

Mikrobiell induzierte Korrosion am Beispiel Kühlwassersystem

Paul Gümpel, Michael Kässer, Martin Eisenbeis, Rainer Kreikenbohm, Fachhochschule Konstanz

Das Institut für Angewandte Forschung (IAF) der Fachhochschule Konstanz, Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gümpel, beschäftigt sich mit einer Vielzahl von Aspekten der modernen Werkstofftechnik: Werkstoffkonzepte für verschiedene Anwendungen, Werkstoffprüfungen, Einsatz von Formgedächtnislegierungen, tribologischen Fragestellungen sowie Korrosionsphänomenen. Vorgestellt wird hier ein Projekt, welches sowohl vom Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Stuttgart (MWK) als auch vom Bundesforschungsministerium (BMBF) gefördert wurde.



Prof. Dr. Paul Gümpel

Mikrobiell induzierte Korrosion

Alle Werkstoffe, beispielsweise auch Glas, Keramik, Metalle und Polymere können von Mikroorganismen angegriffen und verändert bzw. zerstört werden. Hierbei kommen als Schadensverursacher sämtliche Mikroorganismen wie z.B. Bakterien, Algen, Pilze sowie Konsortien aus diesen Organismen (Flechten) in Frage. Den Vorgang selbst bezeichnet man als "Mikrobielle Werkstoffzerstörung" bzw. "Mikrobiell beeinflusste Korrosion (MIC)."

Bei organischen Werkstoffen wie z.B. Holz erscheint dieser Vorgang leicht nachvollziehbar, stellt doch der Werkstoff selber eine Kohlenstoff- und Energiequelle für die Organismen dar. Schwer nachvollziehbar sind dagegen die Vorgänge bei keramischen Werkstoffen, obwohl beispielsweise die Verwitterung von Gestein sehr stark von biologischen Prozessen mit geprägt wird.

Generell werden auch metallische Oberflächen von Mikroben besiedelt. Es entsteht ein schleimiger, gelartiger Belag, der als Biofilm bezeichnet wird. Die Mikroorganismen sind dabei in eine schleimige Grundmasse aus extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) eingebettet [1,2]. Erst in jüngster Zeit wurde mehr und mehr erkannt, dass es auch bei den Metallen sehr häufig Mikroorganismen sind, die Schäden auslösen und/oder verstärken. Es wird geschätzt, dass bei bis zu 20% aller Korrosionsschäden Mikroben mit im Spiel sind. Der hierdurch entstehende volkswirtschaftliche Schaden liegt alleine in Deutschland im Bereich von mehreren Milliarden DM [1,2].

Alleine das Auftreten dieser Biofilme führt bei vielen Anlagenteilen bereits zu wirtschaftlichen Schäden. Bei Wärmetauschern wird der Wärmeübergang erschwert, der Strömungswiderstand wird deutlich erhöht und bei Maschinen in der Nahrungsmittelindustrie führt ein mikrobieller Bewuchs möglicherweise dazu, dass ein Produkt mit Organismen belastet wird und/oder die Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen das Produkt beeinflussen.

Führen die in dem Biofilm aktiven Mikroorganismen noch zu einem Korrosionsangriff, so kann der wirtschaftliche Schaden immens groß werden. Interessant und wichtig ist dabei, dass Mikroorganismen keine "neue Form" der Korrosion bewirken, sondern dass die thermodynamischen Hintergründe die gleichen sind wie bei der klassischen Korrosion; die Mikroorganismen beeinflussen nach heutigem Kenntnisstand lediglich die Kinetik des Reaktionsablaufes [1,2,3].

Das Freie Korrosionspotential als Kenngröße für die Korrosionsgefährdung

Die hohe Korrosionsbeständigkeit der nichtrostenden Stähle basiert auf der spontanen Bildung einer Passivschicht auf der Stahloberfläche. Diese Passivschicht stellt in einem weiten Potentialbereich einen sehr effektiven Korrosionsschutz dar. Wird der Stahl anodisch polarisiert, so tritt eine Gefährdung auf. Im "klassischen" Korrosionsbereich treten solche Gefährdungen beispielsweise durch Fremdstrombeeinflussung auf und im Labor werden solche künstlichen Polarisationsvorgänge benutzt, um die Qualität des Stahles und seiner Oberfläche für bestimmte Einsatzbedingungen zu prüfen.

Wirken keine dieser genannten äußeren Einflüsse, d.h. liegt keine künstliche Polarisierung vor, so nimmt der Stahl das sogenannte freie Korrosionspotential (Ruhepotential) ein. Dieses Potential sollte im stabil passiven Bereich der Stromdichte-Potentialkurve (Bereich um U_1) liegen (Abb. 1).

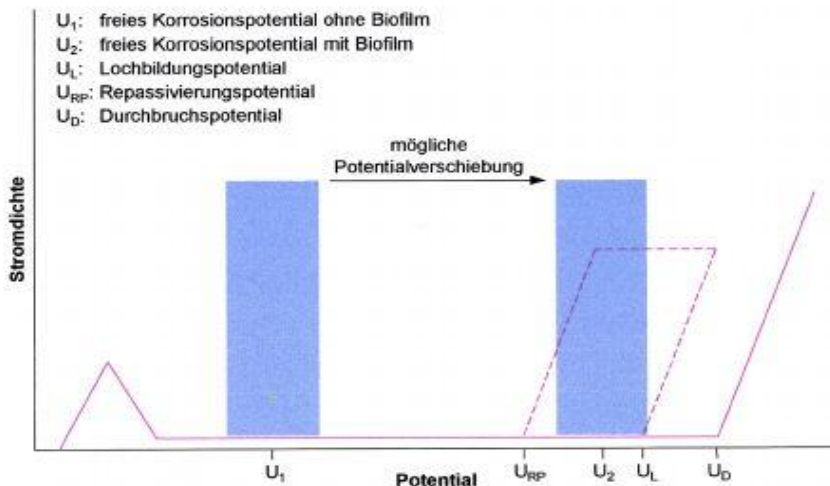


Abb. 1: Schematische und vereinfachte Darstellung des Stromdichte - Potentialverlaufs eines rostfreien Stahls

Im Bereich hoher Potentiale existiert für jeden nichtrostenden Stahl ein Potentialbereich, in dem der Werkstoff flächig aufgelöst wird. In diesem, dem sogenannten Transpassivbereich (Potentiale oberhalb U_D) korrodiert ein nichtrostender Stahl wie ein Baustahl, d.h., er zeigt keine Passivität. Bereits unterhalb dieses Grenzpotentials (U_D) kann ein Werkstoff selektiv an irgendwelchen Schwachstellen in der Passivschicht angegriffen und damit die Passivschicht örtlich durchbrochen werden. Der Korrosionsmechanismus, der jetzt ausgelöst wird, ist der sogenannte Lochfraß, d.h., ausgehend von einem kleinen Durchbruch in der Passivschicht breitet sich unterhalb der weitgehend intakten Oberfläche ein höhlenartiger Angriffsverlauf aus. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist dabei sehr hoch, da einer großen Kathodenfläche auf der Außenhaut des Bauteiles eine kleine Anodenfläche im Loch gegenübersteht. Die typische Ausbildung eines derartigen Lochfraßes zeigt Abb. 2. Die dunklen Bereiche am oberen und unteren Bildrand zeigen die Einbettmasse, und in der Mitte ist als helle Fläche der Grundwerkstoff zu sehen. Deutlich ist die durch Lochkorrosion entstandene Aushöhlung erkennbar, die über eine mit dem Auge meist nicht sichtbare, nadelstichartige Anfressung mit der Werkstückoberfläche verbunden ist [4,5].

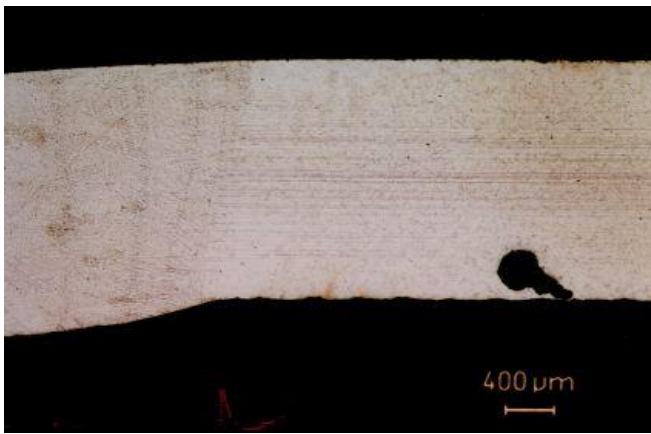


Abb. 2: Lochfraß in einem rostfreien Stahl; hell: Metall, dunkel: Einbettmasse

Wie oben beschrieben, kann das freie Korrosionspotential bei rostfreiem Stahl als Kenngröße für das Auftreten von Korrosion am Werkstoff genutzt werden. Liegt es über dem Repassivierungspotential (URP), so befindet sich der Werkstoff in einem Zustand labiler Lochkorrosionsbeständigkeit. Tritt in diesem Zustand Korrosion auf, so kann die korrodierende Stelle nicht wieder repassivieren und ein stabiler Lochfraß kann eintreten, der im allgemeinen wegen seiner hohen Korrosionsgeschwindigkeit zu einem schnellen Ausfall des Bauteils führt. Für gewöhnlich sind die Schweißnähte und die Wärmeeinflußzone mit den Anlauffarben die Stellen, an denen ein Bauteil die schlechteste Korrosionsbeständigkeit aufweist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Aufbau der Passivschicht durch die Anlauffarben gestört ist und damit kein ausreichender Korrosionsschutz besteht. Zusätzlich ist das beim Schweißen entstandene Gefüge nicht so homogen wie der Ausgangswerkstoff und dadurch auch nicht so korrosionsbeständig. Dies führt dazu, dass MIC bevorzugt im Bereich von Schweißnähten auftritt.

Mikroorganismen verändern das Freie Korrosionspotential

Für den Einsatz von nichtrostenden Stählen ist es entscheidend, dass das freie Korrosionspotential nicht in dem Bereich einer Lochfraßgefährdung (gestrichelter Bereich in Abb. 1) liegt, bzw. dass die Stähle nicht in diesen Bereich hinein polarisiert werden. Genau dies bewirken jedoch die Mikroorganismen in bestimmten Biofilmen. Abb. 3 zeigt hierzu die Veränderung des freien Korrosionspotentials einer Probe aus nichtrostendem Stahl in einer mit Bakterien aus einer schadhafte Rohrprüfanlage angeimpften Prüflösung im Vergleich mit einer nicht angeimpften Lösung. Zusätzlich ist auch die Potentialkurve von angeimpftem Rheinwasser dargestellt. Die Konzentrationen der Komponenten der Prüflösung sind dabei so gewählt, dass sie der Situation im natürlichen Flußwasser des Rheins entsprechen. Ausgehend von vollentsalztem Wasser wird diese Prüflösung synthetisch aufgebaut und hat damit einen hohen Definiertheitsgrad; die sonst in natürlichen Wässern üblichen jahreszeitlichen Schwankungen in der Wasserzusammensetzung fehlen somit gänzlich.

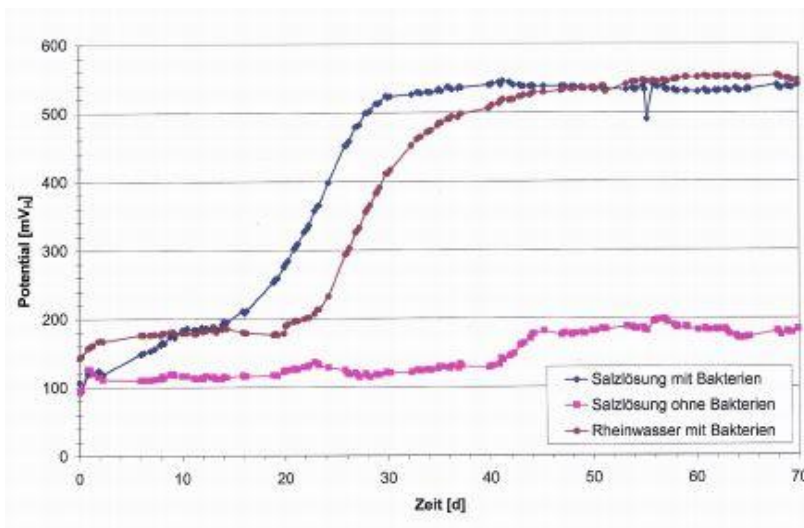


Abb. 3: Einfluß des Mediums und des Animpfmateri als auf den Potentialanstieg

In den angeimpften Prüflösungen findet eine Besiedelung der Metalloberfläche mit Biofilm statt und nach einer kurzen Inkubationszeit steigt das freie Korrosionspotential an. Ausgehend von einem Potential, wie es in einem sterilen Medium mit gleicher Zusammensetzung vorliegen würde, erhöht sich das Potential innerhalb weniger Tage sehr stark, um sich auf einem deutlich höheren Niveau wieder zu stabilisieren. Diese Form des Potentialanstieges wurde bei zahlreichen Untersuchungen gezeigt und konnte auch bei Schadensfällen beobachtet werden [1,2].

Über biologisch beeinflusste Korrosionsschäden in Kühlwasserkreisläufen wurden mittlerweile zahlreiche Publikationen verfaßt [3]. Zum Beispiel traten Anfang der 90er Jahre plötzlich Schadensfälle in einem Kühlwasserkreislauf auf, die nur durch die mikrobielle Aktivität erklärt werden konnten. Diese Leckagen traten in einem Temperaturbereich auf, in dem die eingesetzten Werkstoffe bis dahin als beständig galten. Auf der Basis dieser Korrelation zwischen Temperatur und Schadensfällen wurden an der Fachhochschule einige Versuche zum Einfluß der Temperatur auf die mikrobiell hervorgerufene Potentialveränderung durchgeführt. Weiterhin erfolgten Untersuchungen zum Einfluß der Nährstoffsituation und einer gezielten Inhibierung von biologischen Reaktionsmechanismen auf den Potentialanstieg. In einem weiteren Arbeitsschritt wird der Einfluß von bestimmten Reaktionsmechanismen auf den Effekt des Potentialanstieges untersucht, hier wurde bislang insbesondere der Einfluß von manganoxidierenden Mikroorganismen beobachtet. Nachfolgend wird auszugsweise über die bisher gewonnenen Versuchsergebnisse berichtet.

Systematik und Vorgehensweise

Zu Beginn der mikrobiologischen Untersuchungen an dem Problem der Interaktion von metallischem Werkstoff und den Komponenten des aufwachsenden Biofilms mußte geklärt werden, mit welchen Methoden gearbeitet werden sollte. Biochemische Techniken zur Strukturanalyse der exopolymere Substanzen standen dabei ebenso zur Diskussion wie gentechnische Reaktionsmechanismen zur Identifikation einzelner Bakterienarten. Bereits mit relativ einfachen Kulturmethoden konnten in dem schleimigen Belag aus einer korrodierten Rohrleitung eine Vielzahl an aeroben und fakultativ anaeroben, heterotrophen Mikroorganismen, Thiobacillen, sulfatreduzierenden Bakterien, Clostridien, ammonium- oder nitritoxidierende Bakterien und Denitrifikanten nachgewiesen werden. Um dennoch in diesem - zumindest vordergründig - sehr komplexen System eine gewisse Struktur zu erhalten, die den funktionellen Zusammenhang zwischen mikrobiellem Wachstum und dem Anstieg des Freien Korrosionspotentials erkennen läßt, wurde eine ökologisch orientierte Vorgehensweise gewählt.

Dabei ist zuerst die Frage nach den wirksamen Umweltfaktoren zu beantworten, die am jeweiligen Standort das Verhalten der vorkommenden oder eingetragenen Mikroorganismen bestimmen. Die systematische Variation physikalisch - chemischer Parameter im Laborexperiment als typischer Ansatz der mikrobiellen Ökologie erlaubt eine kontrollierte Reduktion der Komplexität des Systems wäßrige

Phase/Biofilm/Werkstoff. Voraussetzung für entsprechende Versuche, die an den Standortbedingungen orientiert sind, ist die Kenntnis des Sauerstoffgehalts im Wasser, des pH-Wertes, der Konzentration von essentiellen Kationen und Anionen, der Temperatur, der Belastung mit organischen Substanzen sowie der Lichtverhältnisse. Unter Berücksichtigung dieser Fakten konnte ein erster entscheidender Versuch durchgeführt werden, bei dem das bis dahin verwendete natürliche Rheinwasser durch eine definierte Prüflösung ersetzt wurde (Abb. 3). Somit führten die ersten Variationen der Umgebungsbedingungen zu einem vereinfachten System mit erhöhter Reproduzierbarkeit, da nun unabhängig von den jahreszeitlichen Schwankungen im natürlichen System gearbeitet werden kann.

Als weiterer abiotischer Umweltfaktor ist die Temperatur entscheidend für die Artenzusammensetzung am Standort. Entsprechend der Tatsache, dass Korrosionsschäden nur unterhalb von 50 °C beobachtet werden, findet man in den schleimigen Belägen auch fast keine Bakterien, die bei dieser Temperatur noch stoffwechselphysiologisch aktiv sind. Das Temperaturprofil verschiedener Stoffwechseltypen folgt vielmehr jenem Kurvenverlauf, der für mesophile Mikroorganismen charakteristisch ist, die in einem Bereich von 10 °C bis 45 °C mit einem Optimum, das meist zwischen 30 °C und 40 °C liegt, wachsen können. Der Potentialverlauf für angeimpfte Prüflösungen bei verschiedenen Temperaturen, aber sonst gleichen Bedingungen ist in Abb. 4 gezeigt.

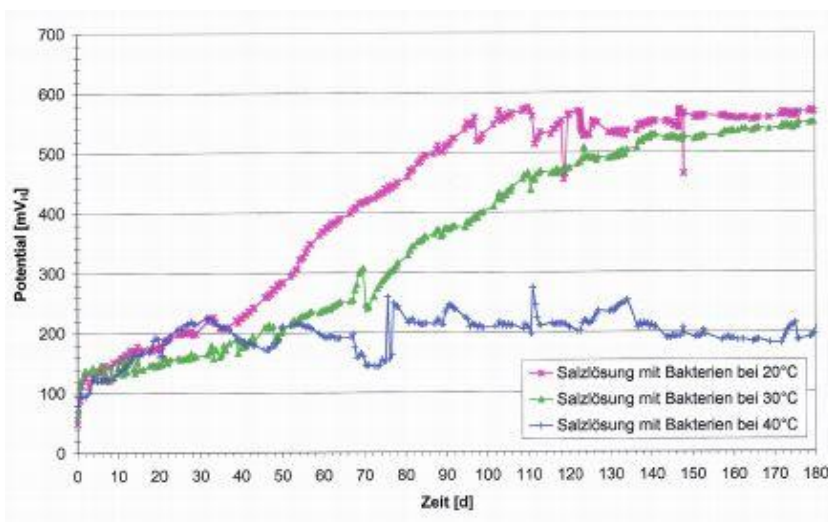


Abb. 4: Einfluß der Temperatur auf den Potentialanstieg

Im Gegensatz zu der bisher in Kühlkreisläufen beobachteten Temperatur-abhängigkeit findet unter Laborbedingungen bereits bei einer Temperatur von 30 °C nur noch ein verzögerter Potentialanstieg statt und bei einer Temperatur von 40 °C bleibt ein Anstieg völlig aus. Es wird vermutet, dass für den Potentialanstieg nicht nur eine Bakterienart verantwortlich ist sondern mehrere, wobei jede Art ihr Optimum bei einer anderen Temperatur hat. Da die meisten Bakterien ihr Optimum bei 20 °C haben, kommt es hier sehr schnell zu einem Potentialanstieg. Bei 30 °C sind bereits weniger Bakterienarten aktiv, wodurch es zu einer Verzögerung des Potentialanstieges kommt. Unter Laborbedingungen sind bei 40 °C nur noch sehr wenige Bakterien aktiv, die nicht mehr ausreichen, um einen Potentialanstieg hervorzurufen. Zusätzlich kommt bei Laborbedingungen hinzu, dass keine neuen Bakterien von außen in das System hineingetragen werden. Unter Betriebsbedingungen wird durch das Flußwasser immer eine gewisse Menge an Bakterien aus der Flußwasserfiltration zugeliefert, während dies unter Laborbedingungen mit einer definierten Prüflösung ausbleibt.

Da in der Literatur verschiedentlich über eine Beteiligung von manganoxidierenden Mikroorganismen berichtet wird, wurde der Einfluß der Mangankonzentration in der Prüflösung auf den Potentialanstieg untersucht. Wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, beginnt das Potential bei einer Standard-Mangankonzentration, wie sie im Rheinwasser vorliegt, relativ früh mit dem Anstieg und erreicht rasch das Endpotential. Lediglich in der Höhe des Endpotentials gibt es Unterschiede; im unbegasteten Versuch mit einem niedrigeren Sauerstoffgehalt liegt das Endpotential höher als beim begasteten Versuch. Die Steigungen der Kurven im Bereich des Potentialanstiegs sind jedoch nahezu gleich. Beim Versuch mit einer sehr stark

erhöhten Mangankonzentration steigt das Potential sofort ohne Inkubationsphase an, jedoch nur auf einen Wert der deutlich unterhalb der Niveaus für die Versuche mit Standardkonzentrationen liegt. Dies läßt vermuten, dass die sich ausbildende, sehr dichte Mangandioxid-Schicht, die Diffusion von Sauerstoff zu jenen Bakterien behindert, die direkt auf der Metalloberfläche siedeln und am Korrosionsangriff beteiligt sind. Dies führt dazu, dass kein weiterer Potentialanstieg mehr möglich ist.

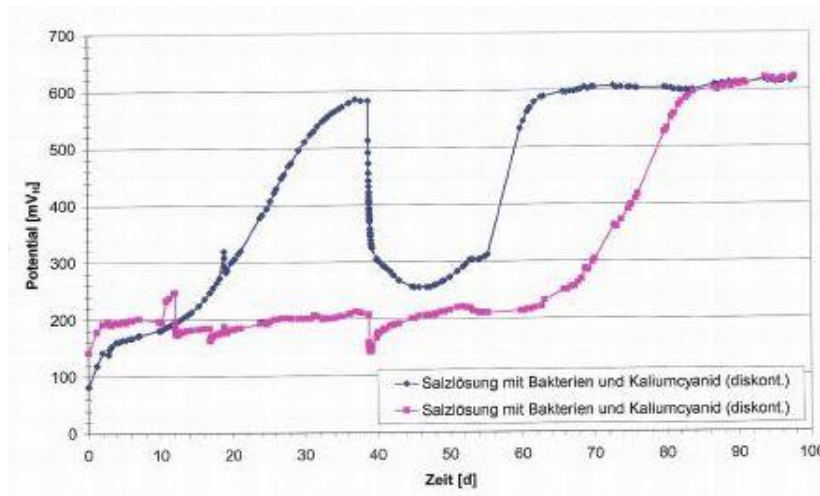


Abb. 5: Einfluß von Mangan auf den Potentialanstieg

Beim Versuch ohne Manganzufuhr findet zwar auch ein Potentialanstieg statt, allerdings nur sehr stark verzögert. Dies rührt daher, dass sich kein völlig manganfreier Versuch durchführen läßt. In Spuren ist Mangan immer von Beginn an im System vorhanden. Dieses Mangan sammelt sich im Laufe der Zeit auf der Metalloberfläche an und führt dann letztendlich auch zu einem Potentialanstieg, der das Endniveau der Versuche mit einer Standard-Mangankonzentration erreicht. Dieses Ergebnis belegt, dass die manganoxidierenden Mikroorganismen bei dem hier beobachteten mikrobiell beeinflussten Potentialanstieg eine Rolle spielen.

Weitere wichtige Einflußfaktoren, die ebenfalls im Rahmen des MIC-Projektes untersucht wurden, sind die ständig zugeführten Kohlenstoffquellen, welche die Energie für das Wachstum der Bakterien liefern. Wie aus Abb. 6 hervorgeht erreichen alle Versuche, unabhängig von der Kohlenstoffquelle, das gleiche Endpotential, welches auf dem Niveau einer angeimpften Prüflösung liegt, die ansonsten keine weiteren Zusatzstoffe enthält.

Lediglich die Geschwindigkeit des Anstieges und die Länge der Inkubationsphase hängen von der Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle und der Art und Weise ab, wie sie zugegeben wird. Den steilsten Anstieg zeigt der Standardversuch, der ganz ohne Kohlenstoffquelle durchgeführt wurde. Bei den Versuchen mit kontinuierlicher Zugabe von Glucose und Acetat in verschiedenen Konzentrationen ist der Anstieg geringer als beim Standardversuch. Beim Versuch mit diskontinuierlicher Zugabe von Ethanol ist deutlich erkennbar, wann es zugegeben wurde und wie lange es als Energiequelle zur Verfügung stand. Jeweils nach der Zugabe fällt das Potential ab, bis das Ethanol verbraucht ist, wonach das Potential dann fast schlagartig wieder ansteigt. Auch unter diesen Bedingungen erreicht das Potential aber letztendlich das gleiche Niveau wie bei kontinuierlicher Zugabe der Kohlenstoffquelle. Aus diesem Ergebnis lässt sich ableiten, dass gerade bei einer nährstoffarmen Situation der mikrobiell induzierte Potentialanstieg sehr rasch erfolgt und dass bei einem sehr hohen Nährstoffangebot dieser Potentialanstieg sogar ganz unterdrückt werden kann (siehe Versuch mit diskontinuierlicher Ethanolzugabe in Abb. 6).

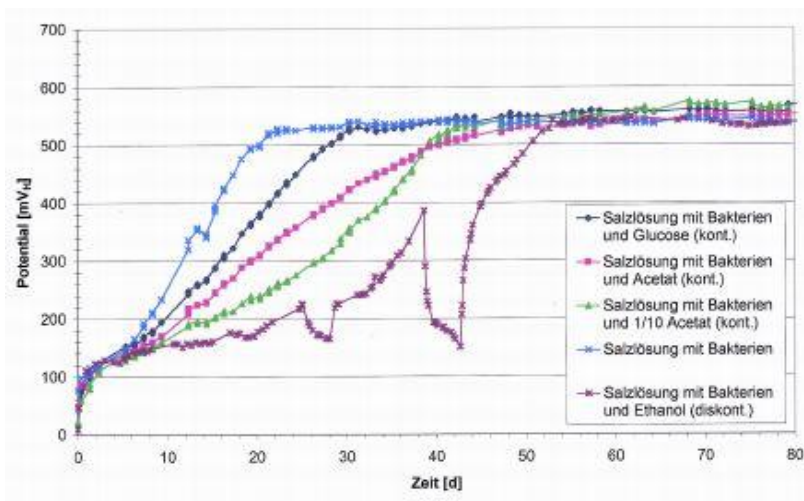


Abb. 6: Einfluß verschiedener Kohlenstoff- und Energiequellen auf den Potentialanstieg

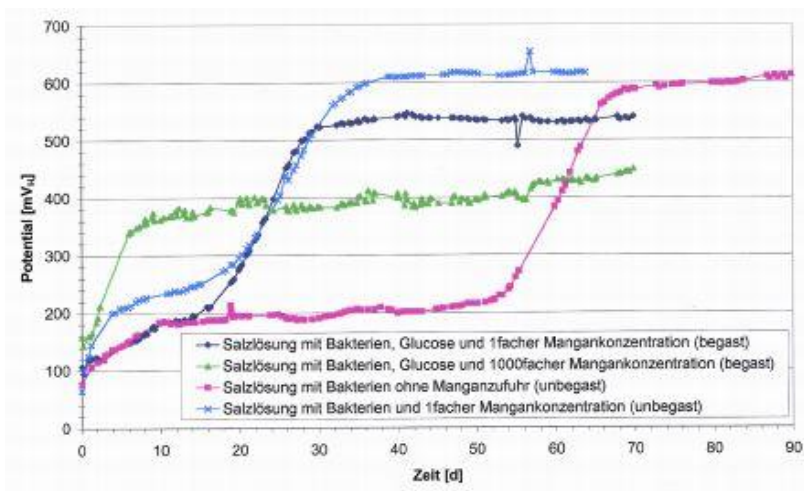


Abb. 7: Einfluß eines biologisch wirksamen Inhibitors auf den Potentialanstieg

Abb. 7 zeigt beispielhaft den Einfluß von biologisch wirkenden Inhibitoren auf den Potentialanstieg. Beim ersten Versuch wurde der Hemmstoff Cyanid am 12., 16. und 38. Versuchstag zugegeben. Beim zweiten Versuch wurde der Hemmstoff dagegen einmalig am 38. Versuchstag zugegeben. Die Zugabe von Cyanid führte bei allen Versuchen, bei denen das Potential vorher angestiegen war, jeweils zu einem deutlichen Abfall auf das in abiotischen Versuchen in diesen Prüflösungen übliche Potential. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass der Potentialanstieg direkt mit einer mikrobiellen Stoffwechselaktivität zusammenhängt. Bei einer kontinuierlichen Zugabe von Hemmstoffen, beispielsweise direkt als Bestandteil der Vorratslösung zugegeben, kann der Potentialanstieg vollständig verhindert werden.

Geplante Untersuchungen, Ausblick

Aufgrund der offensichtlichen Korrelation im Temperaturverhalten zwischen dem elektrochemischen Verhalten und dem Wachstum der Bakterien sind Experimente geplant, in denen durch Eingriffe in den mikrobiellen Stoffwechsel die Vermutung einer direkten Kopplung gestützt werden kann.

Durch Zugabe von spezifischen Hemmstoffen und Entkopplern kann der bakterielle Stoffwechsel an bestimmten Stellen der Elektronentransportkette oder die Gewinnung von Energie zum Erhalt und Wachstum der Mikroorganismen unterbrochen werden. Sofern gleichzeitig der Anstieg des Freien Korrosionspotentials partiell oder vollständig unterbleibt, ist dies ein weiteres Indiz für die Nutzung der Potentialdifferenz zwischen Werkstoff und wäßriger Phase durch die Mikroorganismen. Das unter Einwirkung eines spezifischen Hemmstoffes erreichte Potentialniveau ermöglicht dann den Rückschluß auf denjenigen Elektronencarrier in der bakteriellen Atmungskette, auf den die Elektronen "ggf. über

mehrere Zwischenschritte“ vom Werkstoff aus übertragen werden. Ist die Kopplungsstelle bekannt, so lassen sich daraus die für den Aufbau von bakterieller Biomasse gewinnbare Energie problemlos abschätzen und somit die Objekte der thermodynamischen Betrachtung konkret spezifizieren.

Literatur

- [1] E. Heitz, H.-C. Flemming, W. Sand, Microbially influenced corrosion of materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1996)
- [2] S. Watkins Borenstein, Microbiologically influenced corrosion handbook, Industrial Press Inc. (1994)
- [3] D. Thierry, Aspects of microbially induced corrosion, EFC by the institute of materials (1997)
- [4] H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona (1990)
- [5] P. Gümpel, Rostfreie Stähle, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim (1996)

Kontakte

Prof. Dr.-Ing. Paul Gümpel, Fachhochschule Konstanz, Brauneggerstr. 55, 78462 Konstanz, Tel. 07531/206-316, Fax. 07531/206-448, e-mail: guempel@fh-konstanz.de

Dr. rer. nat. Rainer Kreikenbohm, Fachhochschule Konstanz, Brauneggerstr. 55, 78462 Konstanz, Tel. 07531/206-313, Fax. 07531/206-448