

Probleme der Bleikabelkorrosion. 9. Mitteilung, die korrosionshemmende Wirkung von Teeren und anderen Stoffen = Problèmes de la corrosion des câbles sous plomb. 9e communication, l'action anticorrosive des coudrons et autres produits

Autor(en): **Künzler, H. / Vögtli, K.**

Objektyp: **Article**

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 (Jahr): **37 (1959)**

Heft 3

PDF erstellt am: **10.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-875431>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

TECHNISCHE MITTEILUNGEN

BULLETIN TECHNIQUE

PTT

BOLLETTINO TECNICO

Herausgegeben von der Schweizerischen Post-, Telegraphen- und Telephonverwaltung. Publié par l'administration des postes, télégraphes et téléphones suisses. Pubblicato dall'amministrazione delle poste, dei telegrafi e dei telefoni svizzeri

H. KÜNZLER und K. VÖGTLI, Bern

Probleme der Bleikabelkorrosion (9. Mitteilung)

Die korrosionshemmende Wirkung von Teeren und anderen Stoffen

Problèmes de la corrosion des câbles sous plomb (9^e communication)

L'action anticorrosive des coudrons et autres produits

621.315.221:620.193

Zusammenfassung. *Eingehende Versuche haben ergeben, dass gewisse Substanzen, insbesondere Teerprodukte, geringe Mengen wasserlöslicher Stoffe enthalten, welche die interkristalline Korrosion von Blei in salpetersaurer Bleiazetatlösung stark hemmen. Bitumen besitzt dagegen keinerlei inhibierende Wirkung. In gewissen natürlichen Wässern sind bereits solche Schutzstoffe vorhanden, so dass sie die interkristalline Bleikorrosion unterbinden.*

Résumé. *Des essais approfondis ont montré que certaines substances, en particulier les goudrons, contiennent de faibles quantités de produits solubles dans l'eau qui retardent sensiblement la corrosion du plomb dans une solution d'acétate de plomb à teneur d'acide nitrique. En revanche, le bitume ne possède aucun effet inhibitif. Des matières protectrices existent déjà dans certaines eaux naturelles, de sorte que ces dernières empêchent la corrosion interkristalline.*

I. Einleitung

Die weitaus meisten Korrosionsschäden an den Bleimänteln der Telephonkabel werden zurzeit durch die sogenannte «Phenolkorrosion» verursacht. Dabei fällt auf, dass bei Kabeln, die vor dem Jahre 1920 hergestellt worden sind, verhältnismässig selten solche Schäden auftreten [1]. Bei den wenigen beobachteten Fällen, scheint es zudem viel länger gedauert zu haben, bis es zum Durchbruch des Bleimantels gekommen ist als bei Kabeln, die nach dem Jahre 1930 fabriziert worden sind. Kabel der Jahrgänge 1920...1930 nehmen eine Übergangstellung ein. Da in der Zeit von 1920...1930 bei der Kabelfabrikation die Teerprodukte durch bituminöse Anstriche und Imprägnierungen ersetzt worden waren, war es naheliegend zu untersuchen, ob vielleicht dadurch die Kabel weniger widerstandsfähig geworden seien.

I. Introduction

La majeure partie des dommages provoqués par la corrosion sur les gaines de plomb des câbles téléphoniques sont actuellement causés par le phénomène connu sous le nom de «corrosion sous l'effet du phénol». A ce propos, il est surprenant de constater que les câbles, fabriqués avant 1920, présentent assez rarement des dommages de ce genre [1]. Pour le petit nombre de cas observés, il semble en outre qu'une période de temps beaucoup plus longue s'est écoulée jusqu'à ce que la gaine de plomb ait été perforée que pour les câbles qui ont été fabriqués après 1930. Les câbles construits entre 1920 et 1930 occupent une position de transition. Etant donné que, durant la période qui va de 1920 à 1930, les goudrons ont été remplacés par des enduits ou des imprégnations bitumeux dans la fabrication des câbles, il était tout indiqué d'examiner si les câbles étaient peut-être devenus de ce fait moins résistants.

II. Versuche mit verschiedenen Teer- und Bitumenanstrichen

a) Versuche mit altem Teer und mit heute gebräuchlichem Bitumen

Wir bestrichen zwei Bleibleche, die vom selben Bleimantel herstammten, sorgfältig mit altem Teer, bzw. Bitumen und tauchten sie etwa zur Hälfte in *Hellersche* Lösung von der Zusammensetzung:

200 g Bleiazetat
100 cm³ Salpetersäure der Dichte 1.16
1000 cm³ destilliertes Wasser.

Die Versuche wurden in weithalsigen Pulverflaschen mit Glasstopfen durchgeführt, so dass die Flüssigkeiten praktisch von der äusseren Atmosphäre abgeschlossen waren.

Wir gewannen den alten Teer von einem Kabel, das vor dem Jahre 1920 verlegt worden war, indem wir das pechähnliche Material zum Teil aus dem Zwischenraum des doppelten Bleimantels herausmolzen, zum Teil aus der Kabelhülle herauslösten. Herr Dr. *K. Berneis* der Schweizerischen Teerindustrie AG. Pratteln, analysierte für uns eine Probe davon und erhielt dabei folgende Ergebnisse:

Alter Teer PTT

Gehalt an toluolunlöslichen Bestandteilen: 27,3%
Veraschungsrückstand (extrem hoch): 5,6%
Toluolunlösliches abzüglich Asche: 21,7%
Erweichungspunkt (CKS). Schätzung: 60...80° C
Geruch beim Erhitzen: Nach Steinkohlenteerpech, am Anfang nach Kolophonium oder Harzöl.

Für den Bitumenanstrich verwendeten wir eine Mischung, wie sie zurzeit bei der Kabelfabrikation eingesetzt wird.

Schon nach kurzer Zeit begann sich beim Versuch mit dem bitumenbestrichenen Blei die Flüssigkeit gelb zu verfärben. Die Bitumenhaut wurde blasig, es entwickelten sich nitrose Gase, und nach etwa einem Monat war besonders die Randzone des Versuchsplättchens vollständig aufgelockert. Es lösten sich einzelne Bleikristallite und auch grössere Stücklein unter dem Eigengewicht aus dem Kristallitgefüge und fielen auf den Boden des Gefässes. Nach etwa zwei Monaten war die Reaktion abgeschlossen. In diesem Zeitpunkte sah das bitumenbestrichene Bleiplättchen praktisch gleich aus wie beim Versuchsabbruch nach einem Jahr (Fig. 1...4).

Beim Versuch mit dem geteerterten Plättchen verfärbte sich die Lösung während der ganzen einjährigen Reaktionszeit nie merklich. Ebenso war nie eine Gasentwicklung zu beobachten. Wie die Figuren 1...4 zeigen, ist die Bleiprobe im grossen und ganzen intakt geblieben. Einzelne Risse, Grübchen und Ätzungen auf der Oberfläche (Fig. 5) zeigen allerdings, dass trotzdem wenigstens stellenweise ein Korrosionsangriff erfolgt ist. Umgekehrt sind auch beim Versuch mit dem Bitumenanstrich gewisse Zonen des Bleis unversehrt geblieben (siehe Fig. 6). Die interkristal-

II. Essais effectués avec divers enduits de goudron et de bitume

a) Essais avec de l'ancien goudron et du bitume utilisé actuellement

Nous avons soigneusement enduit deux plaques de plomb, qui provenaient de la même gaine, avec de l'ancien goudron, respectivement du bitume et les avons à moitié plongées dans une solution de *Heller* dont la composition était la suivante:

200 g d'acétate de plomb
100 cm³ d'acide nitrique de densité 1,16
1000 cm³ d'eau distillée.

Les essais ont été faits dans des flacons à large col avec bouchons de verre, de sorte que les liquides étaient pratiquement isolés de l'atmosphère extérieure.

Nous avons tiré l'ancien goudron d'un câble posé avant 1920 en partie, en faisant fondre cette matière ressemblant à de la poix de l'espace intermédiaire compris entre la gaine de plomb double, en partie en la détachant de l'enveloppe de câble. *M. K. Berneis* de l'Industrie suisse pour le goudron S.A. à Pratteln a analysé un échantillon pour nous et a obtenu les résultats suivants:

Ancien goudron PTT:

Teneur en composants non solubles dans le toluène: 27,3%
Résidu d'incinération (extrêmement élevé): 5,6%
Composants non solubles dans le toluène moins les cendres: 21,7%
Point de ramolissement (CKS). Estimation: 60...80°
Odeur se dégageant au chauffage: poix de goudron de houille, au début colophane ou huile de résine.

Pour l'enduit de bitume, nous avons employé un mélange tel qu'il s'utilise actuellement dans la fabrication des câbles.

Dans l'essai effectué avec le plomb recouvert d'une couche de bitume, le liquide s'est coloré en jaune au bout de peu de temps. La croûte de bitume s'est couverte de bulles, des gaz nitreux se formèrent et, au bout d'un mois environ, la zone marginale en particulier de la plaque de plomb soumise à l'essai était complètement ramollie. Des cristallites de plomb se détachaient de la plaque et même de plus grands morceaux se libéraient par leur propre poids de la structure cristallitique du plomb et tombaient au fond du récipient. La réaction était terminée au bout de deux mois environ. A ce moment-là, la plaque de plomb recouverte de bitume avait pratiquement le même aspect que lors de l'interruption de l'essai au bout d'une année (voir figures 1 à 4).

Dans l'essai effectué avec la plaque recouverte de goudron, la solution ne s'est jamais colorée de façon sensible durant toute l'année que dura l'essai. De même, il n'y a jamais eu lieu d'observer de formation gazeuse. Les figures 1 à 4 montrent que l'échantillon de plomb est resté plus ou moins intact. Quelques

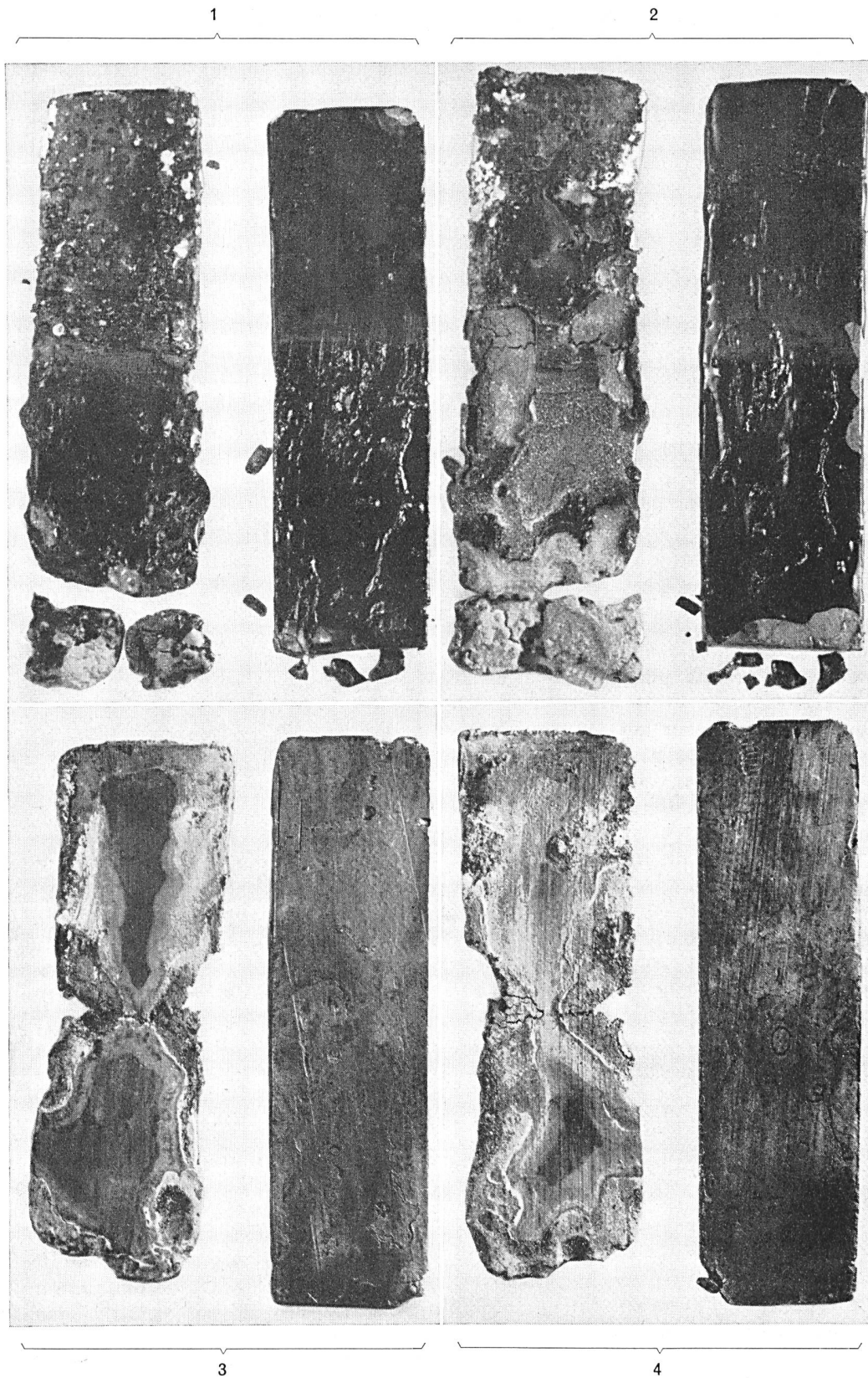


Fig. 1...4. Zwei Bleiprobe, die ein Jahr mit der unteren Hälfte in *Hellerscher* Lösung gestanden haben. Die linke stark korrodierte Probe war mit Bitumen, die rechte mit Teerprodukten bestrichen. Die Figuren 1 und 2 zeigen die Vorder- und Rückseite der ungereinigten, die Figuren 3 und 4 die der mit Benzol gereinigten Proben. Natürliche Grösse

Deux échantillons de plomb dont la partie inférieure a été plongée pendant une année dans la solution de *Heller*. L'échantillon de gauche, fortement corrodé, était enduit de bitume, tandis que celui de droite l'était de produits au goudron. Les figures 1 et 2 montrent l'avert et le revers des échantillons non nettoyés, les figures 3 et 4 les montrent nettoyés avec du benzol. Grandeur naturelle



Fig. 5. Detail aus der Oberfläche der geteerten Bleiprobe der Figuren 1...4. Neben eingetätzten Furchen und Grübchen sind auch vereinzelte interkristalline Spalten aufgetreten. Vergrößerung: 4×
 Détails de la surface de l'échantillon de plomb enduit de goudron des figures 1...4. Outre des sillons et des petits cratères de corrosion, des fissures intercrystallines se sont également produites par places. Agrandissement: 4 fois

line Form der Korrosion ist bei den Querschnitten besonders gut zu erkennen (Fig. 7). Der Teeranstrich war sehr spröde und haftete praktisch nicht mehr auf dem Blei. Das Bitumen klebte dagegen an den unversehrten Stellen noch sehr gut auf der Unterlage; an den korrodierten haftete es dagegen nicht mehr auf dem Metalle und war vollkommen «stumpf» geworden. Versprödet aber war die Bitumenhaut auch an den korrodierten Stellen nicht.

Schon zu Beginn des Versuchs splitterte ein kleines Stück des Teeranstriches ab, was beweist, dass der Teer nie stark am Blei klebte. Interessant war nun aber, dass die schon bei Versuchsbeginn ungeschützte Stelle nicht sofort korrodierte, sondern bis zum Abbruch des Versuchs nach einem Jahr scheinbar in-

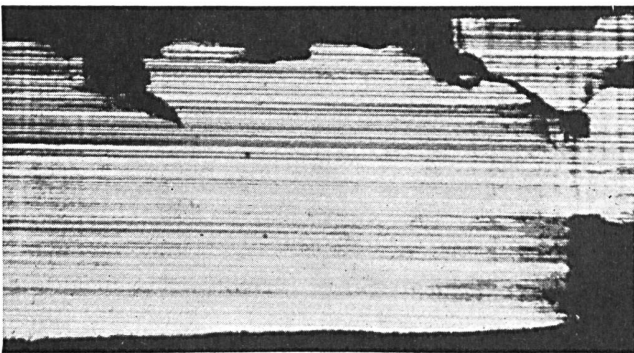


Fig. 7. Schnitt durch die Übergangszone der mit Bitumen bestrichenen Bleiprobe zwischen dem unversehrten Kern und den völlig zerstörten Randpartien (vgl. Fig. 6). Man erkennt deutlich eine ausgeprägte interkristalline Korrosion. Vergrößerung: 22×
 Coupe à travers la zone transitoire de l'échantillon de plomb enduit de bitume, entre le noyau indemne et les parties marginales entièrement détruites (voir fig. 6). On reconnaît nettement une corrosion intercrystalline prononcée. Agrandissement: 22 fois

fissures, petits cratères et corrosions à la surface (fig. 5) indiquent néanmoins qu'une attaque corrosive s'est produite au moins par endroits. Inversement, dans l'essai avec la couche de bitume, certaines zones de plomb sont restées indemnes (voir fig. 6). Les coupes font clairement apparaître la forme intercrystalline de la corrosion (fig. 7). La couche de goudron était cassante et n'adhérait pratiquement plus au plomb. En revanche, le bitume était encore fixé solidement au plomb aux endroits indemnes; par contre, aux endroits corrodés, il ne tenait plus au métal et était devenu terne. Mais la couche de bitume n'était pas cassante aux endroits corrodés.

Au début de l'essai déjà, une parcelle de la couche de goudron s'est détachée, ce qui prouve que le goudron n'a jamais adhéré très fortement au plomb. Il était intéressant de constater que la partie non pro-

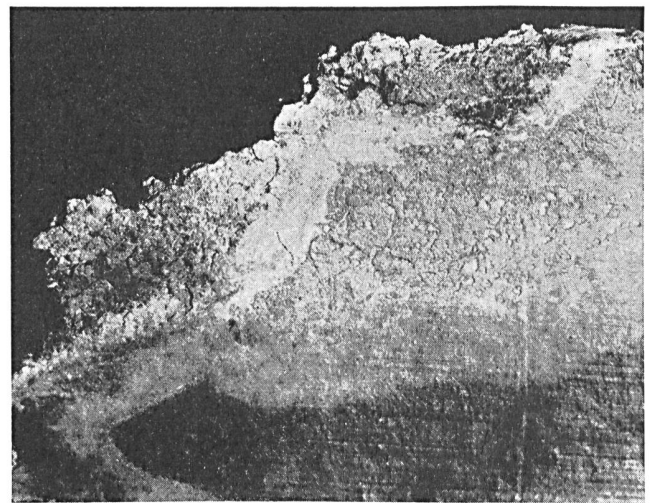


Fig. 6. Detail aus der Oberfläche der mit Bitumen bestrichenen Bleiprobe. Der am Rande total zerstörte Bleistreifen hat innen einen noch völlig unkorrodierten Kern (Dunkler Keil unten im Bild). Vergrößerung: 4×
 Détails de la surface de l'échantillon de plomb enduit de bitume. La bande de plomb totalement détruite au bord a encore à l'intérieur un noyau absolument intact (Coin sombre au bas de la figure). Agrandissement: 4 fois

tégée au début de l'essai ne se corrodât pas immédiatement, mais au contraire parût rester intacte jusqu'à l'interruption de l'essai au bout d'une année. Lorsqu'on plia ensuite légèrement le plomb en cet endroit, de nombreuses fissures apparurent. Il s'est donc produit une certaine corrosion dont la force et l'ampleur sont restées limitées. Ces observations et d'autres observations analogues ont finalement conduit à attribuer aux goudrons et quelques autres produits une certaine action protectrice à distance.

b) *Essais effectués avec divers enduits de goudron récents*

Après avoir constaté l'effet anticorrosif important de l'ancien goudron, nous avons procédé à d'autres essais avec cinq composés différents de goudrons actuels pour élucider si ces derniers possèdent égale-

takt blieb. Als man allerdings nachher das Blei an dieser Stelle etwas verbog, zeigten sich viele Spalten. Es hat also eine gewisse Korrosion stattgefunden, sie blieb aber sowohl in der Stärke, als auch in der Ausdehnung beschränkt. Diese und ähnliche Beobachtungen haben schliesslich dazu geführt, Teeren und einigen andern Stoffen eine gewisse schützende Fernwirkung zuzuschreiben.

b) *Versuche mit verschiedenen neuzeitlichen Teer-anstrichen*

Nachdem wir eine eindeutige korrosionshemmende Wirkung des alten Teers festgestellt hatten, setzten wir weitere Versuche mit fünf verschieden zusammengesetzten modernen Teeren an, um abzuklären, ob auch diese schützende Eigenschaften besitzen. Mit jeder Teersorte strichen wir ein Bleiblech an und hängten ein jedes in grosse Reagenzgläser, die zu etwa $\frac{3}{4}$ mit *Hellerscher* Lösung gefüllt waren. Um die Teerschichten nicht zu beschädigen, befestigten wir die Proben an durchlochtem Gummipfropfen, wie es in Figur 8 dargestellt ist. Die Prüflinge waren etwa zur Hälfte in die Flüssigkeit eingetaucht und standen zudem mit der Aussenluft, die durch das Loch im Pfropfen Zutritt hatte, in Verbindung. Zum Vergleich setzten wir auch ein blankes (Test) und ein mit Bitumen überzogenes Bleiblech den gleichen Bedingungen aus. Nach neun Monaten wurden die Versuche abgebrochen und die exponierten Proben untersucht.

Das blankes Bleistück war bereits nach zwei Monaten vollkommen zerrüttet. Der Bleistreifen zerriss unter dem Eigengewicht. Ähnlich ungünstig verhielt sich auch die mit Bitumen bestrichene Probe. Alle mit Teer überzogenen Bleistreifen leisteten dem Korrosionsangriff dagegen einen wesentlich wirksameren Widerstand; doch war die Schutzwirkung der einzelnen Teersorten verschieden gross. Figur 9 zeigt das mit Bitumen überzogene Bleiblech nach neun Monaten und Figur 10 eine mit einer mittleren Teerqualität bestrichene Probe. In Figur 11 kann man die Schutzwirkung des besten Teeres erkennen. Ein Schnitt durch dieses Bleiblech (Fig. 12) bestätigte, dass die Bleioberfläche hier praktisch nicht angegriffen wurde.

Es ergibt sich aus den beschriebenen Versuchen, dass den Teerüberzügen eine doppelte Wirkung zugeschrieben werden muss:

1. Sie verzögern die Korrosion des Bleis in der Versuchslösung dadurch, dass sie den Zutritt der aggressiven Flüssigkeit zur Bleioberfläche erschweren oder gar verhindern. Man kann dies eine mechanische Schutzwirkung nennen. Im gleichen Sinne wirkt übrigens auch ein Bitumenüberzug dort, wo er fest auf der Metalloberfläche haftet. Keiner der untersuchten Anstriche war indessen absolut poren- und rissfrei;
2. Teeranstriche geben, im Gegensatz zu Bitumenüberzügen, Stoffe in Lösung, die korrosionshemmend wirken. Dies geht aus der beobachteten Tatsache hervor, dass auch diejenigen Stellen an

ment des caractéristiques protectrices. Nous avons enduit d'une sorte de goudron chacune des cinq tôles de plomb et les avons suspendues dans de grandes éprouvettes remplies aux $\frac{3}{4}$ environ de solution de *Heller*. Pour ne pas endommager les couches de goudron, nous avons fixé les échantillons à des bouchons de caoutchouc percés tels que les montre la figure 8. Les échantillons plongeaient à peu près de la moitié dans le liquide et étaient, en outre, en contact avec l'air extérieur par l'intermédiaire du trou pratiqué dans le bouchon. Par comparaison, nous avons soumis une tôle de plomb nue (test) et une autre recouverte de bitume aux mêmes conditions. Au bout de neuf mois, nous avons interrompu les essais et avons analysé les échantillons.

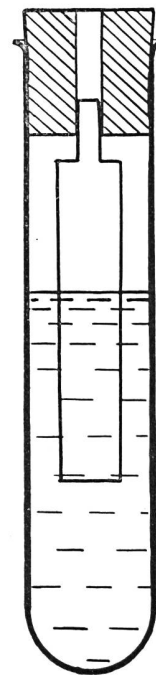


Fig. 8.

Versuchsanordnung zur Prüfung der Schutzwirkung von Anstrichen auf Bleiblechen. Die Proben sind ungefähr zur Hälfte in die korrosive *Hellersche* Lösung getaucht

Disposition d'essai pour l'examen de l'action protectrice des enduits sur les tôles de plomb. Les échantillons plongeaient à peu près de la moitié dans la solution de *Heller* corrosive

Le bout de plomb nu était déjà complètement disloqué après deux mois. La bande de plomb se rompit sous son propre poids. L'échantillon recouvert de bitume s'est également très mal comporté. En revanche, toutes les bandes de plomb enduites de goudron offrirent une résistance réellement efficace à la corrosion; mais l'action protectrice des différentes sortes de goudron était variable. La figure 9 montre la tôle de plomb recouverte de bitume après neuf mois et la figure 10 un échantillon enduit d'un goudron de qualité moyenne. La figure 11 permet de se rendre compte de l'action protectrice du goudron le meilleur. Une coupe à travers cette tôle de plomb (fig. 12) a confirmé que la surface de plomb n'avait été pratiquement pas attaquée.

Les essais décrits démontrent qu'il faut attribuer une action double aux couches de goudron:

1. Elles retardent la corrosion du plomb dans la solution d'essai en entravant, voire en empêchant complètement le liquide agressif d'attaquer la sur-

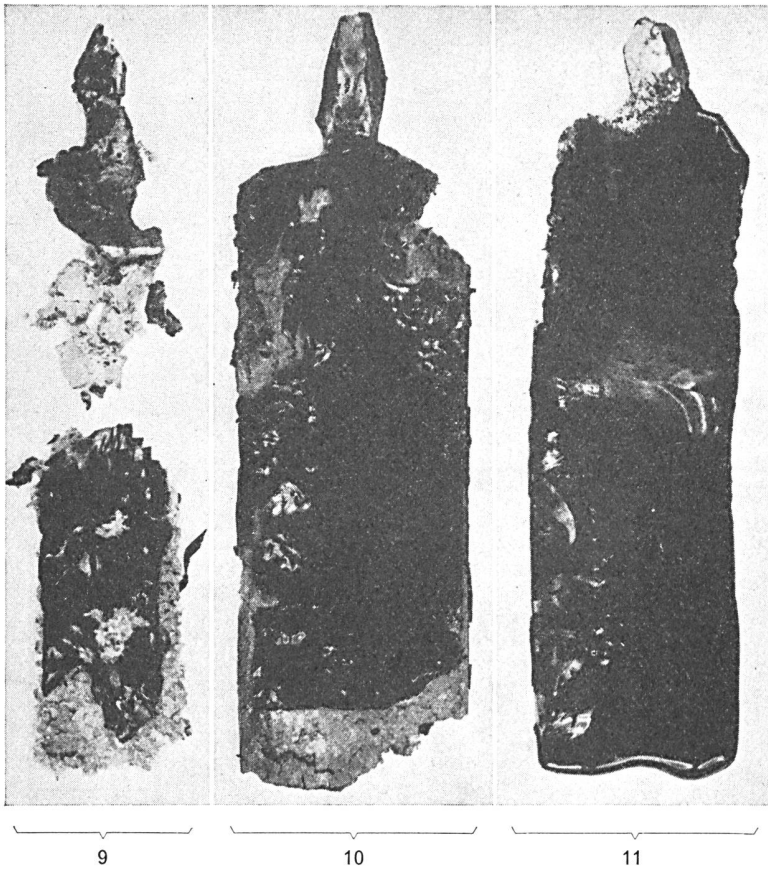


Fig. 9...11.

Zustand von Bleiprobe, nachdem diese neun Monate zur Hälfte in *Hellersche* Lösung getaucht waren
Natürliche Grösse

Fig. 9: Bleiprobe mit Bitumen bestrichen

Fig. 10: Bleiprobe mit einem Teeranstrich, der eine Korrosion nicht völlig unterbinden konnte

Fig. 11: praktisch unversehrte, geteerte Bleiprobe

Etat d'échantillons de plomb après avoir été plongés à moitié pendant 9 mois dans la solution de *Heller*
Grandeur naturelle

Fig. 9: Echantillon de plomb recouvert de bitume

Fig. 10: Echantillon de plomb recouvert d'un enduit de goudron qui ne pouvait pas complètement empêcher la corrosion

Fig. 11: Echantillon de plomb enduit de goudron pratiquement intact

denen der Teerüberzug nicht haftete, nur sehr langsam angegriffen wurden. Es handelt sich also um eine Fernwirkung, die bei verschiedenen Teeren ungleich stark ausgeprägt ist und dem Bitumen fehlt.

III. Die korrosionshemmende Fernwirkung

a) Versuchsanordnung

Um die Schutzwirkung der in Spuren gelösten Teerbestandteile zu untersuchen, wählten wir eine Versuchsanordnung, bei der das zu untersuchende

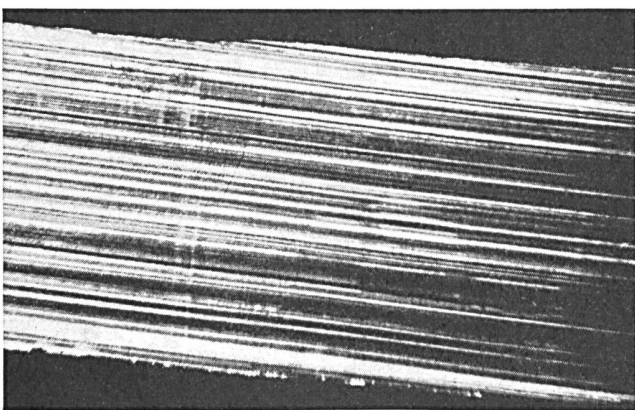


Fig. 12. Querschnitt durch die Bleiprobe von Figur 11. Die Bleioberfläche ist tatsächlich nicht angegriffen.
Vergrößerung: 23×

Coupe à travers l'échantillon de plomb de la figure 11. La surface de plomb n'est effectivement pas attaquée.
Agrandissement: 23 fois

face de plomb. On peut appeler cela une action protectrice mécanique. Au reste, une couche de bitume agit de façon analogue, lorsqu'elle adhère fortement à la surface métallique. Cependant, aucune des couches analysées n'était absolument exempte de pores et de fissures;

2. Contrairement aux enduits bitumeux, les couches de goudron donnent en solution des substances qui sont anticorrosives. Cela ressort du fait observé que même les endroits auxquels la couche de goudron n'adhérait pas n'étaient attaqués que très lentement. Il s'agit d'une action à distance qui se remarque de façon très inégale dans les différents goudrons et qui manque au bitume.

III. L'action anticorrosive à distance

a) Essais

Pour analyser l'action protectrice des traces de particules de goudron dissoutes dans l'eau, nous avons choisi une disposition des essais dans laquelle la substance à examiner ne se trouvait pas en contact direct avec le plomb. Nous avons mis une certaine quantité de substance – goudron, bitume ou autres produits – dans un flacon à large col. La couche de substance à analyser, se trouvant au fond du récipient, a été recouverte de rondelles de verre (rondelles de *Raschig*) et ensuite on a ajouté la solution de *Heller* de façon que le tout soit complètement recouvert par le liquide. Puis nous avons mis de côté les flacons ainsi préparés pendant quatre jours, pour que la solution puisse se

Produkt nicht mit dem Blei in direkten Kontakt kam. Damit schlossen wir jede mechanische Schutzwirkung aus. Wir gaben eine gewisse Menge Substanz – Teer, Bitumen, oder andere Stoffe – in eine weithalsige Flasche. Die auf dem Boden des Gefäßes liegende Schicht des zu prüfenden Materials wurde mit Glasringen (*Raschig*-Ringen) überschichtet und dann so viel *Hellersche* Lösung zugefügt, dass das Ganze vollständig mit Flüssigkeit überdeckt war. Wir stellten die so beschickten Flaschen vier Tage beiseite, damit sich die Lösung mit den wirksamen Stoffen sättigen konnte. Erst jetzt wurden die Bleischnitzel zugefügt, die wegen der Glasringe den Träger der Wirksubstanzen nicht berühren konnten. Die Versuchsanordnung ist in Figur 13 abgebildet. Die Gefäße blieben während des Versuches unverschlossen. Über die quantitativen Verhältnisse unterrichtet folgende Angabe:

250 g *Hellersche* Lösung (Zusammensetzung siehe unter II a)

20 g Teer, Bitumen oder andere Stoffe

200 g Bleischnitzel mit ca. 1 cm² Oberfläche je Stück.

Die *Hellersche* Lösung wurde während der Versuche als Folge der Bleinitritbildung gelb. Diese Verfärbung gab uns einen Hinweis für die Reaktionsgeschwindigkeit. Wir erfassten sie, indem wir von Zeit zu Zeit die optische Dichte der Lösung mit dem Kolorimeter bestimmten. Dabei bedienten wir uns eines Blaulichtes von 440 m μ Wellenlänge.

Bei Versuchen mit starkem Korrosionsangriff konnte nach einer gewissen Zeit eine kräftige Gasentwicklung beobachtet werden [2]. Dort, wo während des Versuches dunkle Farbstoffe entstanden, wurde die kolorimetrische Ausmessung ungenau. Die Hauptphase der Reaktion konnte deshalb lediglich an der Gasentwicklung erkannt werden.

b) Die Fernwirkung verschiedener Teere

Die gleichen Teersorten, die uns bei den vorstehend beschriebenen Versuchen als schützende Anstriche dienten, zogen wir für die Untersuchung der Fernwirkung heran. Zum Vergleich wurde wiederum eine Blindprobe, bei der kein Teer mit der *Hellerschen* Lösung in Beziehung stand, sowie ein Versuch mit Bitumen angesetzt.

Nach zwei Monaten wurden die Bleischnitzel aller Versuche kontrolliert und das Ausmass des Korrosionsangriffes an Hand von Querschnitten durch die Bleiprobe bestimmt. Diejenigen Versuche, bei denen die Korrosion praktisch abgeschlossen und die *Hellersche* Lösung erschöpft war, wurden abgebrochen; die übrigen weitergeführt.

Wiederum stellten wir fest, dass die einzelnen Teersorten verschieden wirksam sind, jedoch alle eine wesentlich grössere Fernwirkung besitzen als Bitumen. Die Bleischnitzel des Testes und des Bitumenversuches waren gleich stark angegriffen. Von Korrosionshemmung kann daher beim Bitumen nicht gesprochen werden. Figur 14 zeigt den Querschnitt durch ein Bleiblech, das vom Blindversuch (Test)

satueren des substances actives. Ce n'est qu'alors que nous avons ajouté les copeaux de plomb qui ne pouvaient entrer en contact avec le support des substances actives du fait des rondelles de verre. La figure 13 représente la disposition des essais. Les récipients sont restés ouverts pendant la durée des essais. Les indications suivantes renseignent sur les rapports quantitatifs:

250 g de solution de *Heller* (pour la composition voir sous IIa)

20 g de goudron, de bitume ou d'autres substances

200 g de copeaux de plomb d'un cm² environ de surface par pièce.

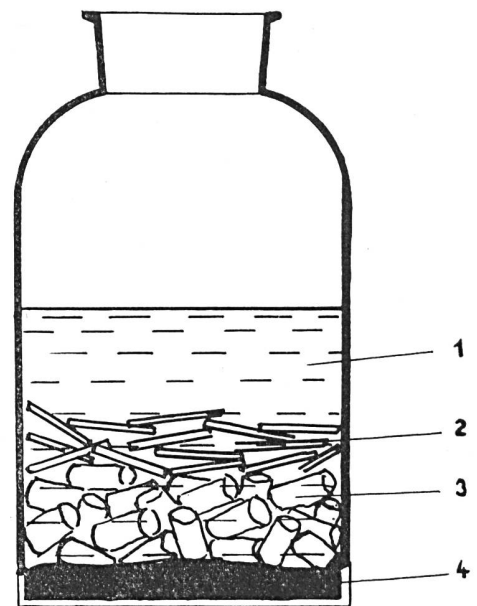


Fig. 13. Versuchsanordnung zum Nachweis der korrosionshemmenden Wirkung gewisser wasserlöslicher Teerstoffe. Zunächst wurde nur das zu untersuchende Teermaterial (4), die *Raschig*-Ringe (3) und die *Hellersche* Lösung (1) in die weithalsige Pulverflasche eingefüllt. Nach vier Tagen wurden dann die Bleischnitzel (2) beigefügt

Essai permettant de prouver l'action anticorrosive de certains produits de goudron solubles dans l'eau
Au début nous n'avons versé dans le flacon à large col que le goudron à analyser (4), les rondelles de *Raschig* (3) et la solution de *Heller* (1). Quatre jours plus tard nous avons ajouté les copeaux de plomb (2)

Pendant les essais, la solution de *Heller* était jaune du fait de la formation de nitrite de plomb. Cette coloration nous indiquait la vitesse de réaction. Nous l'avons relevée en déterminant de temps en temps la densité optique de la solution au moyen du colorimètre. A cet effet, nous avons utilisé une lumière bleue de 400 m μ de longueur d'onde.

Lors des essais à forte attaque corrosive, nous avons pu observer une intense formation de gaz après un certain temps [2]. Lorsque des substances de couleur foncée se produisaient pendant l'essai, la mesure à l'aide du colorimètre était inexacte. C'est pourquoi la phase principale de la réaction ne pouvait être reconnue qu'à la formation de gaz.

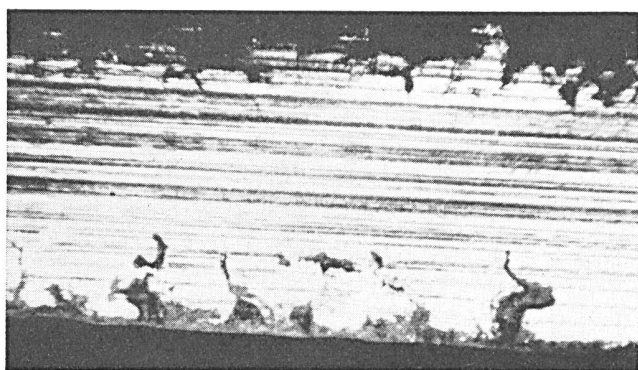


Fig. 14. Querschnitt durch eine Bleiprobe, die zwei Monate in *Hellerscher* Lösung lag. Man erkennt deutlich eine starke interkristalline Korrosion. Vergrößerung: 23×
Coupe à travers un échantillon de plomb qui a été deux mois dans la solution de *Heller*. On reconnaît une forte corrosion intercrystalline. Agrandissement: 23 fois

stammt, wo es nur zwei Monate der Korrosionslösung ausgesetzt war. Figur 15 zeigt dagegen den Schnitt durch ein Bleischnitzel nach 11 Monaten Versuchsdauer. Die Probe lag in der Lösung, die mit dem wirksamsten Teer in Verbindung stand. Die korrosionshemmende Wirkung dieses Teeres ist eindrücklich. In Figur 16 ist der Reaktionsverlauf von einigen untersuchten Teeren an Hand der Veränderung der optischen Dichte zu erkennen.

Vergleicht man die Ergebnisse der Versuche über die Fernwirkung mit denen über die Schutzwirkung der gleichen Stoffe als Anstriche, so ist zwar eine gewisse Korrelation, aber keineswegs eine strenge Parallelität festzustellen. In beiden Versuchsreihen bot das Bitumen im Vergleich zum Test nur einen äusserst geringen Schutz. Alle Teere waren dagegen viel wirksamer. Der Teer mit der grössten Fernwirkung eignete sich indessen als Schutzüberzug nicht am besten. Dies hängt damit zusammen, dass dieses Produkt nur schlecht auf dem Blei haftete, ja sogar teilweise abtropfte. Offenbar ist ein gut haftender Teer mit etwas geringerer Fernwirkung einem solchen mit umgekehrten Eigenschaften als Korrosionsschutz überlegen. Man müsste deshalb danach trachten, für die praktischen Verhältnisse einen Teer mit ausgezeichneter Haftfestigkeit und zugleich möglichst grosser Fernwirkung zu bekommen.

c) Die Fernwirkung einzelner Stoffe

Es wäre wünschenswert, die korrosionshemmenden Verbindungen zu kennen. Sie könnten dann einem Material mit guten Hafteigenschaften beigemischt werden, so dass dieses auch chemisch hervorragend wirksam würde. Der Teer ist ein Gemisch von Tausenden von Verbindungen. Es ist deshalb praktisch unmöglich, ihn in seine Bestandteile zu zerlegen und jeden einzelnen Stoff auf seine Fernwirkung zu prüfen. Wir beschränkten uns deshalb auf einige wenige besonders interessante Einzelstoffe. Zunächst prüften wir drei bekannte Säureinhibitoren, die Eisen zu schützen vermögen. Dabei zeigte sich, dass zwei von

b) L'action à distance de divers goudrons

Pour étudier l'action à distance, nous avons utilisé les mêmes sortes de goudrons que celles qui nous ont servi de couches protectrices lors des essais décrits ci-dessus. Par comparaison, nous avons aussi pris un échantillon nu pour lequel il n'y avait pas de goudron en liaison avec la solution de *Heller* et avons également fait un essai avec du bitume.

Au bout de deux mois, nous avons contrôlé les copeaux de plomb de tous les essais et avons déterminé l'importance de l'attaque corrosive d'après des coupes faites à travers les échantillons de plomb. Les essais pour lesquels la corrosion était pratiquement terminée et la solution de *Heller* épuisée, ont été interrompus; les autres poursuivis.

Nous avons à nouveau constaté que les diverses sortes de goudrons agissent différemment, mais possèdent toutes une action à distance nettement plus grande que le bitume. Les copeaux de plomb du test et de l'essai avec le bitume étaient attaqués avec la même force. C'est pourquoi nous ne pouvons pas parler d'une action anticorrosive du bitume. La figure 14 montre une coupe à travers une tôle de plomb qui provient de l'essai sans enduit (test) dans lequel elle n'a été exposée à la solution corrosive que pendant deux mois. En revanche, la figure 15 montre la coupe à travers un copeau de plomb après 11 mois d'essai. L'échantillon se trouvait dans la solution qui était en contact avec le goudron le plus efficace. La figure 16 permet de reconnaître la réaction de quelques goudrons d'après la modification de la densité optique.

Comparant les résultats des essais sur l'action à distance avec ceux qui concernent l'action protectrice des mêmes substances utilisées comme enduits, on constate une certaine corrélation, mais aucun parallélisme étroit. Dans les deux séries d'essais, le bitume n'a offert qu'une protection extrêmement faible par rapport au test. Le goudron possédant

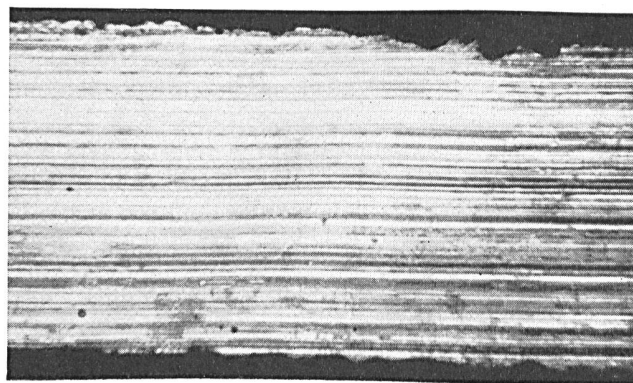


Fig. 15. Querschnitt durch eine Bleiprobe, die elf Monate in *Hellerscher* Lösung lag, deren korrosive Wirkung durch gelöste Teerstoffe sehr stark gehemmt worden war. Vergrößerung: 23×

Coupe à travers un échantillon de plomb qui a séjourné onze mois dans la solution de *Heller* dont l'action corrosive a été très fortement entravée par des produits de goudron dissous. Agrandissement: 23 fois

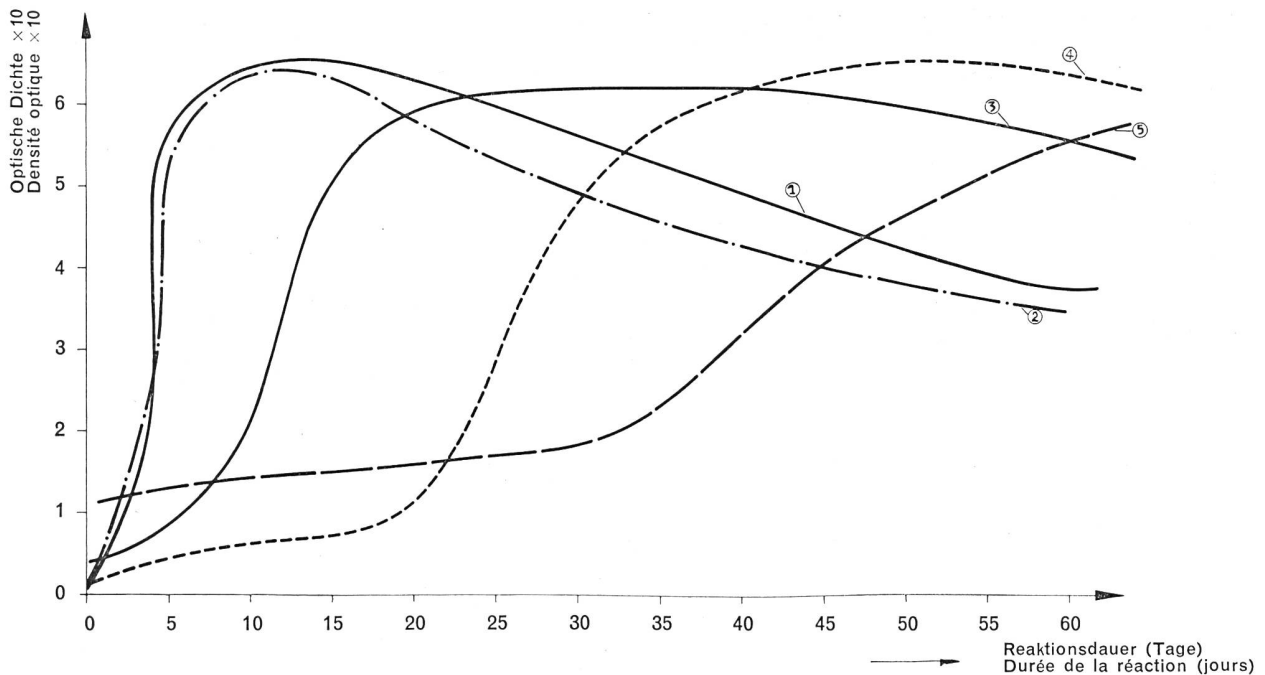


Fig. 16. Der Verlauf der Gelbfärbung der *Hellerschen* Lösung zeigt ebenfalls deutlich den korrosionshemmenden Einfluss der Teerstoffe
Dass zwei Kurven nicht im Ursprung beginnen, hat seinen Grund in einer leichten Braunfärbung der Lösungen durch die gelösten Teerstoffe

La courbe de coloration en jaune de la solution de *Heller* indique clairement l'influence anticorrosive des produits de goudron
Si deux courbes ne commencent pas à l'origine, cela provient du fait que les solutions ont été légèrement colorées en brun par les produits de goudron dissous

- Legende - Légende:
- ① Test
 - ② Bitumen - Bitume
 - ③ Teer mit geringer Schutzwirkung - Goudron à faible effet protecteur
 - ④ Teer mit mittlerer Schutzwirkung - Goudron à effet protecteur moyen
 - ⑤ Teer mit starker Schutzwirkung - Goudron à grand effet protecteur

ihnen, nämlich Dibenzylsulfid und Dibenzylsulfoxyd nur in geringem Masse geschützt, während Diphenylthioharnstoff recht gut korrosionshemmend auf das Blei wirkte (Versuchsdauer 2 1/2 Monate).

Naphthensäuren besitzen keine dauerhafte Schutzwirkung. Nach zweimonatiger Reaktion war das Blei stark korrodiert. Das gleiche gilt auch vom Chinolin, das ebenfalls im Steinkohlenteer enthalten ist.

Ganz besonders interessierte uns indessen das Phenol, das *da Fano* [3] für die sogenannte «Phenolkorrosion» verantwortlich machte. Unsere Versuche zeigten, dass Phenol keine Fernwirkung besitzt, jedoch den Korrosionsvorgang in der *Hellerschen* Lösung auch nicht beschleunigt. Nach zwei Monaten sahen die Bleischnitzel etwa wie die Blindproben aus.

d) Die Fernwirkung von Rohteer und verschiedenen Gruppen von Teerstoffen

Wir versuchten herauszufinden, in welchen Teerfraktionen oder Stoffgruppen die wirksamen Stoffe am meisten angereichert sind. Zu diesem Zwecke stellte uns die Schweizerische Teerindustrie AG. Pratteln, verschiedene Teerfraktionen mit unterschiedlichen Siedegrenzen zur Verfügung. Zum Vergleich setzten wir auch Versuche mit Rohteer, Rohphenol und Rohbasen an. Da beim Ansatz mit 20 g Rohteer nur eine ganz geringe Ätzung der Korngrößen auftrat, verschärften wir die Bedingungen, indem wir nur noch 1 g Teer oder Teerbestandteile

l'action à distance la plus élevée n'est néanmoins pas celui qui convient le mieux comme enduit protecteur. Cela provient du fait que ce produit n'adhérait que très mal au plomb et dégouttait même partiellement. Il est certainement préférable d'avoir comme protection contre la corrosion un goudron adhérent très bien et ayant une action à distance un peu plus faible plutôt qu'un goudron possédant les propriétés inverses. C'est pourquoi on devrait s'efforcer d'obtenir dans la pratique un goudron à adhésion excellente et, en même temps, à action à distance aussi grande que possible.

c) L'action à distance de certains produits

Il serait souhaitable de connaître les combinaisons anticorrosives. Elles pourraient alors être ajoutées à un matériau possédant de bonnes propriétés adhésives, qui deviendrait alors très efficace au point de vue chimique. Le goudron est un mélange de milliers de combinaisons. C'est pourquoi il est pratiquement impossible de le décomposer en toutes ses particules et d'étudier l'action à distance de chacune de ses substances. Nous nous sommes donc limités à analyser quelques-unes des substances particulièrement intéressantes. Nous avons d'abord analysé trois inhibiteurs d'acide connus qui peuvent protéger le fer. Il s'est révélé que deux d'entre eux, soit le dibenzylsulfide et le dibenzylsulfoxyde, ne protègent que dans une faible mesure, tandis que la diphenylthio-urée

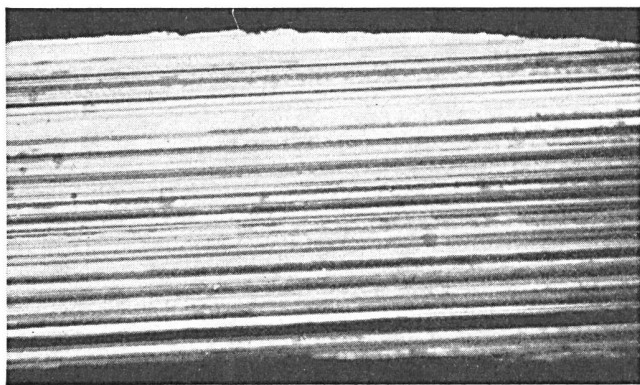


Fig. 17. Querschnitt durch eine Bleiprobe aus einem Versuch, bei dem 200 g Bleischmelze während 8 Monaten in 250 cm³ *Hellerscher* Lösung lagen, die mit 20 g Rohteer in Berührung stand. Vergrößerung: 23×

Coupe à travers un échantillon de plomb provenant d'un essai dans lequel 200 grammes de plomb ont été plongés pendant huit mois dans 250 cm³ de solution de *Heller* qui était en contact avec 20 grammes de goudron brut. Agrandissement: 23 fois

in die *Hellersche* Lösung gaben. Figur 17 zeigt, dass 20 g Rohteer genügend Wirkstoffe in die Korrosionslösung abgeben, um das Blei während acht Monaten gegen jeglichen interkristallinen Angriff zu schützen. Die Abbildungen 18...20 zeigen Schnitte durch Bleibleche, die ebenfalls acht Monate in *Hellerscher* Lösung lagen. Die Korrosions-Lösungen wurden jedoch nur mit 1 g Rohteer (Fig. 18) bzw. 1 g Rohphenol (Fig. 19) oder 1 g Rohbasen (Fig. 20) passiviert. Auch hier zeigte sich Rohteer wirksam, während die sauren und basischen Bestandteile beachtlich weniger zu schützen vermochten.

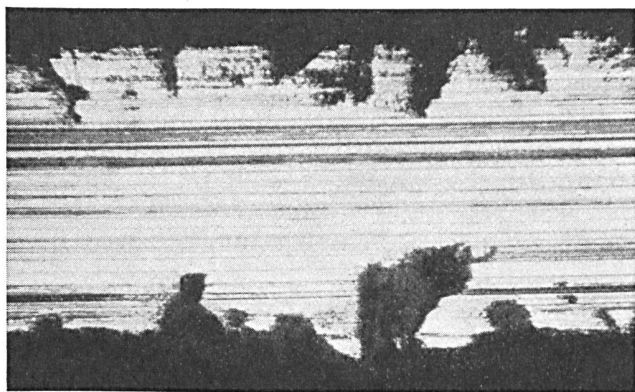


Fig. 19. Gleiche Versuchsanordnung wie bei Figur 18; statt 1 g Rohteer wurde aber der *Hellerschen* Lösung 1 g Rohphenol zugesetzt. Die Schutzwirkung des Rohphenols ist offenbar bedeutend geringer als diejenige des Rohteers. Vergrößerung: 23×

Même essai que celui de la figure 18; au lieu d'un gramme de goudron brut, on a ajouté 1 gramme de phénol brut à la solution de *Heller*. L'action protectrice du phénol brut est nettement moins bonne que celle du goudron brut. Agrandissement: 23 fois

Die Versuche mit den einzelnen Teerfraktionen (Siedegrenzen 200...270° C, 230...330° C, 300...420° C und Weichpech mit einem Erweichungspunkt nach *Kraemer-Sarnow* 44° C) ergaben, dass die mittel- und

agit très efficacement comme anticorrosif sur le plomb (l'essai a duré 2 mois et demi).

Les acides naphthéniques ne possèdent aucun effet protecteur permanent. Le plomb était fortement corrodé au bout de deux mois de réaction. Il en va de même de la quinoléine que contient également le goudron de houille.

Nous nous intéressons tout spécialement au phénol que *da Fano* [3] rend responsable de la corrosion dite sous l'effet du phénol. Nos essais ont révélé que le phénol n'exerce aucune action à distance, mais qu'il n'accélère pas non plus le processus de corrosion dans la solution de *Heller*. Après deux mois, les copeaux de plomb avaient à peu près le même aspect que les échantillons nus.

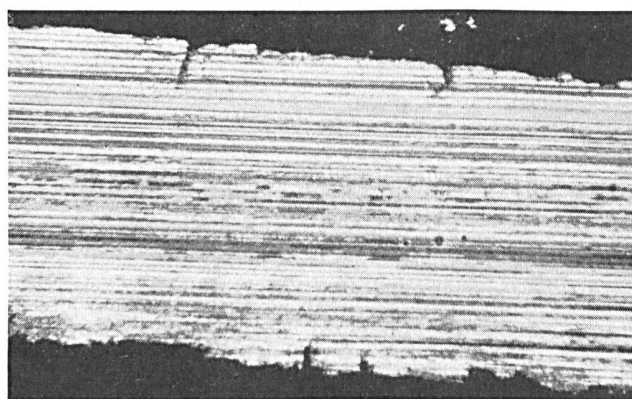


Fig. 18. Querschnitt durch eine Bleiprobe, die 8 Monate in 250 cm³ *Hellerscher* Lösung lag, der nur 1 g Rohteer zugefügt worden war. Die Probe ist im Gegensatz zu derjenigen von Figur 17 deutlich korrodiert. Vergrößerung: 23×

Coupe à travers un échantillon de plomb qui a été huit mois dans 250 cm³ de solution de *Heller* à laquelle n'avait été ajouté qu'un gramme de goudron brut. Contrairement à l'échantillon de la figure 17, l'échantillon est ici nettement corrodé. Agrandissement: 23 fois

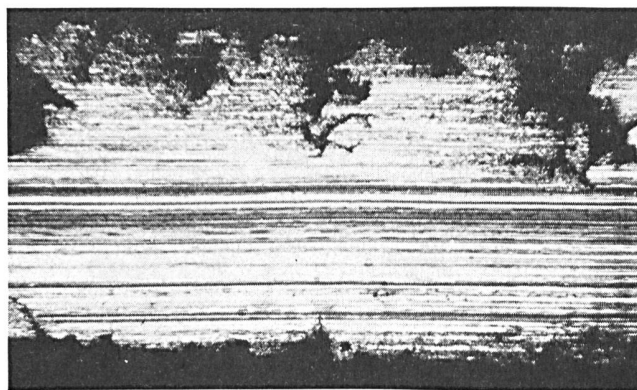


Fig. 20. Gleiche Versuchsanordnung wie bei Figur 18; es wurde aber der *Hellerschen* Lösung anstatt 1 g Rohteer 1 g Rohbasen zugesetzt. Die Schutzwirkung der Rohbasen war indessen geringer als diejenige des Rohteers. Vergrößerung: 23×

Même essai que celui de la figure 18; mais, au lieu d'un gramme de goudron brut, on a ajouté un gramme de bases brutes à la solution de *Heller*. L'action protectrice des bases brutes était plus faible que celle du goudron brut. Agrandissement: 23 fois

hochsiedenden Teerbestandteile (230...420° C) die beste Schutzwirkung aufweisen. Die niedrigsiedenden Teerbestandteile sowie das Weichpech vermochten den Beginn der interkristallinen Korrosion nicht mehr ganz zu verhindern. Die Versuchsdauer dieser Reihe betrug 2 1/2 Monate. Die Ergebnisse gehen aus den Figuren 21...24 hervor. Besonders interessant fielen auch folgende Untersuchungen aus. Wir bestimmten die Fernwirkung einer hochsiedenden Teerfraktion mit den Siedegrenzen 360...420° C. Zugleich zerlegte das chemische Laboratorium der Schweizerischen Teerindustrie AG, Pratteln, dieses Produkt für uns in Neutralkörper, basische und saure Bestandteile. Auch von diesen Teilen bestimmten wir die korrosionshemmenden Eigenschaften. Die erzielten Ergebnisse sind in den Figuren 25...28 veranschaulicht. Während die neutralen und die basischen Körper des angegebenen Siedebereiches gut, die Gesamtfraktion dagegen bereits etwas weniger gut schützten, vermochten die sauren Bestandteile die Korrosion nur unwesentlich zu hemmen.

e) *Die Fernwirkung ausgewaschener Teere*

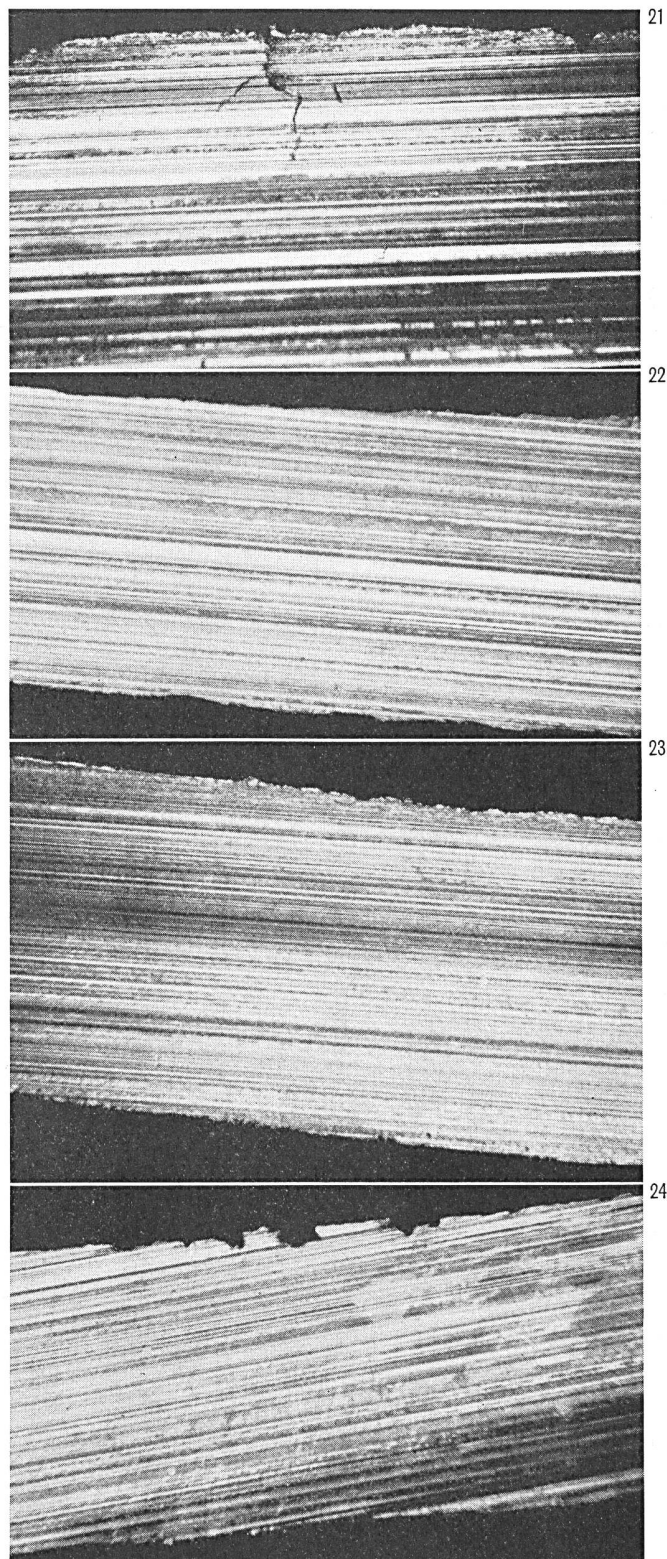
Die oben beschriebenen Extraktionsversuche zeigten, dass Teere und Teerprodukte gewisse Stoffe

Fig. 21...24. Querschnitt durch Bleiprobe einer Versuchsreihe, bei der 20 g Bleischnitzel 2 1/2 Monate in 100 cm³ *Hellerscher* Lösung lagen, die mit je 1 g Substanz von verschiedenen Teerfraktionen inhibiert war. Die Versuche wurden mit folgenden Stoffen durchgeführt:
 Fig. 21: niedrigsiedende Teerbestandteile (200...270° C),
 Fig. 22: mittelsiedende Teerbestandteile (230...330° C),
 Fig. 23: hochsiedende Teerbestandteile (300...420° C),
 Fig. 24: Weichpech (Erweichungspunkt nach *Kraemer-Sarnow* 44° C).
 Vergrößerung: Fig. 21: 40×; Fig. 22...24: 23×

Coupe à travers des échantillons de plomb d'une série d'essais dans lesquels 20 grammes de copeaux de plomb ont été 2 1/2 mois dans 100 cm³ de solution de *Heller* qui était rendue inhibitive par 1 gramme de diverses fractions de goudron. Les essais ont été faits avec les produits suivants:

Fig. 21: particules de goudron bouillant à basse température (200...270° C),
 Fig. 22: particules de goudron bouillant à moyenne température (230...330° C),
 Fig. 23: particules de goudron bouillant à haute température (300...420° C),
 Fig. 24: poix tendre (point de ramollissement à 44° C selon *Kraemer-Sarnow*).
 Agrandissement: Fig. 21: 40 fois; Fig. 22...24: 23 fois

spurenhaf in Lösung geben, die die Korrosivität der *Hellerschen* Lösung beträchtlich herabzusetzen vermögen. Teere schützen das Blei auf diese Weise zwar nicht vollkommen, aber die bewirkte Korrosionshemmung ist bedeutend. Wie die im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche mit Rohteer erkennen lassen, dauert die Verzögerung umso länger, je mehr von der wirksamen Substanz in der Lösung vorhan-



d) *L'action à distance du goudron brut et de divers groupes de produits de goudron*

Nous avons essayé de découvrir dans quelles fractions de goudrons ou groupes de produits les substances actives sont le plus enrichies. A cet effet, l'Industrie suisse pour le goudron S. A. à Pratteln a mis à notre disposition diverses fractions de goudrons ayant des limites d'ébullition différentes. Par compa-



den ist (vgl. Fig. 17 und 18). Daraus muss geschlossen werden, dass jeder Teer nur eine beschränkte Menge an Wirkstoffen enthält und diese mit der Zeit verbraucht werden. Dass ein Teer unwirksam werden kann, indem man ihn einer erschöpfenden Extraktion mit Wasser unterzieht, zeigt der Versuch, dessen

raison, nous avons aussi fait des essais avec du goudron brut, du phénol brut et des bases brutes. Etant donné que, lors de l'addition de 20 grammes de goudron brut, seule une très faible corrosion des limites des grains se produisait, nous avons rendu les conditions plus difficiles en ne mettant qu'un gramme de goudron ou de particules de goudron dans la solution de *Heller*. La figure 17 montre que 20 grammes de goudron brut émettent suffisamment de substances actives dans la solution de corrosion pour protéger le plomb pendant huit mois contre toute attaque intercrystalline. Les figures 18...20 reproduisent des coupes à travers des tôles de plomb qui ont été également pendant huit mois dans une solution de *Heller*. Les solutions de corrosion ont été rendues passives simplement par un gramme de goudron brut (fig. 18), un gramme de phénol brut (fig. 19) ou un gramme de bases brutes (fig. 20). Le goudron brut s'est également révélé ici actif, tandis que les particules acides et basiques parvenaient à protéger d'une façon considérablement moindre.

Les essais effectués avec les diverses fractions de goudrons (limites d'ébullition à 200...270° C, 230...330° C, 300...420° C et la poix tendre avec point de ramollissement à 44° C selon *Kraemer-Sarnow*) ont démontré que les particules arrivant à ébullition (230...420° C) assuraient la meilleure action protectrice. Les particules de goudron bouillant à basse température et la poix tendre ne parvenaient pas à empêcher entièrement le début de la corrosion intercrystalline. La durée des essais de cette série a été de deux mois et demi. Les résultats sont indiqués sur les figures 21...24. Les analyses suivantes ont aussi présenté un intérêt particulier. Nous avons déterminé

Fig. 25...28. Querschnitt durch Bleiprobe, die 5 Monate in 100 cm³ *Hellerscher* Lösung lagen, die mit 1 g Substanz einer hochsiedenden Teerfraktion mit den Siedegrenzen 360...420° C (Fig. 25) oder 1 g Neutralkörper (Fig. 26) oder 1 g basischer Körper (Fig. 27) oder schliesslich 1 g saurer Körper (Fig. 28) der gleichen Fraktion versetzt war. Die unterschiedliche Schutzwirkung der verschiedenen Stoffgruppen ist augenfällig. Vergrösserung: 23 ×

Coupe à travers des échantillons de plomb qui ont été 5 mois dans 100 cm³ de solution de *Heller* additionnée d'un gramme de substance de fraction de goudron bouillant à haute température (limites d'ébullition 360...420° C) (Fig. 25), ou d'un gramme de corps neutre (Fig. 26), ou d'un gramme de corps basique (Fig. 27), ou enfin d'un gramme de corps acide (Fig. 28) de la même fraction. L'action protectrice différente des divers groupes de produits est frappante. Agrandissement: 23 fois

l'action à distance d'une fraction de goudron ayant une ébullition à température élevée dont les limites d'ébullition varient entre 360 et 420° C. En même temps, le laboratoire de chimie de l'Industriesuisse pour le goudron S.A. à Prattlen a décomposé pour nous ce produit en corps neutres, particules basiques

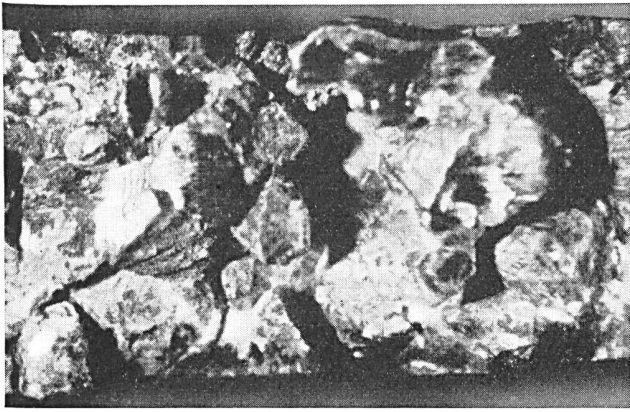


Fig. 29. Querschnitt durch eine Bleiprobe, die fünf Monate in 100 cm³ *Hellerscher* Lösung lag, der 1 g eines mit Wasser erschöpfend extrahierten Teers zugefügt worden war. Die korrosive Wirkung der *Hellerschen* Lösung war in diesem Fall nicht geschwächt, so dass die Bleiprobe nicht mehr geschnitten werden konnte, weil das Mikrotommesser die Bleikristallite aus dem gelockerten Gefüge herausriß. Vergrößerung: 23 ×

Coupe à travers un échantillon de plomb qui a été cinq mois dans 100 cm³ de solution de *Heller* à laquelle était ajouté un gramme d'un goudron ayant été épuisé avec de l'eau. L'action corrosive de la solution de *Heller* n'a pas été diminuée dans ce cas, de sorte que l'échantillon de plomb n'a plus pu être coupé, parce que le microtome arrachait les cristallites de plomb de la structure dégradée. Agrandissement: 23 fois

Ergebnis aus Figur 29 ersichtlich ist. Die Teerprobe wurde im chemischen Laboratorium der Schweiz. Teerindustrie AG, Pratteln, so lange mit Wasser behandelt, bis beim Eindampfen des extrahierenden Wassers kein Rückstand mehr zurückblieb. Wir setzten dann mit der so vorbehandelten Teerprobe einen Versuch an. Der Teer hatte praktisch die ganze Schutzwirkung verloren und verhielt sich gleich wie Bitumen. Zum Vergleich wurde noch die Fernwirkung von alten Teeren untersucht, die mindestens 30 Jahre im Boden lagen. Die Ergebnisse bewiesen, dass die Extraktion unter natürlichen Bedingungen sehr langsam vor sich geht. Die meisten alten Teerproben vermögen Blei in der *Hellerschen* Lösung noch weitgehend zu schützen. Dort, wo die Fernwirkung im Laufe der Jahre stark abgenommen hat, lagen besondere aggressive und wasserreiche Verhältnisse vor. Gänzlich wirkungslos war aber keiner der untersuchten Teere.

Besonders interessant war die Beobachtung, dass die Imprägniermassen der Juteschnüre, die zu äusserst liegen und mit dem Bodenwasser direkt in Berührung kommen, häufig weitgehend ausgewaschen waren, während diejenigen der Papierbänder im Innern der gleichen Kabelhüllen noch stark korrosionshemmend wirkten.

f) Das Verhalten von destilliertem Wasser und einigen Bodenwässern

Mit destilliertem Wasser, dessen Aggressivität auf Blei allgemein bekannt ist, wurde bereits im September 1946 ein Versuch angesetzt. Wir brachten damals einen schmalen Bleistreifen von 10,5 g Gewicht

et acides. De ces parties, nous avons également déterminé les propriétés anticorrosives.

Les résultats obtenus sont reproduits sur les figures 25...28. Alors que les corps neutres et basiques de la gamme d'ébullition indiquée protégeaient bien, que la fraction totale protégeait en revanche moins bien, les particules acides ne freinaient qu'imparfaitement la corrosion.

e) L'action à distance des goudrons lavés

Les essais d'épuisement décrits ci-dessus ont fait ressortir que les goudrons et les produits de goudron libèrent dans la solution des traces de certaines substances qui permettent de diminuer considérablement la corrosivité de la solution de *Heller*. Les goudrons ne protègent de cette façon pas complètement le plomb, mais l'effet retardateur produit sur la corrosion est important. Les essais effectués avec du gou-

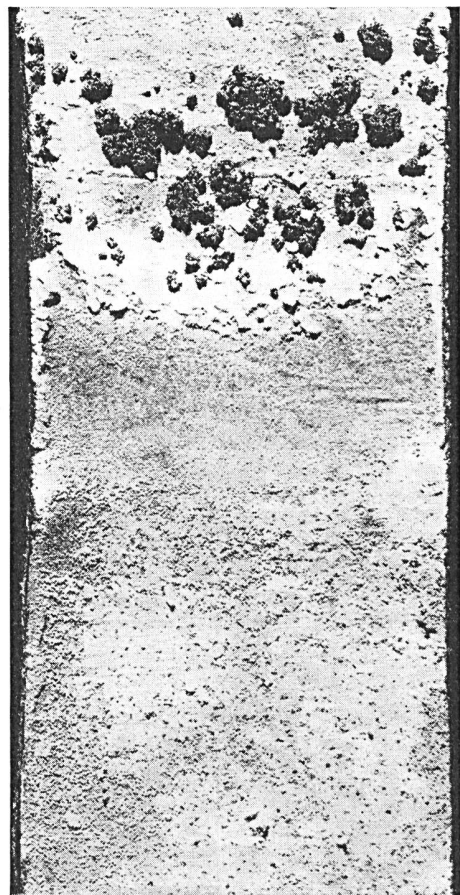


Fig. 30. Oberfläche einer Bleiprobe nach elfjähriger Lagerung in destilliertem Wasser. Das Wasser war mit Sauerstoff gesättigt und dann zusammen mit der Bleiprobe in ein Reagenzglas eingeschmolzen worden. Auf der oberen Hälfte des Bleistreifens, die nicht im Wasser stand, bemerkt man Häufchen von abgeschiedenem Bleischwamm. Die Bleioberfläche ist von einer dicken Schicht Bleioxydhydrat bedeckt. Vergrößerung: 5 ×

Surface d'un échantillon de plomb après onze ans de séjour dans de l'eau distillée. L'eau avait été saturée d'oxygène et ensuite introduite avec l'échantillon de plomb dans un flacon à réaction que l'on a scellé. Sur la partie supérieure de la bande de plomb qui n'était pas dans l'eau, on remarque de petits tas de mousse de plomb précipitée. La surface de plomb est recouverte d'une épaisse couche d'hydrate de plomb. Agrandissement: 5 fois



Fig. 31. Gleiche Probe wie bei Figur 30; Salzkruste mit 2n Essigsäure entfernt. Interkristalline Korrosion auf der Oberfläche der eingetauchten Hälfte des Bleiblechs.
Vergrößerung: 37 ×

Même échantillon que celui de la figure 30. Croûte de sel enlevée à l'aide de 2n d'acide acétique. Corrosion interkristalline sur la surface de la moitié de la tôle de plomb plongée dans le liquide. Agrandissement: 37 fois

zusammen mit 5 cm³ destilliertem Wasser, das vorher mit Sauerstoff gesättigt worden war, in ein Reagenzglas und schmolzen dieses zu. Das Bleistück stand ungefähr 2 cm tief im Wasser und ragte ebensoviel aus der Lösung heraus. Im Herbst 1957, also nach 11 Jahren, öffneten wir das Gefäß um das Bleistück zu untersuchen. Zunächst fiel auf, dass sich auf dem nicht eingetauchten Teil lokal Bleischwamm abgeschieden hatte, während die übrige Oberfläche mehr oder weniger stark mit Bleioxydhydrat überzogen war (Fig. 30). Unter der Salzschicht war das Blei deutlich interkristallin angegriffen, was durch Figur 31 bewiesen wird. Ein Schnitt durch die Bleiprobe (Fig. 32) zeigt, dass zwar die Merkmale des interkristallinen Angriffes vorhanden sind, die Korrosion aber nicht sehr weit vorgedrungen ist. Deshalb sind auch keine Bleikristallite aus dem Gefüge herausgefallen. Damit es mit destilliertem Wasser zu einem interkristallinen Angriff kommt, muss eine sehr lange Einwirkungsdauer gewährleistet sein. Dies ist der Grund, weshalb wir, wie auch andere Autoren [4, 5], das beschriebene Phänomen zunächst nicht beobachtet haben.

Versuche mit natürlichen Wässern ergaben, dass blankes Blei von ihnen kaum oder gar nicht angegriffen wird, wenn man die Deckschichtbildung in Form von basischem Karbonat nicht zu den Korrosionen rechnet. Wird dagegen ein Bleirohr mit einer rohen Juteschnur oder einem Gummibändchen umwickelt und das ganze System mit gut belüftetem Brunnenwasser gespült, so wird das Blei unter der Schnur schon nach drei Monaten deutlich interkristallin angegriffen, wie aus den Figuren 33 und 34 ersichtlich ist. Wenn die Jute vor dem Versuch jedoch mit Teer imprägniert wird, so tritt eine beachtliche Korrosionshemmung ein (vgl. Fig. 35). Über ausgedehnte Versuche dieser Art wird indessen später ausführlich berichtet.

dron brut, décrits dans le paragraphe précédent, indiquent que la corrosion est retardée d'autant plus longtemps qu'il existe davantage de substance active dans la solution (voir fig. 17 et 18). Il faut en conclure que chaque goudron ne contient qu'une quantité restreinte de produits actifs qui s'épuisent avec le temps. L'essai dont le résultat est indiqué à la figure 29 montre qu'un goudron peut devenir inactif lorsqu'on le soumet à une extraction épuisante avec de l'eau. L'échantillon de goudron a été traité avec de l'eau dans le laboratoire de chimie de l'Industrie suisse pour le goudron S.A. à Pratteln jusqu'à ce qu'il n'est plus resté aucun résidu lorsque l'eau d'extraction fut évaporée. Nous avons alors procédé à un essai avec cet échantillon de goudron ainsi préalablement traité. Le goudron avait pratiquement perdu tout son effet protecteur et se comportait comme le bitume. Par comparaison, nous avons encore étudié l'action à distance d'anciens goudrons qui avaient été au moins pendant trente ans dans le sol. Les résultats obtenus prouvent que l'épuisement ne progresse que très lentement dans des conditions naturelles. La plupart des échantillons des anciens goudrons protégeaient encore très bien le plomb dans la solution de Heller. Là, où l'action à distance avait fortement diminué au cours des ans, il existait des conditions spécialement agressives et riches en eau. Mais aucun des goudrons analysés était absolument inactif.

Il a été particulièrement intéressant d'observer que les masses d'imprégnation des fils de jute, qui se trouvent à l'extérieur et sont en contact direct avec l'eau de sol, étaient fréquemment délavées, tandis que celles des rubans de papier à l'intérieur des mêmes gaines de câbles avaient encore une action anticorrosive très prononcée.

f) *Le comportement de l'eau distillée et de quelques eaux de sol*

En septembre 1946 déjà, nous avons procédé à un essai avec de l'eau distillée dont on connaît générale-

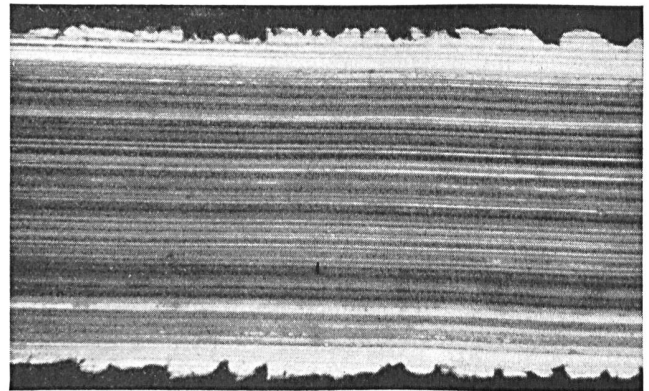


Fig. 32. Querschnitt durch die eingetauchte Hälfte der Bleiprobe von Figur 30. Man erkennt die zwar wenig tiefe aber deutlich interkristalline Korrosion.
Vergrößerung: 23 ×

Coupe à travers la moitié immergée de l'échantillon de plomb de la figure 30. On reconnaît la corrosion peu profonde, mais nettement interkristalline.
Agrandissement: 23 fois

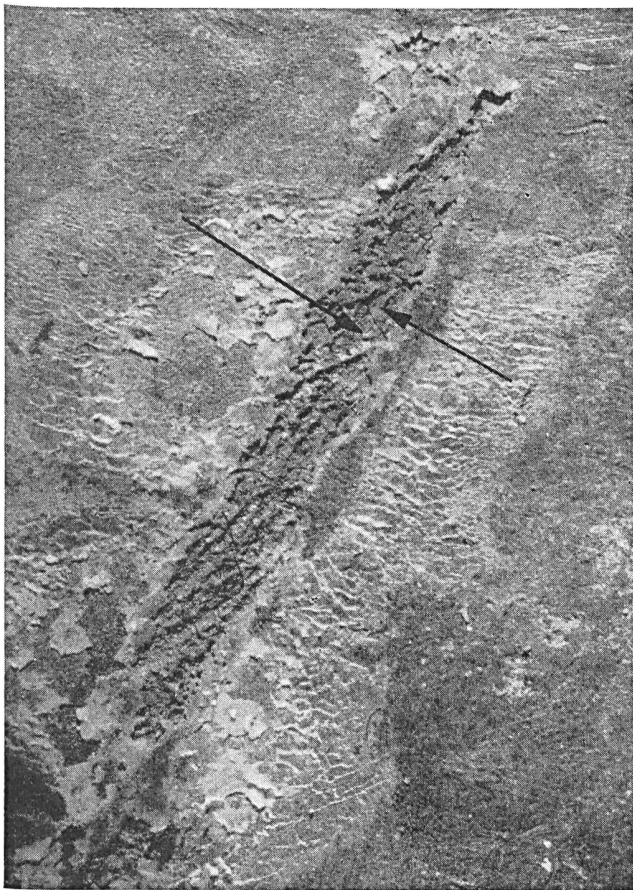


Fig. 33. Eine mit Rohjute umwickelte Bleiprobe, die drei Monate in täglich erneuertem Brunnenwasser stand, korrodierte stark unter den Juteschnüren. Das Bild zeigt eine solche Korrosionsspur, wobei die Pfeile auf eine Stelle hinweisen, wo deutlich einzelne Bleikristallite zu erkennen sind, die durch eine interkristalline Korrosionskomponente aus der Bleioberfläche herausgelöst wurden. Vergrößerung: 12×

Un échantillon de plomb enrobé de jute brut, qui a été trois mois dans de l'eau de source renouvelée chaque jour, s'est fortement corrodé sous le jute. La figure montre pareille trace de corrosion où les flèches indiquent un endroit où l'on reconnaît nettement diverses cristallites de plomb qui ont été détachées de la surface de plomb par une composante de corrosion intercrystalline. Agrandissement: 12 fois

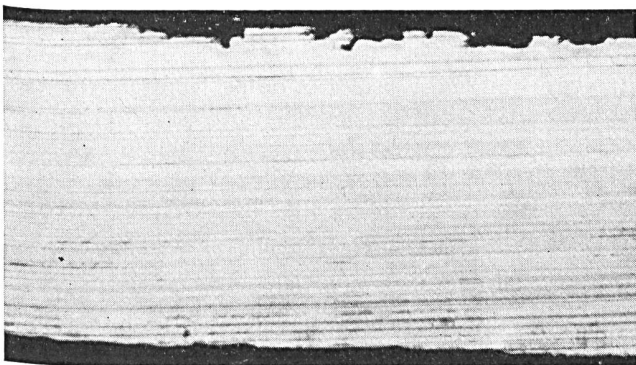


Fig. 34. Querschnitt durch die Bleiprobe von Figur 33 längs einer Korrosionsfurche. Während der dreimonatigen Versuchsdauer bildete sich bereits eine stärkere interkristalline Korrosion aus. Vergrößerung: 23×

Coupe à travers l'échantillon de plomb de la figure 33 le long d'un sillon de corrosion. Pendant les trois mois d'essai, une corrosion intercrystalline remarquable s'est déjà formée. Agrandissement: 23 fois

ment l'agressivité sur le plomb. Nous avons placé une étroite bande de plomb de 10,5 grammes avec 5 cm³ d'eau distillée, préalablement saturée d'oxygène, dans un flacon à réaction que nous avons scellé. Le bout de plomb plongeait d'environ 2 cm dans l'eau et sortait d'autant du liquide. En automne 1957, soit 11 ans plus tard, nous avons ouvert le récipient pour analyser le bout de plomb. Nous avons été surpris par le fait que la mousse de plomb avait précipité par places sur la partie non immergée, tandis que le reste de la surface était recouverte d'une couche d'hydrate de plomb plus ou moins épaisse (voir fig. 30). Sous la couche de sel, le plomb était nettement attaqué par une corrosion intercrystalline, ce que prouve la figure 31. Une coupe à travers l'échantillon de plomb (fig. 32) montre que les caractéristiques de l'attaque intercrystalline existent, mais que la corrosion n'a pas encore pénétré très profondément; c'est pourquoi les cristallites de plomb ne sont pas



Fig. 35. Bei denselben Versuchsbedingungen, welche unter den Rohjuteschnüren eine kräftige Korrosion ergaben, korrodierte eine Bleiprobe, die mit geteerten Juteschnüren umwickelt war, praktisch nicht. Die in der Mitte der abgebildeten Spur sichtbaren Korrosionen sind nur ganz oberflächlich, so dass sie im Querschnitt nicht mehr erkannt werden können. Vergrößerung: 12×

Dans les mêmes conditions d'essai qui ont provoqué une forte corrosion sous les fils de jute brut, un échantillon de plomb, enrobé de fils de jute goudronné, ne s'est pratiquement pas corrodé. La corrosion visible au milieu de la trace reproduite n'est que superficielle, de sorte qu'elle n'a plus pu être retrouvée dans la coupe. Agrandissement: 12 fois

Bei unseren Felduntersuchungen fanden wir Bodenwässer, die korrosionshemmende Eigenschaften aufwiesen, ohne dass sie mit Teer und Kabelumhüllungen in Berührung gekommen waren. Wir stellten mit solchen Wässern *Hellersche* Lösungen nach dem Rezept (im Abschnitt II unter a angegeben) her, verdünnten diese zehnfach mit denselben Wässern, fügten Bleischnitzel hinzu und liessen diese Ansätze längere Zeit stehen. Selbst nach drei Monaten wiesen die Bleischnitzel keine interkristalline Korrosionsangriffe auf. Im entsprechenden Blindversuch war das Blei derart korrodiert, dass es zwischen den Fingern zu einem Pulver verrieben werden konnte.

Ähnliche Erscheinungen beschrieb *H.S. Campbell* [6]. Er beobachtete, dass Kupferleitungen von gewissen Leitungswässern angegriffen wurden, was im Widerspruch zur allgemeinen Erfahrung steht. Seine Untersuchungen ergaben, dass die meisten Wässer spurenweise organische Inhibitoren enthalten. Dort, wo das Kupfer korrodiert wurde, fehlten diese schützenden Stoffe im Leitungswasser. Auf Grund unserer Versuchsergebnisse müssen wir auch annehmen, dass gewisse Bodenwässer korrosionshemmende Stoffe enthalten. Damit hängt vielleicht zusammen, dass die sogenannte «Phenolkorrosion» der Bleikabel in gewissen Gegenden kaum vorkommt, in anderen dagegen häufig auftritt.

Bibliographie

- [1] *Vögtli K.* Probleme der Bleikabelkorrosion (7. Mitteilung). Techn. Mitt." PTT 1957, Nr. 12, S. 489...505.
— La corrosion des câbles sous plomb (7^e communication). Bull. techn. PTT 1957, N° 12, p. 489...505.
- [2] *Vögtli K.* Probleme der Bleikabelkorrosion (4. Mitteilung). Techn. Mitt." PTT 1957, Nr. 3, S. 106...113.
— La corrosion des câbles sous plomb (4^e communication). Bull. techn. PTT 1957, N° 3, p. 106...113.
- [3] *da Fano E.* Die katalytische Wirkung des Phenols bei der Korrosion der Bleikabel. Telegr. u. Fernspr. Techn. **21** (1932), 267...270.
- [4] *Künzler H.* und *K. Vögtli.* Probleme der Bleikabelkorrosion (6. Mitteilung). Techn. Mitt." PTT 1957, Nr. 9, S. 375...386.
— La corrosion des câbles sous plomb (6^e communication). Bull. techn. PTT 1957, N° 9, p. 375...386.
- [5] *Coles E. L., J. G. Gibson* and *R. M. Hinde.* The corrosion of lead by dilute aqueous organic acids. J. Appl. Chem. **8** (1958), 341...348.
- [6] *Campbell H. S.* A naturel inhibitor of pitting corrosion of copper in tapwaters. J. Appl. Chem. **4** (1954), 633...647.

détachées de la structure. Pour qu'une attaque intercrystalline se produise avec de l'eau distillée, il faut qu'une très longue durée d'action soit assurée. C'est le motif pour lequel nous et d'autres auteurs aussi [4, 5] n'avons tout d'abord pas observé le phénomène décrit.

Des essais faits avec des eaux naturelles ont révélé que le plomb nu était à peine ou même pas du tout attaqué par ces eaux, si l'on ne considère pas comme corrosions la formation d'une couche superficielle sous forme de carbonate basique. En revanche, lorsqu'un tube de plomb est enrobé d'un fil de jute brut ou d'un ruban de caoutchouc et que cet ensemble est arrosé par de l'eau courante bien aérée, le plomb est déjà nettement attaqué sous le fil par une corrosion intercrystalline au bout de trois mois, ce que font ressortir les figures 33 et 34. Mais si le jute est imprégné de goudron avant l'essai, un retard considérable intervient dans la corrosion (voir fig. 35). Un rapport ultérieur traitera en détail les essais étendus entrepris de cette façon.

A l'occasion de nos analyses faites en campagne, nous avons trouvé des eaux de sol qui présentaient des propriétés anticorrosives, sans avoir été en contact avec du goudron ou des gaines de câbles. Nous avons préparé avec ces eaux des solutions de *Heller* selon la formule indiquée au paragraphe IIa, les avons diluées dix fois avec les mêmes eaux, y avons ajouté des copeaux de plomb et avons laissé de côté ces préparations assez longtemps. Même après trois mois, les copeaux de plomb ne présentaient aucune attaque de corrosion intercrystalline. Dans l'essai fait avec du plomb nu, le plomb était tellement corrodé qu'on pouvait facilement le réduire en poudre entre les doigts.

H. S. Campbell [6] a décrit des phénomènes analogues. Il a observé que des conduites en cuivre ont été attaquées par certaines eaux de robinet, ce qui est contraire à l'expérience générale. Ses recherches ont fait ressortir que la plupart des eaux contiennent des traces d'inhibiteurs organiques. Là où le cuivre a été corrodé, ces substances protectrices manquent dans l'eau de robinet. Nous fondant sur les résultats de nos essais, nous devons aussi admettre que certaines eaux de sol contiennent des produits anticorrosifs. C'est peut-être ainsi qu'il faut comprendre que la corrosion sous l'effet du phénol des câbles sous plomb se produit à peine dans certaines régions, alors qu'elle est fréquente dans d'autres.