

Zeitschrift: Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri

Band: 35 (1957)

Heft: 9

Artikel: Probleme der Bleikabelkorrosion. 6. Mitteilung, die Korrosion von Blei in verdünnten salpetersauren Bleiazetatlösungen = La corrosion des câbles sous plomb. 6e communication, la corrosion du plomb dans des solutions d'acétate de plomb et d'acide nitriqu...

Autor: Künzler, H. / Vögtli, K.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-875090>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 13.10.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Probleme der Bleikabelkorrosion

(6. Mitteilung)

Die Korrosion von Blei in verdünnten salpetersauren Bleiazetatlösungen

Von H. Künzler und K. Vögli, Bern 621.315.221: 620.193

Zusammenfassung. Salpetersaure Bleiazetatlösungen greifen Blei in ähnlicher Art an wie die sogenannte «Phenolkorrosion». Versuche mit verdünnten Lösungen zeigen, dass selbst dann noch interkristalline Korrosionsformen gebildet werden, wenn die Reaktionsflüssigkeit nurmehr soviel Nitrationen enthält wie gewöhnliches Bodenwasser.

1. Einleitung

In einer früheren Veröffentlichung* wurde mitgeteilt, dass Blei in einer salpetersauren Bleiazetatlösung der Zusammensetzung: 1000 cm³ destilliertes Wasser, 200 g Bleiazetat und 100 cm³ Salpetersäure der Dichte 1,16 (Hellersche Lösung) stark angegriffen wird, wobei ähnliche Korrosionsformen entstehen wie an Kabelmänteln, die im Boden nach der Art der sogenannten «Phenolkorrosion» angegriffen werden. Von dieser rein phänomenologischen Übereinstimmung durfte jedoch nicht ohne weiteres auf identische Reaktionsmechanismen in der erwähnten Versuchslösung und bei der natürlichen Korrosion der Bleikabel geschlossen werden, da sowohl hinsichtlich der Konzentration als auch der Zusammensetzung im Bodenwasser andere Verhältnisse vorliegen. Es ist bekannt, dass in konzentrierten Lösungen die Reaktionsgeschwindigkeit allgemein grösser ist als in verdünnten, was für Modellversuche im Laboratorium zwar sehr erwünscht ist; aber man muss auch mit der Möglichkeit rechnen, dass Lösungen verschiedener Konzentration auch ganz verschieden reagieren können. Es schien deshalb angebracht, die Korrosionsversuche auch in verdünnten Lösungen auszuführen. Wir wollten dabei untersuchen, ob unter den neuen Verhältnissen die gleichen Phänomene auftreten. Da die angreifenden Stoffe der Flüssigkeit im Gegensatz zu katalytischen Reaktionen im Verlaufe des Korrosionsvorganges verbraucht werden, müssen bei Versuchen mit verdünnten Lösungen entsprechend grössere Flüssigkeitsmengen eingesetzt werden, um eine merkliche Korrosionsrate zu erhalten. Die auf diese Weise durchgeführten Versuche sind den natürlichen Verhältnissen angeglichen, indem auch das Bodenwasser eine sehr geringe Konzentration an gelösten Stoffen aufweist und als Folge der Drainagewirkung der Zoreskanäle häufig in grossen Mengen an das Kabel gelangt.

2. Versuchsanordnung

Als Bleiprobe dienten uns kurze, ringförmige Abschnitte eines unlegierten Kabelmantels von 2,5 cm

* K. Vögli. Probleme der Bleikabelkorrosion (4. Mitteilung). Techn. Mitt. PTT 35 (1957), 106...113.

La corrosion des câbles sous plomb

(6^e communication)

La corrosion du plomb dans des solutions d'acétate de plomb et d'acide nitrique diluées

Par H. Künzler et K. Vögli, Berne

Résumé. Les solutions d'acétate de plomb et d'acide nitrique attaquent le plomb de la même manière que la corrosion sous l'effet du phénol. Des essais faits avec des solutions diluées montrent que des formes de corrosion interkristalline apparaissent même lorsque le liquide réactif ne contient pas plus de nitrations que l'eau de fond ordinaire.

1. Introduction

Dans une publication antérieure*, il a été démontré que, dans une solution d'acétate de plomb et d'acide nitrique composée de 1000 cm³ d'eau distillée, 200 g d'acétate de plomb et 100 cm³ d'acide nitrique de densité 1,16 (solution de Heller), le plomb était fortement corrodé et que les formes de la corrosion étaient analogues à celles qui se présentent sur les gaines des câbles attaqués dans le sol par la corrosion sous l'effet du phénol. Cette concordance purement phénoménologique ne permettait toutefois pas de conclure sans autre à des mécanismes de réaction identiques dans cette solution d'essai et dans la corrosion des câbles sous plomb, les conditions étant tout autres en ce qui concerne la concentration et la composition dans les eaux du sol. On sait que la vitesse de réaction est généralement plus grande dans des solutions concentrées que dans des solutions diluées, ce qui est tout à fait indiqué pour des essais types en laboratoire, mais on doit aussi tenir compte de la possibilité que des solutions de diverses concentrations réagissent très différemment. C'est pourquoi il a paru utile de faire également des essais de corrosion dans des solutions diluées. Nous avons voulu examiner si les mêmes phénomènes se produisent dans les nouvelles conditions. Les produits corrosifs du liquide étant, à l'inverse de ce qui se passe dans les réactions catalytiques, consommés au cours du processus de la corrosion, les essais avec des solutions diluées exigent d'assez grandes quantités de liquide pour qu'il soit possible d'obtenir un résultat tangible de la corrosion. Les essais effectués de cette façon sont comparables aux conditions naturelles, l'eau du sol ayant une très faible concentration sur les produits dissous et, comme conséquence de l'effet de drainage des caniveaux zorès, atteignant fréquemment le câble en grandes quantités.

2. Essais

De petits coupons annulaires d'une gaine de câble sans alliage de 2,5 cm de diamètre nous ont servi d'échantillons de plomb. Nous avons organisé tous

* K. Vögli. La corrosion des câbles sous plomb (4^e communication). Bulletin technique PTT 35 (1957), 106...113.

Durchmesser. Alle Versuche wurden so angesetzt, dass für jedes Gramm Blei je 1 cm³ Hellersche Lösung der vorerwähnten Konzentration zur Verfügung stand. Um die gewünschten verdünnten Lösungen zu erhalten, fügten wir dieser abgemessenen Grundlösung die genau berechneten Mengen von destilliertem Wasser bei, so dass das Volumen der Versuchslösungen mit zunehmendem Verdünnungsgrad wuchs.

Die Versuche mit der ursprünglichen und mit der zehnfach verdünnten Hellerschen Lösung führten wir in grossen Reagenzgläsern von 4 cm Durchmesser durch. Die Bleiprobe von 30 g bzw. 10 g hingen dabei an einem dünnen Faden in 30 cm³ ursprünglicher bzw. 100 cm³ zehnfach verdünnter Lösung.

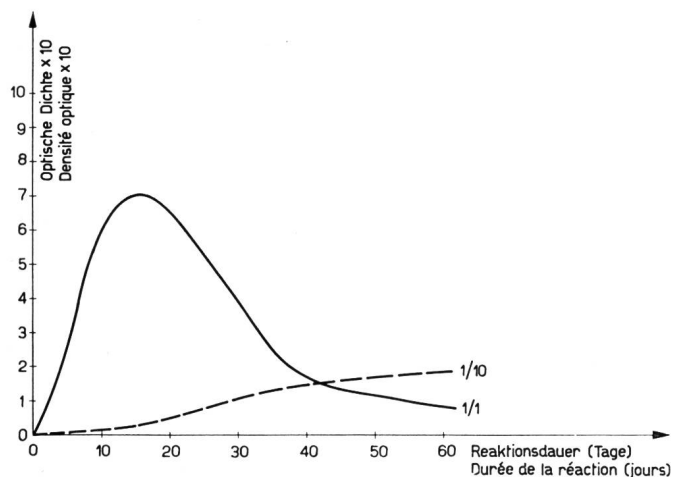
Bei den Versuchen mit 100fach und 1000fach verdünnter Lösung hingen die 10 g schweren Bleistücke ebenfalls in Reagenzgläsern von 100 cm³ Inhalt. Um aber die Proben mit der notwendigen Flüssigkeitsmenge in Berührung zu bringen, liessen wir die verdünnte Lösung durch Zu- und Ablaufstutzen am Blei vorbeiströmen. Wir wählten die Strömungsgeschwindigkeit so, dass der ganze Flüssigkeitsvorrat – 1 Liter bei der 100fach, 10 Liter bei der 1000fach verdünnten Lösung – innert 24 Stunden durch das Reagenzglas floss. Dieser Vorgang wurde täglich mit der gleichen Flüssigkeit wiederholt. Der Abfluss erfolgte über einen Heber, so dass periodisch etwa 20 cm³ Lösung aus dem Reaktionsgefäss abgesogen wurden. Dadurch wurde die ganze Flüssigkeit im Reagenzglas leicht durchgerührt.

In der gleichen Weise gingen wir bei einer Blindprobe vor. Hier setzten wir ungefähr 10g Blei 10 Litern destilliertem Wasser aus.

Nach acht Wochen brachen wir die Versuche ab.

3. Beobachtungen während des Versuches

Bei den Versuchen mit «normaler» und zehnfach verdünnter Hellerscher Lösung verfärbte sich die Flüssigkeit bald deutlich gelb. Die Figur 1 zeigt den zeitlichen Verlauf dieser Verfärbung. Die konzentrierte Lösung reagierte stark und wurde dabei



les essais de telle façon que nous disposions pour chaque gramme de plomb de 1 cm³ de solution de Heller de concentration susmentionnée. Pour obtenir les solutions diluées désirées, nous avons ajouté à cette solution de base mesurée les quantités d'eau distillée exactement calculées de sorte que le volume des solutions d'essai augmentait avec le degré de dilution.

Nous avons exécuté les essais avec la solution de Heller originale et diluée dix fois dans de grandes éprouvettes de 4 cm de diamètre. Les échantillons de plomb de 30 g, respectivement de 10 g, étaient suspendus à un fil dans 30 cm³ de solution originale, respectivement 100 cm³ de solution diluée dix fois.

Lors des essais avec la solution diluée cent fois et mille fois, les échantillons de plomb de 10 g étaient également suspendus dans des éprouvettes de 100 cm³. Pour que les échantillons soient en contact avec la quantité de liquide nécessaire, nous avons fait circuler la solution diluée dans les éprouvettes par l'intermédiaire d'un système de tubes d'amenée et de sortie. Nous avons choisi la vitesse d'écoulement de façon que tout le liquide – 1 litre pour la solution diluée cent fois et 10 litres pour la solution diluée mille fois – passe à travers l'éprouvette en 24 heures. Ce processus a été répété chaque jour avec le même liquide. Un siphon a servi à l'écoulement du liquide, de sorte que 20 cm³ environ de solution étaient périodiquement aspirés hors du récipient de réaction, ce qui a permis d'agiter facilement tout le liquide dans l'éprouvette.

Nous avons procédé de la même façon lors d'un essai préliminaire, en traitant à peu près 10 g de plomb dans 10 litres d'eau distillée.

Au bout de huit semaines, nous avons interrompu les essais.

3. Observations faites pendant les essais

Lors des essais faits avec la solution de Heller «normale» et diluée dix fois, le liquide a rapidement pris une forte coloration jaune. La figure 1 montre l'augmentation de cette coloration. La solution concentrée a fortement réagi et a été assez rapidement

Fig. 1. Zeitlicher Verlauf der Gelbfärbung der Reaktionsflüssigkeit infolge Bleinitritbildung bei unverdünnter (1/1) und 10fach verdünnter (1/10) Hellerscher Lösung

Courbe de la coloration en jaune du liquide de réaction par suite de formation de nitrite de plomb dans la solution de Heller non diluée (1/1) et diluée dix fois (1/10)

verhältnismässig rasch verbraucht, was aus der Abnahme der Gelbfärbung ungefähr 2 1/2 Wochen nach Versuchsbeginn hervorgeht. Das sich bei der Reaktion bildende gelbe Bleinitrit wird nämlich mit der Zeit abgebaut, so dass die Lösung ausbleicht, wenn dieser Stoff nicht mehr nachgeliefert wird.

Die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen änderte sich während des Versuches ebenfalls. Die gemessenen Werte sind in der *Tabelle I* zusammengestellt. Interessant ist vor allem die Zunahme des spezifischen Widerstandes beim Versuch mit unverdünnter Hellerscher Lösung. Die Leitfähigkeit nahm deshalb ab, weil nur schwach dissoziierendes Bleinitrit und unlösliche Korrosionsprodukte gebildet wurden.

consommée, ce que fait ressortir la diminution de la coloration jaune après deux semaines et demie environ d'essais. Le nitrite de plomb jaune se formant au moment de la réaction se dégrade avec le temps et la solution redevient incolore si cette substance n'est pas régénérée.

La conductivité électrique des solutions s'est également modifiée pendant les essais. Les valeurs obtenues sont récapitulées au *tableau I*. Il est avant tout intéressant de noter l'augmentation de la résistance spécifique lors de l'essai avec la solution de Heller non diluée. La conductivité a diminué parce qu'il ne s'est formé que du nitrite de plomb faiblement dissociant et des produits de corrosion insolubles.

Tabelle I. Änderung des spezifischen Widerstandes der verschiedenen Reaktionsflüssigkeiten während des Versuches

Tableau I. Modification de la résistance spécifique des divers liquides de réaction pendant les essais

Datum Date	Spezifischer Widerstand in Ω cm Résistance spécifique en Ω cm				Destilliertes Wasser Eau distillée
	Hellersche Lösung Solution de Heller				
	unverdünnt non diluée	10fach verdünnt diluée 10 fois	100fach verdünnt diluée 100 fois	1000fach verdünnt diluée 1000 fois	
19. 10.	56	270	1600	11 000	350 000
22. 10.	51	260	1700	11 000	340 000
6. 11.	100	250	1500	9 500	220 000
12. 11.	93	250	1350	9 000	170 000
20. 11.	100	270	1400	9 300	150 000
27. 11.	105	270	1350	9 200	170 000
4. 12.	110	260	1350	9 400	130 000
12. 12.	115	280	1300	9 700	140 000

4. Beobachtungen nach Abschluss der Versuche

Als wir nach acht Wochen die Versuche abbrachen, konnten wir folgendes feststellen:

a) pH-Werte der Reaktionsflüssigkeiten

Vor und nach dem Versuch bestimmten wir den pH-Wert der benützten Lösungen. In der *Tabelle II* sind die gemessenen Werte angegeben.

4. Observations faites à la fin des essais

Lorsque nous avons interrompu les essais au bout de huit semaines, nous avons fait les constatations suivantes:

a) Valeurs pH des liquides de réaction

Nous avons déterminé la valeur pH des solutions utilisées avant et après les essais. Le *tableau II* indique les valeurs mesurées.

Tabelle II. pH-Werte der Reaktionsflüssigkeiten vor und nach dem Korrosionsversuch

Tableau II. Valeurs pH des liquides de réaction avant et après les essais de corrosion

Datum Date	pH-Wert Valeur pH				Destilliertes Wasser Eau distillée
	Hellersche Lösung Solution de Heller				
	unverdünnt non diluée	10fach verdünnt diluée 10 fois	100fach verdünnt diluée 100 fois	1000fach verdünnt diluée 1000 fois	
19. 10.	3,4	4,1	4,5	4,8	5,0
12. 12.	7,4	6,5	4,7	5,6	7,6

Bei allen Versuchen stieg der pH-Wert an. Die unverdünnte und die zehnfach verdünnte Lösung erreichten nach acht Wochen praktisch den Neutralpunkt. Daraus darf man schliessen, dass die Reaktion auch in neutraler Lösung ablaufen kann. Der Versuch mit der 1000fach verdünnten Lösung beweist, dass für die Einleitung des Korrosionsangriffes ein Säuregrad von $\text{pH} = 5$ bereits genügt. Ob die Reaktion auch bei noch geringerer Azidität anläuft, kann auf Grund dieser Versuche nicht entschieden werden. Immerhin sei bemerkt, dass ein Wasser, das mit der Kohlensäure der Bodenluft im Gleichgewicht steht, einen pH-Wert um 5 herum besitzt. Das gleiche gilt auch für das für unsere Untersuchungen benützte destillierte Wasser.

b) *Gewichtsverlust der Bleiprobe*

Vor und nach dem Versuch wurden die Bleiprobe gewogen. Die Gewichtsverluste sind in die *Tabelle III* eingetragen.

La valeur pH a augmenté pour tous les essais. Les solutions non diluées et diluées dix fois ont pratiquement atteint le point neutre au bout de huit semaines, ce qui permet de conclure que la réaction peut se dérouler normalement dans une solution neutre. L'essai avec la solution diluée mille fois prouve qu'un degré d'acidité de $\text{pH} = 5$ suffit déjà pour que l'attaque corrosive produise ses effets. Mais ces essais ne permettent pas de déterminer si un degré d'acidité plus faible provoque déjà la réaction. Il y a toutefois lieu de mentionner qu'une eau, en équilibre avec l'acide carbonique de l'air au sol, possède approximativement une valeur pH de 5. Il en est de même de l'eau distillée que nous avons utilisée pour nos essais.

b) *Perte en poids des échantillons de plomb*

Nous avons pesé les échantillons de plomb avant et après les essais et reporté les pertes en poids sur le *tableau III*.

Tabelle III. Gewichtsverluste der Bleiprobe
Tableau III. Pertes en poids des échantillons de plomb

Gewichtsverluste in Gramm je 10 Gramm Blei Pertes en poids en grammes par 10 grammes de plomb				
Hellersche Lösung – Solution de Heller				Destilliertes Wasser Eau distillée
unverdünnt non diluée	10fach verdünnt diluée 10 fois	100fach verdünnt diluée 100 fois	1000fach verdünnt diluée 1000 fois	
1,49	1,22	0,361	0,106	0,041

Wie aus der Figur 1 hervorgeht, erreichte die Intensität der Reaktion beim Versuch mit unverdünnter Hellerscher Lösung nach etwa $2\frac{1}{2}$ Wochen den Höhepunkt und ging dann wieder zurück. Sie kam also vorzeitig zum Stillstand. Die übrigen Versuche zeigten dagegen noch keine Anzeichen von Erschöpfung. Der Gewichtsverlust geht bei einer Verdünnung um den Faktor 10 etwa um den Faktor 3 zurück. Nimmt man an, die Reaktion werde durch Verdünnung der Lösung nur verlangsamt, sonst aber nicht verändert, so kann man allgemein sagen, dass sich die Korrosionsgeschwindigkeit ungefähr umgekehrt proportional zur Wurzel des Verdünnungsgrades verhält.

Die 1000fach verdünnte Hellersche Lösung enthält nur noch ungefähr 30 mg Nitrat-Ionen im Liter. Ihr Nitratgehalt ist somit kaum grösser als derjenige eines Trinkwassers. Ein solches weist normalerweise einen NO_3' -Gehalt von 10...30 mg/Liter auf. Welche Bedeutung dem Bleiazetat, das in dieser Versuchslösung noch in einer Menge von etwa 180 mg/Liter vorhanden ist, zukommt, muss noch eingehend untersucht werden. In der Praxis könnte das Azetat bei der Zerrottung der Jute gebildet werden. Ob dies

La figure 1 fait ressortir que, pour l'essai avec la solution de Heller non diluée, l'intensité de la réaction a atteint son maximum au bout de deux semaines et demie environ et qu'ensuite elle a de nouveau diminué. La réaction a donc cessé prématurément. En revanche, les autres essais n'ont donné aucun signe d'épuisement. Dans une dilution donnée, la perte en poids recule à peu près du facteur 10 au facteur 3. En admettant que la réaction n'est que ralentie par la dilution de la solution, mais qu'elle n'est pas modifiée, on peut dire d'une façon générale que la vitesse de corrosion est inversement proportionnelle à la racine carrée du degré de dilution.

La solution de Heller diluée mille fois ne contient plus que 30 mg environ d'ions de nitrate par litre. Sa teneur en nitrate est à peine plus élevée que celle de l'eau potable, dont la teneur en NO_3' est de 10 à 30 mg par litre. Il y a encore lieu d'examiner de façon approfondie l'importance à attribuer à l'acétate de plomb que cette solution d'essai contient en quantité voisine de 180 mg par litre. En pratique, l'acétate pourrait être formé au moment de la désintégration du jute. Il faut également déterminer si cela est effectivement le cas et dans quelle mesure les produits

tatsächlich zutrifft und in welcher Weise die Zersetzungsprodukte der Jute bei der Korrosion der Kabelmäntel mitwirken, muss ebenfalls noch abgeklärt werden. Es hat sich bei andern Versuchen gezeigt, dass Bleiazetat und reine Essigsäure allein keinen typischen interkristallinen Angriff einzuleiten vermögen.

c) Phänomenologische Auswertung

Die Bleistücke wurden nach dem Versuch eingehend mit dem Mikroskop untersucht. Auf diese Weise erhielten wir Aufschluss über die Oberflächenstruktur der korrodierten Versuchsstücke. Damit auch die Tiefenwirkung ersichtlich wurde, fertigten wir nach der früher an dieser Stelle beschriebenen Methode** Querschnitte durch die Probestücke an. Dabei erhielten wir folgende Ergebnisse:

1. Versuch mit unverdünnter Hellerscher Lösung.

Die Probe wurde sowohl auf der Innen- als auch auf der Aussenseite stark interkristallin angegriffen (Fig. 2 und 3). Die Kristallite sind teilweise herausgefallen. Im Querschnitt erkennt man, dass nur noch ein kleiner Teil des Gefüges mehr oder weniger zusammenhängt (Fig. 4). Das Blei lässt sich leicht zwischen den Fingern verkrumeln.

2. Versuche mit 10fach verdünnter Hellerscher Lösung.

Im Querschnitt ist ein deutlicher Unterschied der Korrosionsstarke auf der Innen- und der Aussenseite zu erkennen (Fig. 5). Während die interkristalline Korrosion auf der Aussenseite zwar deutlich auftritt (Fig. 6) aber doch noch wenig fortgeschritten ist, sind aus der Innenwand des Probestückes bereits einzelne Kristallite herausgefallen (Fig. 7).

3. Versuch mit 100fach verdünnter Hellerscher Lösung.

Auch bei diesem Versuch wurde die Probe noch mehr oder weniger homogen angegriffen. Aus dem Querschnitt (Fig. 8) ist ebenfalls ein unterschiedlich stärker Angriff auf der Innen- bzw. Aussenseite festzustellen. Dies ist auch auf den entsprechenden Aufnahmen der Bleioberflache sichtbar. Auf der Aussenseite (Fig. 9) sind die Körner erst angedeutet, während sie auf der Innenseite bereits deutlich gegeneinander abgegrenzt sind (Fig. 10).

4. Versuch mit 1000fach verdünnter Hellerscher Lösung.

Bei diesem Versuch wurde das Probestück nicht mehr homogen angegriffen. Der interkristalline Angriff blieb vielmehr auf einzelne Stellen beschränkt, trat dort indessen intensiver auf als beim Versuch mit 100fach verdünnter Lösung. Figur 11 zeigt einen Querschnitt durch eine Stelle, an der der Bleiring zufällig aussen und innen interkristallin angefressen ist. Die Figuren 12 und 13 veranschaulichen, wie das Bleigegefuge an den entsprechenden Stellen aussah. Würde die Korrosion mit gleicher Geschwindigkeit fortschreiten, so wäre

de décomposition du jute agissent dans la corrosion des gaines de cables. D'autres essais ont montré que l'acétate de plomb et l'acide acétique pur ne peuvent seuls provoquer aucune attaque intercrystalline typique.

c) Phénoménologie

A la fin des essais, nous avons examine très soigneusement les bouts de plomb au microscope. De cette façon, nous avons obtenu des renseignements précis sur la structure superficielle des échantillons corrodes. Pour mieux démontrer l'effet en profondeur, nous avons pratique des coupes à travers les échantillons selon la méthode** décrite dans un article antérieur, ce qui a donne les résultats suivants:

1. Essai avec la solution de Heller non diluée.

L'échantillon a été fortement attaque par la corrosion intercrystalline tant à la face intérieure qu'à la face extérieure (fig. 2 et 3). Les cristallites sont partiellement tombées. La coupe laisse apparaître qu'une petite partie du plomb est encore plus ou moins compacte (fig. 4). Le plomb s'effrite facilement entre les doigts.

2. Essais avec la solution de Heller diluée dix fois.

La coupe montre une nette différence entre la puissance de la corrosion à la face intérieure et celle qui a agi à la face extérieure (fig. 5). Tandis que la corrosion intercrystalline apparaît distinctement sur la face extérieure (fig. 6), mais n'a encore que peu progressé, des cristallites se sont déjà détachées de la paroi intérieure du morceau de plomb (fig. 7).

3. Essai avec la solution de Heller diluée cent fois.

Dans cet essai également, l'échantillon a été attaque de façon plus ou moins homogène. On constate également sur la coupe (fig. 8) une attaque qui se différencie fortement à la face intérieure et à la face extérieure. Cela est aussi visible sur les prises de vue de la surface du plomb. Les grains se distinguent à peine à la face extérieure (fig. 9), tandis qu'ils sont déjà nettement separes les uns des autres à la face intérieure (fig. 10).

4. Essai avec la solution de Heller diluée mille fois.

L'échantillon n'a plus été attaque de façon homogène dans cet essai. L'attaque intercrystalline s'est concentrée sur certains endroits et y a été beaucoup plus intense que dans l'essai avec la solution de Heller diluée cent fois. La figure 11 montre une coupe à travers un endroit où l'anneau de plomb a été accidentellement attaque par la corrosion intercrystalline à l'extérieur et à l'intérieur. Les figures 12 et 13 illustrent de façon très claire comment se présente le plomb à ces endroits. Si la corrosion progressait à la même vitesse, la gaine de plomb serait entièrement corro-

** K. Vogtli, loc. cit.

** K. Vogtli, loc. cit.

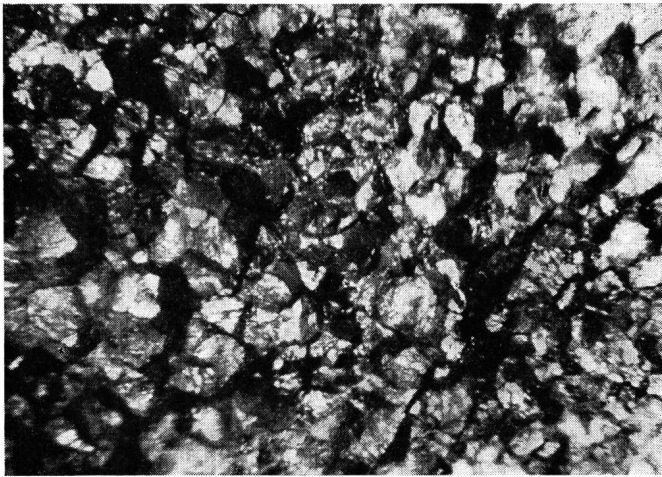


Fig. 2. Versuch mit unverdünnter Hellerscher Lösung.
Aufsicht auf die Aussenfläche der Bleiprobe. Das ganze Gefüge ist gelockert, die Kristallite teilweise herausgefallen. Vergrößerung 30 ×

Essai avec la solution de Heller non diluée.
Face extérieure de l'échantillon de plomb. Toute la structure est ébranlée, les cristallites sont partiellement tombées. Grossi 30 fois

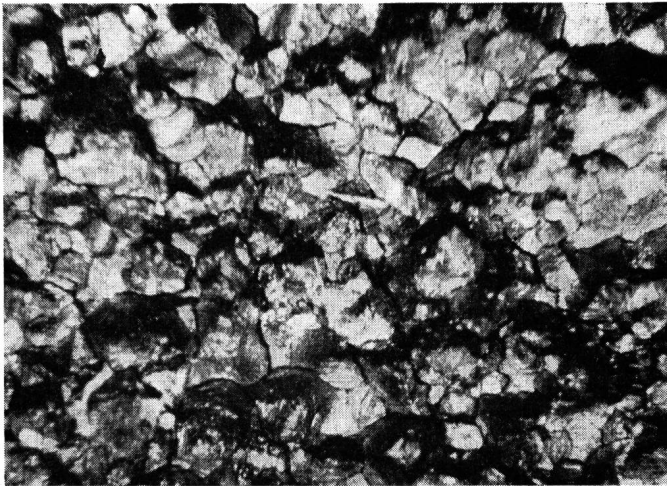


Fig. 3. Versuch mit unverdünnter Hellerscher Lösung.
Aufsicht auf die Innenfläche der ringförmigen Bleiprobe. Auch hier halten die Kristallite nur noch lose zusammen. Vergrößerung 30 ×

Essai avec la solution de Heller non diluée.
Face intérieure de l'échantillon de plomb en forme d'anneau. Ici aussi les cristallites ne sont plus qu'à peine reliées entre elles. Grossi 30 fois

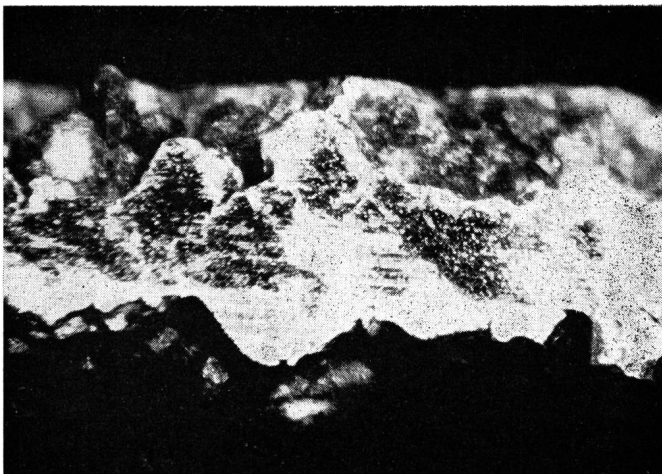


Fig. 4. Versuch mit unverdünnter Hellerscher Lösung.
Querschnitt durch die Bleiprobe. Nur noch ca. ein Drittel des ursprünglichen Gefüges hält zusammen und kann mit dem Mikrotom geschnitten werden. Selbst hier ist der Zusammenhalt nur noch lose, da überall Spalten vorhanden sind. Vergrößerung: 30 ×

Essai avec la solution de Heller non diluée.
Coupe à travers l'échantillon de plomb. Seul le tiers environ de la structure primitive forme encore un tout compact et peut être coupé à l'aide du microtome. Même ici l'homogénéité n'est plus totale, car il y a des fentes partout. Grossi 30 fois

Fig. 5. Versuch mit 10fach verdünnter Hellerscher Lösung.
Querschnitt. Die äussere Seite (in der Figur oben) ist
deutlich weniger stark angegriffen als die innere.
Vergrösserung 30 ×

Essai avec la solution de Heller diluée dix fois.
Coupe. La face extérieure (en haut sur la figure) est moins
fortement attaquée que la face intérieure. Grossi 30 fois

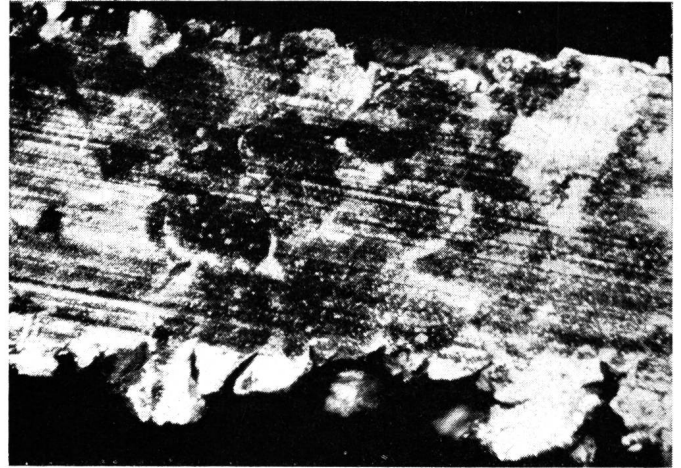


Fig. 6. Versuch mit 10fach verdünnter Hellerscher Lösung.
Auf der äusseren Seite ist die Korngrenzenkorrosion noch
nicht so weit fortgeschritten, dass Körner aus dem Gefüge
gefallen sind. Vergrösserung 30 ×

Essai avec la solution de Heller diluée dix fois.
Sur la face extérieure, la corrosion des limites du grain
n'a pas encore progressé à un point tel que des grains
soient tombés de la structure. Grossi 30 fois

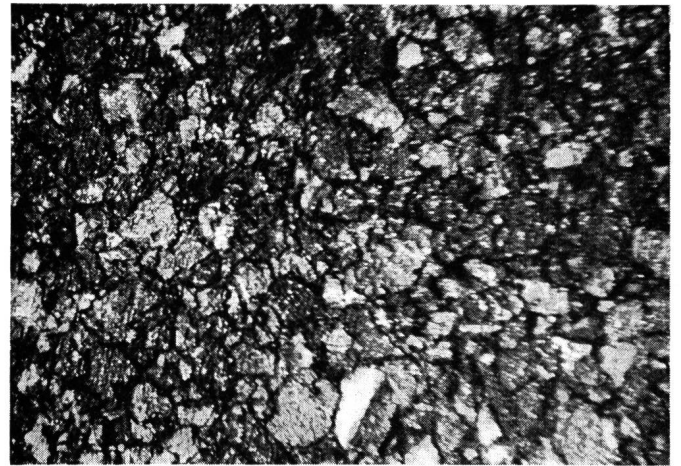
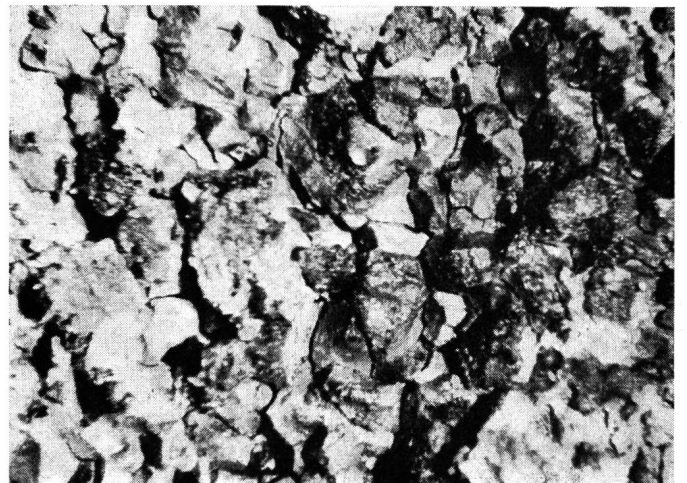


Fig. 7. Versuch mit 10fach verdünnter Hellerscher Lösung.
Auf der Innenseite ist der interkristalline Angriff schon
weit fortgeschritten. Viele Kristallite sind bereits heraus-
gefallen. Vergrösserung 30 ×

Essai avec la solution de Heller diluée dix fois.
A la face intérieure, l'attaque intercrystalline a déjà fait
de grands progrès. Beaucoup de cristallites sont déjà
tombées. Grossi 30 fois



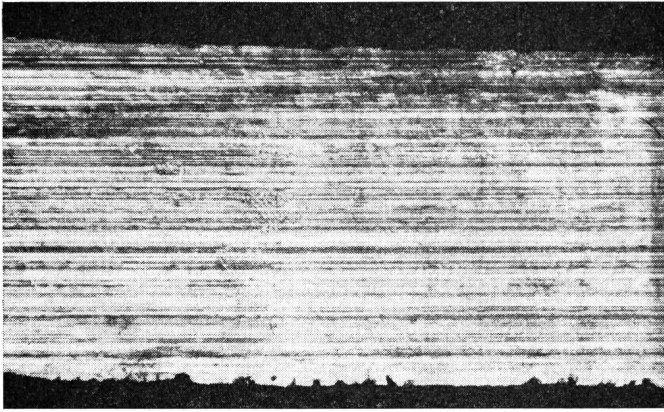


Fig. 8. Versuch mit 100fach verdünnter Hellerscher Lösung. Querschnitt. Die Aussenseite der Probe (bei der Figur oben) ist kaum angegriffen, während auf der Innenseite bereits typische Anfressungen sichtbar sind. Vergrößerung 25 ×

Essai avec la solution de Heller diluée cent fois. Coupe. La face extérieure (en haut sur la figure) est à peine attaquée, tandis que la face intérieure montre déjà des traces typiques de la corrosion. Grossi 25 fois

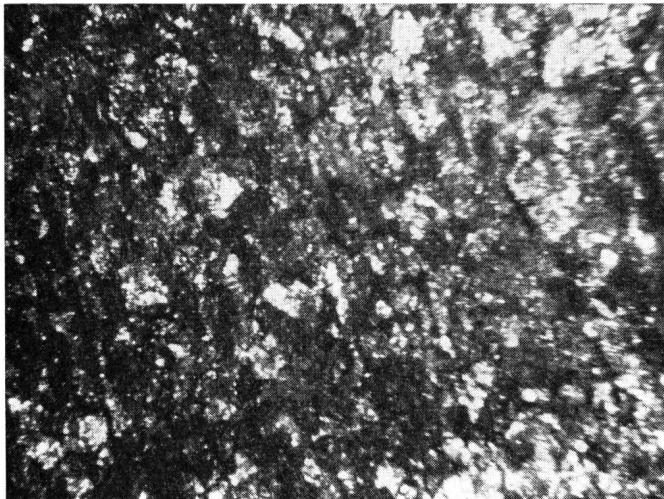


Fig. 9. Versuch mit 100fach verdünnter Hellerscher Lösung. Auf der Aussenfläche sind in der Aufsicht gerade die ersten Anfänge einer Korngrenzenkorrosion zu erkennen. Vergrößerung 30 ×

Essai avec la solution de Heller diluée cent fois. La face extérieure laisse apparaître les premières attaques d'une corrosion des limites du grain. Grossi 30 fois

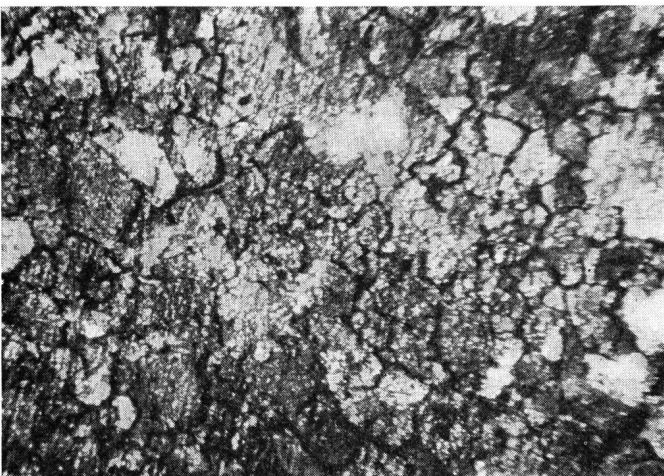


Fig. 10. Versuch mit 100fach verdünnter Hellerscher Lösung. Auf der Innenseite sind die Körner bereits deutlich durch Spalten voneinander getrennt. Vergrößerung 30 ×

Essai avec la solution de Heller diluée cent fois. A la face intérieure, les grains sont déjà nettement séparés les uns des autres par des fentes. Grossi 30 fois

Fig. 11. Versuch mit 1000fach verdünnter Hellerscher Lösung. Der Angriff erfolgte nicht gleichmässig. Hier ist im Querschnitt eine Stelle zu sehen, wo zufällig sowohl die Aussenseite (in der Figur oben) als auch die Innenseite korrodiert wurden. Vergrösserung 30 ×

Essai avec la solution de Heller diluée mille fois. L'attaque n'a pas été régulière. La coupe montre un endroit où, par hasard, la face extérieure (en haut sur la figure) et la face intérieure ont été corrodées. Grossi 30 fois

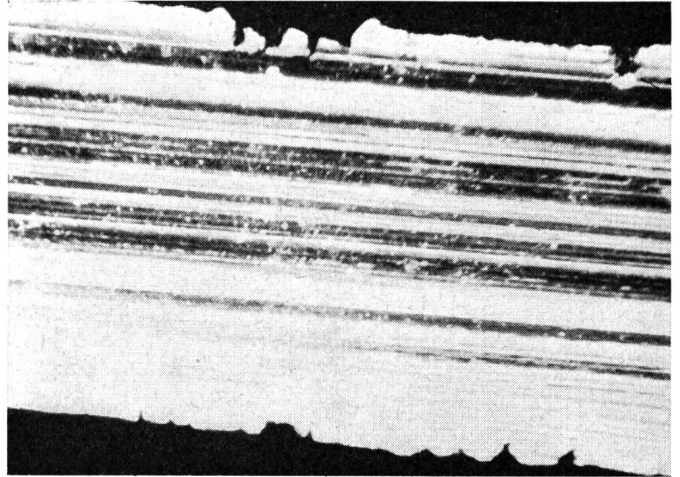


Fig. 12. Versuch mit 1000fach verdünnter Hellerscher Lösung. Neben der stark interkristallin korrodierten Furche, ist die Bleioberfläche (Aussenseite) noch unversehrt. Vergrösserung 30 ×

Essai avec la solution de Heller diluée mille fois. A part le sillon tracé par une forte corrosion intercrystalline, la surface du plomb (face extérieure) est encore intacte. Grossi 30 fois

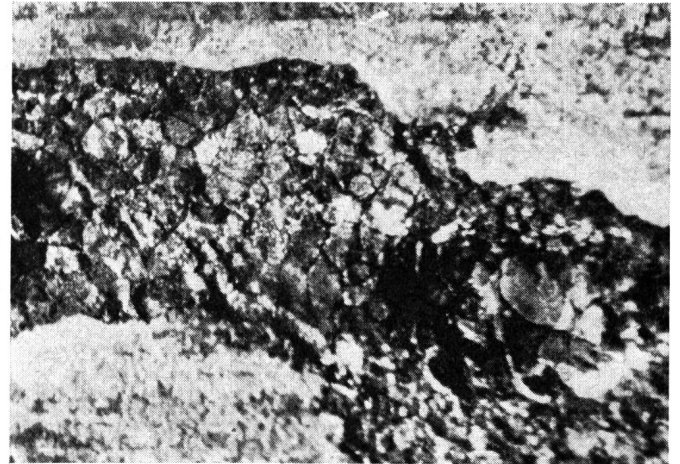
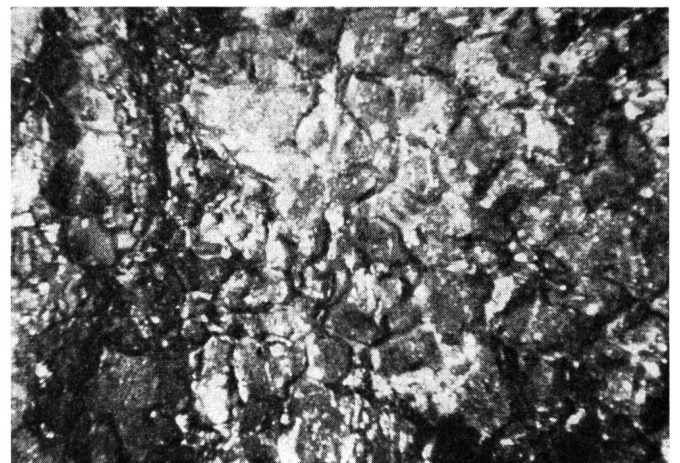


Fig. 13. Versuch mit 1000fach verdünnter Hellerscher Lösung. Deutlich interkristallin korrodierte Stelle der Innenwand. Vergrösserung 30 ×

Essai avec la solution de Heller diluée mille fois. Endroit de la paroi intérieure nettement attaqué par la corrosion intercrystalline. Grossi 30 fois



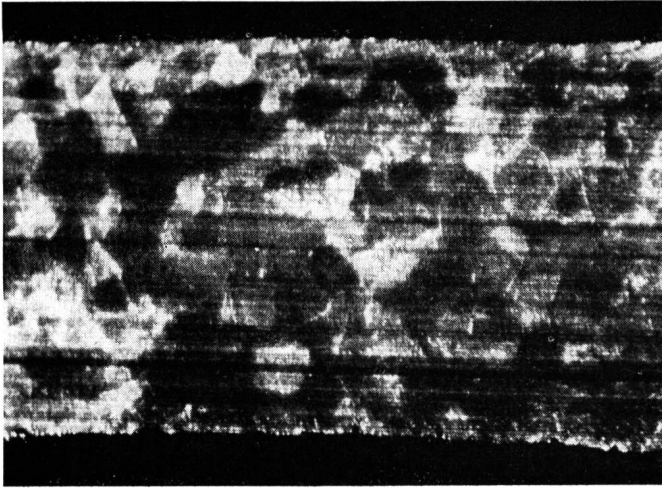


Fig. 14. Versuch mit destilliertem Wasser.
Der Querschnitt zeigt deutlich einzelne Körner (0,3 mm). Diese sind gegen aussen oft merklich kleiner als gegen die Innenwand zu (vgl. z. B. Fig. 6 und 7). Die etwas ausgefransten Begrenzungen nach aussen hin brauchen nicht durch Korrosionen bedingt zu sein. Oft bewirkt ein nicht mehr einwandfrei geschliffenes Mikrotommesser einen ähnlichen Effekt. Zudem ist die Oberfläche von Kabelmänteln gewöhnlich nicht glatt sondern weist eine Preßstruktur auf, wie die beiden folgenden Figuren zeigen. Auch kleine Löcher und Furchen können vorhanden sein. Vergrößerung 25 ×

Essai avec l'eau distillée.

La coupe montre quelques grains (0,3 mm) qui sont souvent plus petits vers l'extérieur que vers l'intérieur (voir par exemple les figures 6 et 7). Les bords extérieurs quelque peu frangés n'indiquent pas nécessairement des attaques corrosives. Il arrive souvent que la lame du microtome n'étant plus parfaitement aiguisée produise un effet semblable. En outre, la surface des gaines de câbles n'est généralement pas lisse, mais présente une structure pressée telle que la montrent les deux figures suivantes. Il peut aussi y avoir des trous et des sillons. Grossi 25 fois

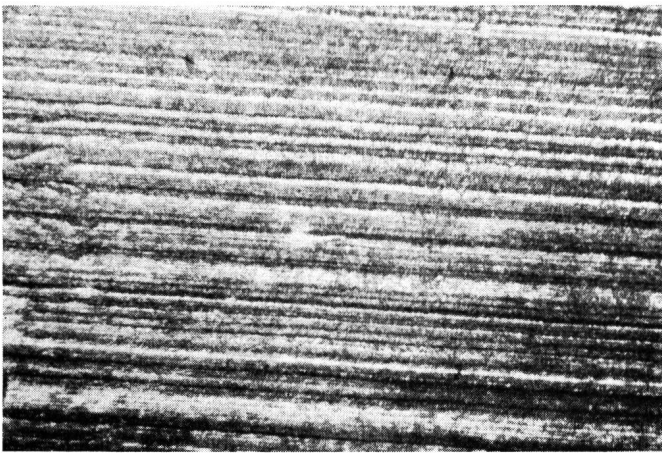


Fig. 15. Versuch mit destilliertem Wasser.
Aussenseite mit Presslinien und wenig weissem Korrosionsprodukt. Vergrößerung 30 ×

Essai avec l'eau distillée.

Face extérieure avec lignes pressées et peu de produit de corrosion blanc. Grossi 30 fois

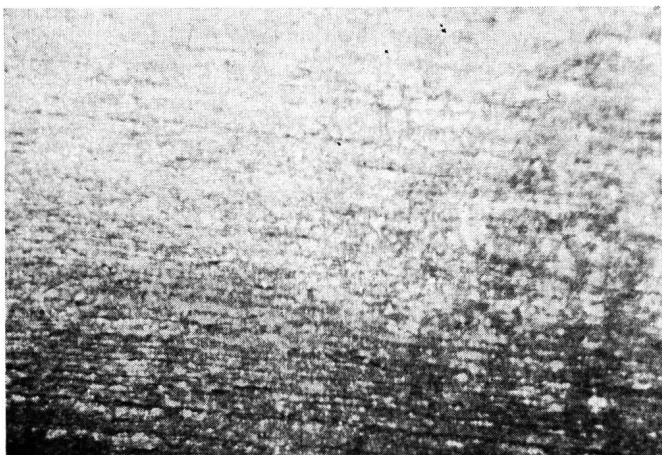


Fig. 16. Versuch mit destilliertem Wasser.
Innenwand mit viel weissem Korrosionsprodukt. Die kleinen Löcher und Furchen könnten leicht als beginnende Korrosion aufgefasst werden, sind aber schon an fabrikenen Kabeln zu beobachten. Vergrößerung 30 ×

Essai avec l'eau distillée.

Paroi intérieure avec beaucoup de produit de corrosion blanc. Les petits trous et sillons pourraient facilement être pris pour un début de corrosion, mais ils sont déjà été observés sur des câbles sortant de fabrique. Grossi 30 fois

Fig. 17. Versuch mit destilliertem Wasser.
Eine kleine Korrosionsstelle ist fast gänzlich von einer Schicht weissen Korrosionsprodukts verdeckt. Vergrößerung 30 ×

Essai avec l'eau distillée.
Un petit endroit de corrosion est presque entièrement recouvert d'une couche de produit de corrosion blanc. Grossi 30 fois

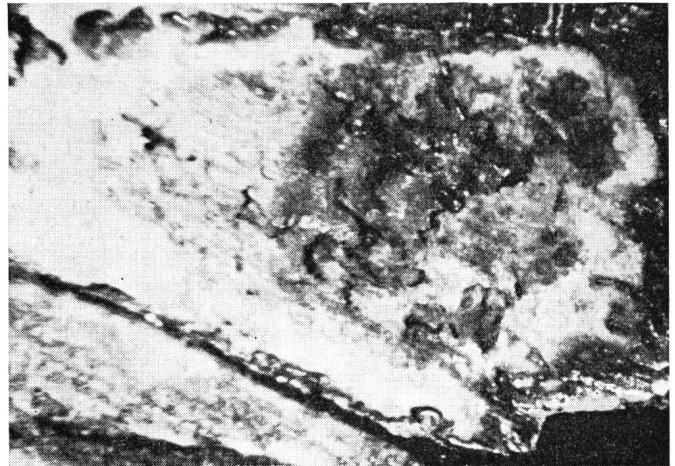


Fig. 18. Versuch mit destilliertem Wasser.
Gleiche Stelle wie bei Fig. 17. Dadurch, dass wenigstens teilweise die Korrosionsprodukte mit verdünnter Essigsäure weg gelöst worden sind, erkennt man die runden Korrosionsformen, die auf eine rein chemische Korrosion hindeuten. Vergrößerung 30 ×

Essai avec l'eau distillée.
Même endroit qu'à la figure 17. Du fait que les produits de la corrosion ont été, tout au moins partiellement, enlevés à l'aide d'acide acétique, on reconnaît les formes rondes de la corrosion, indiquant une corrosion purement chimique. Grossi 30 fois

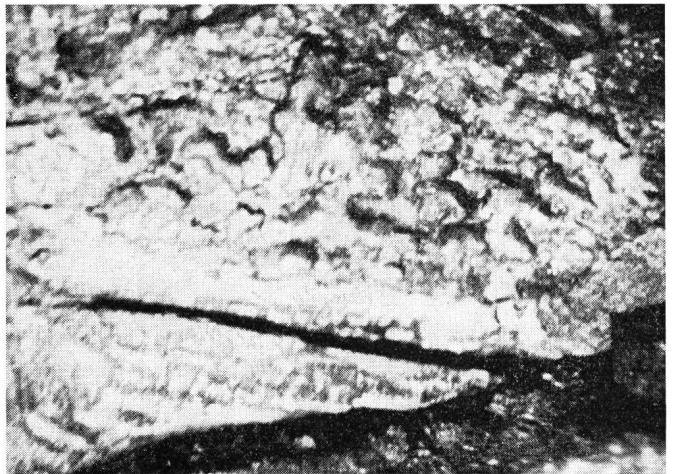
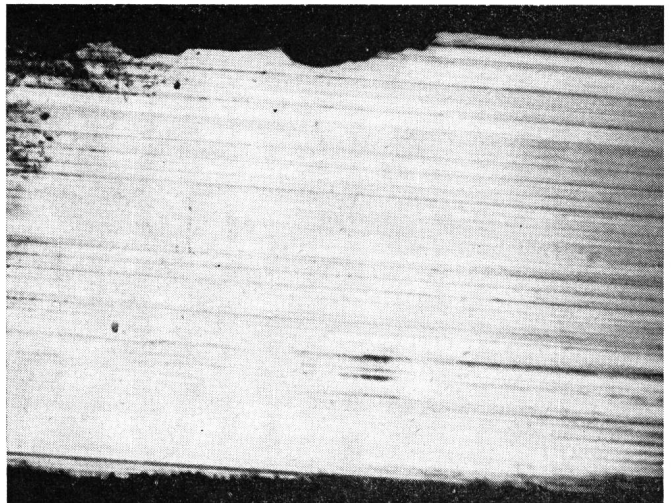


Fig. 19. Versuch mit destilliertem Wasser.
Querschnitt durch die einzige ausgeprägte Korrosionsstelle. Die Formen deuten auf eine chemische vielleicht auch elektrolytisch beeinflusste Korrosion hin und schliessen einen interkristallinen Angriff aus. Vergrößerung 30 ×

Essai avec l'eau distillée.
Coupe à travers l'unique endroit de corrosion bien marqué. Les formes indiquent une corrosion chimique, peut-être aussi électrolytique et excluent une attaque inter-cristalline. Grossi 30 fois



der Bleimantel nach etwa 20 Monaten durchkorrodiert. Lokalisierte Korrosionsangriffe dieser Art sind sehr gefährlich, weil sie unter den vorliegenden Verhältnissen meistens rasch in die Tiefe wirken und dadurch die «Lebensdauer» des Kabels stark herabsetzen.

5. Versuch mit destilliertem Wasser.

In destilliertem Wasser überzieht sich Blei rasch mit einer weissen Schicht von Bleioxydhydrat, das mit der Zeit in verschiedene Bleikarbonate umgewandelt wird, falls die Lösung mit der Luft Kontakt hat, was bei allen Versuchen der Fall war. Figur 14 zeigt einen Querschnitt; die Figuren 15 und 16 sind Ansichten der Aussen- bzw. der Innenseite. Man erkennt deutlich die Linienstruktur vom Pressvorgang sowie die feinen weissen Salzablagerungen. Nur an einer Stelle der Aussen-seite konnte eine Korrosion festgestellt werden. Figur 17 zeigt die am Rande gelegene Stelle im ursprünglichen Zustand; Figur 18 nachdem das weisse Korrosionsprodukt wenigstens teilweise entfernt worden ist. Man erkennt die runden Formen, die an Fließformen einer zähen Flüssigkeit (Lavastrom) erinnern. Der Querschnitt (Fig. 19) zeigt, dass es sich nicht um eine interkristalline Korrosion, sondern um eine flache chemische Korrosion oder allenfalls um eine Elektrolyse handelt.

Der Versuch mit destilliertem Wasser ergab demnach eine grundsätzlich andere Korrosionsart als die übrigen Versuche, die von derselben Art waren und nur verschiedene Stadien einer einheitlichen Korrosionsform ergaben.

Schlussbemerkungen

Die vorausstehend beschriebenen Versuche weisen eindeutig darauf hin, dass die Hellersche Lösung auch noch in sehr grosser Verdünnung interkristalline Korrosionsangriffe einzuleiten vermag. Selbst in 1000fach verdünnter Lösung wird Blei in gleicher Weise angegriffen wie dies im Boden bei der sogenannten «Phenolkorrosion» geschieht. Mit zunehmender Verdünnung läuft zwar die Korrosionsreaktion langsamer ab, aber die typischen interkristallinen Anfrösslformen bleiben erhalten.

Destilliertes Wasser verhält sich demgegenüber anders. Wenn das Blei darin überhaupt angegriffen wird, so bilden sich ganz andere Formen aus. Interkristalline Zerstörungen fehlen ganz.

Wir nehmen mit guten Gründen an, dass der aktive Bestandteil der Hellerschen Lösung das Nitrat-Ion ist. Da eine 1000fach verdünnte Hellersche Lösung ungefähr denselben Nitratgehalt aufweist wie ein natürliches Bodenwasser, drängt sich die Annahme auf, dass das NO_3^- -Ion spiele auch bei der sogenannten «Phenolkorrosion» der Bleikabel im Felde eine massgebende Rolle.

dée au bout de vingt mois environ. Les attaques localisées de ce genre sont très dangereuses, car, dans les circonstances présentes, elles agissent en général rapidement en profondeur et, de ce fait, raccourcissent beaucoup la «durée de vie» du câble.

5. Essai avec l'eau distillée.

Dans l'eau distillée, le plomb se couvre rapidement d'une couche blanche d'oxyhydrate de plomb qui se transforme avec le temps en divers carbonates de plomb, lorsque la solution est en contact avec l'air, ce qui était le cas pour tous les essais.

La figure 14 montre une coupe; les figures 15 et 16 sont des vues des faces extérieure et intérieure. On reconnaît très nettement la structure en lignes de la méthode de pression, ainsi que les fins dépôts de sels blancs. On n'a pu constater une corrosion qu'à un endroit de la face extérieure. La figure 17 montre cet endroit à l'état primitif; la figure 18 après que les produits blancs de la corrosion ont été tout au moins partiellement enlevés. On distingue les formes rondes rappelant les formes mouvantes d'un liquide visqueux (torrent de lave). La coupe (fig. 19) fait ressortir qu'il ne s'agit pas d'une corrosion intercrystalline, mais d'une corrosion chimique plate ou éventuellement d'une électrolyse.

L'essai avec l'eau distillée a révélé un genre de corrosion tout autre que celui des autres essais qui étaient du même genre et ne représentaient que des stades différents d'une forme de corrosion uniforme.

Conclusions

Les essais décrits ci-dessus prouvent clairement que, même très fortement diluée, la solution de Heller peut provoquer des attaques corrosives intercrystallines. Le plomb est attaqué dans une solution même diluée mille fois de façon analogue à ce qui se passe dans le sol lors de la corrosion sous l'effet du phénol. L'augmentation de la dilution fait lentement diminuer la réaction de la corrosion, mais les formes typiques de la corrosion intercrystalline subsistent.

En revanche, l'eau distillée se comporte de façon différente. Si le plomb est attaqué dans cette eau, il se produit des formes tout autres. Les destructions intercrystallines font absolument défaut.

Nous avons de bons motifs d'admettre que l'ion de nitrate constitue la partie active de la solution de Heller. Une solution de Heller diluée mille fois ayant à peu près la même teneur en nitrate que des eaux du sol naturelles, nous sommes fondés à penser que l'ion NO_3^- joue un rôle déterminant dans la corrosion sous l'effet du phénol des câbles sous plomb posés dans le sol.