

Zur Klärung der Frage der Phenolkorrosion. III. Teil

Autor(en): **Ipolyi, 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): **40 (1962)**

Heft 1

PDF erstellt am: **10.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-875100>

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.

Bei den Sanierungsarbeiten muss man sich immer bewusst sein, dass das ganze Gebäude über und über mit lebenden Hausschwammkeimen verseucht ist. Bietet man ihnen irgendwo günstige Lebensbedingungen, so breitet sich der Schädling sofort wieder aus. Es ist also angezeigt, ein saniertes Gebäude von Zeit zu Zeit genau zu überprüfen, damit man neue Infektionsherde schon im Anfangsstadium bekämpfen kann.

Bibliographie

- [1] K. Lohwag. *Erkenne und bekämpfe den Hausschwamm und seine Begleiter!* Wien und München 1955.
- [2] R. Gistel. *Biologie des Bauens.* Stuttgart 1946.
- [3] H. Bourdot et A. Galzin. *Hyménomycètes de France.* Paris 1928.
- [4] Michael/Hennig. *Handbuch für Pilzfreunde.* Jena 1958.
- [5] O. Wälchli. *Die biologische Prüfung von Holzschutzmitteln.* *Chimia* 14, (1960), 78.

K. Ipolyi, Budapest

Zur Klärung der Frage der Phenolkorrosion (III. Teil)

620.193.47: 547.562

Phenolkorrosion ohne Phenol

1. Wirkung der differentiellen Belüftung

Im vorigen Aufsatz [1] haben wir die korrodierende Wirkung der verschiedenen Phenolverbindungen und der Steinkohlenteerprodukte auf Blei untersucht. Dabei haben wir festgestellt, dass bei der Phenolkorrosion der Sauerstoff der Luft eine wichtige Rolle spielt, und dass ohne Vorhandensein von Sauerstoff eine Phenolkorrosion nicht möglich ist. Wir haben auch festgestellt, dass die für die Phenolkorrosion kennzeichnende Markierung auch ohne Anwesenheit von Phenol auftritt, wenn zwischen einzelnen Teilen der Bleimanteloberfläche die Möglichkeit einer differentiellen Belüftung besteht. In folgendem befassen wir uns mit der durch differentielle Belüftung verursachten Bleimantelkorrosion.

In unserem vorangehenden Aufsatz haben wir ein Korrosionsmodellelement untersucht [1]. Dabei wurde eine elektrodenförmige Bleiplatte straff mit Baumwollband umwickelt, und wir stellten diese neben eine gleichgrosse blanke Platte in ein mit Leitungswasser gefülltes Akkumulatorglas. Es wurde eine Spannungsdifferenz zwischen der umwickelten und der blanken Bleiplatte gemessen, da diese unterschiedlich mit Sauerstoff bespült waren.

Um nachzuweisen, dass die Spannungsdifferenz zwischen der bedeckten und der blanken Bleiplatte tatsächlich durch eine differentielle Belüftung hervorgerufen wird, haben wir folgenden Versuch ausgeführt [2]:

employer, comme matériaux de remplissage des parois et planchers intermédiaires, que du matériel sec non hygroscopique. La sciure de bois qui est encore utilisée par-ci par-là ne convient pas à cet effet. Des prises d'air aménagées de façon adéquate empêchent qu'une chambre humide s'établisse derrière les revêtements des parois, sous l'escalier, etc., pouvant devenir par la suite un nouveau point de départ d'un foyer de mэрule.

Lors des travaux d'assainissement, on doit toujours se convaincre que tout le bâtiment est entièrement infesté de germes de mэрules vivants. Si on lui donne en un endroit quelconque des conditions de vie favorables, ce champignon destructeur se propagera à nouveau immédiatement. Il est donc indiqué de contrôler minutieusement de temps en temps un bâtiment assaini, pour qu'on puisse combattre les nouveaux foyers d'infection déjà au stade de départ.

In ein Akkumulatorglas wurde ein poröser Tonzylinder gestellt. In den Tonzylinder haben wir eine mit Baumwollband umwickelte, elektrodenförmige Bleiplatte eingeführt und daneben in das Glasgefäss eine blanke Bleiplatte von gleicher Grösse (*Fig. 1*). Verwendete man als Elektrolyt Leitungswasser, so zeigte sich zwischen den beiden Elektroden eine Spannungsdifferenz von etwa 50 mV. Als wir in den Tonzylinder Stickstoffgas einfuhrten, fiel die Spannungsdifferenz auf 5–10 mV; nach Einführung von Sauerstoff in den Tonzylinder ist die Spannungsdifferenz wieder angewachsen. Bei Wiederholung des Versuches mit blanken Bleielektroden ist die Spannungsdifferenz bei Einführung von Sauerstoff bis

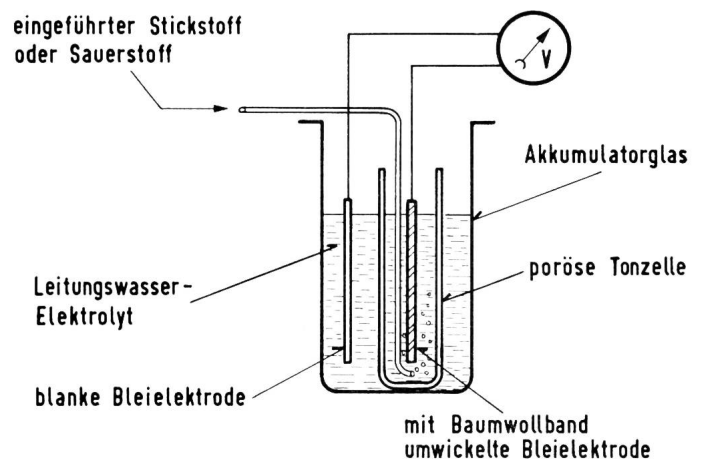


Fig. 1. Differential belüftetes Elektrodenpaar mit Gaseinführung

25 mV angewachsen und nach Einführung von Stickstoff wieder auf Null zurückgegangen. Bei unsern weitem Versuchen haben wir zwei längliche Bleiplatten in Leitungswasser getaucht und kurzgeschlossen. Beim ersten Versuch waren die beiden Elektroden mit Baumwollband umwickelt, während beim anderen nur die eine umwickelt war (Fig. 2).

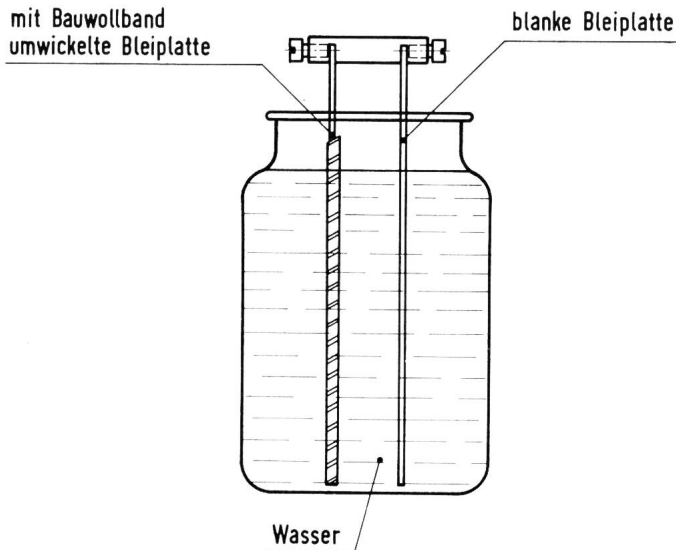


Fig. 2a. Differential belüftetes Elektrodenpaar

Die Oberfläche jeder dieser eingetauchten Bleiplatten betrug etwa 60 cm². Nach 5–10 Tagen wurden die Bleiplatten herausgenommen, um ihre Gewichtsveränderung festzustellen. Die umwickelten Platten zeigten im allgemeinen einen Gewichtsverlust, in ein paar Fällen sind jedoch auch Gewichtszunahmen vorgekommen. Die blanken Platten hatten in jedem Fall an Gewicht zugenommen. Aus den Daten vieler Versuche ergab sich ein Gewichtsverlust der umwickelten Bleiplatte von durchschnittlich 0,01 mg je Tag und cm² Oberfläche. Bei mehreren Versuchen sind jedoch auch Gewichtsverluste von 0,03–0,07 mg vorgekommen. Die Zusammensetzung des bei den Versuchen verwendeten Leitungswassers zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Zusammensetzung des Leitungswassers

pH-Wert	7,4–7,6
Trockenrückstand	340 mg/l
Karbonathärte	10,6 deutsche Grade
Gesamthärte	12,0 deutsche Grade
Sulfat	40 mg/l
Chlorid	20 mg/l
Nitrat	8 mg/l
Nitrit	manchmal eine schwache Spur
Ammonia	keine
Siliziumdioxid	2,0 mg/l
Sauerstoffverbrauch	2,5 mg/l

Die Schwankung der Werte – ausgenommen den pH-Wert – betrug in verschiedenen Zeitpunkten bis zu ±20 Prozent.

Die umwickelte Bleifläche ist schlecht belüftet, deshalb gelangen dorthin nur wenige Sauerstoffmoleküle. Die Belüftung der blanken Bleifläche ist dagegen gut; sie ist mit Sauerstoff gut versorgt. Es entsteht somit ein Element, dessen Anode die für den Sauerstoff weniger zugängliche umwickelte Bleifläche ist, während die Kathode durch die mit Sauerstoff besser versorgte, blanken Bleifläche gebildet wird. Es ist selbstverständlich, dass der Anodenteil, beziehungsweise jener Teil am meisten angegriffen wird, zu dem weniger Sauerstoff gelangen kann. Die Fläche, die mehr Sauerstoff erhält, wird einer Beschädigung nicht ausgesetzt. An der umwickelten Bleifläche wird das Blei aufgelöst. Das Lösungsprodukt wird in Bleioxydhydrat und dieses dann, durch den Einfluss von Wasser und Kohlendioxid der Luft, in basisches Bleikarbonat umgewandelt. Sobald als Folge der korrodierenden Wirkung Vertiefungen entstanden sind, setzt sich der Angriff an dieser Stelle fort, weil die tiefsten Stellen solcher Aushöhlungen dem Sauerstoff weniger zugänglich sind und so zu funktionieren scheinen, wie die anodischen Elemente von differential belüfteten Zellen.

Beim Elementpaar mit umwickelten und blanken Bleiplatten spielt sich der Korrosionsvorgang folgendermassen ab:

An der Anode will sich das Blei in Wasser lösen. Bei der Auflösung von Blei entstehen Pb⁺⁺-Ionen, und es bleiben Elektronen im Metall zurück.

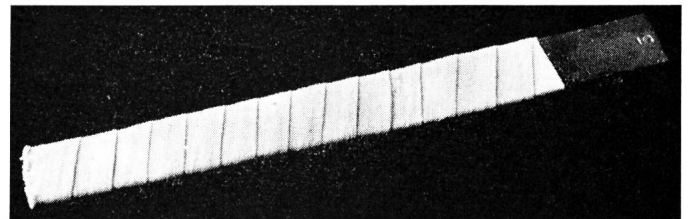


Fig. 2b. Mit Baumwollband umwickelte Bleiplatte. Vergrößerung 1:0,4

Dieser Vorgang kann nur dann zustandekommen, wenn die zurückgebliebenen Elektronen durch irgendein System aufgenommen werden. Im Wasser sind Sauerstoffmoleküle in gelöstem Zustand gegenwärtig, die zur Aufnahme von Elektronen fähig sind und auf der Kathode mit Wassermolekülen Hydroxylionen liefern.



Die OH⁻-Ionen treten mit den Pb⁺⁺-Ionen in Reaktion.



Da Pb(OH)₂ nicht existiert, bildet sich Bleioxydhydrat, gemäss



Die Resultate der mit umwickelten Bleiplatten ausgeführten Versuche zeigten eine ausserordentlich grosse Streuung, je nachdem wie sich das Gleichge-

wicht der Makroelementensysteme auf der Bleioberfläche ausgebildet hat, wie gross die Anoden- beziehungsweise Kathodenfläche war und was für ein Verhältnis sie gegeneinander hatten. Im allgemeinen erhielten wir einen kleineren Gewichtsverlust, wenn beide Bleiplatten umwickelt waren, und einen grösseren bei nur einer umwickelten Platte. Mit einer Umwicklung kann nicht die ganze Bleifläche anodisch gemacht werden; auch unter der Umwicklung bleiben noch Kathodenflächen. Nach Entfernung der Umwicklung war ein Teil der Bleifläche immer noch blank, an anderen Stellen zeigte sich ein Angriff oder an vielen Flächenteilen traten schwarzgefärbte Flecken auf, die ein Abbild der Umwicklung waren (*Fig. 3*).



Fig. 3. Schwarzgefärbte Fleckenbildung bei einer mit Baumwollband umwickelten Bleiplatte, die das Abbild der Umwicklung zeigt. Vergrösserung 1:4

Eine ähnliche Erscheinung wird im Falle von Nitrat enthaltendem Grundwasser von *Burns* [3] und *Shipley* [4] erwähnt. Wir haben ein mit Hanffäden fest umwickeltes Bleirohr in eine mit Leitungswasser gefüllte Glaswanne gelegt. Nach zweimonatigem Stehenlassen konnte auf dem Bleirohr, nach Entfernen der Hanfumhüllung, ein Abbild der Hanffadenbewicklung festgestellt werden. Die schwarzgefärbten Flecken zeigten sich in den Zwischenräumen der Hanffädenwindungen (*Fig. 4*).

Wie *Evans* experimentell zeigte [5, 6], besteht die Wirkung der Einschränkung des Zutritts von Sauerstoff zu einem Teil der Metalloberfläche nicht in einer Vergrösserung der gesamten Korrosion, sondern in

einer Konzentration der Korrosion auf die nicht-belüftete Fläche, die sich sonst auf die gesamte Oberfläche verteilt hätte. *Evans* [5, 6] zeigte ausserdem, dass an solchen Stellen, die wegen der Abwesenheit von Sauerstoff anodisch sind, das Korrosionsprodukt allgemein ein wasserlösliches Salz ist. Sekundäre Korrosionsprodukte werden gewöhnlich in einer gewissen Entfernung entweder von der Anode oder der Kathode ausgeschieden, und diese schützen das Metall nicht vor weiterem Angriff. Aus diesen Gründen kann die Geschwindigkeit der durch ein Sauerstoff-Konzentrationselement hervorgerufenen Korrosion eine gefährliche Grösse erreichen. Bei gleicher Menge von umgewandeltem Metall dringt die Korrosion an den angegriffenen Stellen um so tiefer ein, je ungleichmässiger die Korrosionsstellen verteilt sind. Werden die Werte des Gewichtsverlustes der vorhin erwähnten Bleiplatten auf 10 000 Tage (ungefähr 28 Jahre) umgerechnet, so würde im Falle einer gleichmässigen Korrosion eine 0,09–0,25–0,61 mm dicke Metallschicht in Korrosionsprodukte umgewandelt. In Wirklichkeit kommen an einzelnen Stellen der Bleimanteloberfläche – eben wegen der Ungleichmässigkeit der Korrosion (als Folge der lokalen Wirkung der Makroelemente) – viel tiefere Angriffe vor. Es ist daher verständlich, dass der Bleimantel durch eine differentielle Belüftung rasch zugrunde geht beziehungsweise durchlöchert wird. Die differentielle Belüftung entsteht dadurch, dass die Jutfäden oder das Papier auf dem Bleimantel stellenweise verschieden aufliegen.

Der auf elektrochemische Einwirkung eintretende Angriff erklärt die für eine vermeintliche Phenolkorrosion charakteristische Markierung, was die Ursache dafür ist, dass die Korrosion im Bleimantel in die Tiefe dringt.



Fig. 4. Abbild eines mit Hanffäden umwickelten Bleirohres nach zweimonatigem Stehenlassen in Leitungswasser. Vergrösserung 1:0,45

2. Einwirkung des Nitratgehaltes des Grundwassers

Die Kontaktkorrosion

Bei differential belüfteten elektrochemischen Paaren geht der Korrosionsvorgang gleichzeitig mit einer Sauerstoffdepolarisation vor sich. Die Geschwindigkeit dieses korrosiven Vorganges wird hauptsächlich durch die Sauerstoffdiffusion zur Metalloberfläche bestimmt. Die Kathodenteile der Makroelemente müssen als Sauerstoffelektroden betrachtet werden, auf denen sich ein Sauerstoff-Entwicklungsvorgang, d. h. eine Wechselwirkung zwischen Sauerstoffatomen und Elektronen sowie Wasser, unter Bildung von Hydroxylionen abspielt.

Eine Bleikorrosion wird durch jeden Vorgang gefördert, der die Polarisation der Anode und der Kathode verringert. *Figur 5* zeigt, dass je kleiner unter ständig gleichen Bedingungen die spezifische Polarisation ist, desto grössere Werte der maximale Korrosionsstrom erreicht [7]. Es kann angenommen werden, dass der Nitratgehalt des Grundwassers eine

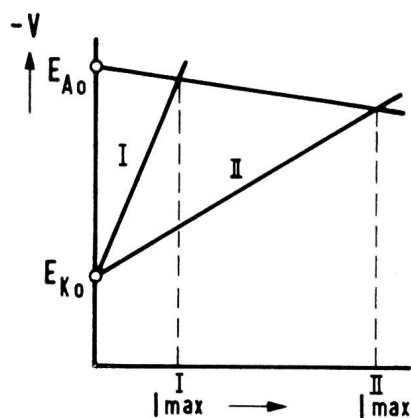


Fig. 5. Infolge der Verringerung der kathodischen Polarisation erhöhter maximaler Strom

ähnliche Wirkung ausübt. Der Mechanismus der Nitratfunktion an den Kathoden von Korrosionselementen ist ähnlich jenen von Sauerstoff und andern Oxydanten in geringer Konzentration und besteht in einer Depolarisation [3]. Ausserdem verhindert die grosse Löslichkeit von Bleinitrat eine merkliche Polarisation der Anodenflächen [3].

Vögli [8] hält es für wahrscheinlich, dass das Nitrat der eigentliche Urheber der Phenolkorrosion ist. Nach Heap [9] wurde gezeigt, dass Lösungen, die 1 g/l Nitrate enthalten, Blei merklich angreifen. Nach Burns [3] sind im Elektrolyt von Fehlerquellen des Mantels Nitratkonzentrationen von 20 bis 425 mg/l gefunden worden. Gemäss Höll [10] beginnt dagegen die bleilösende Wirkung nur bei einer Konzentration von mehr als 200 mg/l N_2O_5 . Nach Daniel-Bek [11] vergrössert ein Gehalt an NO_3 von mehr als 7 mg/l die Bleikorrosion; diese Wirkung verringert sich jedoch bei einer Konzentration von mehr als 300 mg/l $NaNO_3$.

Zur Untersuchung der Korrosionseinwirkung des Nitratgehaltes von Leitungswasser auf Blei haben wir die bei der Beschreibung der *Figur 2* erwähnte Versuchsmethode angewendet. Das Elektrolyt war Leitungswasser und eine Lösung von in Leitungswasser gelösten $NaNO_3$ von 0,005 n beziehungsweise 0,01 n. Auf diese Weise betrug der NO_3 -Gehalt der Lösung 310 beziehungsweise 620 mg/l. Das Leitungswasser war von Natur aus nicht vollständig nitratfrei, denn es enthielt 8 mg NO_3 je Liter. Bei unseren Versuchen haben wir im Falle der bewickelten Bleiplatten einen ähnlichen Gewichtsverlust wie bei nur Leitungswasser enthaltendem Elektrolyt erhalten. Die Abweichung der einzelnen Versuchsdaten war so gross, dass nicht mit Sicherheit gefolgert werden konnte,

die korrosive Wirkung des Leitungswassers gegenüber Blei werde durch den Nitratgehalt erhöht.

Die Lokalisierung von Korrosionserscheinungen an der Bleioberfläche dürfte ein wertvolles Mittel zur Aufstellung des entsprechenden Reaktionsmechanismus sein. Eine zeitliche Abgrenzung zwischen den anodischen und kathodischen Flächen dürfte eine Möglichkeit zur Beurteilung des Korrosionsvorganges bieten. Einen solchen Versuch hat Markovič ausgeführt [12]. Er hat die Kontaktkorrosion zwischen Bodenteilen und dem Blei in wässrigem Medium mit Hilfe von verschiedenen grossen Glaskugeln untersucht. Er nahm an, dass die Form eines idealen Bodenteilchens durch eine gleichgrosse Kugel von bestimmtem Halbmesser darstellbar ist. Nach Markovič fungieren die Kontaktstellen zwischen der Bleioberfläche und den Glaskugeln als kathodische Bereiche, der Rest der Oberfläche als Anode. Es bildete sich eine Anzahl von Makroelementen aus, deren Wirkung in *Figur 6* schematisch dargestellt ist.

Bei unsern Versuchen haben wir in einem Becherglas eine auf Hochglanz polierte Bleiplatte untergebracht und darauf eine Glaskugel von 18 mm Durchmesser gesetzt. Das Becherglas haben wir mit Leitungswasser, beziehungsweise mit 0,01 n $NaNO_3$ enthaltendem Leitungswasser soweit aufgefüllt, dass die Kugel bedeckt war, und es dann zehn Tage stehen

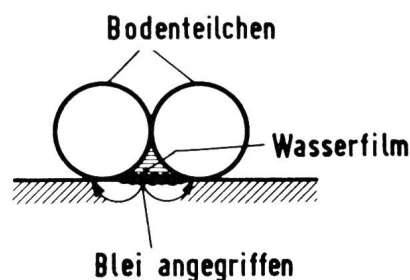


Fig. 6. Lokalelementbildung an der Bleioberfläche in einem an Wasser gesättigten System

gelassen. Die Veränderung der Oberfläche der Bleiplättchen zeigt die *Figur 7*. Beim nitrathaltigen Wasser haben sich um die Kugel herum beträchtlich mehr Korrosionsprodukte angehäuft als beim Leitungswasser. Die Anoden- und Kathodenflächen wurden nicht bestimmt, weil der Versuch nur einen qualitativen Charakter hatte. Dieser Versuch mit einer Glaskugel hat qualitativ gezeigt, dass das nitrathaltige Leitungswasser sich gegenüber Blei aggressiver verhält.

Markovič hat auch Versuche ausgeführt, bei denen das System nicht mit Wasser gesättigt war [12]. Handelt es sich um ein an Wasser ungesättigtes System, so werden die Glaskugeln nur mit einer Lösung angefeuchtet und über eine Bleiplatte eingeschüttet. Werden die Glaskugeln nur angefeuchtet, so bilden sich Elemente, deren Wirkung völlig anders ist. Dabei wirken die durch Flüssigkeit nicht benetzten Teile der Bleioberfläche als Kathoden, die Kontakt-

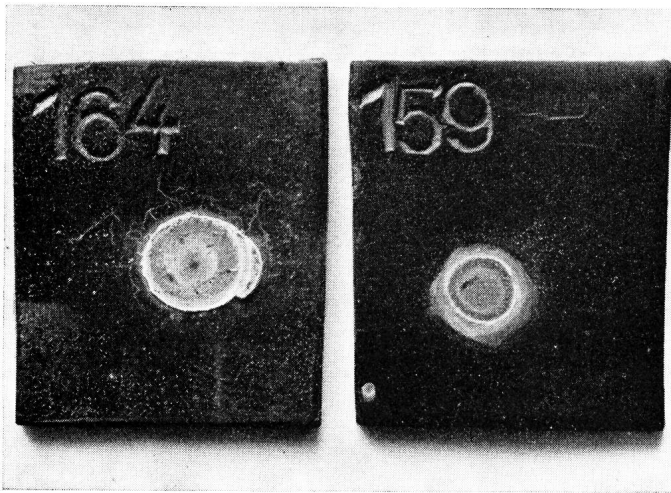


Fig. 7. Veränderung auf der Bleioberfläche nach zehntägiger Einwirkung einer Glaskugel. Elektrolyt war beim Bild links $n/100 \text{ NaNO}_3$ in Leitungswasser und beim Bild rechts Leitungswasser. Vergrößerung 1:2

stellen als Anoden (Fig. 8). Die Bleikorrodierungsgeschwindigkeit im wasserungesättigten System wird durch anodische und im gesättigten System durch kathodische Polarisierung beeinflusst [13].

Eine der Glaskugel ähnliche Kontaktkorrosion kommt auf der Oberfläche eines durch eine Bitumenschicht nicht gut geschützten Bleimantels infolge der Einwirkung der Umwicklung mit Jutfäden zustande. Dabei bilden sich allerdings nicht so ausgeprägte Anoden- und Kathodenflächen aus, wie beim Versuch mit der Glaskugel.

Burns [3, 14] hat den Einfluss von feuchten Sandkörnern auf Blei untersucht. Er hat festgestellt, dass die Berührungspunkte von Bodenteilchen und Metall zu Stellen verminderter Sauerstoffkonzentration werden, im Gegensatz zur umgebenden übrigen Metalloberfläche, die für die Bodenatmosphäre leichter zugänglich ist. Die resultierenden Sauerstoffkonzentrationselemente, mit einer elektromotorischen Kraft von ungefähr 100 mV, sind eine der wichtigsten Ursachen für die Korrosion von Metallen im Erdboden. Demzufolge haben auch die Versuche von Burns die Richtigkeit der Hypothese bestätigt, wonach eine Bleikabelkorrosion als Folge der verschiedenen Sauerstoffversorgung zustande kommt.

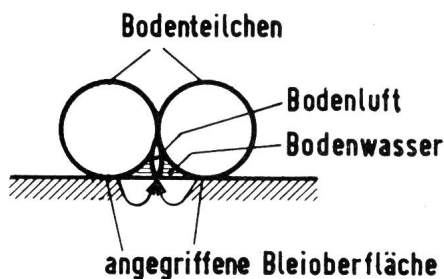


Fig. 8. Bildung eines galvanischen Elementes an Kontaktstellen Blei/Glaskugel in einem ungesättigten System

3. Bleilösevermögen von destilliertem Wasser

Destilliertes Wasser hat ein ausserordentlich grosses Bleilösevermögen. Angaben von Burns [3] zeigen den Gewichtsverlust von Bleiplatten, die während 18 Stunden in destilliertes Wasser eingetaucht waren, in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der Atmosphäre über dem Wasser (Fig. 9). Sauerstoffreies, destilliertes Wasser löst praktisch kein Blei [9], sein Lösungsvermögen ist ungefähr tausendmal kleiner als jenes von sauerstoffhaltigem destilliertem Wasser. Bei in Zoreskanälen eingezogenen Kabeln kann es unter Umständen vorkommen, dass sich destilliertes Wasser bildet. Das Zoreskanalsystem schliesst nicht wasserdicht, und das einsickernde Wasser kann sich nach Verdampfen an Stellen niederschlagen, die von Grundwasser nicht erreicht werden. Wird die Oberfläche des Bleis durch solches Wasser befeuchtet, so kann an diesen Stellen eine ausserordentlich aggressive Korrosion auftreten.

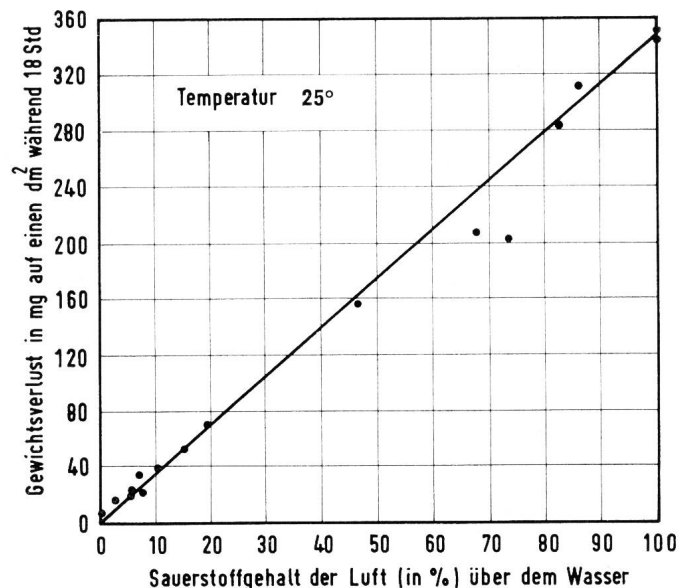


Fig. 9. Einfluss von Sauerstoff auf die in destilliertes Wasser eingetauchte Bleiplatte

Unsere Korrosionselementversuche haben wir auch in einem Medium mit destilliertem Wasser ausgeführt. Zwischen den mit Baumwollbandumwicklung versehenen und blanken Bleiplattenelektroden ist auch in diesem Fall die Wirkung der differentiellen Belüftung zur Geltung gekommen. Der Gewichtsverlust betrug an den umwickelten Bleiplatten ein Mehrfaches der blanken Bleiplatten. Figur 10 zeigt eine in dieser Weise korrodierte Bleiplatte.

4. Richtige Ausführung von Korrosionsversuchen

Bei unsern Untersuchungen haben wir die Korrosion des Bleis durch Messung des Gewichtsverlustes bestimmt. Bei ihren Versuchen haben verschiedene Autoren [9, 10] die in Wasser gelöste Bleimenge bestimmt. Der Nachteil beider Methoden ist, dass sie die Menge der auf der metallenen Bleioberfläche entstan-



Fig. 10. Mit Baumwollband umwickelte, in destilliertem Wasser korrodierte Bleiplatte. Vergrößerung 1:3,7

denen Oxyde oder Korrosionsprodukte nicht berücksichtigen können. Es wäre eine Prüfmethode notwendig, mit der die Menge des auf der Bleioberfläche entstandenen Bleioxydes oder anderer korrosiver Produkte genau bestimmt werden könnte. Eine grosszügige weitere Klärung dieser Frage könnte durch ein Versuchsverfahren gefördert werden, bei dem die Feststellung des Umfanges der Korrosion durch eine empfindliche chemische oder indikatorische Methode zur Bestimmung der Alkalität der korrodierten Bleioberfläche geschehen würde.

Die Löslichkeit von Blei in Wasser kann indikatorisch nachgewiesen werden. Beim vorstehend geschilderten Versuch mit der Glaskugel haben wir dem Leitungswasserelektrolyt Phenolphthalein als Indikator zugesetzt. Am nächsten Tag war das Wasser rot gefärbt. Das bedeutet, dass der pH-Wert von ursprünglich 7,5, infolge der Alkalität des in Wasser löslichen Bleihydroxids, auf 7,8 angestiegen ist. Dieselbe Wirkung haben wir beim Versuch mit dem mit Baumwollband umwickelten Korrosionsmodell-element beobachtet.

5. Vermeintliche Phenolkorrosion bei Starkstromkabeln

In unserem früheren Beitrag [1] haben wir festgestellt, dass im ungarischen Fernkabelnetz keine Phenolkorrosion vorgekommen ist, weil die festan-

liegende Armierung der Erdkabel die Luft und die Feuchtigkeit fernhält. Neuerdings haben wir aber bei Starkstromkabeln mit drei getrennten Bleimänteln (sog. Dreimantelkabel) eine solche Korrosion beobachtet, die jedoch unsere früheren Feststellungen nur bekräftigt [15].

Der Bleimantel eines 30-kV-Dreimantelkabels, das seit 27 Jahren im Erdboden verlegt ist, war korrodiert. Das Kabel lag in einem sandig-kieseligen Boden. Figur 11 zeigt den Querschnitt des Kabels. Die Be-

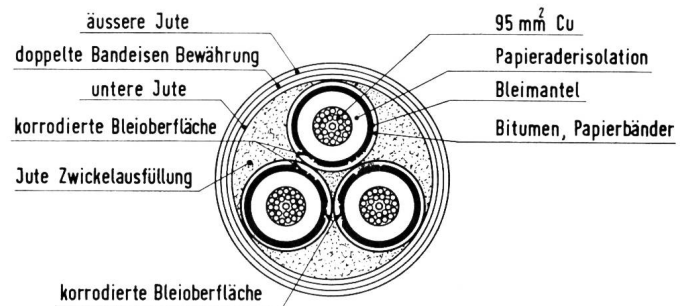


Fig. 11. Querschnitt eines korrodierten 30-kV-Dreimantelkabels

wehrung des Kabels war intakt. Auch die darunterliegenden ausfüllenden Juteschichten befanden sich in tadellosem Zustand. Auf den Mänteln der einzelnen Adern waren drei mit Bitumen getränkte Papierbänder vorhanden. Auf den Papierbandlagen haben sich beim Verseilen der Bleimäntel an einzelnen Stellen Falten gebildet. Die Papierbänder konnten von den Bleimänteln verhältnismässig leicht entfernt werden, da das Haften der Bitumenschicht nicht zufriedenstellend war. Entlang der Berührungzone der drei Mäntel hat sich eine sehr starke Korrosion gezeigt (Figuren 12, 13 und 14). Der Mantel der einen Ader war sogar ganz durchlöchert. Nach Auflösen

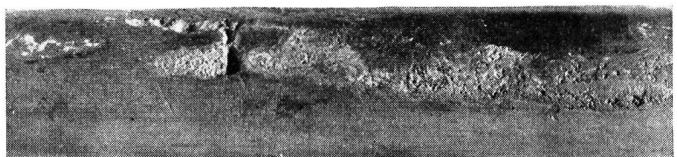


Fig. 12, 13 und 14. Korrodierte Bleimäntel von 30-kV-Dreimantelkabeln, die 27 Jahre im Erdboden verlegt waren. Vergrößerung 1:0,5

der auf dem Bleimantel befindlichen Bitumenschicht in Benzol, zeigte sich auf der Bleifläche eine dünne Schicht von Korrosionsprodukten. Grössere Mengen von Korrosionsprodukten waren jedoch nur bei Vertiefungen und Löchern vorhanden.

Das Korrosionsprodukt war reines basisches Bleikarbonat. Sulfationen konnten nicht nachgewiesen werden. Die Chloridmenge war an der unteren Schwelle der Ausweisbarkeit, und ihre Menge betrug weniger als 0,003 Prozent. Zum Schutze des Kabels wurde reines Bitumen verwendet, das kein Phenol enthielt.

Die Bewehrung des Dreimantelkabels konnte das Kabel nicht wasserdicht abschliessen, weil sie an diesem nicht so dicht und gleichmässig auflag wie bei einem Einmantelkabel mit rundem Querschnitt. Bei Dreimantelkabeln ist eine das gleichmässige Aufliegen der Bewehrung gewährleistende Unterlage nicht vorhanden. Demzufolge kann durch die Zwickelausfüllungen Feuchtigkeit unter die Bewehrung gelangen und sich zwischen den Jutfäden der Zwickelausfüllungen verteilen. Beim Dreimantelkabel ist, wegen der Notwendigkeit das Kabel rund aufzupolstern, viel feuchtigkeitssaugendes Material vorhanden. Unter der Bewehrung ist die Verteilung der Feuchtigkeit verschieden; wo eine grössere Menge Ausfüllmaterial vorhanden ist, ist auch grössere Feuchtigkeit festzustellen. An den einzelnen Stellen der Ausfüllung ist der Sauerstoffgehalt des eingesickerten Wassers verschieden. Er ist am grössten an der Stelle, wo das Einsickern erfolgte, und am kleinsten in den dem Bleimantel nächstgelegenen Stellen, weil während des Durchsickerns durch die Jutfäden ein Teil des Sauerstoffgehaltes zur Oxydation aufgewendet wird. In den Lagen unter der Bewehrung kann auch ein Unterschied im Feuchtigkeitsgehalt zustandekommen. Wegen all dieser Ursachen kommen die Bleiflächen der Bleimäntel der einzelnen Adern mit feuchten Ausfüllstoffen in Berührung, die verschiedene Sauerstoffkonzentrationen besitzen. Es entstehen differential belüftete Bezirke, welche galvanische Paare bilden, in denen jene Teile des Bleis, die mehr Sauerstoff erhalten, kathodisch, jene die für Sauerstoff weniger zugänglich sind, anodisch werden.

Im gleichen Erdboden haben wir mehrere Kabel untersucht und ähnliche Veränderungen festgestellt. Sehr interessant war ein Kabel, das 14 Jahre im Erdboden lag. Die Konstruktion dieses Kabels war vom vorangehend beschriebenen insofern verschieden, als auf den einzelnen Mänteln der Adern anstelle des dritten Papierbandes eine Baumwollbandwicklung angebracht war, und ausserdem fehlte die Juteausfüllung in der Mitte der drei Mäntel. Die drei Mäntel waren miteinander so fest verseilt, dass die zwischen ihnen liegenden imprägnierten Papier- und Baumwollbandagen deformiert zu sein schienen. Den Querschnitt dieses Kabels zeigt *Figur 15*. Bei ihm hatte die Korrosion ein verhältnismässig kleines Ausmass angenommen; trotzdem wies die Ober-

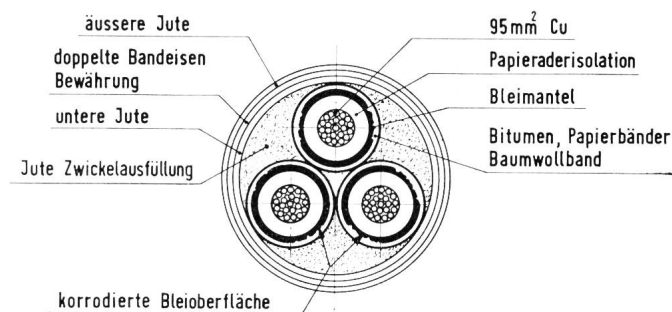


Fig. 15. Querschnitt eines andern Typs eines 30-kV-Dreimantelkabels

fläche des Bleimantels das für eine Phenolkorrosion charakteristische Bild auf (*Figur 16*): Korrodierte Teile sind nicht in der Berührungszone, sondern bei den Zwickelausfüllungen erschienen.

Bei zwei weiteren von derselben Stelle stammenden 30-kV-Kabeln stellten wir beim einen ähnliche, aber tiefere Einätzungen fest, während das andere frei von jeglicher Korrosion war. Bei diesem letzten Kabel war auf dem Bleimantel eine guthaftende, dicke Bitumenschicht mit höherem Erweichungspunkt vorhanden, die das Kabel gegen Korrosion wirksam schützte.

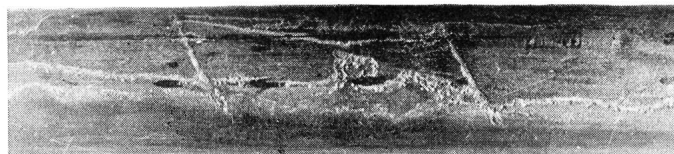


Fig. 16. Bleimantel eines 14 Jahre im Erdboden gelegenen 30-kV-Dreimantelkabels vom Querschnitt Fig. 15. Vergrößerung 1:0,5

6. Schlussfolgerungen

Unsere Versuchsergebnisse haben die Annahme bekräftigt, dass die vermeintliche Phenolkorrosion das Resultat von Elementpaaren ist, die durch eine verschiedene Luftversorgung der Schutzschichten des Bleimantels, also durch eine differentielle Belüftung, hervorgerufen wird. Die Korrosion kann durch einen Nitratgehalt des Grundwassers dadurch gefördert werden, dass sie Kathodenzone der Metalloberfläche depolarisieren; die primäre Ursache bleibt jedoch die unterschiedliche Luftversorgung.

Eine solche Korrosion kann nur dann auftreten, wenn eine ständige Luftversorgung gesichert ist. Deshalb tritt eine derartige Korrosion bei armierten Kabeln im allgemeinen nicht auf, sie kommt jedoch bei unbewehrten Compoundkabeln vor. Bei armierten Dreimantelkabeln ist der Nachschub von Luft vorhanden, und es tritt deshalb tatsächlich auch eine vermeintliche Phenolkorrosion auf.

Adresse des Verfassers: Dr. ing. Károly Ipolyi, Post-Versuchsinstitut, Budapest

Bibliographie

- [1] *Ipolyi, K.* Zur Klärung der Frage der Phenolkorrosion. Technische Mitteilungen PTT **37** (1959), S. 201.
- [2] *Ipolyi, K.* Korrosionsschutz der Bleimantelkabel. Proceedings of the International Conference on the Protection of Hydro-electric Power Plants and Equipment against Corrosion. Belgrad (1960), S. 392.
- [3] *Burns, R. M.* Corrosion of Metals – II. Lead and Lead-Alloy Cable Sheathing. Bell System Technical Journal **40** (1936), S. 603.
- [4] *Shipley, J. W.* The Corrosion of Cast Iron and Lead Pipes in Alkaline Soils. Jour. Soc. Chem. Ind. **41** (1922), S. 311 T.
- [5] *Evans, U. R.* Electrochemical Character of Corrosion. Jour. of the Institute of Metals. **30** (1923), S. 239.
- [6] *Wilson Lynes.* The Oxygen Concentrations Cell as a Factor in the Localized Corrosion of Metals. Jour. of the Electrochemical Soc. **103** (1956), S. 467.
- [7] *Akimov, G. V.* Fémek korroziójának elmélete és vizsgálati módszerei. Aus dem Russischen übersetzt. Nehézipari könyv és folyóirat kiadó v. Budapest (1951).
- [8] *Vögltli, K.* Probleme der Bleikabelkorrosion. 10. Mitteilungen. Technische Mitteilungen PTT **37** (1959), S. 430.
- [9] *Heap, H.* Contribution to the Study of the Actions of Various Waters upon Lead. Jour. of the Soc. of Chemical Ind. **32** (1913), S. 771, 811, 847.
- [10] *Höll, K.* Über die Faktoren, die bei der Bleiaufnahme des Wassers eine Rolle spielen. Gesundheitsingenieur **58** (1935), S. 323.
- [11] *Daniel-Bek, V. Sz.* Opređenje agresivnosti potčv i estestvennih vod po otnoshcheniu k obolotke i brone kabelej svjazi. Sbornik Nautchnih Trudov No. 3. Otdel Nautchno-Tehnicheskoi Informacii. Leningrad (1959), S. 139.
- [12] *Markovič, T., Sevdich, M., Parkovič, N.* Beitrag zur Systematik der Korrosion der Metalle im Erdreich. II. Werkstoffe und Korrosion **11** (1960), S. 22.
- [13] *Markovič, T.* Über die Korrosion des Bleis und der in Erdreich verlegten Bleikabel. Proceedings of the International Conference on the Protection of Hydro-electric Power Plants and Equipment against Corrosion. Beograd (1960), S. 426.
- [14] *Burns, R. M., Salley, D. J.* Particle Size as a Factor in the Corrosion of Lead by Soils. Ind. and Eng. Chem. **22** (1930), S. 293.
- [15] *Ipolyi, K.* Korrosion von Dreimantelkabeln (in ungarischer Sprache). Elektrotechnika **54** (1961), S. 376.

H. Pape, Zürich

Rufstrombedarf automatischer Telephonzentralen

621.395.631

1. Einleitung

Eine Telephonzentrale benötigt für die Speisung mit Rufstrom (25 Hz, 70 V) einen Rufstromgenerator, dessen Leistungsfähigkeit der Zentralenausstattung entsprechen muss. Ist der Rufstromgenerator der Stromlieferungsanlage zugeordnet, so soll er eine gleich grosse Zentrale versorgen können, wie sie die Stromlieferungsanlage im Endausbau zu speisen hat. Ist dagegen der Rufstromgenerator nur einem bestimmten Wählersaal zugeteilt, ist er lediglich für die entsprechende Saalausstattung zu bemessen.

Die verschiedenen Lieferfirmen von Zentralen verwenden die eine oder andere Ausführung. Im folgenden werden die Verhältnisse beschrieben, wie sie in den Zentralen des *Bell*-Systems vorkommen.

Der Rufstrombedarf ist von folgenden Faktoren abhängig:

– *Erster Ruf beim Teilnehmer*

Die Anzahl der «ersten Rufe» in einer Zentrale ist ausschliesslich dem Zufall unterworfen. Es ergibt sich also eine statistische Verteilung wie bei der Zahl der Anrufe. Für den «ersten Ruf» wird ein bestimmter Rufstrom benötigt, der mit der Zahl der Teilnehmer stetig zunimmt.

– *Weiterruf*

Für den Weiterruf wird der Rufstrom durch Unterbrecher regelmässig ausgeschaltet (1 Sekunde Ruf, 4 Sekunden Pause). Damit der Rufstromgenerator gleichmässiger belastet wird, sind fünf Unterbrecher gegeneinander zyklisch verschoben. Ein Zyklus gilt

dann für die Ausrüstung von 5000 Teilnehmern (1000 Teilnehmer je Unterbrecher) oder von 10 000 Teilnehmern (2000 Teilnehmer je Unterbrecher). Die Strombelastung des Rufstromgenerators ändert sich deshalb beim Weiterruf nicht, gleichgültig ob nun, zum Beispiel im ersten Fall, eine Ausrüstung von 1000 oder 5000 Teilnehmern zu beliefern ist; erst vom sechsten Tausend an tritt eine Erhöhung des Strombedarfes ein.

– *Zusatzeinrichtungen*

Ins Gewicht fallende Verbraucher von Rufstrom sind ferner Pikett-Ausrüstungen für Feuerwehr und Polizei. Grosse Anlagen dieser Art haben aus Sicherheitsgründen meistens einen eigenen Rufstromgenerator.

2. Ermittlung des Rufstrombedarfes

Der Rufstrombedarf kann durch Messungen an bestehenden Zentralen ermittelt werden, und zwar mit einem Amperemeter am Ausgang der Rufmaschine nach der Zentrale (70 V, 25 Hz). Dabei schwankt aber der Zeiger des Messinstruments in ziemlich kurzen, unregelmässigen Intervallen sehr stark.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde in verschiedenen Zentralen der Netzgruppe Zürich, während 15 Minuten der vormittäglichen Hauptverkehrsstunde, in kurzen Zeitabständen von 4–5 Sekunden, der Strombereich abgelesen, den das Instrument gerade anzeigte. Die Zahl der Ablesungen für jeden Strombereich ist aus *Tabelle I* ersichtlich.