concentration: surface complexation control of reduction kinetics*, *Environmental Science & Technology*, **48(7)**, 3768-3775 (2014).
3. R. Ghasemi, et al, *Evaluation of mtr cluster expression in Shewanella RCRI7 during uranium removal*, *Archives of Microbiology*, **202(10)**, 2711-2726 (2020).
4. J.F. Heidelberg, et al, *Genome sequence of the dissimilatory metal ion-reducing bacterium Shewanella oneidensis*, *Nature Biotechnology*, **20(11)**, 1118-1123 (2002).
5. P. Wang, et al, *Effects of riboflavin and AQS as electron shuttles on U (vi) reduction and precipitation by Shewanella putrefaciens*. *RSC Advances*, **8(54)**, 30692-30700 (2018).

به دلیل ترکیب آلیاژی، ترکیبات شیمیایی با فرمول عمومی  $MFe_{2-3}O_4$  ( $M = Cr, Ni, Mn, Mo$ ) نیز در سطح وجود داشته باشد که باعث ایجاد رفتار روئین‌شدگی در این نمونه می‌شود. از نظر ظاهری حضور باکتری در الکترولیت باعث تشکیل زیست‌لایه و در نتیجه ایجاد ظاهری کدرتر در نمونه  $SS304-EB$  نسبت به  $SS304-E$  شده است؛ بنابراین می‌توان گفت که در  $SS304$  نقش اصلی در کاهش سرعت خوردگی به دلیل ایجاد لایه روئین است و تشکیل زیست‌لایه به عنوان یک عامل کمکی با کاهش سرعت خوردگی شده است. بر اساس منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی در نمونه  $SS304$  رفتار روئین‌شدگی دیده شده و حضور باکتری شوانلا باعث انتقال جریان روئین‌شدگی به مقادیر کم‌تر شده است. این رفتار به دلیل حضور عناصر مولیبدن و منگنز در ساختار این نوع فولاد است [۱۳-۱۴].

در نمونه  $St37$ ، در حالت عدم حضور باکتری مورفولوژی سطح نشان از وجود تعداد زیادی پستی و بلندی دارد که با فراهم نمودن سطح در معرض مناسب، شرایط برای سرعت خوردگی بالا ( $CR=8,9$  mpy) را فراهم می‌کند. در این حالت حضور باکتری در الکترولیت تأثیر قابل توجهی بر جریان خوردگی گذاشته است. بر اساس تصاویر SEM، در حضور باکتری پستی و بلندی‌های ایجاد شده در سطح توسط زیست‌لایه پر شده و در نتیجه سرعت خوردگی به  $0,450$  mpy کاهش یافته است. از نظر ظاهری حضور باکتری در الکترولیت باعث تشکیل زیست‌لایه و در نتیجه ایجاد ظاهری کدرتر در نمونه  $St37-EB$  نسبت به  $St37-E$  شده است؛ بنابراین می‌توان گفت که در  $St37$  نقش اصلی در کاهش سرعت خوردگی به دلیل حضور تشکیل زیست‌لایه است به طوری در حضور باکتری سرعت خوردگی تقریباً ۲۰ مرتبه کاهش یافته است. این انتظار وجود دارد که در بازه زمانی انجام آزمون‌های خوردگی (۴ روز) باکتری شوانلا پس از عبور از فاز رشد<sup>۱</sup> به فاز پایا<sup>۲</sup> در تشکیل زیست‌لایه رسیده باشد. در این شرایط زیست‌لایه توانایی مناسبی در حفاظت از زیرلایه و در نتیجه کاهش سرعت خوردگی از خود نشان می‌دهد. با گذشت زمان و ورود باکتری به فاز مرگ<sup>۳</sup> تغییراتی در ساختار زیست‌لایه ایجاد می‌شود که نتیجه آن تغییر رفتار خوردگی است.

1. Log Phase
2. Stationary Phase
3. Death Phase

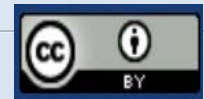




6. M. Baiget, et al., *Uranium removal from a contaminated effluent using a combined microbial and nanoparticle system*, *New Biotechnology*, **30(6)**, 788-792(2018).
7. J.X. Liu, et al, *U (VI) reduction by Shewanella oneidensis mediated by anthraquinone-2-sulfonate*, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **25(12)**, 4144-4150 (2015).
8. F.Y. Huang, et al, *Uranium speciation and distribution in Shewanella putrefaciens and anaerobic granular sludge in the uranium immobilization process*, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **326(1)**, 393-405 (2020).
9. A.N. Nozhevnikova, E.A. Botchkova, V.K. Plakunov, *Multi-species biofilms in ecology, medicine, and biotechnology*, *Microbiology*, **84(6)**, 731-750 (2015).
10. R. Kiran, S.A. Patil, *Microbial electroactive biofilms*, *In Introduction to Biofilm Engineering*, *American Chemical Society*, 159-186 (2019).
11. A. Jasu, R.R. Ray, *Biofilm mediated strategies to mitigate heavy metal pollution: A critical review in metal bioremediation*, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, **37**, 102183 (2021).
12. H. Liu, L. Xu, J. Zeng, *Role of corrosion products in biofilms in microbiologically induced corrosion of carbon steel*, *Brit. Corrosion J.*, **35(2)**, 131-135 (2000).
13. Y.K. Lee, *Microbial Biotachnology: Principles and Application*, **Chapter 2** (2006).
14. P. Linhardt, *Failure of chromium-nickel steel in a hydroelectric power plant by manganese oxidizing bacteria*, in: E. Heitz, -C.H. Fleming, W. Sand (Eds.), *Microbially Influenced Corrosion of Materials*, *Springer Verlag*, 221 (1996).
15. Little, F. Mansfeld, *Proceedings of the H.H. Uhlig Symposium on Passivity of Stainless Steels in Natural Seawater*, *The Electrochem. Soc.*, **94-26**, 42-45 (1994).
16. E. Zhou, et al, *Accelerated Corrosion of 2304 Duplex Stainless Steel by Marine Pseudomonas aeruginosa Biofilm*, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **127**, 1-9 (2018).
17. R.B. Miller II, et al, *Uniform and Pitting Corrosion of Carbon Steel by Shewanella oneidensis MR-1 under Nitrate-Reducing Conditions*, *Appl. Environ. Microbiol.*, **84**, 1-14 (2018).
18. K. Phuri, X.A.R. Da, *Accelerated corrosion of 316L stainless steel caused by Shewanella algae biofilm*, *ACS Appl. Bio Mater.*, (2020).
19. H. Qian, et al, *Effect of Dissolved Oxygen Concentration on the Microbiologically Influenced Corrosion of Q235 Carbon Steel by Halophilic Archaeon Natronorubrum tibetense*, *Front. Microbiol.*, **10**, 844 (2019).
20. Y. Lou, et al, *Microbiologically influenced corrosion inhibition of carbon steel via biomineralization induced by Shewanella putrefaciens*, *npj Mater. Degrad.*, **5 (59)**, 1-10 (2021).
21. A.S.M. Handbook, *Corrosion: fundamentals, testing, and protection*, **Volume 13A** (2003).
22. *Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*, **ASTM G5-14** (2014).
23. *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information From Electrochemical Measurements*, **ASTM G102-89** (2015).
24. N.V. Likhanova, et al, *The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment*, *Corro. Sci.*, **52**, 2088-2097 (2010).
25. C.W. Kovach, J.D. Redmond, *High performance stainless steels and microbiologically influenced corrosion*, [www.avestashfield.com](http://www.avestashfield.com), **acom 1-1997** (1997).
26. S.C. Dexter, J.P. LaFontain, *Effect of natural marine biofilms on galvanic corrosion*, *Corrosion*, **54(11)**, 851-861 (1998).

**COPYRIGHTS**

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.

**استناد به این مقاله**

هادی عادل‌خانی، محمدجعفر شیردوست، حسن جعفری، فائزه فاطمی، حمزه حسین‌پور، توران ربیعی سامانی (۱۴۰۲)، رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن SS۳۰۴ و فولاد کربنی St۳۷ در حضور باکتری شوانلا RCRIV. ۱۰۵، ۸۸-۹۶

DOI: 10.24200/nst.2022.1050.1708

Url: [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1475.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1475.html)

