

MONITORAGGIO DELLA CORROSIONE MICROBIOLOGICA INDOTTA SU ACCIAI INOSSIDABILI IN AMBIENTI CONTAMINATI DA BATTERI MANGANESE OSSIDANTI

N. Arlt, N. De Cristofaro, P. Gumpel, E. Mengaroni, G. Mortali, D. Schiller

Il manganese è un elemento necessario per la vita dei microrganismi. Molti enzimi hanno una specifica necessità di tale elemento sfruttandone, per esempio, la capacità redox. Da osservazioni effettuate su componenti di impianti industriali che operano in ambienti contaminati da batteri manganese ossidanti, è emersa la presenza in superficie di un biofilm di caratteristiche viscoso e di colore scuro. Le analisi eseguite sui biofilm hanno evidenziato che tali depositi sono costituiti da ossidi e idrossidi di Mn. Una parte significativa delle colonie batteriche identificate hanno mostrato la capacità di produrre MnO₂ (1-2). La presenza di batteri manganese-ossidanti produce negli acciai inossidabili un tipico innalzamento del potenziale di corrosione.

Questo spostamento verso valori più nobili, rende più aggressive le condizioni di corrosione a causa dell'avvicinamento del potenziale al potenziale di pitting dell'acciaio. Nel presente lavoro è stata monitorata la corrosione microbiologica di alcuni acciai inossidabili. I test sono stati condotti su acciai austenitici e austeno-ferritici, in campo e in acqua di fiume sintetica contaminata da batteri manganese ossidanti, utilizzando tecniche microbiologiche ed elettrochimiche.

PAROLE CHIAVE: acciaio inox, corrosione, corrosione microbiologica, batteri manganese ossidanti

PARTE SPERIMENTALE

Materiali

Nel presente lavoro sono stati esaminati due acciai inossidabili convenzionali (acciaio EN 1.4301 ed EN 1.4401) ed un acciaio EN 1.4301 modificato. Sono stati inoltre esaminati tre acciai alto legati di nuova generazione: EN 1.4462, EN 1.4539 ed EN 1.4565.

Tutti i materiali utilizzati, con la relativa composizione chimica, sono descritti nella Tab. 1.

Ambiente di lavoro

I test di laboratorio sono stati realizzati in presenza di batteri manganese ossidanti e mediante simulazione per via elettrochimica in una miscela salina che riproduce la composizione chimica del fiume Reno. La Tab. 2 mostra la composizione chimica ed i relativi fattori di diluizione delle quattro soluzioni utilizzate per ottenere la miscela finale. Il comportamento a corrosione degli acciai inossidabili esaminati è stato inoltre valutato in un impianto di trattamento delle acque (Tab. 3).

Procedure di misura

La parte sperimentale è stata condotta attraverso misure del Potenziale di Libera Corrosione (open circuit potential - OCP), del Potenziale Redox e della Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (electrochemical impedance spectroscopy - EIS), utilizzando una cella a tre elettrodi con un contro-elettrodo di platino ed un elettrodo di riferimento al calomelano saturo (SCE).

Le misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica sono state eseguite al potenziale di libera corrosione tra 6.5*10⁴ Hz e 10⁻² Hz, su un'area dei campioni pari a 20 cm².

La Fig. 1 mostra l'apparato sperimentale utilizzato per i test di laboratorio.

N. Arlt
KTN, Krefeld,
Germany
N. De Cristofaro, E. Mengaroni, G. Mortali
CSM, Roma,
Italy
P. Gumpel, D. Schiller
Fachhochschule Konstanz,
Germany

ACCIAIO	FINITURA	C	MN	CR	NI	MO	N	CU
EN 1.4301	2B	0,044	1,75	18,23	8,04	0,17	0,055	0,20
Mod. EN 1.4301	2B	0,042	0,78	18,18	7,96	0,36	0,123	0,42
EN 1.4401	2B	0,039	1,18	16,90	10,67	2,19	0,043	0,31
EN 1.4462	2D	0,022	1,71	22,5	5,61	3,10	0,150	0,15
EN 1.4539	2B	0,012	1,62	20,2	24,1	4,50	0,064	1,51
EN 1.4565	2D	0,023	5,53	24,2	17,6	4,50	0,459	0,14

▲
Tab. 1

Composizione chimica dei materiali (wt %) esaminati.
Chemical composition (wt %) of the examined materials.

COMPOSTI CHIMICI	CONCENTRAZIONE	FATTORE DI DILUIZIONE
NaCl	125.5g/l	1:500
MgSO ₄ ·7H ₂ O	35.5g/l	
NaNO ₃	6.2g/l	
K ₂ SO ₄	5.2g/l	
K ₂ HPO ₄	331mg/l	
NH ₄ Cl	74mg/l	
NaNO ₂	23mg/l	
FeCl ₂ ·4H ₂ O	267mg/l	1:500
MnCl ₂ ·4H ₂ O	18mg/l	
HCl	10mM	
CaCl ₂ ·2H ₂ O	100.9g/l	1:500
NaHCO ₃	51.6g/l	1:250

▲
Tab. 2

Composizione dell'acqua di fiume sintetica utilizzata per le misure di laboratorio.
Composition of synthetic river water employed for the laboratory measurements.

DATA	CL- MG/L	SO ₄ = MG/L	S= MG/L	MN MG/L	NO ₃ - MG/L
05.05.05	6110	255	<0.01	0.02	0.01
03.06.05	7010	265	<0.01	0.01	0.01

▲
Tab. 3

Analisi chimica dell'acqua dell'impianto di trattamento.
Chemical composition of the water treatment plant.

CAMPIONE	CORRENTE [A]	VELOCITÀ DI PASSAGGIO [CM/MIN]	GAS DI PROTEZIONE [L/MIN]
SW 11/12	150	45	20 (Ar + 7,5% H ₂)
SW	150	45	16 (Ar + 7,5% H ₂)
SW 21/22	150	45	Senza gas di protezione
SW 31/32	150	45	12 (Ar + 7,5% H ₂)
SW 41/42	150	45	Senza gas di protezione
SW 51/52	150	45	Senza gas di protezione



▲
Fig. 1

Apparato sperimentale utilizzato per gli esperimenti in laboratorio.
Testing facility used for the laboratory experiments.

Le celle sono state inoculate con una cultura batterica prelevata da un biofilm appartenente ad un circuito di raffreddamento danneggiato per corrosione microbiologica.

Il contenuto batterico dei biofilm utilizzati negli esperimenti è riassunto nella Fig. 2.

I campioni sono stati utilizzati senza trattamenti superficiali specifici, alcuni allestiti con un sistema per produrre corrosione interstiziale (sistema Anderson, vedi Fig. 3), altri saldati con e senza gas di protezione (per i parametri delle saldature vedere Tab. 4).

RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE

La Fig. 4 mostra l'andamento del potenziale di libera corrosione, di due campioni di acciaio inossidabile EN 1.4401, in funzione del tempo di immersione in acqua di fiume sintetica contaminata da

▼
Tab. 4

Parametri usati per il processo di saldatura dei campioni esaminati.
Welding process parameters used for the examined samples.

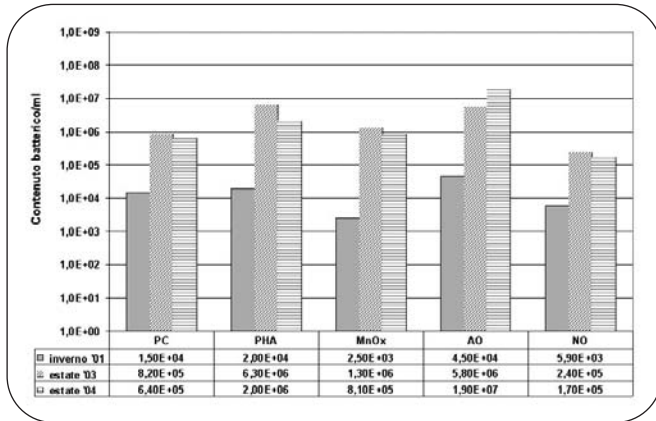


Fig. 2

Contenuto batterico dei biofilm utilizzati negli esperimenti di laboratorio. PC: plate count agar plates; PHA: agar plates di basso contenuto in nutrienti; MnOx: batteri manganese ossidanti; AO: batteri ammonio ossidanti; NO: batteri nitriti ossidanti. Bacterial number of the biofilm used for the laboratory experiments. PC: plate count agar plates; PHA: agar plates with lower content of nutrients; manganese oxidising bacteria (MnOx), AO ammonium oxidising bacteria (MnOx), NO: nitrite oxidising bacteria. batteri ossidanti del manganese.

Il campione 1 ha mostrato dopo 180 giorni di immersione nella soluzione studiata, un rapido incremento del valore del potenziale di libera corrosione fino al raggiungimento di un valore stabile (circa 500 mV/SCE). Il secondo campione pur impiegando un tempo maggiore, ha mostrato un analogo innalzamento del valore del potenziale.

L'andamento del potenziale di libera corrosione di tutti gli acciai inossidabili esaminati è risultato simile: dopo un periodo di stabilità, il potenziale si innalza repentinamente verso valori anodici fino alla formazione di un plateau.

La Fig. 5 mostra i potenziali di libera corrosione finali (potenziale del plateau) di tutti gli acciai inossidabili esaminati.

Tra il valore del potenziale finale e la composizione chimica dell'acciaio inossidabile studiato non è stata osservata alcuna correlazione: la differenza massima tra i potenziali non è risultata significativa (60 mV).

Alcuni campioni sono stati tolti dalle celle a diversi valori di potenziale e sottoposti ad analisi microbiologiche. I risultati ottenuti sono riassunti nella Tab. 5. Non è stata osservata una correlazione tra il

Tab. 5

Percentuale batterica e potenziali di libera corrosione in acqua di fiume sintetica in presenza di batteri ossidanti del manganese (MnOx); PHA = batteri eterotrofici.

Bacterial number and final reached potential of the examined stainless steels, synthetic river water in the presence of manganese oxidising bacteria (MnOx), PHA = heterotrophic micro-organisms.

ACCIAIO	POTENZIALE FINALE	PHA	MnOx	MnOx/PHA
1.4401	170 mV _H	9.6 · 10 ⁵ /cm ²	1.9 · 10 ⁵ /cm ²	19.5 %
	200 mV _H	1.5 · 10 ⁵ /cm ²	8.2 · 10 ⁴ /cm ²	5.4 %
	475 mV _H	3.1 · 10 ⁵ /cm ²	7.4 · 10 ⁴ /cm ²	23.9 %
	500 mV _H	3.8 · 10 ⁵ /cm ²	9.4 · 10 ⁴ /cm ²	23.4 %
1.4565	210 mV _H	3.6 · 10 ⁵ /cm ²	8.2 · 10 ⁴ /cm ²	22.9 %
	490 mV _H	7.9 · 10 ⁵ /cm ²	2.1 · 10 ⁵ /cm ²	26.9 %

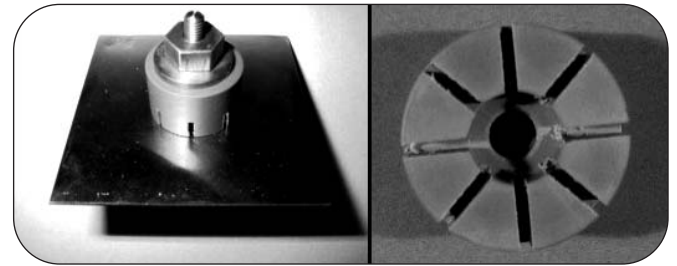


Fig. 3

Sistema per produrre corrosione interstiziale (sistema Anderson). Crevice corrosion system (Anderson system).

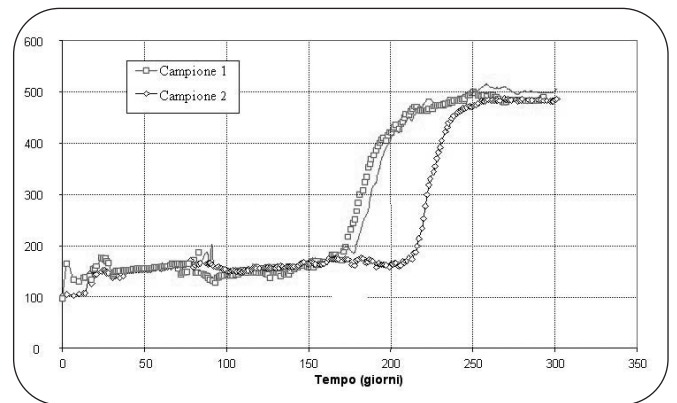


Fig. 4

Andamento del potenziale di libera corrosione con il tempo di immersione per l'acciaio inossidabile EN 1.4401 in acqua di fiume sintetica in presenza di batteri ossidanti del manganese. Free corrosion potential as a function of immersion time for the EN 1.4401 stainless steel in synthetic river water in the presence of manganese oxidising bacteria.

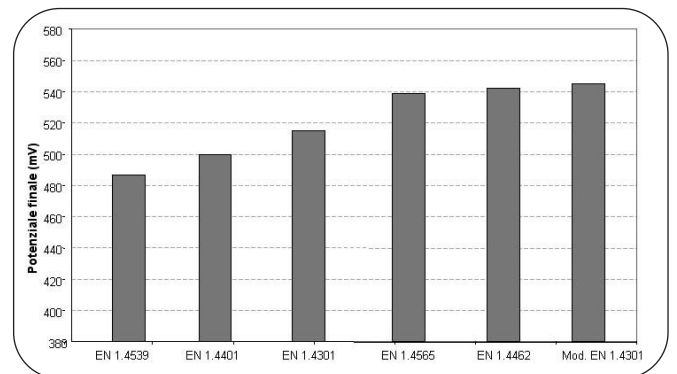


Fig. 5

Potenziali di libera corrosione finali per gli acciai inossidabile esaminati in immersione in acqua di fiume sintetica, contaminata da batteri ossidanti del manganese.

Final reached corrosion potential of the examined stainless steels in synthetic river water in the presence of manganese oxidising bacteria.

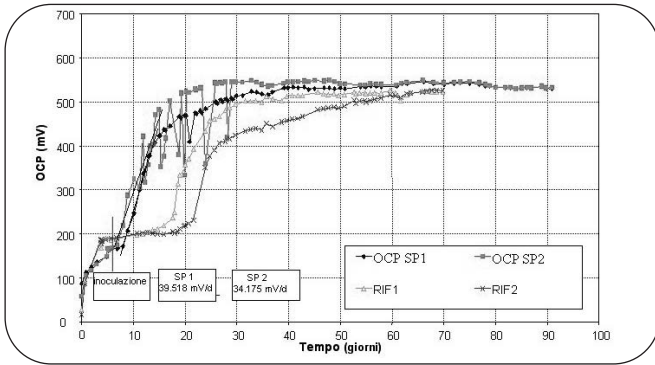


Fig. 6
Andamento del potenziale di libera corrosione con il tempo di immersione per l'acciaio inossidabile EN 1.4301 in acqua di fiume sintetica in presenza di batterie ossidanti del manganese, SP1 e SP2 campioni con sistema Anderson.

Free corrosion potential as a function of immersion time for the EN 1.4301 stainless steel in synthetic river water in the presence of manganese oxidising bacteria, SP1 and SP2 samples with Anderson system.

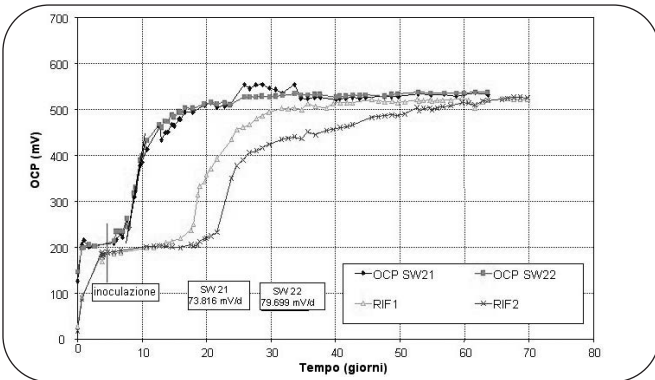


Fig. 7
Andamento del potenziale di libera corrosione con il tempo di immersione per l'acciaio inossidabile EN 1.4301 in acqua di fiume sintetica in presenza di batterie ossidanti del manganese, SW1 e SW2 campioni saldati.

Free corrosion potential as a function of immersion time for the EN 1.4301 stainless steel in synthetic river water in the presence of manganese oxidising bacteria, SW1 and SW2 welded samples.

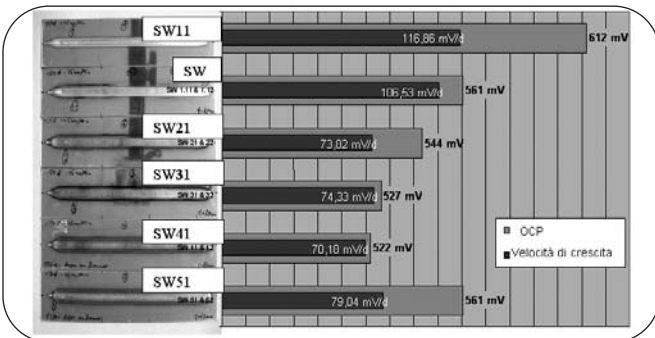


Fig. 8
Potenziale di libera corrosione finale e velocità del potenziale dei campioni saldati esaminati in acqua di fiume sintetica in presenza di batterie ossidanti del manganese.

Final reached corrosion potential and increasing rate of the examined stainless steels in synthetic river water in the presence of manganese oxidising bacteria.

valore di potenziale raggiunto e la percentuale di batteri manganese ossidanti.

La Fig. 6 mostra l'andamento del potenziale di libera corrosione in funzione del tempo di immersione nell'acqua di fiume sintetica, per due campioni di acciaio EN 1.4401 (SP1 - SP2) in presenza di sistemi formatori di corrosione interstiziale tipo Anderson. Nella stessa figura, per comparazione, sono presentate le misure di potenziale eseguite su due campioni senza tali elementi (RIF1 - RIF2). Sebbene il potenziale finale risulti lo stesso, i campioni con il sistema Anderson hanno presentato l'aumento di potenziale circa 10 giorni prima dei campioni di riferimento.

Questo comportamento potrebbe dipendere dalla maggiore facilità di adesione dei microrganismi in aree schermate. Tutti i materiali esaminati hanno presentato un andamento simile.

La Fig. 7 mostra un esempio dell'andamento del potenziale relativo all'acciaio EN 1.4401 per i campioni saldati SW21 e SW22.

Come nel caso dei campioni con i sistemi Anderson l'incremento di potenziale ha luogo prima e con una velocità maggiore nei campioni saldati rispetto agli acciai presi come riferimento. I risultati suggeriscono che i microrganismi aderiscono più facilmente sulle superfici saldate.

I risultati ottenuti per tutti gli acciai inossidabili esaminati sono riassunti nella Fig. 8. E' stata osservata una correlazione tra l'aspetto superficiale della zona saldata, e il valore della velocità di crescita del potenziale: ad un aspetto superficiale più lucido corrisponde una velocità maggiore. I valori maggiori sono stati osservati per i campioni SW11 e SW saldati in ambienti con gas di protezione. Un'accurata osservazione al microscopio delle superfici esposte ha evidenziato la presenza di biofilm.

Successivamente, con lo scopo di osservare la presenza dei microrganismi sulla superficie metallica e la morfologia della corrosione durante il processo di innalzamento del potenziale, quattro campioni lucidati a specchio, sono stati inseriti in una cella e prelevati a diversi stadi della curva potenziale/tempo di immersione (Fig. 9). L'analisi morfologica è stata effettuata tramite osservazioni al microscopio di forza atomica (AFM).

L'innalzamento del potenziale è stato osservato dopo circa 2 mesi di immersione nella soluzione contaminata con batteri manganese

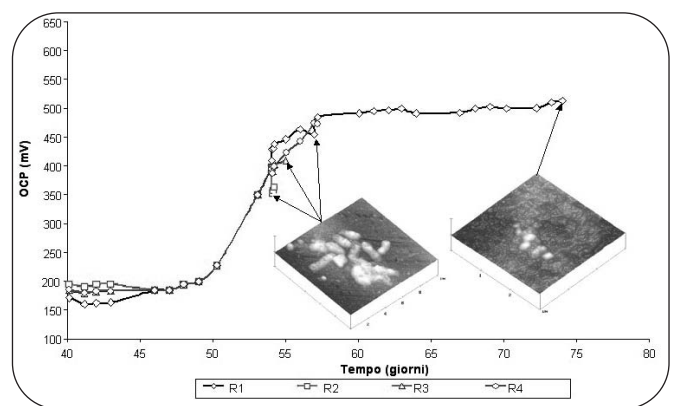


Fig. 9
Andamento del potenziale di libera corrosione con il tempo di immersione, acciaio EN 1.4301 in acqua di fiume sintetica in presenza di batterie ossidanti del manganese. Aspetto superficiale dei campioni utilizzati, osservati con l'AFM.

Free corrosion potential as a function of immersion time for the EN 1.4301 stainless steel in synthetic river water in the presence of manganese oxidising bacteria. AFM surface aspect of the examined samples.

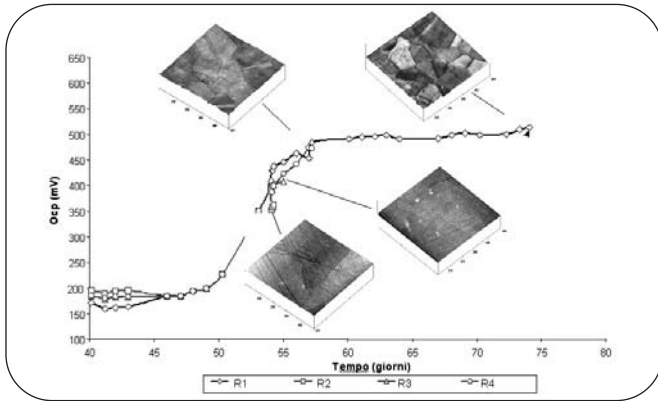


Fig. 10 Andamento del potenziale di libera corrosione con il tempo di immersione per l'acciaio inossidabile EN 1.4301 in acqua di fiume sintetica in presenza di batterie ossidanti del manganese ed aspetto superficiale dei campioni utilizzati, osservati con l'AFM. Free corrosion potential as a function of immersion time for the EN 1.4301 stainless steel in synthetic river water in the presence of manganese oxidising bacteria. AFM surface aspect of the examined samples, under the biofilm.

ossidanti. Sulla superficie dei campioni R1, R2 e R3 è stata osservata la presenza di gruppi isolati di microrganismi. Un biofilm più compatto è stato osservato sul campione R4 prelevato al potenziale del plateau.

Per poter visualizzare la morfologia della corrosione, il biofilm presente sulla superficie dei campioni è stato successivamente rimosso.

Sulla superficie dei campioni R1 e R2 non sono state osservate alterazioni superficiali mentre i campioni R3 e R4 hanno mostrato la presenza di corrosione selettiva.

Con lo scopo di simulare il comportamento degli acciai inossidabili nella zona del plateau di potenziale, prodotto dall'attività batterica, sono state eseguite prove potenziostatiche.

I campioni sono stati sottoposti ai valori di potenziali della zona del plateau. In nessuno dei casi esaminati è stata osservata la formazione di corrosione localizzata.

Gli esperimenti sono stati ripetuti su campioni con sistemi Anderson. In questo caso, tutti gli acciai esaminati hanno presentato corrosione interstiziale nelle aree schermate.

La Fig. 11 mostra come esempio il diagramma ottenuto per due campioni di acciaio EN 1.4401 con sistema Anderson, sottoposto ad un potenziale di 0.500 V/SCE nell'acqua sintetica di fiume.

Parallelamente alle prove effettuate in laboratorio sono state condotte dei test in un impianto di trattamento delle acque. Le analisi microbiologiche dell'acqua dell'impianto hanno evidenziato la presenza di batteri manganese ossidanti (1.58×10^2 MnOx/ml, 15.4%) e di batteri solfato riduttori (108 microrganismi/ml). Il numero total di batteri aerobiche è stato pari a 9.05×10^2 microrganismi/ml. Gli acciai inossidabili sono stati esaminati utilizzando misure di potenziale di libera corrosione e di spettroscopia di impedenza elettrochimica.

La resistenza del film passivo degli acciai inossidabili esaminati è stata valutata attraverso la determinazione del modulo dell'impedenza ottenuto dai diagrammi di Bode alla frequenza di 0.0048 Hz. La Fig. 12 mostra l'OCP degli acciai studiati dopo 15 minuti, 1 settimana ed un mese di immersione nell'acqua dell'impianto. Dopo 1 settimana tutti i materiali hanno evidenziato uno spostamento nei potenziali verso valori più catodici. Tale comportamento suggerisce una diminuzione nelle caratteristiche protettive del film passivo

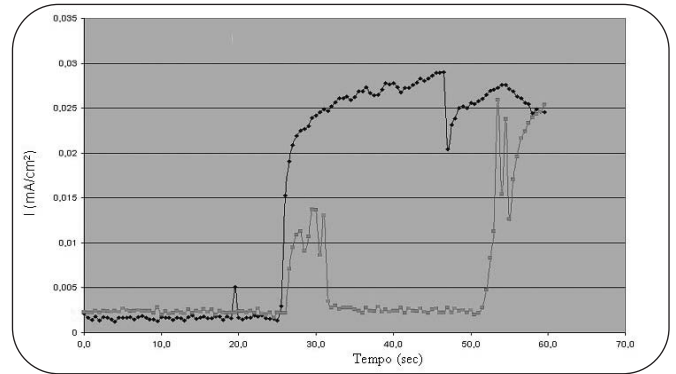


Fig. 11 Test cronopotentiostatico in 0.2 M NaCl. Chronopotentiostatic test in 0.2 M NaCl.

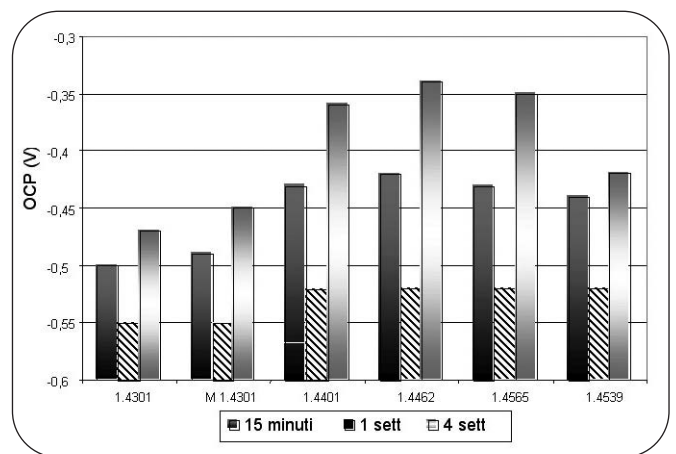


Fig. 12 Potenziale di libera corrosione degli acciai esaminati nell'acqua dell'impianto di trattamento delle acque. Free corrosion potential of the examined stainless steels in the water treatment plant.

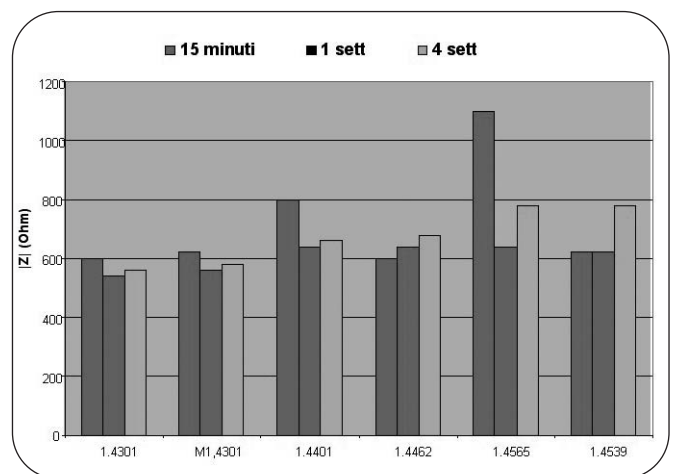


Fig. 13 Resistenza del film passivo degli acciai esaminati nell'acqua dell'impianto di trattamento. Passive film resistance of the examined stainless steels in the water treatment plant.

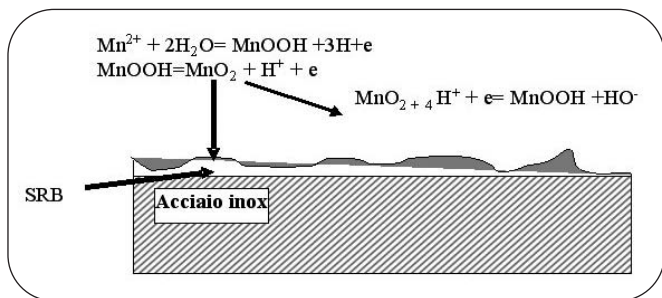


Fig. 14

Resistenza del film passivo degli acciai esaminati nell'acqua dell'impianto di trattamento.

Passive film resistance of the examined stainless steels in the water treatment plant.

durante la prima settimana di immersione. Dopo questo periodo è stato osservato un'inversione dei valori in senso anodico dovuta alla successiva crescita di un biofilm sulla superficie metallica.

Lo spostamento del potenziale di libera corrosione verso valori più catodici osservato durante la prima settimana di immersione, coincide con la diminuzione delle caratteristiche del film passivo osservata tramite misure di spettroscopia di impedenze elettrochimica (Fig. 13) così come lo spostamento verso valori anodici è risultato concorde con l'aumento nei valori della resistenza dopo 1 mese di immersione.

Dopo 4 settimane di immersione, gli acciai inossidabili E.N. 1.4565 ed E.N. 1.4539 possiedono il più alto valore del modulo di impedenza e questo comportamento è in accordo con l'alto contenuto di cromo, molibdeno e azoto tipico di questi acciai.

I valori più bassi di impedenza si sono ottenuti per gli acciai E.N. 1.4301 e l'E.N. 1.4301 modificato infine gli acciai E.N. 1.4462 ed E.N. 1.4401 hanno mostrato un comportamento intermedio.

Il processo corrosivo potrebbe essere interpretato come il risultato

dell'azione combinata dei batteri aerobici manganese-ossidanti e dei batteri anaerobici solfato-riduttori (Fig. 14). I primi hanno come effetto la biomineralizzazione del MnO_2 tramite l'idrolisi degli ioni Mn^{2+} presenti nell'acqua. Gli ossidi prodotti agiscono poi da agenti ossidanti, accelerando la corrosione dell'acciaio nelle aree anodiche. I batteri solfato-riduttori riducendo i composti dello zolfo e producendo H_2S accelerano il processo di dissoluzione anodica. Inoltre, diminuiscono il potenziale di pitting degli acciai inossidabili.

CONCLUSIONI

Gli esperimenti di laboratorio hanno mostrato che la presenza di batteri manganese ossidanti produce un innalzamento del potenziale di libera corrosione di tutti gli acciai esaminati. Tale innalzamento avvicina il potenziale di libera corrosione dei materiali al potenziale dove il film passivo può ceder per corrosione localizzata. La simulazione per via elettrochimica della presenza batterica ha mostrato che l'aumento di potenziale non è condizione sufficiente per l'insorgere di fenomeni corrosivi. Condizioni di corrosione interstiziale sono necessarie per l'innescio del processo.

I test di campo hanno evidenziato che il meccanismo di corrosione può essere interpretato come il risultato dell'azione combinata di batteri ossidanti del manganese coadiuvati da batteri solfato riduttori nelle zone anaerobiche localizzate sotto il biofilm.

BIBLIOGRAFIA

- 1] P. Gumpel, R. Kreikenbohm: Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen bakteriellem Wachstum und der mikrobiell induzierten Potentialverschiebung bei nichtrostenden Stählen. Werkstoffe und Korrosion 50 (1999) 219-226.
- 2] P. Linhardt: Corrosion of metals in natural waters influenced by manganese oxidizing microorganisms. Biodegradation 8 (1997) 201-210.

ABSTRACT

MIC MONITORING IN ENVIRONMENTS CONTAINING MANGANESE OXIDISING BACTERIA

Keywords: stainless steel, corrosion, microbiological corrosion, manganese bacterie

Stainless steels show a potential ennoblement under microbiological induced corrosion (MIC) conditions by the action of manganese-oxidizing bacteria. This potential increases makes corrosive conditions more aggressive. In this work MIC of several stainless steels was monitored, in environments containing manganese oxidizing bacteria (Fig. 2). The experiments were carried out on a core of conventional stainless steels supplemented by various steel grades with enhanced corrosion resistance (Table 1). Laboratory experiments were performed in a solution matching the chemical composition of the Rhine river water (Table 2 and Table 3) contaminated with bacteria. Potentiostatic polarisation was applied to simulate the conditions emerged by manganese oxidizing bacteria. MIC was monitored in a water treatment plant by means of the following techniques: open circuit potential, redox potential and electrochemical impedance measurements.

In waters containing manganese bacteria, an ennoblement of the open-circuit potential was always reached (Fig. 4). The potential increases occurred, independent of the stainless steel composition (Fig. 5 and

Table 5). The surface state played an important role concerning the onset of the potential ennoblement (Figs. 6-8).

Experiments, performed to simulate the conditions emerged by the presence of manganese oxidizing bacteria, showed that at potential levels known from MIC-conditions in the synthetic Rhine water and in absence of microbiological activity localised corrosion occurs only under crevice formed areas (Fig. 11).

Field experiments performed in the water treatment plant showed that after one month of immersion in the water, the highest impedance modulus was showed for the EN 1.4565? and EN 1.4539 stainless steels??. The behaviour was in accordance with the higher chromium, nitrogen and molybdenum content of these steels. The corrosion behaviour of these steels was followed by the behaviour of the EN 1.4462 and EN 1.4401 stainless steels. Lower impedance values were obtained for the modified EN 1.4301 and EN 1.4301 steel (Fig. 12-13).

The corrosion of the stainless steels in water of the plant was explained by the synergistic action of manganese oxidising bacteria and sulphate reducing bacteria (SRB) (Fig. 14). Manganese oxidising bacteria produce the biomineralization of MnO_2 . The new oxidising can be reduced at the cathodic areas. Anaerobic SRB develop in the inner part of the film where the oxygen has been depleted by aerobic respiration.. Sulphide ions produced by the SRB produced the acceleration of the anodic dissolution process and the deterioration of the passive film.