

Probleme der Bleikabelkorrosion. 14. Mitteilung, Potentialverschiebungen und interkristalline Bleikorrosion = Problèmes de la corrosion des câbles sous plomb. 14e communication, décalage de potentiel et corrosion intercrystalline du plomb

Autor(en): **Vögtli, K.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und
Telegraphenbetriebe = 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 9

PDF erstellt am: **10.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-875138>

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.

Potentialverschiebungen und interkristalline Bleikorrosion

Zusammenfassung. *Es wird über Versuche berichtet, die beweisen, dass die interkristalline Bleikorrosion durch anodische Belastung stark beschleunigt wird.*

1. Einleitung

Verschiedene Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass die sogenannte Phenolkorrosion nicht durch Phenolspuren in der Kabelhülle bewirkt wird, sondern eine interkristallin fortschreitende Korrosionsform darstellt, die überall dort auftreten kann, wo Blei und Bodenwasser miteinander in Berührung kommen. Wir schlagen deshalb vor, den irreführenden Namen Phenolkorrosion durch den Ausdruck Y-Korrosion zu ersetzen, in der Meinung, durch den Buchstaben Y werde das interkristalline Korrosionsbild symbolisiert. Die im folgenden beschriebenen Versuche zeigen ferner, dass diese interkristallinen Korrosionsformen durch äussere Potentialeinflüsse verändert werden, so dass die von der 6. Kommission des CCITT vorgeschlagene Klassierung in die Gruppe der «elektrochemischen, nicht elektrolytischen Korrosionen» ungünstig gewählt zu sein scheint [1]. Wir ziehen es deshalb vor, den Ausdruck Y-Korrosion ohne weitere Spezifikation zu verwenden.

Da bei einer Y-Korrosion die Korrosionsspuren meistens den Jutespiralen und Fugen der Papierwicklungen folgen, konnte man vermuten, im Reaktionsmechanismus würden Potentialdifferenzen, wie sie bei unterschiedlicher Belüftung und in Konzentrationsketten auftreten, eine wichtige Rolle spielen. Derartige Einflüsse wurden zudem schon bei vielen anderen elektrochemischen Vorgängen beobachtet, so unter anderem beim eingehend untersuchten Verrostungsprozess.

2. Der Korrosionsversuch im Laboratorium

Wir bemühen uns schon seit einigen Jahren, Y-Korrosionen im Laboratorium nachzubilden. Dabei gelang es uns schliesslich, extrem interkristalline Formen zu erzeugen, und zwar einzig durch die Einwirkung geeigneter Elektrolyte unter Ausschluss jeglicher mechanischer Wirkung [2].

Allen diesen Korrosionsversuchen, selbst denen mit extrem verdünnten Lösungen [3], haftete aber der Nachteil an, dass die Zusammensetzung der Korrosionsmedien nicht derjenigen natürlicher Bodenwässer entsprach. Dadurch mussten die Folgerungen, die aus derartigen Versuchen gezogen werden konnten, bis zu einem gewissen Grad notwendigerweise Arbeits-hypothesen bleiben.

Décalage de potentiel et corrosion intercrystalline du plomb

Résumé. *Le présent article traite d'essais, prouvant que la charge anodique accélère grandement la corrosion intercrystalline du plomb.*

1. Introduction

Des recherches, auxquelles nous nous sommes livrés à différentes reprises ces dernières années, ont démontré que la corrosion phénolique n'est pas causée par des traces de phénol dans l'enveloppe des câbles, mais qu'elle représente une forme de corrosion intercrystalline progressive, pouvant apparaître partout où le plomb et l'eau de sol sont au contact l'un de l'autre. C'est pourquoi nous proposons de remplacer le nom prêtant à confusion de corrosion phénolique par l'expression corrosion Y, dans l'idée que la lettre Y symbolise l'image de la corrosion intercrystalline. En outre, les essais décrits par la suite montrent que ces formes de corrosion intercrystalline sont modifiées par des influences de potentiel extérieures, de sorte que le classement, proposé par la 6^e commission du CCITT, dans le groupe des corrosions électrochimiques et non électrolytiques, ne semble pas avoir été choisi de façon opportune [1]. Nous préférons, par conséquent, utiliser l'expression corrosion Y sans autre spécification.

Etant donné que, dans une corrosion Y, les traces de la corrosion suivent généralement les spires de jute et les joints des enroulements de papier, on a pu supposer que, dans le mécanisme de réaction, des différences de potentiel, telles qu'elles apparaissent lors d'aération différentielle et dans des chaînes de concentration, joueraient un rôle important. Des influences de ce genre ont déjà été observées dans de nombreux autres processus électrochimiques, entre autres choses dans le processus d'enroulement étudié de façon détaillée.

2. Essai de corrosion en laboratoire

Nous nous efforçons, depuis quelques années déjà, de réaliser des corrosions Y en laboratoire. Nous sommes finalement parvenus à produire des formes extrêmement intercrystallines, uniquement sous l'effet d'électrolytes adéquats et à l'exclusion de toute action mécanique [2].

Mais tous ces essais de corrosion, même ceux qui furent exécutés avec des solutions très diluées [3], présentèrent l'inconvénient que la composition des milieux corrosifs ne correspondait pas à celle des eaux de sol naturelles. Par conséquent, les conclusions qui purent être tirées des essais de ce genre demeurèrent,

Bei Versuchen mit Brunnenwässern [4] gelang es uns, bis anhin nur bescheidene Spuren einer Korrosion zu erzeugen. Extrapolierte man aus dem festgestellten Korrosionsfortschritt die notwendige Zeit für den Durchbruch eines Kabelmantels, so ergaben sich Werte von etwa 10 Jahren. Diese fügen sich zwar gut in das Bild der praktischen Erfahrung ein, doch wurden auch schon Fälle gemeldet, wo an Kabelanlagen bereits zwei Jahre nach der Verlegung Störungen infolge Y-Korrosion aufgetreten sind. Es gibt demnach natürliche Bedingungen, unter denen ein wesentlich rascherer Korrosionsangriff erfolgt, als wir bei unseren Modellversuchen mit natürlichen Korrosionsmedien erzeugen konnten. Ferner war es störend, dass die im Laboratorium erzeugten Korrosionen, des langsamen Fortschritts wegen, immer erst ein Anfangsstadium erreicht hatten, wenn die Versuche abgebrochen werden mussten. Wir versuchten deshalb den Korrosionsprozess durch anodische Belastung zu beschleunigen, ein Vorgehen, das sich als sehr wirksam erwies und uns ermöglichte, in kurzer Zeit mit natürlichen Bodenwässern auf Bleiprobe typische Y-Korrosionen zu erzeugen.

3. Die Versuchsanordnung

Wir führten die Versuche sowohl mit blanken Bleiprobe als auch mit Kabelabschnitten mit einer Juteumhüllung durch (Kabel vom Typ B). Es zeigte sich, dass die für die Y-Korrosion typischen interkristallinen Korrosionsformen vor allem bei Kabeln mit normalem Korrosionsschutz, bestehend aus Bitumenschichten, Papierbandagen und einer Jutewicklung, entstehen. Offenbar sind beim interkristallinen Korrosionsprozess ausser den Potentialverhältnissen auch noch Diffusionsprozesse in der Nähe der Bleioberfläche von Bedeutung. Über die Ergebnisse der Versuchsreihen mit blanken Bleiprobe wird später berichtet werden.

Die Versuchseinrichtung ist aus der Prinzipskizze (*Fig. 1*) ersichtlich. Zwei Kabelabschnitte wurden an den Enden wasserdicht verschlossen und mit Zuleitungen versehen. In einigen Fällen wurden als Kathoden nur blanke Bleirohre verwendet. Die gewünschte Spannung (V_t) zwischen Anode und Kathode lieferte eine Batterie über einen Spannungsteiler. Ein Strommessinstrument diente zur Kontrolle des Stromdurchgangs (A). Für den Korrosionsvorgang massgebende Grössen sind einerseits die Eigenschaften des benutzten Elektrolyten und der Elektroden, andererseits die angelegte Spannung (V_t) sowie die Stromstärke beziehungsweise die Stromdichte. Von besonderer Bedeutung ist dabei die zwischen Bleimantel und Elektrolyt auftretende Potentialdifferenz. Diese setzt sich aus dem Potentialsprung in der Grenzzone Bleioberfläche/Elektrolyt und dem Spannungsabfall innerhalb des Elektrolyten bis zum betrachteten Punkt zusammen. Der Potentialsprung innerhalb der Grenzzone ist im allgemeinen infolge der Polarisationsprozesse abhängig von der Grösse der Stromdichte. Bei gutleitenden Elektrolyten, geringer Strom-

jusqu'à un certain degré, nécessairement des hypothèses de travail.

Lors des essais réalisés avec des eaux de fontaine [4], nous ne sommes arrivés, jusqu'ici, qu'à produire de faibles traces de corrosion. En extrapolant du progrès de la corrosion constaté le temps nécessaire à la rupture d'une gaine de câble, nous avons obtenu des valeurs indiquant environ 10 ans. Elles s'intègrent bien à l'image de l'expérience pratique, mais on nous a aussi annoncé des cas où des dérangements, dus à la corrosion Y, ont affecté des installations de câbles déjà deux ans après la pose. Il existe donc des conditions naturelles, dans lesquelles une attaque corrosive est nettement plus rapide que celles que nous avons pu engendrer lors de nos essais modèles avec des milieux corrosifs naturels. De plus, les essais furent entravés par le fait que les corrosions produites en laboratoire n'avaient atteint, par suite de leur progression lente, qu'un stade initial lorsque les essais durent être interrompus. C'est pourquoi nous avons tenté d'accélérer le processus de corrosion par la charge anodique, procédé qui s'est révélé très efficace et nous a permis de provoquer, en peu de temps, des corrosions Y typiques sur des échantillons de plomb avec des eaux de sol naturelles.

3. Organisation des essais

Nous avons procédé aux essais aussi bien avec des échantillons de plomb nu qu'avec des tronçons de câbles à enveloppe de jute (câbles du type B). Il s'est révélé que les formes de corrosion intercrystalline typiques pour la corrosion Y se produisent avant tout sur les câbles à protection anticorrosive normale, se composant de couches de bitume, de bandages en papier et d'un enroulement de jute. Il est évident que, dans le processus de corrosion intercrystalline, les processus de diffusion sont, outre les conditions de potentiel, importants à proximité de la surface de plomb. Les résultats des séries d'essais avec des échantillons de plomb nu seront discutés dans une étude ultérieure.

Le schéma de principe (*fig. 1*) montre le dispositif d'essai. Deux tronçons de câbles, dont les extrémités avaient été étanchées, furent équipés de lignes d'amenée. Dans quelques cas, on utilisa simplement des tubes de plomb nu comme cathodes. Une batterie fournit, par l'entremise d'un potentiomètre, la tension (V_t) désirée entre l'anode et la cathode. Un ampèremètre sert à contrôler le passage du courant (A). Les valeurs déterminantes pour le processus de corrosion sont, d'une part, les caractéristiques de l'électrolyte utilisé et des électrodes, d'autre part, la tension (V_t) appliquée ainsi que l'intensité ou la densité de courant. A ce propos, la différence de potentiel se produisant entre la gaine de plomb et l'électrolyte est particulièrement importante. Elle se compose du bond du potentiel à l'intérieur de la zone limite surface du plomb/électrolyte et de la chute de tension à l'intérieur de l'électrolyte jusqu'au point considéré. Par suite du processus de polarisation, le bond du

stärke und blanken Elektroden ist der Ohmsche Spannungsabfall im Elektrolyten häufig vernachlässigbar klein. Bei ummantelten Bleikabelabschnitten dagegen ist der Spannungsabfall innerhalb der Kabelhülle beträchtlich. Er hängt stark von der Art der Ummantelung und dem Grad der Durchnässung ab. Der Korrosionsprozess, der sich an der Oberfläche des Bleimantels abspielt, wird auch unter der Kabelhülle in erster Linie durch das Potentialgefälle innerhalb der Grenzschicht Metall/Elektrolyt gesteuert. Leicht messbar ist aber nur die Potentialdifferenz zwischen dem Bleimantel und einem Punkt im freien Elektrolyten, das heisst einer Vergleichsstelle ausserhalb der Kabelumhüllung. Diese, einer Messung gut zugängliche Spannung setzt sich demnach aus zwei verschiedenen Komponenten zusammen: Die eine hat ihre Ursache in einem elektrochemischen Prozess, die andere in der begrenzten Leitfähigkeit des Elektrolyten und der Kabelhülle. Schliesslich ist auch noch zu berücksichtigen, dass die bei der Messung benutzte Vergleichselektrode ein Eigenpotential besitzt, das sich zu den erwähnten Potentialdifferenzen addiert. Wird der Spannungsabfall innerhalb des freien Elektrolyten mit V_e bezeichnet (vgl. Fig. 1), so teilt sich die angelegte Spannung auf in:

$$V_t = V_a + V_e + V_c$$

Bei den Versuchen mit Trinkwasser (spezifischer Widerstand $3000 \Omega\text{cm}$) und mit Jute umwickelten Kabelstücken war V_e verglichen mit V_a und V_c immer klein. Wurde als Kathode ein blankes Bleirohr verwendet, so wirkte sich fast die ganze angelegte Spannung in einer Potentialverschiebung der bejutenen Anode aus.

4. Versuche mit 4 V Spannung zwischen einem mit Jute umwickelten Kabelstück und einem blanken Bleimantel

Potentialverschiebungen von 4 V treten in der Praxis bei Kabelmänteln kaum auf. Trotzdem waren diese Versuche sehr aufschlussreich, weil so innerhalb von 14 Tagen die typischen Formen der Y-Korrosion erhalten wurden. Infolge der starken anodischen Belastung traten allerdings auf der Oberfläche der Bleimäntel verbreitet Pusteln von Bleidioxid auf. Am Grund der linsenförmigen Anfressungen war aber das Blei jeweils deutlich interkristallin zerklüftet. Am ausgeprägtesten waren indessen die interkristallinen Korrosionsformen an Stellen, die nur Spuren von PbO_2 aufwiesen. Es waren dies Bezirke mit geringer Stromdichte, an denen die interkristallinen Formen besonders gut erhalten blieben, während sie an den Stellen mit grossen Stromstärken durch die elektrolytische Abtragung verwischt wurden. Ein typisches Beispiel einer derartigen Korrosion illustrieren die Figuren 2 und 3. Da das Versuchskabel in diesem Fall mit zwei Bändern aus Viskosefolie (Cellux) umwickelt war, blieb der Stromfluss während der ganzen halb-jährigen Versuchsdauer gering. Am Schluss erreichte die Stromdichte erst $3 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. Die Bleioberfläche war deshalb auch nur mit vereinzelt, einige

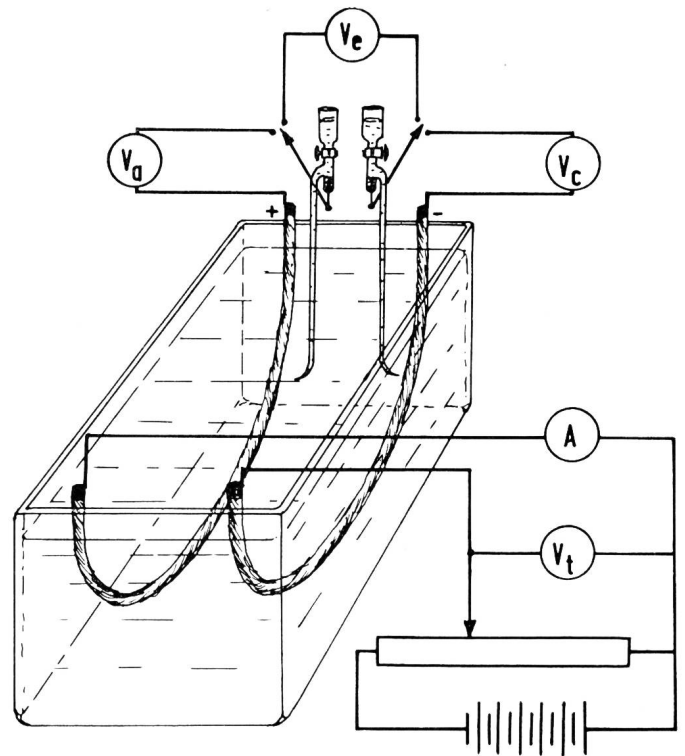


Fig. 1. Versuchsanordnung, wie sie bei den Untersuchungen zur Abklärung des Einflusses von Potentialverschiebungen bei der interkristallinen Bleikorrosion benutzt wurde.

Dispositif d'essai utilisé lors des analyses, servant à déterminer l'influence de décalages de potentiel dans la corrosion interkristalline du plomb.

potential à l'intérieur de la zone limite dépend en général de l'importance de la densité de courant. Lorsque les électrolytes sont bons conducteurs, que l'intensité est faible et que les électrodes sont nues, la chute de tension ohmique dans l'électrolyte est fréquemment négligeable. En revanche, lorsque les tronçons de câbles sous plomb ont une gaine, la chute de tension est considérable à l'intérieur de l'enveloppe du câble. Elle dépend beaucoup de la nature de l'enveloppe et du degré d'humidité. Le processus de corrosion, qui se déroule à la surface de la gaine de plomb, est aussi commandé sous l'enveloppe du câble en premier lieu par la chute de potentiel à l'intérieur de la couche limite entre le métal et l'électrolyte. Mais la différence de potentiel ne se mesure aisément qu'entre la gaine de plomb et un point dans l'électrolyte libre, c'est-à-dire un point de comparaison à l'extérieur de l'enveloppe du câble. Cette tension, facilement accessible à une mesure, comporte deux composantes différentes. L'une a son origine dans un processus électrochimique, l'autre dans la conductibilité limitée de l'électrolyte et de l'enveloppe du câble. Enfin, il faut aussi tenir compte du fait que l'électrode de comparaison, utilisée pour la mesure, possède son propre potentiel qui s'additionne aux différences de potentiels susmentionnées. Si la chute de tension à l'intérieur de l'électrolyte libre est désignée par V_e (voir fig. 1), la tension appliquée se divise en:

$$V_t = V_a + V_e + V_c$$

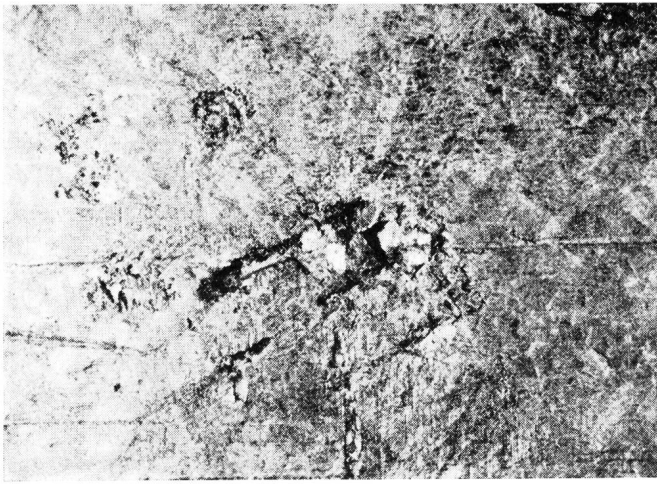


Fig. 2. Korrodierte Bleioberfläche eines Kabelabschnittes, der ein halbes Jahr mit 4 Volt anodisch belastet war. Man erkennt den interkristallinen Charakter der Anfresung.
 Kabelhülle: Blei - Bitumenguss - Celluxfolie - bitumisiertes Papier - Celluxfolie - Bitumenguss - bitumisierte Jute - Bitumenguss - Talkum
 Stromdichte bei Versuchsabbruch: $3 \cdot 10^{-6}$ A/cm²
 Elektrolyt: Trinkwasser, Bern
 Vergrößerung: 10 ×
 Surface de plomb corrodée d'un tronçon de câble qui a été chargé pendant six mois par une tension anodique de 4 volts.
 On reconnaît le caractère intercrystallin de l'attaque.
 Enveloppe du câble: Plomb - coulée de bitume - feuille de cellux - papier bitumé - feuille de cellux - coulée de bitume - jute bituminé - coulée de bitume-talc
 Densité du courant à l'interruption de l'essai: $3 \cdot 10^{-6}$ A/cm²
 Electrolyte: eau potable de la ville de Berne
 Agrandissement: 10 ×

Quadratmillimeter grossen PbO₂-Pusteln überstreut. Trotzdem war das Blei stellenweise stark interkristallin angegriffen. Da dieses Versuchskabel in der Kabelhülle keinerlei Teerprodukte enthielt, waren auch keine inhibierenden Stoffe zugegen, so dass sich die Korrosion ungehindert entwickeln konnte. Bei Kabelproben, die keine Celluxbänder in der Umhüllung enthielten, sondern mit drei bitumisierten Papierbändern sowie einer Jutewicklung umhüllt waren, schritt die Korrosion entsprechend dem etwa zehnmal grösseren Stromdurchgang bedeutend rascher vorwärts. Wie die Figur 4 zeigt, konnten bei derartigen Kabeln bei 4 V anodischer Belastung schon nach zwei Wochen die für die Y-Korrosion typischen interkristallinen Spalten beobachtet werden.

Besonders bemerkenswert scheint uns der Umstand zu sein, dass die entstandenen Korrosionsformen von einer natürlichen Y-Korrosion nicht unterschieden werden können.

Es stellt sich deshalb die Frage, ob Y-Korrosion und elektrolytische Korrosion in der Art einer Fremdstromelektrolyse nicht dasselbe sind. Die Kraterformen, die bis anhin als typische und unterscheidende Merkmale einer elektrolytischen Korrosion angesehen wurden, wären dann nurmehr eine andere Ausbildungsform neben den interkristallinen Spalten.

Lors des essais exécutés avec de l'eau potable (résistance spécifique: 3000 Ωcm) et des bouts de câbles enrobés de jute, V_c a toujours été petit par rapport à V_a et V_e. Lorsqu'on a employé un tuyau de plomb nu comme cathode, presque toute la tension appliquée s'est manifestée dans un décalage de potentiel de l'anode enrobée de jute.

4. Essais avec une tension de 4 V entre un bout de câble enrobé de jute et une gaine de plomb nu

En pratique, des décalages de potentiel de 4 V ne se produisent pour ainsi dire pas dans les gaines de câbles. Malgré cela, ces essais furent très concluants parce que, en l'espace de 14 jours, nous avons obtenu les formes typiques de la corrosion Y. Par suite de la forte charge anodique, des pustules de bioxyde de plomb sont apparues en grand nombre à la surface des gaines de plomb. Mais, au fond des corrosions en forme de lentilles, le plomb portait des crevasses nettement intercrystallines. Les formes de corrosion intercrystalline étaient, toutefois, les plus prononcées aux endroits qui ne présentaient que des traces de PbO₂. Il s'agissait d'endroits à faible densité de courant, où les formes intercrystallines demeurèrent bien nettes, tandis que, aux endroits à fortes intensités de courant, les formes furent estompées par la destruction électrolytique. Les figures 2 et 3 illustrent un exemple typique d'une corrosion de ce genre. Etant donné que, dans ce cas, le câble d'essai était enveloppé de deux rubans de feuilles de viscose (cellux), le courant demeura faible pendant les six mois que dura l'essai. A la fin, la densité de courant n'atteignit que $3 \cdot 10^{-6}$ A/cm². La surface de plomb n'était recouverte que de pustules de PbO₂ isolées, de quelques millimètres carrés de grandeur. Le plomb présentait néanmoins par endroits des attaques fortement intercrystallines. Ce câble d'essai ne renfermant aucun produit de goudron dans son enveloppe, aucune matière inhibitive n'était présente, de sorte que la corrosion

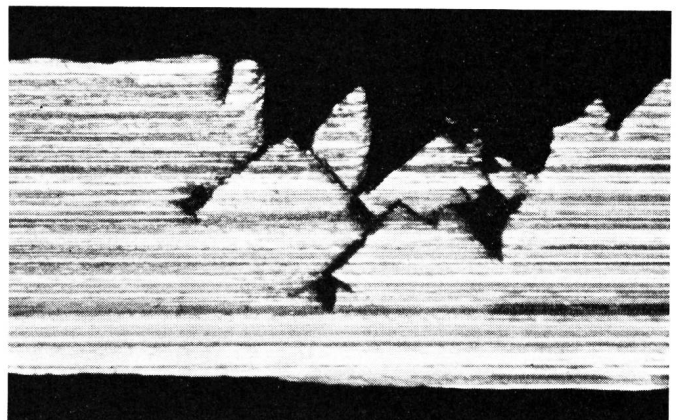


Fig. 3. Querschnitt durch die Korrosionsstelle der Figur 2 mit tiefgreifender, interkristalliner Korrosion.
 Bleimanteldicke: 1,5 mm
 Section à travers l'endroit corrodé de la figure 2 avec corrosion intercrystalline attaquant en profondeur.
 Epaisseur de la gaine de plomb: 1,5 mm

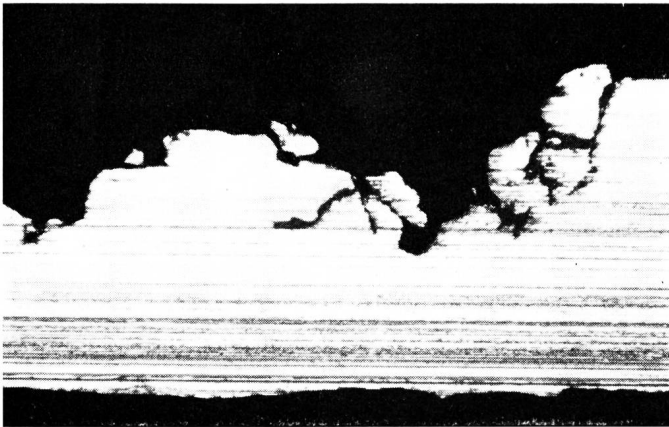


Fig. 4. Querschnitt durch eine Korrosionsstelle auf dem Bleimantel eines Kabelabschnittes, der nur 14 Tage lang mit 4 Volt anodisch belastet war. Man erkennt auch hier deutlich eine interkristalline Korrosionskomponente.

Kabelhülle: alter B-Typ (Blei - Bitumenguss - 3 bituminierte Papiere - Bitumenguss - bitumisierte Jute - Talkum)
 Stromdichte bei Versuchsabbruch: $4 \cdot 10^{-5}$ A/cm²
 Elektrolyt: Trinkwasser, Bern
 Bleimanteldicke: 1,5 mm

Section à travers une corrosion de la gaine de plomb d'un bout de câble qui n'a été chargé que 14 jours par un courant anodique. On reconnaît ici aussi nettement une composante de corrosion intercrystalline.

Enveloppe du câble: ancien type B (plomb - coulée de bitume - 3 papiers bituminés - coulée de bitume - jute bituminé - talc)

Densité du courant à l'interruption de l'essai:

$4 \cdot 10^{-5}$ A/cm²

Electrolyte: eau potable de la ville de Berne

Epaisseur de la gaine de plomb: 1,5 mm

Man könnte in diesem Zusammenhang manchen Fall aus der Praxis anführen, bei dem bedeutende Mantelströme flossen und trotzdem nur interkristalline Korrosionsformen festgestellt werden konnten. Es ist aber zu bedenken, dass ein von aussen dem Kabelmantel aufgeprägtes Feld unmöglich bis zum Grund der engen, tiefgreifenden interkristallinen Spalten dringen kann. Die interkristalline Korrosion kann deshalb kaum anders als ein Sekundärprozess gedeutet werden. Es müssen beim Stromdurchgang, der durch das äussere Feld erzwungen wird, stoffliche Veränderungen oder Verschiebungen auftreten, die eine interkristalline Korrosion ermöglichen. Da bei keinem unserer Versuche eine Kathode die geringsten Spuren einer Y-Korrosion aufwies, sind diese Voraussetzungen offenbar nur im Bereich der Anode gegeben. Aber auch dort wird sich nicht in jedem Fall eine interkristalline Korrosion ausbilden. Dies beweisen schon die vielen Fälle aus der Praxis, in denen Kabel in der Nähe von Gleichstrombahnen repariert werden mussten, weil typische Kraterformen die Bleiwandung zerstört haben. Aber auch Laborversuche bestätigten, dass nicht jede Elektrolyse mit einer interkristallinen Korrosion gekoppelt sein muss. Elektrolysenversuche mit destilliertem Wasser ergaben zum Beispiel viel weniger ausgeprägte interkristalline Spalten als analoge Versuche mit Trinkwasser. Wasser aus dem Netz der Berner Wasserversorgung erwies sich bei diesen Versuchen als viel korrosiver als destilliertes Wasser.

put se développer sans entrave. Pour les échantillons de câbles, dont l'enveloppe ne contenait aucun ruban de cellux, mais qui étaient enrobés de trois rubans de papier bituminé ainsi que d'un enroulement de jute, la corrosion progressa encore beaucoup plus rapidement d'après le passage du courant de quelque dix fois plus grand. La *figure 4* montre que, sous une charge anodique de 4 V, les fissures intercrystallines typiques pour la corrosion Y ont pu être observées sur ces câbles après deux semaines déjà.

Il vaut la peine de relever spécialement que les formes de corrosion engendrées ne peuvent pas être différenciées d'une corrosion Y naturelle.

C'est pourquoi nous nous demandons si la corrosion Y et la corrosion électrolytique ne sont pas les mêmes, dans le genre d'une électrolyse de courant de sources extérieures. Les formes de cratères, considérées jusqu'ici comme les caractéristiques typiques et distinctives d'une corrosion électrolytique, ne seraient plus alors, outre les fissures intercrystallines, qu'une autre forme d'évolution.

On pourrait, à ce propos, citer maint cas tiré de la pratique, où d'importants courants de gaine ont été constatés et, malgré cela, seules des formes de corrosion intercrystalline ont pu être relevées. Mais il ne faut pas oublier qu'un champ prononcé de l'extérieur sur la gaine de câble ne peut absolument pas pénétrer jusqu'au fond des fissures intercrystallines étroites et attaquant en profondeur. Par conséquent, la corrosion intercrystalline peut difficilement être désignée autrement que comme un processus secondaire. Au passage du courant qui est forcé par le champ extérieur, il doit se produire des modifications matérielles ou des décalages, permettant une corrosion intercrystalline. Etant donné que, dans aucun de nos essais, une cathode n'a présenté les traces les plus minimales d'une corrosion Y, il est évident que ces conditions ne sont données que dans la zone de l'anode. Mais là aussi, une corrosion intercrystalline ne se développera pas dans chaque cas. Les nombreux cas tirés de la pratique le prouvent suffisamment: des câbles posés au voisinage de chemins de fer à courant continu ont dû être réparés, des formes de cratère typiques ayant détruit la paroi de plomb. Les essais en laboratoire ont aussi confirmé que toute électrolyse ne s'accompagne pas nécessairement d'une corrosion intercrystalline. Des essais d'électrolyse avec de l'eau distillée ont, par exemple, révélé des fissures intercrystallines beaucoup moins prononcées que des essais analogues avec de l'eau potable. L'eau du réseau d'alimentation de Berne s'est révélée, lors de ces essais, beaucoup plus corrosive que l'eau distillée. Ce résultat est exactement l'opposé de celui qu'ont donné des essais sans passage de courant forcé [5]. Les eaux de fond et de source ne sont heureusement pas toutes aussi agressives que l'eau potable de la ville de Berne. Par exemple, l'eau potable de Coire est encore moins agressive que l'eau distillée et, lors de ces essais, il ne s'est produit aucune forme de cor-

Dieses Ergebnis steht in starkem Gegensatz zu jenen Versuchen ohne erzwungenen Stromdurchgang [5]. Glücklicherweise sind auch nicht alle Grund- und Quellwässer derart aggressiv wie das Trinkwasser der Stadt Bern. Trinkwasser von Chur verhielt sich zum Beispiel noch weniger aggressiv als destilliertes Wasser, und es entstanden bei diesen Versuchen überhaupt keine deutlich interkristallinen Korrosionsformen. Damit ist erwiesen, dass die Zusammensetzung des Elektrolyten ebenfalls eine wesentliche Rolle spielt.

Neben der Y-Korrosion wurde bei den Korrosionsversuchen mit anodischer Belastung noch ein weiterer Sekundärprozess beobachtet. Sowohl die Papierstreifen als auch die Viskosefolien, und bei anderen Versuchen selbst dünne Polyäthylenfolien, wurden im Bereich der PbO_2 -Pusteln aufgelöst. Bringt man die Korrosionsprodukte derartiger Pusteln mit angefeuchtetem Papier oder andern Materialien in Berührung, so lässt sich selbst nach Monaten keinerlei Beschädigung feststellen. Die Auflösung des Papiers und der Folien muss deshalb eng mit dem Elektrolyseprozess gekoppelt sein (Einwirkung von naszierendem Sauerstoff?).

Eine Serie von Versuchen ist zur Zeit noch im Gange, um den Einfluss des Teers bei Korrosionsversuchen unter anodischer Belastung abzuklären. Nachdem gewisse Teerstoffe die interkristalline Korrosion von Blei stark hemmen [4], wenn essigsäure Bleinitratlösungen auf Blei einwirken, war es gegeben, zu untersuchen, ob diese Schutzwirkung des Teers auch bei ungünstigen Potentialverhältnissen erhalten bleibt. Die bis anhin erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass eine Teerung auch im Elektrolyseversuch die interkristalline Korrosion stark hemmt (*Fig. 5*).

5. Versuche mit kleineren Potentialverschiebungen

Bei diesen Versuchen wurden sowohl als Anode wie auch als Kathode Kabelstücke verwendet, und zwar Abschnitte von Kabeln mit Hüllen aus drei Papierbändern und einer Jutewicklung sowie Bitumen als Guss- und Imprägniermasse (alter B-Typ). Die Versuchsdauer betrug zwei Monate. Als Elektrolyt wurde wiederum Trinkwasser des Gebäudes der Generaldirektion PTT in Bern verwendet. Die Potentialdifferenzen bei der Anode und Kathode sind in der *Tabelle I* zusammengestellt. Ferner gibt die Tabelle Auskunft über die maximale Stromdichte und die Grösse der Gesamtladung, die während der Versuchsdauer durch die Zelle floss.

Deutliche Korrosionen mit interkristalliner Komponente wurden nach zwei Monaten bei den Versuchen mit $V_t = 4$ Volt, 2 Volt und 1 Volt festgestellt. Bei den Versuchen mit Spannungen von 300 und 100 Millivolt traten keine eindeutigen Korrosionsangriffe auf (auch keine Elektrolysekrater).

Bei der Bewertung dieser Versuche ist zu beachten, dass sie mit fabrikneuen Kabeln durchgeführt wurden, das heisst mit Kabelabschnitten, deren Schutzhülle noch vollständig intakt war. Es ist anzunehmen, dass

rosion nettement intercrystalline. Il s'est ainsi révélé que la composition de l'électrolyte joue également un rôle important.

En plus de la corrosion Y, nous avons encore observé, lors des essais de corrosion avec charge anodique, un autre processus secondaire. Les bandes de papier ainsi que les feuilles de viscosse et, lors d'autres essais, même de fines feuilles de polyéthylène furent dissoutes dans la zone des pustules de PbO_2 . Si l'on met les produits de corrosion de ces pustules en contact avec du papier mouillé ou d'autres matériaux, on ne peut déceler aucun endommagement même après des mois. La décomposition du papier et des feuilles doit, par conséquent, être étroitement liée au processus d'électrolyse (action de l'oxygène naissant?).

Une série d'essais est actuellement en cours et doit nous permettre de déterminer l'influence du goudron lors d'essais de corrosion sous une charge anodique. Certains produits du goudron retardant beaucoup la corrosion intercrystalline du plomb [4] lorsqu'on laisse des solutions acétiques de nitrate de plomb agir sur le plomb, il était indiqué d'étudier si cette protection de goudron se maintenait aussi dans des conditions de potentiel défavorables. Les résultats obtenus jusqu'ici démontrent qu'un goudronnage entrave fortement la corrosion intercrystalline aussi dans l'essai d'électrolyse (*fig. 5*).

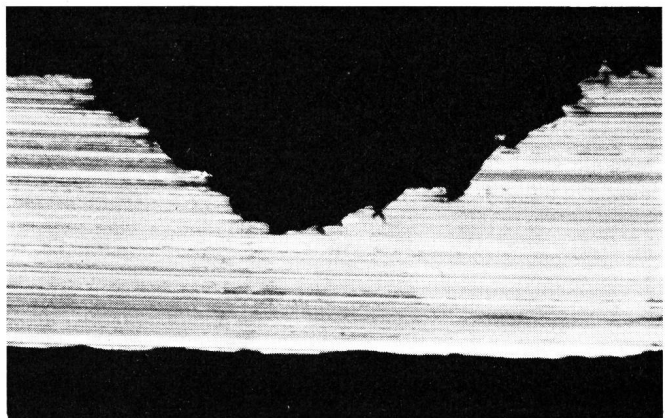


Fig. 5. Querschnitt durch eine Korrosionsstelle auf dem Bleimantel eines Kabels vom neuen B-Typ mit teerhaltiger Kabelhülle nach siebenmonatiger anodischer Belastung mit 4 Volt. Die interkristalline Korrosionskomponente ist stark zurückgedrängt.

Kabelhülle: neuer B-Typ (wie unter Fig. 4, aber mit teerimprägniertem Papierband und geteerter Jute)

Stromdichte bei Versuchsabbruch: $6 \cdot 10^{-6}$ A/cm²

Elektrolyt: Trinkwasser, Bern

Bleimanteldicke: 1,5 mm

Section à travers une corrosion de la gaine de plomb d'un câble du nouveau type B avec enveloppe de câble goudronnée après sept mois de charge anodique à 4 volts. La composante de corrosion intercrystalline est fortement repoussée.

Enveloppe du câble: nouveau type B (comme sous fig. 4, mais avec ruban de papier imprégné au goudron et jute goudronné)

Densité du courant à l'interruption de l'essai:

$6 \cdot 10^{-6}$ A/cm²

Electrolyte: eau potable de la ville de Berne

Epaisseur de la gaine de plomb: 1,5 mm

Tabelle I

Potential- und Stromverhältnisse	
Elektroden:	Kabelabschnitte als Anoden und Kathoden (alter B-Typ mit drei gut mit Bitumen imprägnierten Papierbändern, bitumierter Jute und einem Bitumenguss direkt auf der Bleioberfläche und einem zwischen den Papierbändern und der Jutewicklung).
Elektrolyt:	Trinkwasser des GD-Gebäudes in Bern (pH: 7,5, rH: 27,0, Gesamthärte: 18 fr. H°, Nitratgehalt: 5 mg NO ₃ /l, spezifischer Widerstand: 3000 Ωcm)
Versuchsdauer:	2 Monate.

Tableau I

Rapports de potentiel et de courant	
Electrodes:	Tronçons de câbles servant d'anodes et de cathodes (ancien type B avec trois rubans de papier bien imprégnés au bitume, du jute bitumé, une coulée de bitume directement sur la surface du plomb et une autre entre les rubans de papier et l'enroulement de jute).
Electrolyte:	Eau potable du bâtiment de la direction générale à Berne (ph: 7,5, rH: 27,0, dureté totale: 18 fr. H°, teneur en nitrate: 5 mg NO ₃ /l, résistance spécif.: 3000 Ωcm).
Durée des essais:	2 mois.

Spannung zwischen Anode und Kathode Tension entre anode et cathode V _t (Volt)	Potentiale und Ströme am Ende der zweimonatigen Versuchsdauer Potentiels et courants à la fin de la durée des essais de deux mois			Totaler Ladungsfluss Flux total de charge (As/cm ²)
	S (μA/cm ²)	V _a (absolut / absolu) (Volt)	V _c (absolut / absolu) (Volt)	
4	0,6	+2,1	-1,9	2,2
2	0,15	+0,6	-1,4	0,4
1	0,006	0,00	-1,0	0,02
0,3	0,003	-0,17	-0,47	0,01
0,1	<0,001	-0,23	-0,33	<0,005
0,03	<0,001	-0,24	-0,27	<0,005

bei Kabeln mit stark verrotteter Hülle schon bedeutend geringere Spannungen genügen, um die Ströme und Potentialverschiebungen zu erzeugen, die zur Auslösung der elektrolytischen Bleiabtragung und einer Y-Korrosion notwendig sind. Diese Werte zu ermitteln, wird eine unserer nächsten Aufgaben sein.

6. Schlussfolgerungen

War man ursprünglich der Auffassung, «Phenolkorrosion» sei eine «chemische» Korrosion, im deutlichen Gegensatz zur «Elektrolyse», so zeigen – ausser vielen andern Beobachtungen – die Versuche mit anodisch belasteten Kabeln in Trinkwasser deutlich, dass eine interkristalline Korrosion durch ungünstige Potentialverhältnisse ausgelöst werden kann. Die dabei gebildeten Formen sind von den praktisch vorkommenden «Phenolkorrosionen» nicht zu unterscheiden. Da das angelegte Feld nicht bis zum Grund der engen, interkristallinen Spalten vordringen kann, handelt es sich bei einem derartigen Angriff offenbar um einen Sekundäreffekt der Elektrolyse. Ausser den elektrischen Grössen, wie Stromdichte und Potentialverteilung, spielen deshalb auch die Zusammensetzung des Elektrolyten und die Eigenschaften der Kabelhülle eine sehr wichtige Rolle. Da interkristalline Korrosionen einerseits durch Einwirkung bestimmter Korrosionsmedien, wie essigsäure Bleinitratlösung, andererseits mit an sich harmlosen Elektrolyten durch anodische Belastung ausgelöst werden können, wobei die Einzelheiten des Reaktionsmechanismus in beiden Fällen nicht geklärt sind, wird vorgeschlagen, den irreführenden Namen «Phenolkorrosion» durch die unverfängliche Benennung Y-Korrosion zu ersetzen.

5. Essais avec de faibles décalages de potentiel

Pour ces essais, nous avons employé comme anode et comme cathode des bouts de câbles et des tronçons de câbles enrobés de trois rubans de papier et d'un enroulement de jute ainsi que de bitumes servant de masse de coulage et d'imprégnation (ancien type B). Les essais ont duré deux mois. L'eau potable du bâtiment de la direction générale à Berne a de nouveau servi d'électrolyte. Le tableau I fournit la récapitulation des différences de potentiel à l'anode et à la cathode. En outre, il renseigne sur la densité maximum du courant et la grandeur de la charge totale qui a passé à travers la cellule pendant la durée de l'essai.

Des corrosions bien définies à composante interkristalline ont été constatées après deux mois pour les essais avec V_t = 4 volts, 2 volts et 1 volt. Les essais réalisés avec des tensions de 300 et de 100 millivolts ne firent apparaître aucune attaque corrosive nette (ni aucun cratère d'électrolyse).

En appréciant ces essais, il faut tenir compte du fait qu'ils ont été exécutés avec des câbles sortant de fabrication, c'est-à-dire avec des tronçons de câbles dont l'enveloppe protectrice était encore absolument intacte. Il y a lieu d'admettre que, pour les câbles dont l'enveloppe est très pourrie, des tensions nettement plus faibles suffisent à produire les courants et les décalages de potentiel qui sont nécessaires pour déclencher la désintégration électrolytique du plomb et une corrosion Y. L'évaluation de ces valeurs fera l'objet d'une de nos prochaines études.

- [1] — CCITT, Livre rouge, Tome III, 1961, p. 557/558.
- [2] *Vögtli, K.* Probleme der Bleikabelkorrosion (13. Mitteilung): Unter welchen Bedingungen wird Blei interkristallin angegriffen? Technische Mitteilungen PTT **40** (1962), S. 213 ff.
Problèmes de la corrosion des câbles sous plomb (13^e communication): Dans quelles conditions l'attaque interkristalline du plomb se réalise-t-elle? Bulletin Technique PTT **40** (1962), p. 213 ss.
- [3] *Künzler, H., und Vögtli, K.* Probleme der Bleikabelkorrosion (6. Mitteilung): Die Korrosion von Blei in verdünnten Bleiazetatlösungen. Technische Mitteilungen PTT **35** (1957), S. 375 ff.
La corrosion des câbles sous plomb (6^e communication): La corrosion sous plomb dans des solutions d'acétate de plomb et d'acide nitrique diluées. Bulletin Technique PTT **35** (1957), p. 375 ss.
- [4] *Künzler, H., und Vögtli, K.* Probleme der Bleikabelkorrosion (9. Mitteilung): Die korrosionshemmende Wirkung von Teeren und anderen Stoffen. Technische Mitteilungen PTT **37** (1959), S. 81 ff.
Problèmes de la corrosion des câbles sous plomb (9^e communication): L'action anticorrosive des goudrons et autres produits. Bulletin Technique PTT **37** (1959), p. 81 ss.
- [5] *Vögtli, K., und Brühlmann, R.* Probleme der Bleikabelkorrosion (12. Mitteilung): Die korrosive Wirkung stark verdünnter, wässriger Phenollösungen. Technische Mitteilungen PTT **40** (1962), S. 117 ff.
La corrosion des câbles sous plomb (12^e communication): L'action corrosive de solutions phénoliques aqueuses très diluées. Bulletin Technique PTT **40** (1962), p. 117 ss.

Verschiedenes - Divers - Notizie varie

Die Vollautomatisierung des niederländischen Telephonnetzes

Der 28. Mai 1962 bildet einen besonderen Markstein in der Geschichte des Nachrichtenwesens der Niederlande, denn an diesem Tage hat unsere befreundete Schwesternation, als zweites Land in der ganzen Welt, die vollständige Automatisierung ihres Telephonnetzes zu Ende geführt.

Dieses Ereignis rechtfertigt es, auf einige

Etappen der Automatisierung

zurückzukommen. Dieses grosse Werk, das trotz allen Einwirkungen des zweiten Weltkrieges und der damit verbundenen Besetzung des Landes, ungeachtet grosser Naturkatastrophen sowie Schwierigkeiten verschiedenster Art zustande kam, verdient allgemeine Anerkennung. Wenn auch in der Netzgestaltung, dem Zentralenbau, den Wähleinrichtungen usw. naturgemäss gewisse Parallelen mit unseren Anlagen erblickt werden können, so blieben doch die aussergewöhnlichen Schwierigkeiten zu überwinden, mit denen aber der Holländer immer noch fertig geworden ist.

Schon der ursprüngliche, auf das Jahr 1927 zurückgehende Plan der Automatisierung begegnete gewissen Hindernissen, indem verschiedene Netze erst verstaatlicht werden mussten, die grossen Netze von Amsterdam, Den Haag und Rotterdam zunächst aber noch ihr Eigenleben fortführten.

Der hohen Kosten wegen wurden anfänglich nur einige wenige Quartierzentralen automatisiert, bei denen der Handbetrieb bereits auf Schwierigkeiten stiess. So errichtete man in Amsterdam-Süd schon 1911, im Haag 1920 und in Rotterdam 1923 automatische Zentralen. Die übrigen örtlichen Handzentralen verschwanden mit der Zeit, so dass Den Haag und Amsterdam im Jahre 1928 und Rotterdam vier Jahre später vollständig automatisiert waren.

6. Conclusions

Si, au début, on était d'avis que la corrosion phénolique était une corrosion chimique par opposition à l'électrolyse, les essais effectués avec des câbles chargés anodiquement dans de l'eau potable montrent clairement – en plus de nombreuses autres observations faites – qu'une corrosion interkristalline peut être déclenchée par des conditions de potentiel défavorables. Les formes obtenues ne se différencient pas des corrosions phénoliques se produisant pratiquement. Le champ appliqué ne pouvant pas pénétrer jusqu'au fond des fissures interkristallines étroites, il s'agit de toute évidence, dans une attaque de ce genre, d'un effet secondaire de l'électrolyse. Outre les grandeurs électriques, telles que la densité de courant et la répartition de potentiel, la composition de l'électrolyte et les caractéristiques de l'enveloppe du câble jouent aussi un rôle très important.

Etant donné que des corrosions interkristallines peuvent être déclenchées, d'une part, par l'action de milieux corrosifs déterminés, tels que la solution acétique de nitrate de plomb, d'autre part, par la charge anodique avec des électrolytes en soi inoffensifs, les particularités du mécanisme de réaction n'étant pas élucidées dans les deux cas, nous proposons de remplacer le nom de corrosion phénolique prêtant à confusion par la désignation toute simple de corrosion Y.

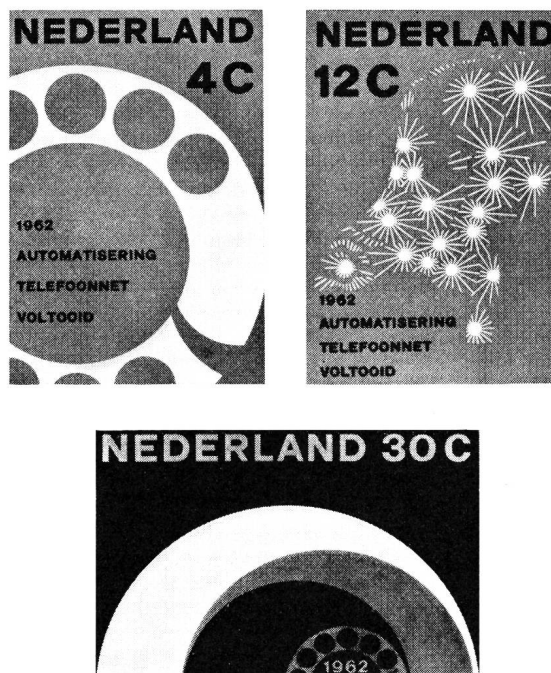


Fig. 1. Anlässlich der vollständigen Automatisierung des Telephonnetzes brachte die niederländische PTT-Verwaltung diese drei Sondermarken heraus