

EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN INDUCIDA POR BACTERIA SULFATO REDUCTORA EN UN ACERO INOXIDABLE 316L

Yelitza Figueroa de Gil ^{1*}, Sonia Camero ², José L. Prin ¹, Roberto Réquíz ³

1: Instituto de Investigación en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA), Universidad de Oriente. Cumaná, Venezuela.

2: Facultad de Ingeniería, Escuela de Metalurgia y Ciencia de los Materiales, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

3: Dpto. de Ciencia de los Materiales, Laboratorio de Corrosión, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela.

* E-mail: yelidegil@hotmail.com

Recibido: 22-Jul-2007; Revisado: 08-Jun-2008; Aceptado: 11-Jun-2008

Publicado On-Line: 30-Jun-2008

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Los aceros inoxidable 316L son ampliamente usados en las industrias química, petroquímica, térmica y nuclear debido a su excelente resistencia a la corrosión, buenas propiedades mecánicas a elevadas temperaturas, además que pueden ser soldados por procesos muy variados. Sin embargo, estos aceros son susceptibles a la corrosión inducida por microorganismos, generando muchas veces daños significativos, que involucran pérdidas cuantiosas a la industria. En este estudio se evaluó la relación entre la microestructura y la corrosión inducida por bacterias sulfato reductoras (BSR), en un acero inoxidable austenítico 316L, soldado eléctricamente con material de aporte similar designado como electrodo ER316L. La caracterización de la microestructura y el daño por corrosión se determinó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y micro-análisis químico por espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (EDS). Además, se realizó análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET), para determinar las fases y precipitados presentes en las láminas del acero estudiado antes de ser sometido al daño. Los resultados muestran que el AISI 316L experimentó corrosión por efecto de BSR, es decir que la condiciones de anaerobiosis y la producción de sulfuro por las BSR interrumpe la película pasiva formada sobre el acero, generando una corrosión localizada con las típicas picaduras.

Palabras Claves: Aceros inoxidables, MEB, MET, Corrosión inducida por BSR.

Abstract

316L stainless steel is widely used in the chemical, petrochemical, thermal, and nuclear industries because of its excellent resistance to corrosion, good mechanical properties at high temperatures, and welding applicability by different processes. This steel, however, is highly susceptible to microorganism-induced corrosion, which results in significant damage involving huge losses to industry. This study assessed the relationship between the microstructure and the corrosion induced by sulphate-reducing bacteria (SRB) in a stainless austenitic grade steel, videlicet, the 316L, electrically welded with a like filler material known as ER316 filler. The microstructural characterization and the assessment of the corrosion were estimated by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) chemical microanalysis. Furthermore, transmission electronic microscopy (TEM) was used to determine what phases and precipitates were present in the steel sheets before subjecting them to harm. The results show that AISI 316L experimented corrosion by SRB, i.e., anaerobiosis and sulphur production interrupted the passive film formed on the steel surface, thus prompting a localized corrosion featuring the typical pits and craters.

Keywords: Stainless steel, SEM, TEM, BSR-Induced corrosion.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de los aceros inoxidables, los austeníticos son los más utilizados por su amplia variedad de propiedades. Se obtienen agregando Níquel a la aleación Fe-Cr, por lo que la estructura cristalina del material es austenítica a temperatura ambiente [1].

El mayor riesgo de estos aceros es que son susceptibles al fenómeno de sensibilización. Este

fenómeno fue observado por primera vez en la zona afectada por el calor en un acero inoxidable austenítico soldado, y puede producirse por un calentamiento prolongado seguido de un enfriamiento lento o por el contrario cuando los aceros inoxidables austeníticos son calentados entre 425 y 815 °C y luego enfriados, desarrollando una corrosión intergranular. La temperatura crítica está

alrededor de los 650 °C, donde la permanencia por pocos segundos es suficiente para permitir el deterioro del metal [2].

Los aceros inoxidables austeníticos 316L son ampliamente usados en las industrias química, petroquímica, térmica y nuclear debido a su excelente resistencia a la corrosión, buenas propiedades mecánicas a elevadas temperaturas, además que pueden ser soldados por procesos muy variados. Debido a su alta ductilidad y tenacidad, a su elevada resistencia a altas temperaturas y a la corrosión, estos aceros son utilizados en un amplio intervalo de temperatura (-196 y 900°C) [3]. Sin embargo, los procedimientos normales de soldadura introducen en el metal la posibilidad a la precipitación de una gran variedad de carburos, lo que trae como consecuencia que el acero sea susceptible a la corrosión, incluida la corrosión inducida por microorganismos, generando muchas veces daños significativos, que involucran pérdidas cuantiosas a la industria.

El papel de los microorganismos en la corrosión de los metales se ha venido incrementando en los últimos años. [4-8] Este tipo de corrosión se define como la inducida o promovida por la acción de agentes agresivos producidos por microorganismos o por la participación de éstos en las reacciones electroquímicas que ocurre en la superficie del metal [9]. Dentro de estos microorganismos están las bacterias sulfato reductoras (BSR), las cuales se encuentran frecuentemente implicadas en la corrosión del acero, cobre y aleaciones ferrosas. Ellas utilizan el sulfuro principalmente como un electrón receptor en su oxidación anaeróbica de compuestos orgánicos y como consecuencia se produce y se acumula una gran cantidad de sulfuro en su hábitat natural, participando de esta manera en la producción y transformación de depósitos naturales de minerales [9].

Son ampliamente conocidas las características de las BSR, ellas constituyen un grupo de microorganismo morfológicamente diverso, encontrándose células de formas esféricas, ovoides, bacilar, esporuladas y vibroides de 0,4 –3,0 µm de diámetro, generalmente las células pueden encontrarse separadas o en pareja. En su mayoría son gramnegativas, filamentosa y formadoras de esporas, y también pueden ser grampositivas, móviles y no móviles, presentando las móviles flagelos que pueden ser polar, bipolar, peritrico. Muchas especies de BSR pueden utilizar como donadores de electrones al H₂,

lactato, ácidos grasos, etanol, ácido di carboxílico. Además, tienen un crecimiento autotrófico en presencia de H₂, CO₂ y sulfato [10].

Con este estudio se evaluó la relación entre la microestructura y la corrosión inducida por bacterias sulfato reductoras, en un acero inoxidable austenítico 316L, soldado eléctricamente con material de aporte símil designado como electrodo ER316L

2. PARTE EXPERIMENTAL

El material utilizado en la investigación fueron láminas de acero inoxidable austenítico 316L soldadas, mediante un proceso de soldadura de arco con electrodo de tungsteno y atmósfera de gas inerte (TIG), utilizando como material de aporte un electrodo de acero inoxidable 316L, bajo una atmósfera inerte de Argón, a fin de comparar la susceptibilidad a la corrosión en las diferentes zonas que conforman la soldadura: metal base (MB), zona afectadas por el calor (ZAPC) y zona de fusión (ZF).

La composición química de la aleación en estudio se presenta en la Tabla 1, cuyos análisis se realizaron por espectrometría de masa.

Tabla 1. Composición química de las aleaciones estudiadas en % en peso.

	C	S	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
AISI 316L	0,03	0,016	0,44	1,57	16,50	11,52	2,18

Las muestras inicialmente fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), preparadas siguiendo la técnica convencional de pulido mecánico. Para esta caracterización se utilizó un microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL-30, el cual tiene incorporado un detector por espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (EDS) EDAX, trabajando a un potencial de aceleración 25 kV.

El análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) se realizó con la finalidad de determinar las fases y precipitados presentes en las láminas en estudio, utilizándose un equipo HITACHI H-600 con un voltaje de aceleración de 100 kV. Para la preparación de las muestras de discos finos o "foils", se cortaron las láminas a lo largo de la sección longitudinal a un espesor aproximado de 1mm, para luego ser desbastadas hasta alcanzar un

espesor de 0,5 mm terminado con desbaste fino con papel de carburo de silicio N° 600 y 800 hasta obtener un espesor final entre 0,05 y 0,04 mm, las cuales fueron troqueladas en forma de disco con diámetro de 3 mm. El adelgazamiento final de los discos se realizó mediante un electropulido de doble “jet”, utilizándose un equipo TENUPOL-2, lográndose adelgazar la muestra hasta hacerla transparente al haz de electrones, al cual es expuesta para su análisis. Por último, los discos se limpiaron con agua destilada, metanol, etanol y se secaron con papel de filtro.

Para los ensayos electroquímicos se utilizaron muestras de 1 cm² de área, las cuales fueron cortadas a partir de láminas rectangulares, de 10 x 10 x 3 mm. En el caso de las muestras soldadas se tomaron las zonas afectadas por el calor y las zonas de fusión. Las áreas expuestas al medio fueron preparadas siguiendo el procedimiento descrito para la preparación de muestras metalográficas.

Una vez preparada la superficie a exponer (1 cm²) se procedió a conectar un cable conductor, utilizando como material de aporte una aleación 60% Pb y 40% Sn, obteniéndose así el electrodo de trabajo. Como medio electrolítico se tomó como base medio basal el cual se preparó de acuerdo al método descrito por Postgate [10]; modificado por Lapage *et al.* [11]. La preparación para un litro de medio contiene: 0,5 g de KH₂PO₄; 1 g de NH₄Cl; 1 g de Na₂SO₄; 0,1 g de CaCl₂·2H₂O; 2 g de MgSO₄·7H₂O; 0,5 g de FeSO₄·7H₂O; 0,3 g de KCl; 1 g de extracto de levadura; y 0,1 g de ácido ascórbico.

Se utilizaron dos soluciones de trabajo:

- Solución inoculada con Bacterias Sulfato-Reductoras, la cual se preparó añadiéndole a 220 ml del medio basal 25 ml del cultivo puro de BSR las cuales fueron aisladas de agua con sedimento marino, en la zona costera “El Peñón” cercanas a los astilleros, en Cumaná, estado Sucre. Se obtuvieron las unidades formadoras de colonias por ml (ufc/ml), siguiendo la técnica de diluciones decimales seriadas desde (10⁻¹ hasta 10⁻¹⁰). Para ello, se colocó 1 ml de cada dilución de la muestra en placas de Petri, e inmediatamente se le añadió medio basal con agar (15 ml) líquido y enfriado a ± 45°C. Al solidificar el agar, las placas se colocaron en jarras anaeróbicas (BBL) bajo una atmósfera

controlada de H₂/CO₂ y se incubaron a 30°C hasta observar la aparición de colonias de color negro. El valor obtenido fue 1,3 x 10⁷ ufc/ml de BSR (*Desulfatamaculum thermoacetoxidans*). Este procedimiento se efectuó antes de las pruebas electroquímicas.

- Solución electrolítica estéril, la cual estaba constituida por 245 ml de medio basal líquido Postgate modificado, es decir, sin BSR.

Los ensayos electroquímicos se realizaron en condiciones de metal base y soldados de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- *Potencial a circuito abierto versus tiempo* (E_{ca} vs. t). El potencial fue medido respecto a un electrodo saturado de calomelano. Este ensayo permitió determinar el tiempo para el cual el sistema alcanzó el equilibrio.
- *Polarización potenciodinámica anódica*. Corriente versus potencial (I vs. E) hacia la región anódica. Este ensayo se inició desde el valor de potencial de circuito abierto E_{ca} y realizándose un barrido hacia la dirección anódica a una velocidad de 2 mV/seg. Para ello se utilizó una celda electrolítica convencional de tres electrodos, la cual fue debidamente esterilizada de acuerdo a los procedimientos microbiológicos a fin de mantener los medios completamente estériles. Se utilizó un electrodo de calomelano como electrodo de referencia y un electrodo de platino como electrodo auxiliar.
- *Corriente versus potencial desde la región catódica a la anódica*. Para generar las pendientes de Tafel, se seleccionó como valor de referencia el E_{corr}, al cual se le sumo y resto 0,3V (E_{corr} ± 0,3V), iniciándose el barrido para una pendiente catódica de Tafel en E_{corr} - 0,3V y finalizando en la pendiente anódica de Tafel en E_{corr} + 0,3V. La velocidad de barrido utilizada fue de 2mV/seg.
- *Resistencia de Polarización*. En este experimento los datos se obtuvieron en un intervalo de barrido de ± 20 mV alrededor de E_{corr}, La velocidad de barrido utilizada en estos ensayos fue de 2mV/seg.

El tiempo de crecimiento de las BSR en los medios de cultivos utilizados como electrolito fue de aproximadamente 25 días para cada ensayo, con

valores promedio de pH de 7,21, temperatura de 26°C y potencial redox de -0,87mV.

Todos los ensayos electroquímicos, se realizaron utilizando un potenciostato/galvanostato PRINCETON APPLIED RESEARCH EG&PARC 362, acoplado a un registrador HEWLETT PACKARD 70406B y un programador universal EG & PARC 175.

Una vez realizado los ensayos electroquímicos, se procedió a observar las muestras mediante microscopia electrónica de barrido, a fin de evaluar el daño producido por las bacterias y tratar de establecer una relación entre éste y los resultados obtenidos mediante las curvas de polarización potenciodinámicas.

Se realizaron análisis químico elemental por EDS a todas las muestras sometidas a proceso de corrosión para determinar en primer término la composición química elemental de los productos de corrosión. Luego las muestras fueron sumergidas en una solución de HCl al 20% y limpiadas con agua destilada de manera de remover los productos de corrosión. Seguidamente las muestras fueron atacadas con una solución de HCl (4 ml), HNO₃ (20 ml) y metano (20 ml) por aproximadamente 4 minutos para las muestras soldadas y 10 minutos para las muestras meta base, con la finalidad de observar en detalle el daño causado en el MEB.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1, corresponde a la zona de metal base de la aleación 316L, obtenida antes de los ensayos electroquímicos, donde se observa una microestructura de granos equiaxiales austeníticos, característico de estos aceros, así mismo se observan precipitados de forma globular, los cuales están localizados en la matriz austenítica.

Los microanálisis químicos realizados por EDS, muestran que estos precipitados son ricos en Cr y Mo. Estas partículas ricas en cromo y molibdeno podrían ser los carburos del tipo M₂₃C₆, donde M suele ser (Cr+Mo+Fe). De acuerdo a su ubicación y composición química, estos precipitados producen empobrecimiento de cromo en las áreas adyacentes a los mismos, lo cual traería como consecuencia la susceptibilidad del acero a la corrosión intergranular y corrosión por picaduras.

Por otra parte en la Figuras 2a y 2b, se presenta una micrografía obtenida de la ZAPC y ZF donde se observa un crecimiento del grano austenítico en la ZAPC, mientras que en la ZF se observa una microestructura constituida por ferrita δ con morfología vermicular, como se detalla en la Figura 2b. El microanálisis químico por EDS sobre la ferrita delta indica ligeros incrementos de Cr, debido a la mayor solubilidad de este elemento en la fase cúbica centrada en el cuerpo.

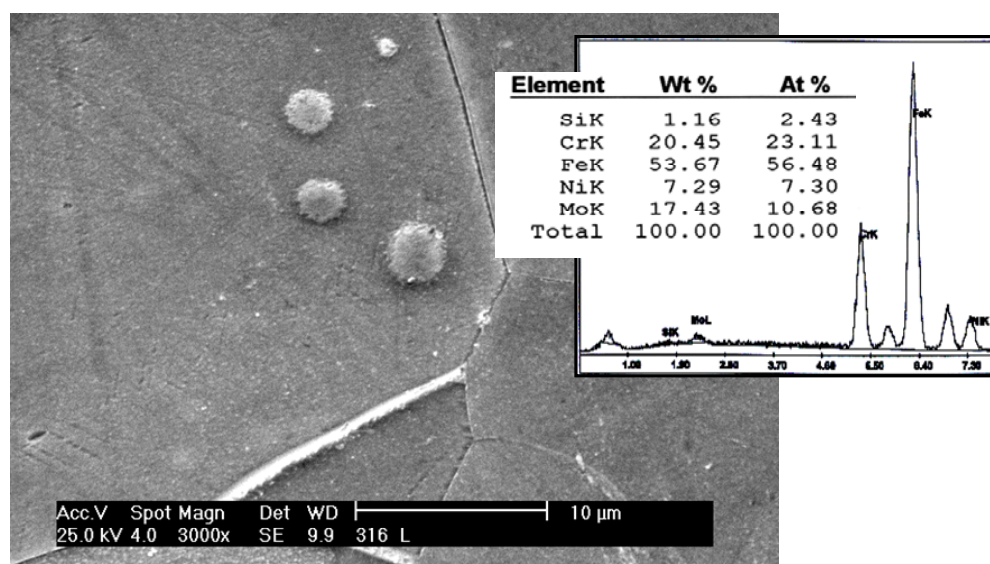


Figura 1. Micrografía por MEB y microanálisis químico general por EDS de una muestra de acero AISI 316L en la zona del metal base. Se observan precipitados globulares ricos en Mo, como lo indican su microanálisis químico puntuales por EDS.

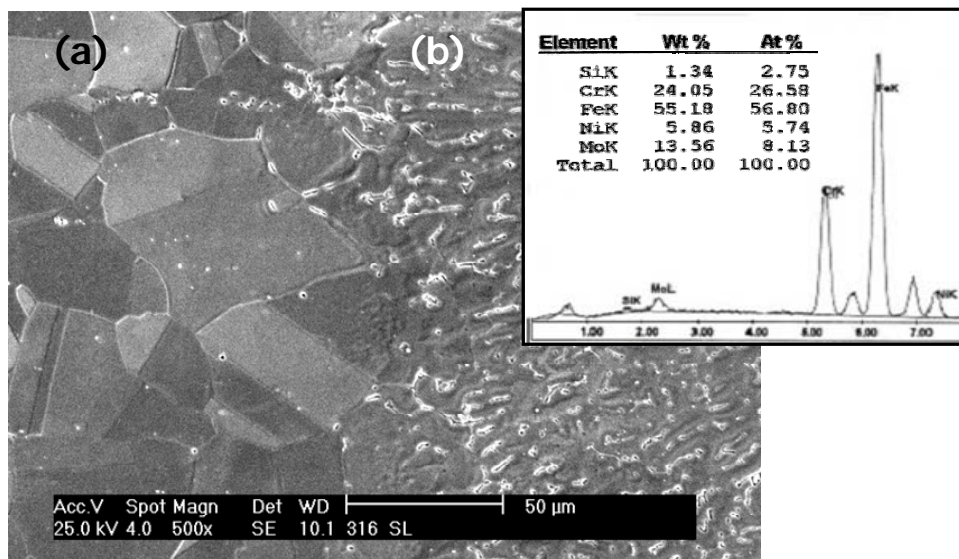


Figura. 2. Micrografía por MEB de una muestra AISI 316L y microanálisis químico puntual sobre (a) ZAPC, donde se observa un crecimiento pronunciado del grano austenítico. (b) ZF, donde se observa ferrita δ vermicular con su microanálisis químico general por EDS.

Los resultados obtenidos por MEB mostraron la presencia de segundas fases o precipitados en las diferentes zonas que conforman el cordón de soldadura, en la aleación en estudio, por lo fue necesario utilizar la técnica de microscopía electrónica de transmisión a fin de caracterizar los precipitados localizados. Esta caracterización se realizó mediante la indexación de patrones de difracción de electrones en los precipitados seleccionados, así como en la matriz.

En la Figura 3 se presenta una micrografía de la aleación AISI 316L en la zona del metal base, donde se observa una alta densidad de dislocaciones bordeando un precipitado del tipo $M_{23}C_6$, de forma angular, con tamaño un promedio de 1 μm .

Estudios han sugerido que, si se dan las condiciones termodinámicas locales dentro del grano austenítico, se podría lograr la nucleación de compuestos del tipo $M_{23}C_6$ en dislocaciones, dislocaciones parciales, fallas de apilamiento o impurezas que actúan como sustrato para una nucleación heterogénea [12,13].

En la Figura 4 se muestra la zona afectada por el calor para el AISI 316L, donde se aprecia la presencia de un precipitado de tamaño promedio de 2 μm , rodeado por dislocaciones en los subgranos de austenita. De acuerdo al parámetro de red $a = 10,23 \text{ \AA}$ obtenido de su patrón de difracción de electrones, este precipitado corresponde al tipo $M_{23}C_6$. Esta estructura cristalina de los precipitados originados a partir de los patrones de difracción de

electrones, coincide con la estructura reportada por otros investigadores [1,14,15]. Cabe señalar que los carburos formados durante el proceso de sensibilización tendrían un efecto específico durante los ensayos electroquímicos.

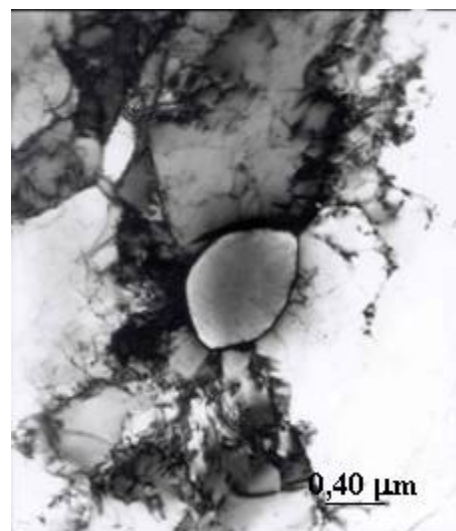


Figura 3. Micrografía de una muestra de acero AISI 316L por MET, donde se observan precipitados de forma angular intergranular del tipo $M_{23}C_6$ en el borde del grano.

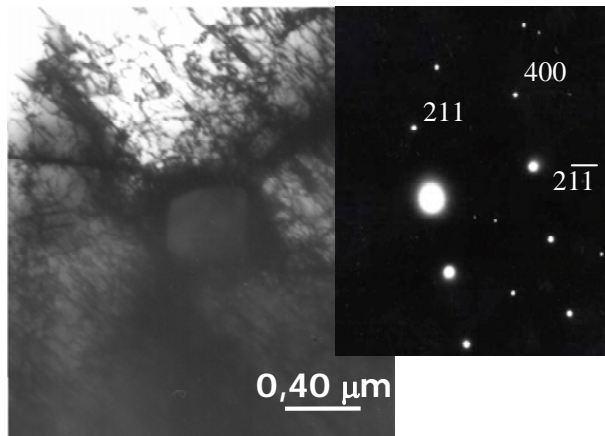


Figura 4. Micrografía de una muestra de acero AISI 316L por MET en la ZAPC, donde resalta la presencia de un precipitado con su patrón de difracción.

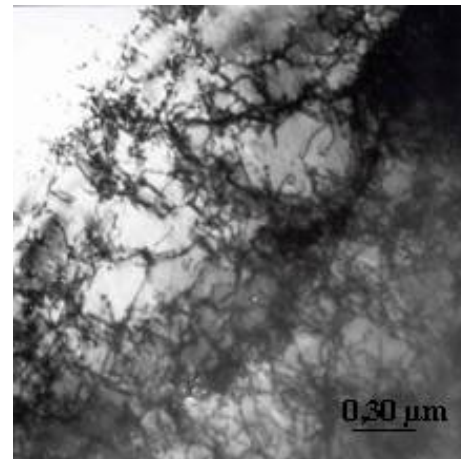


Figura 5. Micrografía de una muestra de acero AISI 316L por MET en la ZF, donde se observan: Subgranos de austenita, precipitados finos y dislocaciones.

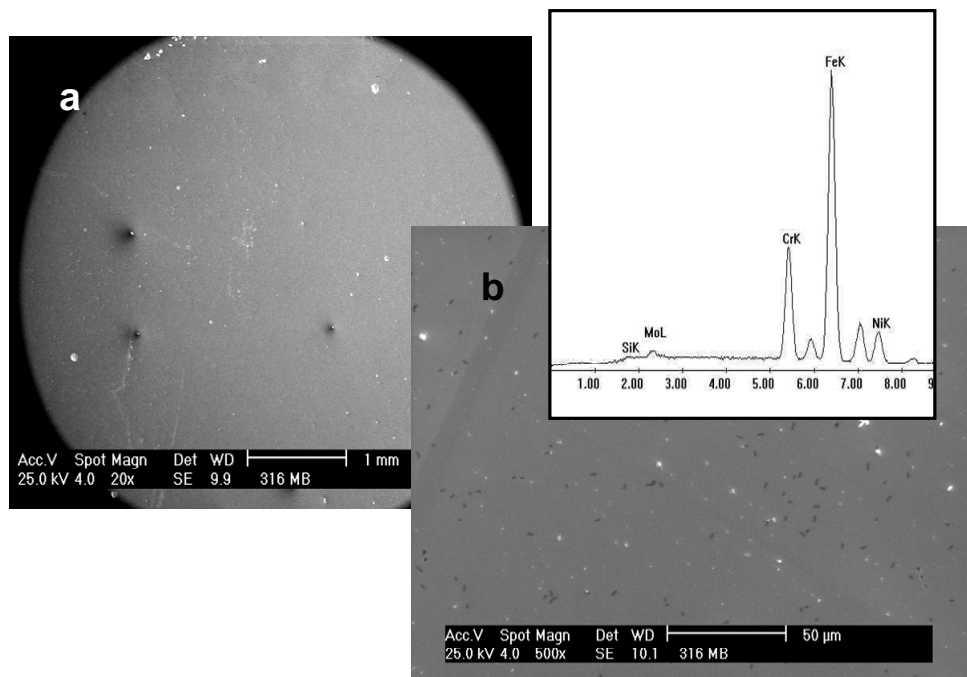


Figura 6. Micrografías por MEB de una muestra de acero inoxidable 316L en metal base, expuesta a un medio estéril (sin BSR). Se observa: (a) Vista general de la superficie con escasas picaduras. (b) Detalle de la superficie anterior con su microanálisis químico por EDS.

En la Figura 5, se presenta una fotomicrografía por MET de la muestra del AISI 316L en la zona de fusión donde se observan subgranos de austenita con la presencia de precipitados finos y una alta densidad de dislocaciones.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización realizada, tanto por MEB como por MET, la presencia de ferrita delta así como la de

precipitados principalmente del tipo $M_{23}C_6$ y M_6C , pudieran incidir a la susceptibilidad de estos aceros a la corrosión.

En las figuras siguientes se presenta la evaluación por MEB del daño por corrosión en las muestras, después de los ensayos electroquímicos, expuestas a un medio estéril (sin BSR) y a un medio inoculado con BSR.

3.1 Medio Estéril (sin BSR)

En la muestra correspondiente al metal base (Figuras 6a y 6b) se puede observar la formación de una película densa y uniforme con un tamaño promedio de picaduras de aproximadamente 100 μm . El microanálisis químico por EDS en la superficie expuesta de esta muestra, presentó solamente los elementos constituyentes del acero.

Por otra parte, en la zona afectada por el calor y zona de fusión se observó una mayor densidad de picaduras con tamaño promedio entre 50 y 100 μm , con presencia de cristales de cloruros como lo indica el microanálisis químico por EDS de las Figuras 7 y 8.

Esté fenómeno ha sido observado antes por Nivens *et al.* [15], quienes aún no tienen claro el rol exacto de la presencia de estos cristales de cloruros. Por otra parte, Ringas y Robinson [16], determinaron que en un medio estéril no se forma la película

protectora sobre la superficie de la aleación de acero, lo que permite el desarrollo de un proceso de corrosión, lo cual está en concordancia con los resultados encontrados en esta investigación.

Es importante resaltar que a pesar de ser un medio estéril (sin BSR), al cual fueron expuestas las muestras, se observó una densidad de picaduras significativa en la ZAPC y ZF, pudiendo estar asociadas a la presencia de cloro, como lo indica el microanálisis químico por EDS. Este cloro puede estar formando compuestos de cloruros en el medio, los cuales actuarían como sitios activos para la disolución anódica localizada, generando así, la presencia de picaduras, asociadas además a la presencia de segundas fases como ferrita delta y precipitados principalmente del tipo M_{23}C_6 y M_6C , encontrados en esta zona.

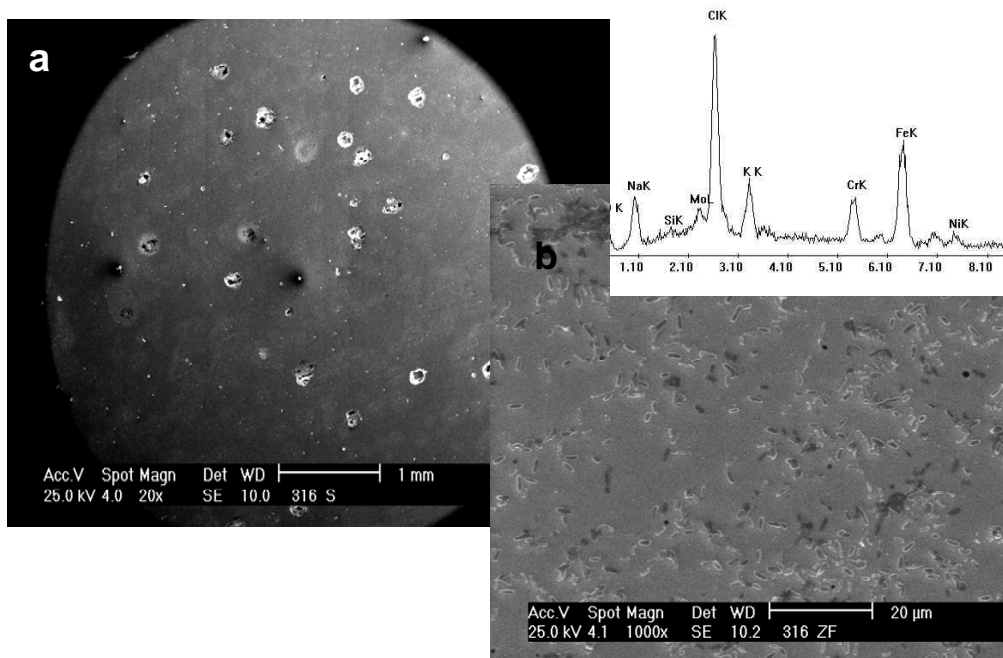


Figura 7. Micrográficas por MEB de un AISI 316L en la ZAPC, expuesta a un medio estéril. (a) Vista general donde se aprecia el daño por picaduras. (b) Detalle de la superficie mostrando picaduras con su EDS.

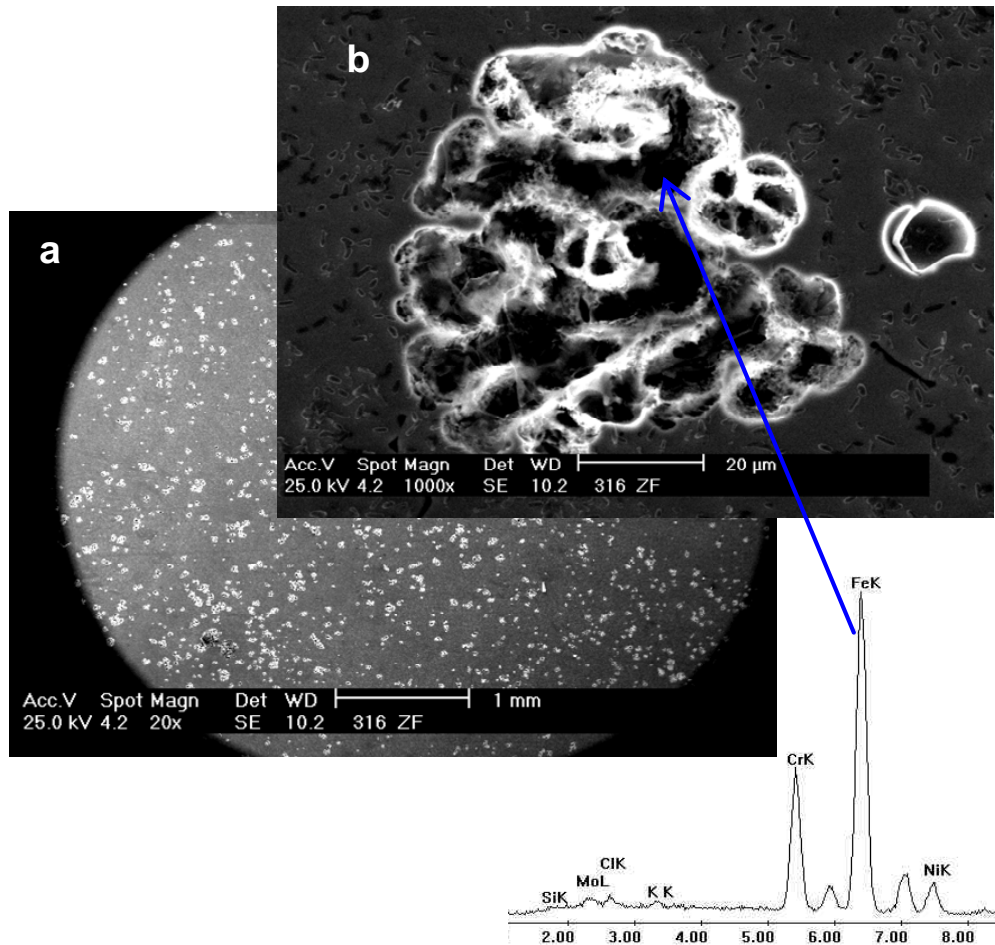


Figura 8. Micrografías por MEB de un AISI 316L en la zona fusión, expuesta a un medio estéril (sin BSR). (a) Vista general donde se observan picaduras distribuidas en toda la superficie. (b) Detalle de la picadura con su microanálisis químico por EDS.

3.2 Medio con BSR

En la Figura 9a se muestra una vista general de la superficie del metal base, después de ser expuesto a los ensayos electroquímicos en un electrolito con BSR, donde se aprecia la formación de una película delgada y una alta densidad de picaduras que están en el orden de 0,06 a 0,2 mm, relacionadas a los productos de corrosión.

Se puede observar que estas picaduras están asociadas a colonias bacterianas de diferentes tamaños con una orientación preferencial. Esto es sustentado por el microanálisis químico por EDS realizado sobre la picadura, el cual muestra la presencia de precipitados de azufre dentro de dichas colonias, lo que promueve el desarrollo de una corrosión localizada. Este azufre es usado por las BSR como último aceptor de electrones, para la oxidación de un compuesto orgánico en la reducción desasimilatoria del sulfato (SO_4^{-2}).

Generalmente éste no es asimilado por el microorganismo sino que es liberado hacia el ambiente externo como ión sulfuro (S^{-2}), el cual puede ser hidrolizado a sulfuro de hidrógeno (H_2S) o algún sulfuro metálico como el sulfuro férrico (FeS). La presencia de estos sulfuros ocasiona un aumento en las pendientes de Tafel de los procesos anódico y catódico, el cual resulta ser insuficiente para detener el ataque sobre la superficie. En general se puede decir que las capas de sulfuro no son protectoras de estas superficies [17].

En la Figura 9b se presenta una micrografía de esta muestra después de removido los productos de corrosión. Se observan picaduras y precipitados atacados, que de acuerdo a la caracterización realizada de esta muestra concuerda con los precipitados identificados que contienen Mo en la matriz austenítica

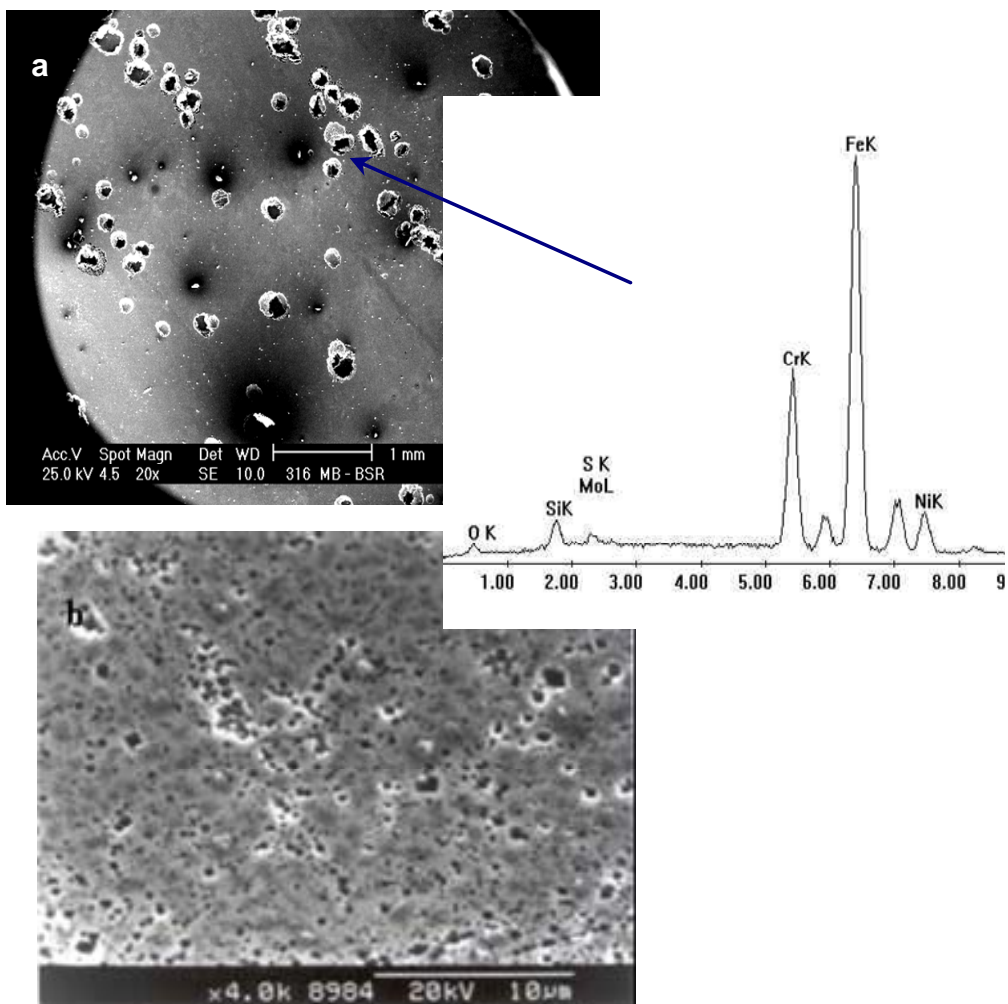


Figura 9. Micrografías por MEB de un AISI 316L en la zona de metal base, en medio inoculado con BSR: (a) Vista general de la superficie donde se observan picaduras, y presencia de colonias bacterianas creciendo sobre la superficie, acompañado de su EDS. (b) Después de removerse los productos de corrosión.

En las Figuras 10, 11 y 12 se muestran micrografías del AISI 316L en la ZAPC. En ella se puede observar una vista general de la superficie (Figura 10a), mostrando una biopelícula heterogénea con micropicaduras, asociadas a la presencia de cultivos de bacterias.

La combinación de un medio ambiente libre de oxígeno y el sulfuro producido por las BSR interrumpen la película pasiva sobre el acero, seguido por la corrosión localizada.

En la Figura 10b se aprecian zonas de productos de corrosión mezcladas con bacterias, donde se ha detectado un ataque por picaduras debajo de las colonias bacterianas. El microanálisis químico por

EDS indica la presencia de S y Fe, lo cual permite sugerir la formación de un sulfuro de hierro, Fe_xS_y . Además se detectó P, siendo este un nutriente esencial para el desarrollo de las BSR, como ya se indicó. De acuerdo con estos elementos químicos es posible confirmar la presencia de bacterias sulfato reductoras, en este caso *Desulfotomaculum thermoacetoxidans*.

En la Figura 11 se observa la presencia de Bacterias Sulfato Reductoras en el área, detectándose una alta densidad de células bacterianas confundidas con los productos de corrosión. A partir de la morfología observada se pudo identificar bacilos con tamaño promedio de 1,5 μm de largo y 0,4 μm de ancho.

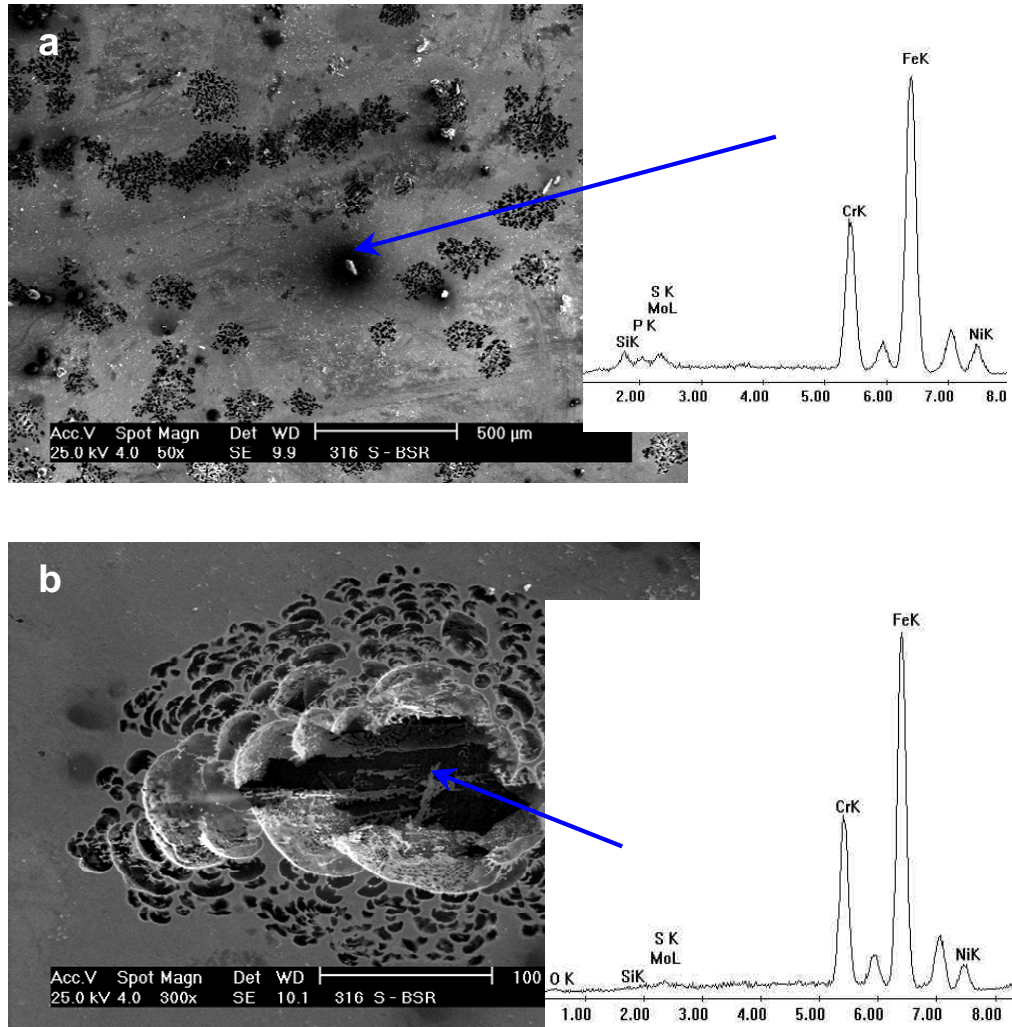


Figura 10. Micrografías por MEB de un AISI 316L en la ZAPC, expuesta a un medio con BSR, donde se observan: (a) Superficie mostrando el daño por picaduras asociadas a la presencia de BSR. (b) Detalle de picadura de morfología concéntrica, con su microanálisis químico elemental por EDS.

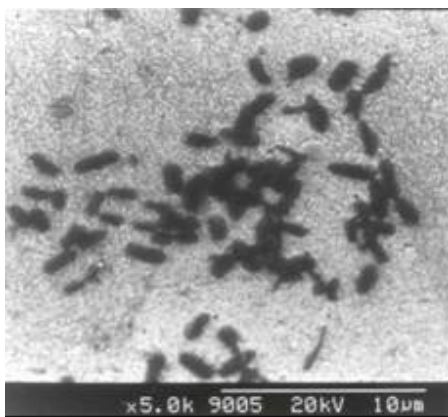


Figura 11. Micrografías por MEB de un AISI 316L en la zona afectada por el calor, donde se observan la presencia de colonias bacterianas.

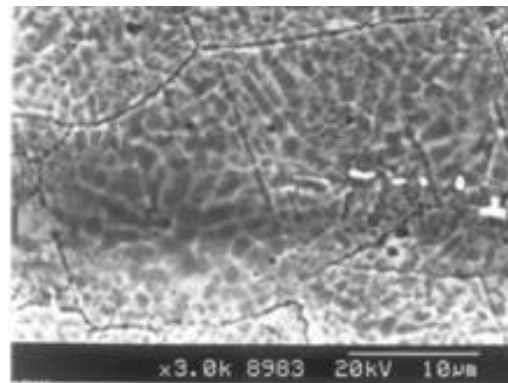


Figura 12. Micrografías por MEB de un AISI 316L en la zona afectada por el calor, expuesta a un medio con BSR, después de removerse los productos de corrosión, donde se observan: Picaduras, corrosión intergranular.

La presencia de BSR y los posibles precipitados de Fe_xS_y se explican por una adhesión al metal de las bacterias, formando una película de FeS precipitado (Fe^2 , H_2S , FeS , $2H$) mezclado con bacterias. Seguidamente, las bacterias sulfato reductoras comienzan a desarrollar una biopelícula, excretando inicialmente productos extracelulares que permitieron su adhesión a la superficie metálica y posteriormente H_2S a través de su metabolismo [18]. Una vez eliminados los productos de corrosión sobre estas muestras se reveló la evidencia de un proceso de corrosión intergranular en los límites de grano (Figura 12).

En las Figuras 13a y 13b se presentan micrografías del acero 316L en la zona de fusión. Una vista general de la superficie se muestra en la Figura 13a,

la cual presenta capas adheridas con apariencia de biopelículas. De igual manera se observó una corrosión localizada presentando picaduras distribuidas en toda el área, asociadas a productos de corrosión. Por otra parte, en la Figura 13b se observa un proceso de corrosión intergranular, como ya ha sido referido, éste está asociado al fenómeno de sensibilización durante el proceso de soldadura quedando la zona empobrecida en Cr. Éste tipo de corrosión, estaría asociada de igual manera a la presencia de ferrita delta vermicular en esta zona. Así mismo se observan depósitos de colonias de bacterias de bajo de las cuales se forman picaduras en presencia de S como lo indica su microanálisis químico por EDS.

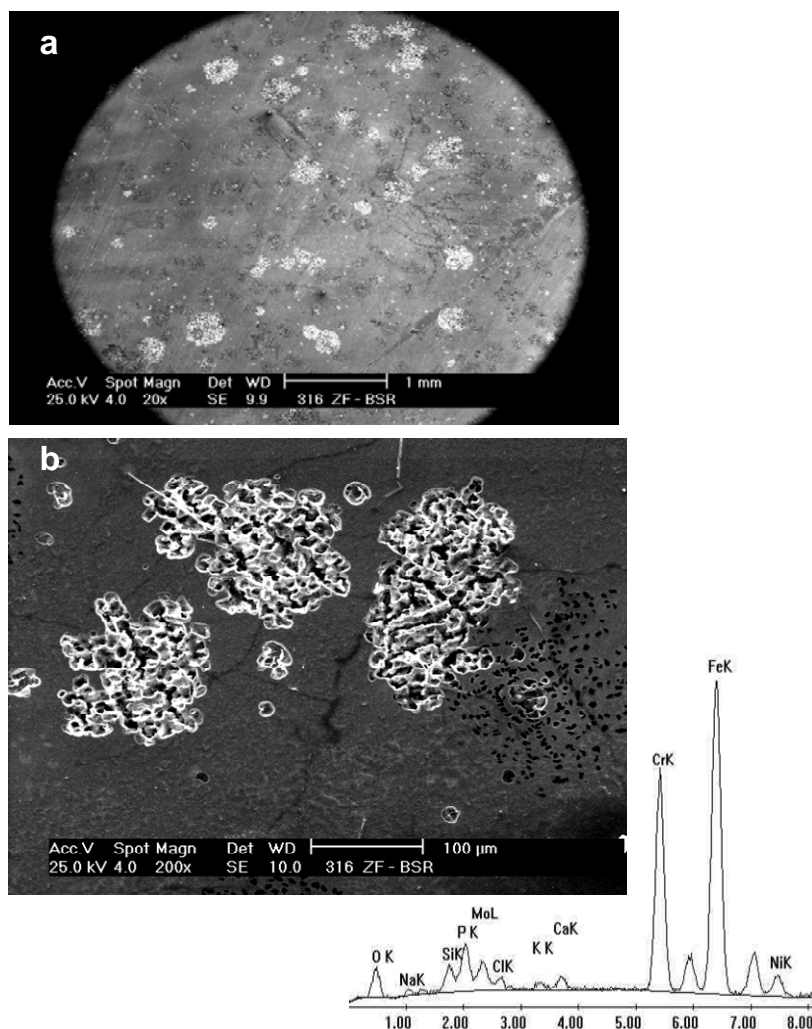


Figura 13. Micrografías por MEB de un AISI 316L en la zona de fusión, expuesta a un medio con BSR, donde se observan: (a) Vista general de la superficie. (b) Ataque intergranular en los límites de grano en la microestructura.

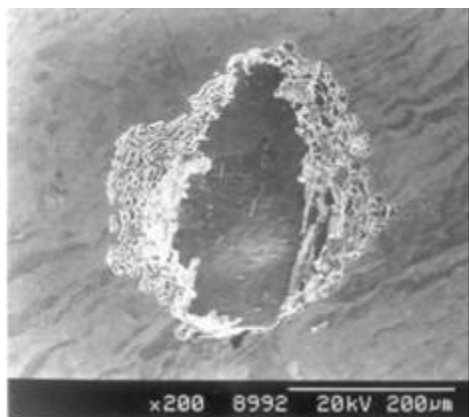


Figura 14. Micrografías por MEB de un acero inoxidable 316L en la zona de fusión, expuesta a un medio con BSR, después de removerse los productos de corrosión, donde se observa una picadura.

Una vez removidos los productos de corrosión se pudo observar picaduras en el área analizada como se muestra en la Figura 14.

La caracterización por MEB después de expuestas las muestras a los medios estériles e inoculados con BSR, indicaron que la corrosión ocurrió preferencialmente en la región modificada por la soldadura, es decir, la zona afectada por el calor y la zona de fusión.

Los resultados revelaron que el aceros inoxidables 316L experimentó corrosión en presencia de cultivos de bacterias sulfato reductoras del género y especie *Desulfotomaculum thermoacetoxidans*, lo cual es consistente con la teoría que sustenta que las BSR estimulan la corrosión localizada en las aleaciones de acero inoxidable por la generación de compuestos de azufre, los cuales son activadores de picaduras [19].

Estos micro-organismos son capaces también de modificar las reacciones de reducción de oxígeno debido al consumo del mismo para sus actividades metabólicas, las cuales se desarrollan en ausencia de oxígeno libre (condiciones anaerobias). En ausencia de O_2 , la actividad metabólica de las bacterias sulfato reductoras causa acumulación de sulfuro hacia la superficie del metal [20]. Esta es una particular evidencia de que la superficie está cubierta con una biopelícula como se presentó en las micrografías estudiadas.

4. CONCLUSIONES

- Se detectó una importante precipitación de carburos en la zona de fusión, como

consecuencia de la presencia simultánea de Mo en la aleación y su especial afinidad con el carbono.

- El análisis obtenido por MEB de las muestras después de ser expuesta al medio inoculado con BSR, confirman que efectivamente las bacterias o consorcios microbianos influyen en la corrosión de los aceros inoxidables, tanto en el metal base como en la soldadura, ocasionando picaduras y corrosión intergranular.
- Las picaduras y la corrosión intergranular fueron localizadas principalmente en la ZAPC y ZF, asociadas a la presencia de ferrita delta dendrítica vermicular, así como a la presencia de los carburos identificados como $M_{23}C_6$ y M_6C .
- El acero inoxidable 316L soldado, ensayado en un medio con BSR, resultó ser susceptible a la corrosión inducida por microorganismos, relacionada a su microestructura.

5. AGRADECIMIENTO

Al Consejo de Investigación de Universidad de Oriente a través de proyecto N° CI-5-1902-0956/00

6. REFERENCIAS

- [1] Réquíz R, *Corrosión Localizada en Aceros Inoxidables del Tipo AISI 316 Modificados con Vanadio*. Trabajo de Ascenso para optar a la categoría de Profesor Titular. Caracas (Venezuela): Universidad Simón Bolívar, 1997.
- [2] Smith WF, *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, 2da Ed. Madrid (España): McGraw-Hill, 1994.
- [3] Shreir LL, *Corrosion Metal and Environment*, 2nd Ed, London (United Kingdom): Hazell Watson and Viney, Ltd., 1975.
- [4] Werner SE, Johnson CA, Laycock NJ, Wilson PT, Webster BJ, *Corros. Sci.* 1998; **40** (2): 465-480.
- [5] Jigletsova SK, Rodin VB, Kobelev VS, Aleksandrova NV, Rasulova GE, Kholodenko VP, *Appl. Biochem. Micro.* 2000; **36** (6): 550-554.
- [6] Rao TS, Sairam TN, Viswanathan B, Nair KVK, *Corros. Sci.* 2000; **42** (8): 1417-1431.
- [7] Vaidya RU, Brozik SM, Deshpande A, Hersman LE, *Corrosion* 2001; **57** (10): 905-912.

- [8] Sephton M, Pistorius PC, *Corrosion* 2000; **56** (12): 1272-1279.
- [9] Inverson WP, "An Overview of the Anaerobic Corrosion of Underground Metallic Structures, Evidence for a New Mechanism". En: *Underground Corrosion*, ASTM STP No. 741, Escalante E (ed.). Philadelphia (USA): American Society for Testing and Materials, 1981, p. 33-52.
- [10] Postgate J, *Appl. Microbiol.* 1963; **11** (3): 265-267.
- [11] Lapage SP, Shelton JE, Mitchell TG, "Media for the Maintenance and Preservation of Bacteria". En: *Methods in Microbiology.*, vol. 3A, Norris JR, Ribbons DW (eds.). London (United Kingdom): Academic Press, 1970, p. 10 y 120.
- [12] Geesey GG, Gillis RJ, Avci R, Daly D, Hamilton M, Shope P, Harkin G, *Corros. Sci.* 1996; **38** (1): 73-95.
- [13] Herrera HE, *Mecanismo de Precipitación de la Fase Sigma y su efecto en las Propiedades Mecánicas de un Acero Inoxidable Austenítico 304H*. Tesis de Postgrado, Ingeniería Mecánica. Puerto la Cruz (Venezuela): Universidad de Oriente, 1998.
- [14] Advani AH, Murr LE, Atteridge DG, Chelakara R, Bruemmer SM, *Corrosion* 1991; **47** (12): 939-947.
- [15] Nivens DE, Nichols PD, Henson JM, Geesey GG, White DC, *Corrosion* 1986; **41** (4): 204-210.
- [16] Ringas G, Robinson FPA, *Corrosion* 1988; **44** (6): 386-396.
- [17] Figueroa de Gil Y, *Estudio de la Corrosión por Bacteria Sulfato Reductora en los Aceros Inoxidables 304l y 316l*. Tesis M.Sc. Caracas (Venezuela): Universidad Central de Venezuela, 2004.
- [18] de Romero M, *Estudio del Mecanismo de Acción Inducida Microbiológicamente por BSR*. Proyecto CONICIT S1-9600776. Caracas (Venezuela): CONICIT, 2000.
- [19] Angell P, Urbanic K, *Corros. Sci.* 2000; **42** (5): 897-912.
- [20] *Advances in Corrosion Science and Technology*, vol. 2. Fontana MG, Staehle RW (eds.). New York (USA): Plenum Press, 1972.