

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

Herausgeber: Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe

Band: 57 (1979)

Heft: 2

Artikel: Korrosion von Bleimantelkabeln in Kunststoffrohrblockanlagen [Schluss]
= Corrosion des câbles sous gaine de plomb tirés dans des blocs de tubes en matière synthétique [fin]

Autor: Brunold, Armin

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-875544>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 18.02.2026

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

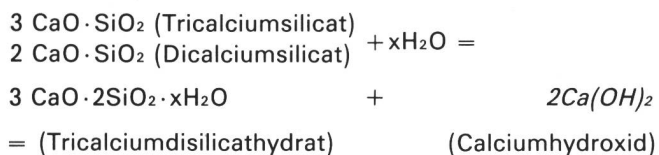
Corrosion des câbles sous gaine de plomb tirés dans des blocs de tubes en matière synthétique (fin)¹

Armin BRUNOLD, Berne

5 Worauf ist die Anwesenheit des unnatürlich stark basischen Wassers zurückzuführen?

Betonkonstruktionen sind je nach Mischungsverhältnis Zement/Sand/Kies unterschiedlich wasserdurchlässig, keinesfalls aber vollständig wasserdicht. Verhältnismässig gut durchlässig sind sogenannte Magerbetonmischungen (niedrige Zementdosierung), wie sie für die Umpackung der Kunststoffrohrzüge verwendet werden. Bei genügend hohem Bergdruck- oder Grundwasserstand durchdringt das Wasser solche Betonschichten. Dabei sättigt sich das Wasser mit im Zement eingeschlossenem Calciumhydroxid an und kommt schliesslich je nach Durchflussmenge und Geschwindigkeit an der Austrittsfläche als Kalkausblühung, als Stalaktit oder als Kalkschlamm ausscheidende Lauge zum Vorschein. Zum besseren Verständnis wollen wir etwas weiter ausholen und den Vorgang genauer beschreiben.

Als Rohmaterial zur Zementfabrikation wird Kalk in seiner natürlichen Form als Kalkspat (CaCO_3) im Steinbruch gewonnen und zusammen mit Tonmineralien (Mergel, zum Beispiel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) in einem Drehofen hohen Temperaturen ausgesetzt und ist dann im Zement als gebrannter Kalk (CaO), grösstenteils jedoch in mineralischer Verbindung mit den Silicaten, wieder anzutreffen. Beim Anrühren einer Zementmischung mit Wasser wird der zu etwa 1 % im Zement anwesende gebrannte Kalk gelöscht und liegt dann als Calciumhydroxid vor ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$). Calciumhydroxid entsteht aber nicht nur aus dem vorhandenen freien CaO , sondern bildet sich grösstenteils beim Hydratationsprozess (Abbindereaktionen) aus den verschiedenen Calciumsilicaten. Dies ist in folgender Teilreaktion dargestellt:

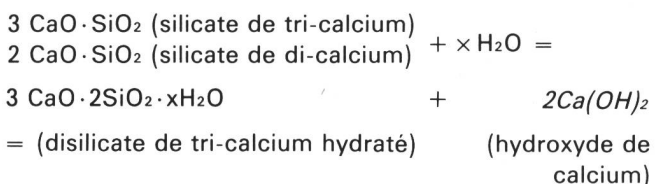


Das im abgeordneten Zement eingeschlossene $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist verhältnismässig leicht wasserlöslich und wird deshalb von durchdringendem Wasser herausgelöst. Bei 16 °C sind in 1 l Wasser 2,1 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ löslich, so dass dann von einer gesättigten Kalklauge gesprochen werden kann. Unter normalen Bedingungen wird das Calciumhydroxid von der Luftkohlenensäure in den

5 Comment expliquer la présence de ces eaux si fortement basiques?

Suivant la proportion du mélange ciment/sable/gravier, les constructions en béton sont plus ou moins perméables à l'eau, mais en aucun cas absolument étanches. Le mélange appelé béton maigre (faible teneur en ciment) est particulièrement perméable et c'est celui que l'on utilise pour enrober les tubes de matière synthétique. Lorsque la pression des eaux d'infiltration ou le niveau des eaux souterraines sont suffisants, elles pénètrent dans de telles couches de béton. L'eau se sature alors de l'hydroxyde de calcium contenu dans le ciment et réapparaît ensuite, suivant le débit au point d'infiltration, sous forme d'efflorescences de calcaire, de stalactites ou de solution concentrée éliminant de la boue calcaire. Pour mieux expliquer ce phénomène, nous allons le décrire ci-après en détail.

Les matériaux bruts entrant dans la fabrication du ciment sont le calcaire naturel, à savoir le spath (CaCO_3) tel qu'on l'extrait des carrières, et la marne argileuse (par exemple $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) que l'on retrouve dans le ciment après traitement à haute température dans un four rotatif, sous forme de chaux vive (CaO), mais aussi de combinaisons minérales avec des silicates. Lorsqu'on mélange de l'eau à du ciment, on éteint la chaux vive qui s'y trouve dans une proportion d'environ 1 % et celle-ci se transforme en hydroxyde de calcium ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$). L'hydroxyde de calcium n'est cependant pas seulement produit par le CaO libre, mais aussi, en grande partie, par un phénomène d'hydratation (lors de la prise du ciment), à partir des divers silicates de calcium, ce qui ressort des réactions chimiques partielles suivantes:

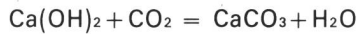


Le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ emprisonné dans le ciment pris se dissout assez facilement dans l'eau, raison pour laquelle il est éliminé par l'eau d'infiltration. A 16 °C, 1 litre d'eau peut dissoudre 2,1 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de sorte qu'on peut parler d'une solution calcaire saturée. Dans des conditions normales, l'hydroxyde de calcium est transformé en cal-

¹ Der erste Teil dieses Artikels ist in den Techn. Mitt. PTT Nr. 1/79, S. 16...27, erschienen.

¹ La 1^{re} partie de cet article est parue dans le Bull. techn. PTT N° 1/79, p. 16...27.

äusseren Betonschichten in Kalk umgewandelt nach der Formel:



CaCO_3 ist etwa 100mal schlechter wasserlöslich als Ca(OH)_2 und scheidet deshalb in fester Form aus, so dass sich der Beton von aussen her verdichtet. Es bildet sich die bekannte Carbonatzone aus, die mit wachsender Dicke den CO_2 -Zutritt immer stärker hemmt. Die Carbonatisierung des abgeordneten Frischbetons erfolgt deshalb äusserst langsam und erreicht auch nach Jahrzehnten nur geringe Eindringtiefen. Von Zementfachleuten haben wir erfahren, dass bei einer Betonmischung P 350 die Carbonatzone nach 2 Jahren etwa 5 mm und nach 30 Jahren noch keine 10 mm Tiefe aufweist. In feuchter Atmosphäre wird der Carbonatisierungsvorgang zudem sehr stark verzögert. Immerhin bewirkt die oberflächliche Carbonatisierungsschicht, dass zum Beispiel in einem alten Betonbehälter lagerndes Wasser nur schwach basisch wird und pH-Werte von 8 bis höchstens 10 annimmt. Demgegenüber tritt Wasser, das eine Betonschicht durchdrungen hat, als Kalklauge mit pH-Werten über 12 aus.

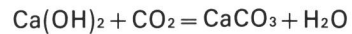
Bei Versuchen, bei denen durch frischabgeordneten Beton Wasser gepresst wurde, konnten in den ersten durchgedrungenen Wasseranteilen pH-Werte von 13,3 gemessen werden, das heisst es werden zuerst die im Zement zu etwa 1 % anwesenden, leicht löslichen Alkalioxide Na_2O und K_2O ausgewaschen. Nach einiger Zeit sinkt der pH auf einen konstant bleibenden Wert von 12,6 ab, was jenem einer gesättigten Calciumhydroxidlösung entspricht.

Wird Beton jahrelang vom Wasser durchdrungen, wäscht dieses nicht nur das natürlicherweise vorhandene Calciumhydroxid aus, sondern es kommt zu einem Zerfall der mineralischen Calciumsilicathydrate unter Bildung von Siliciumdioxid (SiO_2) und Calciumhydroxid (Ca(OH)_2), bis der Beton schliesslich vermodert. Es ist ein Fall bekannt, bei dem durchdringendes Wasser noch nach 40 Jahren als gesättigte Kalklauge (pH-12,6) ausgetreten ist, wobei an der betreffenden Stelle der Beton völlig zermürbt war.

Die Folgeerscheinungen sind nun weitgehend von der Menge und der Geschwindigkeit des durchsickernden Wassers abhängig. Bei sehr langsam und in kleinsten Mengen durchstossendem Wasser kommt es direkt bei den Austrittsstellen zu den bekannten Kalkausblühungen, weil die an die belüftete Oberfläche vorgedrungene Kalklauge kontinuierlich von der Luftkohlenensäure neutralisiert und damit an Ort und Stelle in weissen Kalk umgewandelt wird.

Mit steigender Wassermenge und Geschwindigkeit verzögert sich der Carbonatisierungseffekt, so dass die Kalklauge vorerst noch über eine gewisse Strecke oberflächlich abfliessen kann, bis der Kalk vollständig ausgeschieden ist. So entstehen weisse Ablaufspuren, wie solche beispielsweise auf Figur 4 zu erkennen sind. Dort wo das calciumhydroxidgesättigte Wasser in rascher Tropfenfolge und in freiem Fall aus einer Betonschicht austritt, bilden sich Stalaktite, wie sie die Figur 5 eindrücklich zeigt. Die Wassermenge ist dann bereits so gross, dass die Tropfen nur noch oberflächlich verkruusten, so dass sich Kalkröhrchen aufbauen, in denen das

calcaire sur les couches superficielles de béton par l'anhydride carbonique libre selon la formule



Le CaCO_3 se dissout environ 100 fois moins bien dans l'eau que le Ca(OH)_2 . Il est de ce fait éliminé sous forme solide et étanchéifie la couche extérieure du béton. Il se forme la zone de carbonate bien connue qui, en s'épaississant, entrave de plus en plus la pénétration du CO_2 . La carbonatation du béton frais qui a pris se fait dès lors très lentement et la couche n'atteint qu'une faible profondeur, même après des décennies. Les spécialistes du ciment nous ont appris que la zone de carbonate d'un béton P 350 n'atteignait que 5 mm après 2 ans et 10 mm à peine après 30 ans. En atmosphère humide, le phénomène de carbonatation est, de plus, fortement ralenti. On observe toutefois que la couche de carbonatation superficielle, par exemple dans un vieux conteneur de béton, rend l'eau stockée légèrement basique (pH de 8...10 au plus). En revanche, l'eau qui a traversé une couche de béton apparaît sous forme de solution calcaire ayant un pH supérieur à 12.

Au cours d'essais, on a pompé de l'eau sous pression à travers une couche de béton fraîchement pris, et les premières mesures ont révélé un pH de 13,3, ce qui signifie que l'eau lave d'abord 1 % d'oxydes alcalins Na_2O et K_2O facilement solubles. Après un certain temps, le pH descend à une valeur constante de 12,6, qui correspond à celui d'une solution saturée d'hydroxyde de calcium. Si de l'eau filtre pendant des années à travers du béton, elle n'y lave pas seulement l'hydroxyde de calcium naturellement présent, mais décompose aussi les sels minéraux hydratés de silicate de calcium et forme du bioxyde de silicium (SiO_2) et de l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2) jusqu'à ce que le béton se désagrège. On connaît un cas où l'eau qui avait filtré à travers du béton s'échappait encore sous forme de solution calcaire saturée (pH 12,6) après 40 ans, ce qui avait entièrement disloqué le béton au point considéré.

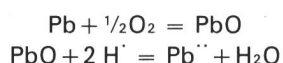
Les conséquences dépendent dans une large mesure de la quantité d'eau qui filtre à travers le béton et de la vitesse du phénomène. S'il s'agit de faibles débits, on observe directement au point de sortie les efflorescences de calcaire bien connues, vu que la solution de calcaire apparaissant à la surface est continuellement neutralisée par l'anhydride carbonique libre et se transforme au fur et à mesure en calcaire blanc.

Si la quantité d'eau et la rapidité du phénomène s'accroissent, l'effet de carbonatation se ralentit, si bien que la solution calcaire ne s'écoule tout d'abord qu'en surface dans un certain secteur, jusqu'à complète élimination du calcaire. Il en résulte des traces d'écoulement blanches, comme celles que l'on aperçoit, par exemple, sur la figure 4. Lorsque l'eau saturée d'hydroxyde de calcium peut s'écouler librement, sous forme d'une succession rapide de gouttelettes, des stalactites apparaissent à la surface du béton, ce qu'illustre clairement la figure 5. La quantité d'eau est alors déjà si importante que les gouttes ne s'encroûtent qu'en surface et il en résulte des stalactites tubulaires dans lesquels l'eau continue à s'écouler sous forme de solution calcaire, vu que ces «tubes» font obstacle à l'accès du CO_2 . Finalement, lorsque l'eau peut traverser le béton par des fissures et

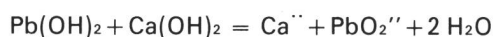
Wasser vor weiterem CO₂-Zutritt geschützt ist und als gesättigte Kalklauge weiterfließen kann. Wenn das Wasser schliesslich als ununterbrochenes Rinnsal durch Risse oder Fugen den Beton durchdringt, wie etwa bei der in Figur 6 gezeigten Stelle, dauert es sehr viel länger bis zur völligen Neutralisation durch die Luftkohlen-säure. Aber auch in diesem Falle bewirkt die Oberflächenvergrösserung beim Ausbreiten des zufließenden Wassers auf die ganze Schachtgrundfläche in wenigen Stunden eine vollständige Carbonatisierung, wobei sich der Kalk als Schlamm am Boden absetzt. Wieviel Kalk im überstehenden Wasser in Lösung bleibt und welcher pH-Wert sich einstellt, ist nun vom Kohlensäuregleichgewicht Luft/Wasser abhängig. Während nämlich bei völliger Abwesenheit von Kohlensäure 2,1 g Ca(OH)₂ in 1 l Wasser löslich sind, wobei diese Lösung einen pH von 12,6 aufweist, sinkt die Kalklöslichkeit mit zunehmendem CO₂-Partialdruck und damit abnehmendem pH-Wert auf ein Minimum von 15,9 mg CaCO₃ je Liter, um mit weiter zunehmender Kohlensäureanreicherung im Wasser wieder anzusteigen. Dabei löst sich der Kalk dann aber als Calciumbicarbonat nach der Gleichung: $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}'' + (\text{HCO}_3)'\text{'}_2$. In natürlichen Wässern sind deshalb gewöhnlich Kalkgehalte von 100 bis 400 mg/l bei pH-Werten von 7 bis 8 zu finden, was 10 bis 40 französischen Härtegraden entspricht.

6 Warum wirken stark basische Wässer ausserordentlich aggressiv auf Blei?

Blei ist zwar gegen starke Säuren, wie Schwefel- oder Salzsäure, beständig, weil es in der elektrochemischen Spannungsreihe unmittelbar vor dem Wasserstoff liegt. Ausserdem sind die meisten anorganischen Bleiverbindungen sehr schwer wasserlöslich. Ist Sauerstoff gegenwärtig, ändert sich die Chemikalienbeständigkeit aber weitgehend, und Blei wird schon von verdünnten Säuren, sogar selbst von destilliertem Wasser nach folgender Reaktion angegriffen:



Unter günstigen Voraussetzungen (geeignete Feuchtigkeits-, Luft- und Kohlensäureverhältnisse) bilden sich jedoch vor weiterem Angriff schützende Deckschichten, bestehend aus basischen Bleicarbonaten ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), und das Blei wird dann von natürlichen Wässern im pH-Bereich von 7...9 kaum mehr angegriffen. Die verschiedensten Einflüsse können die Schutzwirkung der Deckschicht beeinträchtigen, und dementsprechend treten dann zum Beispiel an erdverlegten Bleimantelkabeln die unterschiedlichsten Korrosionstypen auf. Grundsätzlich spielt sich dabei stets die oben formulierte Reaktion ab, das heisst metallisches Blei geht als Kation in Lösung. Wegen seiner amphoteren Eigenschaft kann Blei aber auch als Anion in Lösung gebracht werden. Da der Nichtmetallcharakter beim Blei allerdings nur sehr schwach in Erscheinung tritt, gelingt dies nur in sehr stark basischem Milieu. Dabei geht das primär gebildete Bleihydroxid als Plumbit, also als Anion in Lösung:

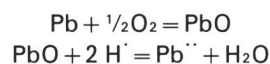


Diese Reaktion ist aber nur in Lösungen hoher OH-Ionenkonzentration möglich. Nach unseren Beob-

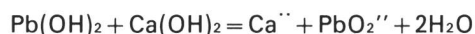
des fentes sous forme d'un filet interrompu, comme dans le cas de la figure 6, un temps beaucoup plus long s'écoule avant que la solution soit entièrement neutralisée par l'anhydride carbonique libre. L'eau se répand dans ce cas sur la dalle de fond des chambres et occupe une grande surface, si bien que le calcaire en dissolution est entièrement carbonaté, d'où résulte un dépôt de boue au bout de quelques heures. La concentration de calcaire dans l'eau accumulée et le pH qu'elle adopte ne dépendent que de l'équilibre de l'anhydride carbonique contenu dans l'air et dans l'eau. En effet, s'il n'y a pas de trace d'anhydride carbonique, 1 litre d'eau peut dissoudre 2,1 g de Ca(OH)₂, cette solution ayant un pH de 12,6; si la pression partielle du CO₂ augmente et la valeur du pH diminue en conséquence, la solubilité du calcaire se réduit à un minimum de 15,9 mg de CaCO₃ par litre, valeur qui s'accroît de nouveau lorsque le taux d'anhydride carbonique dissous dans l'eau augmente. Le calcaire se dissout alors sous forme de bicarbonate de calcium d'après la formule: $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}'' + (\text{HCO}_3)'\text{'}_2$. C'est pourquoi, dans les eaux naturelles, on observe d'habitude des teneurs en calcium de 100...400 mg/l pour un pH de 7...8, ce qui correspond à des degrés de dureté français de 10...40.

6 Pourquoi les eaux fortement basiques attaquent-elles si violemment le plomb?

Il est vrai que le plomb résiste aux acides forts comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, parce qu'il se situe immédiatement avant l'hydrogène dans la série électrochimique. En outre, on sait que la plupart des combinaisons anorganiques du plomb sont très difficilement solubles dans l'eau. Toutefois, en présence d'oxygène, la stabilité des produits chimiques se modifie considérablement et le plomb est alors déjà attaqué par des acides dilués, voire par de l'eau distillée selon la réaction suivante:



Dans des conditions favorables (teneur appropriée en humidité, en air et en anhydride carbonique), on observe la formation de couches protectrices de carbonate de plomb basique ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), après quoi le plomb n'est pour ainsi dire plus attaqué par les eaux naturelles d'un pH allant de 7...9. De nombreuses influences peuvent compromettre l'effet protecteur de cette couche et, en conséquence, les types de corrosions les plus divers s'observent sur les gaines de plomb des câbles enterrés. En principe, la réaction chimique est toujours celle qu'exprime la formule ci-dessus, c'est-à-dire que du plomb métallique passe en solution sous forme de cations. Vu ses propriétés amphotères, le plomb peut cependant aussi passer en solution sous forme d'anions. Le caractère non métallique du plomb n'apparaissant cependant que très faiblement, une telle réaction n'est possible qu'en milieu fortement basique. Dans cette réaction, l'hydroxyde de plomb primaire passe en solution sous forme de plumbite, c'est-à-dire en tant qu'anions



Cette réaction n'est cependant possible que dans des solutions ayant une concentration ionique OH élevée.

achtungen an den in Rohrblockanlagen aufgetretenen Bleimantelkorrosionen sind tiefgehende Angriffe erst bei pH-Werten über 11 zu erwarten. Modellversuche, bei denen wir Erdalkalilösungen unterschiedlicher OH-Ionenkonzentration auf Bleiprobe einwirken ließen, bestätigen die praktische Erfahrung. Sichtbar tief und in der Art ähnlich wie bei den erwähnten Schadenfällen sind die Bleiprobe nach 4monatiger Einwirkung der Korrosionslösungen erst bei einem eingestellten pH-Wert von 12,6 angegriffen worden, wie nachstehende Versuchsbeschreibung zeigt.

61 Einwirkung von Erdalkalilösungen auf Bleiprobe (Modellversuch)

Für den Versuch wurden Bleistreifen von 100×30 mm und 2 mm Dicke der Kabelbleiqualitäten Reinblei, Tellurblei (0,04 % Te + 0,04 % Cu) und Antimonblei (0,7 % Sb) zu Röhrchen von etwa 15 mm Durchmesser geformt und in leicht geneigte Glasrohre geschoben, durch welche die Korrosionslösungen als Rinnsale geleitet wurden. Die Versuchsanordnung ist in Figur 11 skizziert. Es wurden vier Calciumlösungen benutzt, die auf die pH-Werte 10,5, 11,4, 12,6 und 13,1 eingestellt worden waren. Für die beiden niedrigeren Werte wurden 1 n-Calciumazetatlösungen mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge bis zum gewünschten pH titriert. Beim pH-12,6 handelte es sich um gesättigte Calciumhydroxidlösung (gelöschter Kalk), und für den Wert 13,1 wurde gebrannter Kalk (CaO) mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge gelöst. Alle Lösungen wurden mit kohlesäurearmem, entsalztem Wasser hergestellt und aus 10-l-Vorratsflaschen tropfenweise

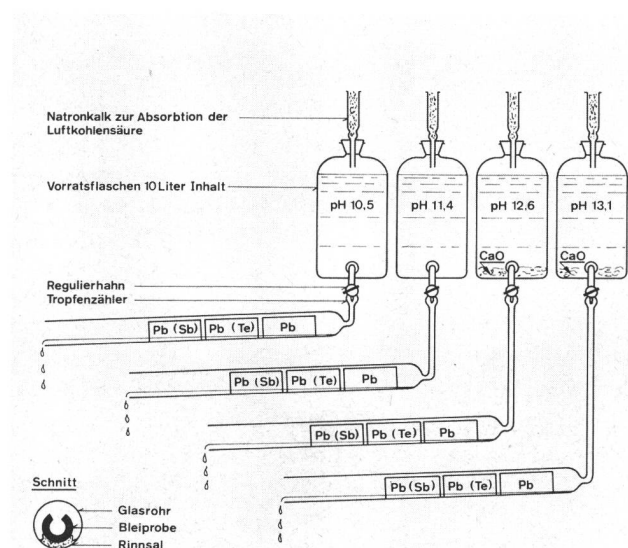


Fig. 11
Korrosionsversuch mit Calciumlösungen verschiedener pH-Werte — Essais de corrosion avec des solutions de calcaire ayant des pH différents

Skizze der Versuchsanordnung — Schéma du dispositif d'essai
Natronkalk zur Absorption der Luftkohlensäure — Chaux sodée pour l'absorption de l'anhydride carbonique libre
Vorratsflaschen zu 10 Liter Inhalt — Bouteilles réservoirs de 10 litres
Regulierhahn — Robinet de réglage
Tropfenzähler — Compte-gouttes
Schnitt — Coupe
Glasrohr — Tube de verre
Bleiprobe — Echantillon de plomb
Rinnsal — Filet de solution

D'après les corrosions observées sur des gaines de plomb de câbles tirés dans des installations en tubes de matière synthétique, on ne doit s'attendre à des corrosions profondes des gaines qu'à partir de pH supérieurs à 11. Des essais sur des modèles consistant à exposer des échantillons de plomb à des solutions alcalino-terreuses de concentration ionique OH différente ont confirmé les expériences faites dans la pratique. Une corrosion visible et comparable à celle qui a été observée sur les gaines attaquées n'est apparue sur les échantillons de plomb qu'après une exposition de 4 mois à des solutions corrosives et seulement à partir d'un pH titré à 12,6, comme le montre la description suivante.

61 Effets de solutions alcalino-terreuses sur des échantillons de plomb (essai sur un modèle)

Pour les essais, on a préparé des lames de plomb de 100×30 mm et 2 mm d'épaisseur avec les types d'alliage utilisés dans la confection des gaines de câble, à savoir du plomb pur, du plomb au tellure (0,04 % Te + 0,04 % Cu) et du plomb à l'antimoine (0,7 % Sb). On en a formé des petits cylindres de 15 mm de diamètre, puis on les a placés dans des tubes de verre légèrement inclinés dans lesquels on fit couler des filets de diverses solutions corrosives. Le dispositif d'essai est représenté à la figure 11. On a utilisé quatre solutions calciques titrées à des pH de 10,5, 11,4, 12,6 et 13,1. Les deux pH inférieurs ont été obtenus par titrage d'une solution d'acétate de calcium-1 n à la soude caustique liquide $\frac{1}{10}$ n. Pour obtenir un pH de 12,6, on s'est servi d'une solution saturée d'hydroxyde de calcium (chaux éteinte) et pour le pH 13,1 on a éteint de la chaux vive (CaO) avec de la soude caustique liquide $\frac{1}{10}$ n. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau déminéralisée à faible teneur en anhydride carbonique. Ces eaux s'écoulaient goutte à goutte (10...20 gouttes/min) de bouteilles de 10 l sur les échantillons de plomb placés dans les tubes. Pendant les essais de 120 jours, quelque 100 l de chacune des solutions ont été instillés sur les échantillons de plomb. Comme cela se passe en pratique dans les installations de tubes synthétiques, les échantillons n'étaient pas mouillés uniformément, mais seulement en partie, à savoir sur les surfaces en contact avec le fond du tube. Compte tenu de ces conditions, les corrosions apparues à la fin des essais étaient de nature non homogène.

Après avoir débarrassé les échantillons des produits de corrosion, la perte de poids a été déterminée et le taux de corrosion, en g/m^2 et par jour, calculé comme on le fait d'habitude. Il y a lieu de remarquer que les chiffres obtenus ne sont pas des valeurs générales, en raison de l'attaque parfois irrégulière, et qu'ils ne devraient servir qu'à des fins de comparaison. Avec les solutions d'essai titrées à un pH de 10,5 et 11,4, les taux d'évacuation obtenus étaient de 2,2...4,8 g/m^2 et par jour, le plomb pur fournissant les valeurs les plus faibles et le plomb allié à l'antimoine les résultats les plus élevés, cependant que le plus large éventail des valeurs s'observe avec le plomb au tellure. Ces chiffres se situent cependant tous dans la plage indiquée pour l'eau distillée dans les tableaux de corrosion selon F. Ritter [14], à savoir: 1...5 g/m^2 et par jour. Dans les deux solutions basiques plus concentrées (pH 12,6 et 13,1), on a

(10...20 Tropfen/min) in die mit den Bleiprobe n belegten Glasrohre geleitet. Insgesamt sind innerhalb der 120tägigen Versuchsdauer je 100 l Lösung über die Bleiprobe n geflossen. Die Oberfläche der Bleiröhrchen wurde dabei nicht gleichmässig benetzt, sondern ähnlich wie bei den in den Kunststoffrohrzügen liegenden Kabeln nur im Bereich der Auflageflächen. Das nach Versuchsabbruch erhaltene Korrosionsbild fiel entsprechend inhomogen aus.

Nach dem Ablösen anhaftender Korrosionsprodukte bestimmten wir den Gewichtsverlust der Bleiprobe n und errechneten daraus die Korrosionsrate, wie üblich in Gramm pro Quadratmeter und Tag, obwohl die einzelnen Zahlen wegen des zum Teil ungleichmässigen Angriffs nicht als allgemeingültige Werte, sondern lediglich als Vergleichszahlen aufgefasst werden dürfen. Dabei erhielten wir in den auf pH-10,5 und 11,4 eingestellten Versuchslösungen Abtragungsraten von 2,2...4,8 g/m²·Tag, wobei Reinblei die niedrigsten, Antimonblei die höchsten Werte lieferten, während Tellurblei mit der grössten Streuung dazwischen einzustufen ist. Die Werte liegen aber alle im Bereich der in den Korrosionstabellen nach F. Ritter [14] angegebenen Zahlen für destilliertes Wasser: 1...5 g/m²·Tag. In den beiden stärker basischen Lösungen (pH 12,6 und 13,1) ergaben sich dagegen 4...5fach grössere Korrosionsraten, nämlich für Reinblei 11,6...12,9, für Antimonblei 16,9...17,1 und für Tellurblei 10,1...16,3 g/m²·Tag.

Interessante Ergebnisse zeigte auch die röntgenographische Untersuchung der entstandenen Korrosionsprodukte. Schon von Auge waren Unterschiede festzustellen, indem auf den in schwächer basischen Lösungen gelegenen Proben vorwiegend weisse bis gelbliche Deckschichten entstanden sind, während auf den in stark basischen Lösungen exponierten Bleioberflächen gelbe und rote Bleioxidkrusten vorherrschten. Die Auswertung der Röntgenaufnahmen führte zu folgendem Ergebnis:

- vorwiegend weisses Korrosionsprodukt, *entstanden bei pH 10,5*: besteht aus viel 2/5basischem Bleicarbonat $[3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2]$ und etwa gleichviel Bleioxidhydrat $[2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}]$
- Gemisch von weissem und gelbem Korrosionsprodukt, *entstanden bei pH 11,4*: besteht aus viel gelbem Bleioxid $[\text{PbO}_{\text{gelb}}]$ und viel Bleioxidhydrat $[2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ sowie wenig 2/5basischem Bleicarbonat $[3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2]$
- Gemisch von gelbem und rotem Korrosionsprodukt, *entstanden bei pH 12,6*: besteht aus viel rotem Bleioxid $[\text{PbO}_{\text{rot}}]$ und etwas weniger gelbem Bleioxid $[\text{PbO}_{\text{gelb}}]$
- Gemisch von rotem und gelbem Korrosionsprodukt, *entstanden bei pH 13,1*: besteht aus viel rotem Bleioxid $[\text{PbO}_{\text{rot}}]$ und wenig gelbem Bleioxid $[\text{PbO}_{\text{gelb}}]$ sowie etwas mehr Bleioxidhydrat $[2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}]$

Auffallend ist, dass in den schwächerbasischen Lösungen neben Bleioxidhydrat und gelbem Bleioxid basische Bleicarbonat gebildet wurden (bei pH 11,4 allerdings nur noch zu einem kleinen Teil), während in den stärker basischen Lösungen Carbonat in den Korrosionsprodukten völlig fehlen. Dies stimmt mit einer von W. Katz [15] beschriebenen Erscheinung überein, wonach verdünnte Erdalkalilösungen Blei mit der Einwirkungszeit geradlinig fortschreitend angreifen, während

relevé des taux de corrosion 4...5 fois plus importants, de 11,6...12,9 pour le plomb pur, 16,9...17,1 pour le plomb à l'antimoine et 10,1...16,3 g/m² et par jour pour le plomb au tellure.

Les examens radiographiques des produits de corrosion ont également donné des résultats intéressants. À l'œil nu déjà, on voyait des différences, du fait que les solutions à plus faible concentration basique avaient surtout fait apparaître sur les échantillons des couches de couleur blanche à jaunâtre, tandis que les solutions fortement basiques avaient produit des croûtes d'oxyde de plomb jaunes ou rouges. L'analyse des examens radiographiques a donné les résultats suivants:

- produit de corrosion généralement blanc, *observé à un pH de 10,5*: comprend beaucoup de carbonate de plomb 2/5-basique $[3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2]$ et environ la même proportion d'oxyde de plomb monohydraté $[2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}]$
- mélange de produits de corrosion blanc et jaune, *observé à un pH de 11,4*: comprend beaucoup d'oxyde de plomb jaune $[\text{PbO}_{\text{jaune}}]$ et beaucoup d'oxyde de plomb monohydraté $[2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}]$, ainsi que peu de carbonate de plomb 2/5-basique $[3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2]$
- mélange de produits de corrosion jaune et rouge, *observé à un pH de 12,6*: comprend beaucoup d'oxyde de plomb rouge $[\text{PbO}_{\text{rouge}}]$ et un peu moins d'oxyde de plomb jaune $[\text{PbO}_{\text{jaune}}]$
- mélange de produits de corrosion rouge et jaune, *observé à un pH de 13,1*: comprend beaucoup d'oxyde de plomb rouge $[\text{PbO}_{\text{rouge}}]$ et peu d'oxyde de plomb jaune $[\text{PbO}_{\text{jaune}}]$, ainsi qu'un peu plus d'oxyde de plomb monohydraté $[2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}]$

Il est frappant de constater que des carbonates de plomb basiques se sont formés dans les solutions faiblement basiques, à côté de plomb monohydraté et d'oxyde de plomb jaune (très peu toutefois à un pH de 11,4), cependant que les carbonates sont entièrement absents de produits de corrosion dans les solutions fortement basiques. Cette observation concorde avec le phénomène décrit par W. Katz [15], à savoir que les solutions alcalino-terreuses diluées attaquent le plomb selon une fonction linéaire du temps, tandis que les solutions alcalines diluées sont moins dangereuses, vu la formation de couches protectrices de carbonate de plomb basique en milieu alcalin, sous l'influence de l'anhydride carbonique. En revanche, dans l'hydroxyde de calcium, l'anhydride carbonique ne peut agir sur la surface du plomb, étant donné que le CO₂ est lié en tant que carbonate de calcium difficilement soluble, qui forme un précipité.

Dans les taux d'évacuation rapportés à la surface totale et exprimés en perte de poids, l'agressivité très supérieure des solutions ayant un pH de 12,6 et de 13,1 ressort nettement par rapport à celle qui caractérise les pH de 11,4 et de 10,5. Cette différence d'effet corrosif entre les solutions de calcium basiques plus ou moins concentrées apparaît encore plus manifestement à l'examen des échantillons de plomb à la fin des essais. La figure 12 montre les plaquettes de plomb pur reconstituées à partir des cylindres fendus longitudinalement. Tandis que les deux premières exposées à l'instillation de solutions basiques faibles sont seulement décolorées en surface et recouvertes d'une mince couche de produits de corrosion blancs et jaunâtres, les autres échan-

verdünnte Alkalilösungen weniger gefährlich sind, weil sich in alkalischem Milieu unter Kohlensäureeinwirkung schützende Deckschichten basischer Bleicarbonate bilden können. In Calciumhydroxid dagegen wird die Kohlensäure von der Bleioberfläche ferngehalten, indem CO_2 als schwerlösliches Calciumcarbonat gebunden und ausgefällt wird.

In den als Gewichtsverluste bestimmten und auf die Gesamtoberfläche bezogenen Abtragungsraten kommt die mehrfach grössere Aggressivität der Lösungen mit pH-Werten von 12,6 und 13,1, gegenüber jenen von pH 11,4 und 10,5 schon deutlich zum Ausdruck. Noch eindrücklicher wird der Korrosivitätsunterschied zwischen den stärker und schwächerbasischen Calciumlösungen am Aussehen der Bleiprobe nach Versuchsabbruch sichtbar. In *Figur 12* sind die längs aufgeschlitzten und dann zu Blechstreifen aufgebogenen Röhrchen aus Reinblei abgebildet. Während die ersten beiden Blechstreifen, über welche die schwächer basischen Lösungen geflossen sind, lediglich oberflächlich verfärbt und mit dünnen Schichten weisser und gelblicher Korrosionsprodukte bedeckt sind, weisen die andern beiden Proben, die von den stark basischen Lösungen bespült worden sind, tiefe Korrosionsgräben längs der Grenzlinie Flüssigkeit/Luft auf. Die Tiefe der Korrosionsgräben und der wannenförmigen bis flächigen Bleiabtragung der den stark basischen Lösungen ausgesetzten Bleiprobe ist besonders deutlich beim Vergleich der in *Figur 13* abgebildeten Querschnitte durch die in *Figur 12* gezeigten Reinbleiprobe zu erkennen. An den Stellen, wo Blei sichtbar abgetragen wurde (flächig oder grabenförmig), sind keine Deckschichten oder abgelagerte Korrosionsprodukte vorhanden. Wie die *Figur 14* zeigt, sind diese Stellen vielmehr blank und erscheinen sogar deutlich angeätzt, so dass die Korngrenzen zu erkennen sind. Festhaftendes gelbes und rotes Bleioxid ist vor allem an den über der fließenden Lösung stehenden, aber kapil-



Fig. 12
Zustand der Blechproben aus Reinblei nach dem Versuchsabbruch — Etat des échantillons de plomb pur à l'achèvement des essais
Die Proben lagen während 120 Tagen in Rinnsalen von Calciumlösungen der pH-Werte 10,5, 11,4, 12,6 und 13,1. Die beiden stark basischen Lösungen haben tiefe Gräben in die Bleioberfläche eingefressen, während die beiden in den schwächerbasischen Lösungen gelegenen Proben nur oberflächlich korrodiert sind (halbe natürliche Grösse) — Ces échantillons ont été exposés pendant 120 jours au ruissellement de solutions de calcium ayant les pH suivants: 10,5, 11,4, 12,6 et 13,1. Les deux solutions les plus fortement basiques ont rongé des sillons profonds dans le plomb tandis que les deux autres solutions moins concentrées n'ont corrodé les échantillons qu'en surface (1/2 grandeur naturelle)

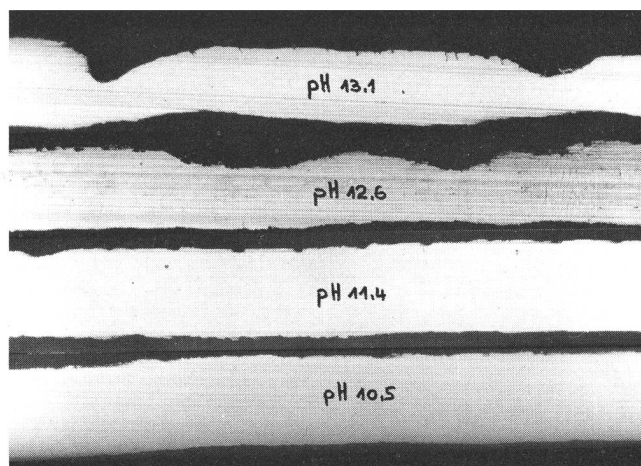


Fig. 13
Querschnitte durch die in *Figur 12* abgebildeten Bleiprobe — Coupes des échantillons de plomb de la figure 12

Bei pH 10,5 und 11,4 ist praktisch keine Bleiabtragung festzustellen, während sich bei pH 12,6 und 13,1 erhebliche Mengen Blei aufgelöst haben und mehr oder weniger tiefe Korrosionsgräben entstanden sind (Vergrösserung 5,6fach) — Aux pH de 10,5 et 11,4, on n'observe pratiquement pas d'évacuation de plomb, tandis que des quantités considérables de métal ont été éliminées aux pH de 12,6 et 13,1, ce qui a produit des sillons de corrosion plus ou moins profonds (agrandissement 5,6 fois)

tillons traités par des solutions fortement basiques présentent des sillons de corrosion profonds le long de la ligne de délimitation liquide/air. La profondeur des sillons de corrosion et des cuvettes ou des surfaces de corrosion des échantillons de plomb exposés à des solutions basiques concentrées est particulièrement frappante, si l'on compare les sections de la *figure 13* à celles des échantillons de plomb pur de la figure 12. Aux endroits où le plomb a été visiblement évacué (en surface ou sous forme de sillons), on ne voit ni couche couvrante ni dépôt de produits de corrosion. Comme le montre la *figure 14*, ces surfaces sont au contraire nues



Fig. 14
Auf den mit stark basischen Lösungen bespülten Flächen liegen keine Korrosionsprodukte, sie sind vielmehr stark angeätzt — On n'aperçoit ici aucun produit de corrosion, mais une attaque profonde sur les surfaces traitées par les solutions fortement basiques
Dadurch sind die Korngrenzen deutlich sichtbar, wie dieser vergrösserte Ausschnitt der bei pH 13,1 behandelten Probe zeigt (Vergrösserung 5,1fach) — On voit nettement apparaître la granularité du métal sur cet échantillon agrandi, sur lequel une solution ayant un pH de 13,1 a ruisselé (agrandissement 5,1 fois)

lar und dampfförmig befeuchteten Bleiflächen gebildet worden. Demgegenüber sind bei den in schwächer basischen Lösungen exponierten Bleiprobe Beläge von Korrosionsprodukten vorwiegend im flüssigkeitsbespülten Oberflächenbereich entstanden. Praktisch das gleiche Korrosionsbild zeigten nach Versuchsende die in denselben Lösungen behandelten Proben aus tellurlegiertem Blei. Etwas abweichend verhielten sich dagegen die antimonlegierten Bleiprobe, indem sich bei diesen weniger tiefe Korrosionsgräben gebildet haben, aber das Blei um so mehr flächig abgetragen wurde.

7 Aussehen der durch stark basische Wässer verursachten Bleimantelschäden

Grundsätzlich ist bei den in Kunststoff-Rohrblockanlagen vorgekommenen Bleimanteldurchbrüchen das gleiche Korrosionsbild entstanden, wie wir es im oben beschriebenen Versuch mit stark basischen Calciumhydroxidlösungen erhalten haben. Die praktischen Fälle zeigen zum Teil allerdings erheblich davon abweichende Korrosionsformen, wie aus einigen der nachstehend erwähnten Beispiele ersichtlich wird:

- Besonders typisch für die durch Rinnsale stark basischer, calciumhydroxidhaltiger Wässer verursachte Korrosionsart sind die in kurzer Zeit (1...2 Jahre) entstandenen Bleimantelschäden im Bereich der Rohrmündungen bei den Kunststoffrohranlagen Auvernier und Arbon. So zeigt die *Figur 15* die Fehlerstelle am BK 20084 Colombier—Auvernier und die *Figur 16* jene eines Teilnehmerkabels aus der Anlage Arbon. In beiden Fällen haben sich tiefe Korrosionsfurchen in den Bleimantel eingefressen, so dass es an einer Stelle schliesslich zum Durchbruch gekommen ist. Korrosionsprodukte sind praktisch keine vorhanden und

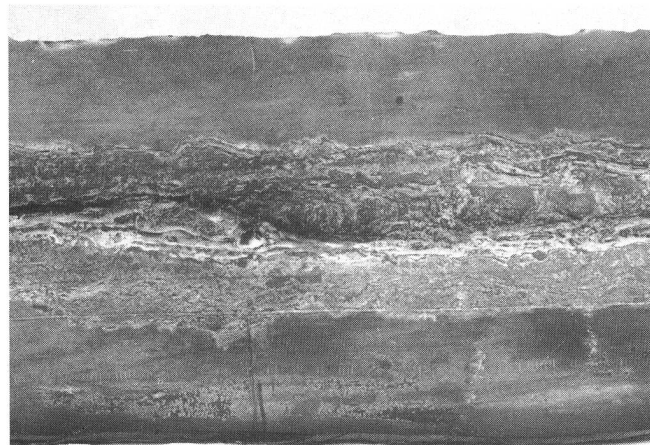


Fig. 15
Fehlerstelle im Bleimantel des BK Colombier—Auvernier — Défectuosité sur la gaine de plomb du CR Colombier—Auvernier
Ausserhalb des korrodierten Streifens, der etwa der Kontaktfläche mit der wasserbespülten Betonunterlage entspricht, ist der Bleimantel völlig intakt, blank und frei von Korrosionsprodukten. Auch in der Angriffsfläche, die aus einer Vielzahl wellig verlaufender, mehr oder weniger feiner und tiefer Längsfurchen besteht, ist nur in den im Zentrum liegenden Gräben etwas Korrosionsprodukt vorhanden (halbe natürliche Grösse) — La gaine du câble est absolument intacte, non oxydée et exempte de produits de corrosion à l'extérieur de la partie corrodée, qui correspond à peu près à la surface de contact du câble avec le béton mouillé par l'eau. Sur la surface attaquée, qui présente plusieurs sillons ondulés ou des anfractuosités longitudinales plus ou moins fines et profondes, on ne distingue qu'un peu de produits de corrosion dans les sillons du centre (échelle: 1/2 grandeur naturelle)

et visiblement attaquées, si bien que la structure granulaire du métal apparaît. De l'oxyde de plomb jaune et rouge adhérent s'est surtout formé sur les surfaces des échantillons situées au-dessus des points d'instillation du liquide, c'est-à-dire sur les surfaces humidifiées par capillarité ou par la condensation de vapeur. En revanche, les échantillons de plomb exposés à des solutions moins basiques présentent surtout des revêtements de produits de corrosion dans les zones superficielles où le liquide corrosif s'est écoulé. A la fin des essais, on s'est aperçu que les échantillons de plomb au tellure traités dans les mêmes solutions portaient pratiquement les mêmes traces de corrosion. En revanche, les échantillons de plomb allié à de l'antimoine se sont comportés un peu différemment, vu que les sillons de corrosion y étaient moins profonds, mais que l'évacuation du plomb en surface avait été d'autant plus prononcée.

7 Aspect des dommages aux gaines de plomb exposées à des eaux fortement basiques

En principe, les perforations observées dans les gaines de plomb des câbles tirés dans des installations de tubes en matière synthétique relèvent du même type de corrosion que celui qui s'est manifesté lors des essais portant sur des échantillons exposés à des solutions d'hydroxyde de calcium fortement basiques. Les cas découverts en pratique présentent cependant des formes de corrosion sensiblement divergentes, comme le montrent les exemples énumérés ci-après:

- Les dégâts observés sur les gaines de plomb à proximité des embouchures dans les installations de tubes de matière synthétique d'Auvernier et d'Arbon sont particulièrement typiques pour un genre de corrosion

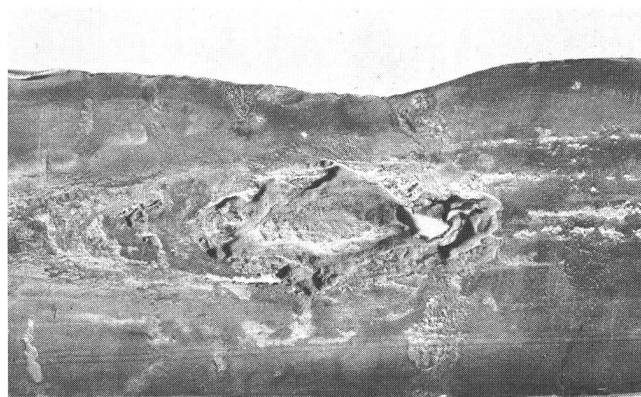


Fig. 16
Fehlerstelle im Bleimantel eines TK der Rohrblockanlage Arbon — Défectuosité sur la gaine de plomb d'un câble d'abonnés de l'installation d'Arbon
Das Kabel kam nur auf einer kurzen Strecke (wenige cm) mit der nas sen Betonunterlage in Kontakt, so dass sich diese ovale Korrosionsfläche gebildet hat, wo das Blei wannen- und grabenförmig bis zum Durchbruch von der Kalklauge abgetragen wurde (halbe natürliche Grösse) — Le câble n'a été en contact avec la surface de béton mouillée que sur une faible distance (quelques cm), si bien qu'une plage de corrosion ovale s'est formée où le plomb a été éliminé par la solution calcaire jusqu'à perforation de la gaine après formation de cuvettes et d'anfractuosités (échelle: 1/2 grandeur naturelle)

ausserhalb der korrodierten Auflagefläche ist der Bleimantel völlig intakt, blank und ebenfalls frei von Ablagerungen. Die Einfressungen — tiefe, schmale Gräben und flache Wannen — weisen erosionsartig gerundete Kanten und glatte Wände auf, wie dies als Beispiel der in *Figur 17* abgebildete Querschnitt durch zwei nebeneinanderliegende Korrosionsfurchen zeigt.

- In gleicher Weise wurde ein kleines Teilnehmerkabel innerhalb eines Rohrzugs in Eschen nach 1jähriger Betriebszeit durchkorrodiert. Wie die *Figur 18* zeigt, ist der Bleimantel wieder lediglich entlang der Auflagefläche in Form flacher, langgezogener Wannen mit gerundeten Begrenzungen angefressen. In diesem Fall ist jedoch die unversehrte Bleioberfläche mit einer dünnen, kompakten, roten Bleioxidschicht bedeckt (auf der Abbildung dunkel erscheinend). Die auf eine Länge von etwa 2 m ausgedehnte angegriffene Auflagefläche ist blank und enthält keine abgelagerten Korrosionsprodukte.
- Vereinzelt treten aber auch Korrosionsbilder auf, die auf den ersten Blick den durch Fremdstromelektrolyse entstandenen Formen gleichen. So wurde zum Beispiel das BK 80056 in der Kunststoffrohranlage Altdorf und das BK 20006 in einer Rohrblochanlage zwischen Vésenaz und La Capite korrodiert, von dem die Figuren 19...21 stammen. Der Korrosionsdurchbruch erfolgte 1976 nach 6jährigem Betrieb innerhalb eines Rohrzugs. Der Kabelmantel ist auf einer Länge von etwa 1 m an mehreren Stellen im Bereich der Auflagefläche rundfleckig angefressen. Wie die *Figur 19* zeigt, sind neben flachen, runden Wannen einige kleine Perforationsstellen vorhanden, die Elektrolysekratern gleichen und zum Teil noch Korrosionsprodukte enthalten. Fremdstrombeeinflusste Elektrolysevorgänge sind jedoch in Kunststoffrohren nur schwer vorstellbar, weshalb wir annehmen, dass die elektrolytische

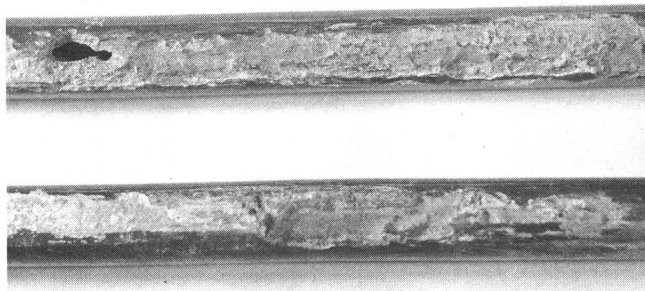


Fig. 18

Fehlerstelle an einem TK innerhalb eines Kunststoffrohrzuges in Eschen — Défectuosité à un câble d'abonnés à l'intérieur d'un tube de matière synthétique à Eschen

Das kleine Kabel ($\varnothing$ 10 mm) ist entlang der Auflagefläche in Form flacher, langgezogener Wannen mit gerundeten Begrenzungen korrodiert. Die unversehrte Bleioberfläche ausserhalb der Angriffszone ist mit einer dünnen, kompakten Deckschicht roten Bleioxids bedeckt (natürliche Grösse) — Ce petit câble ($\varnothing$ 10 mm) est corrodé sur toute la longueur de la surface de contact par formation de cuvettes plates et étirées à bords arrondis. A l'extérieur de la zone d'attaque, la surface de plomb intacte est recouverte d'une couche mince et compacte d'oxyde de plomb rouge (grandeur naturelle)

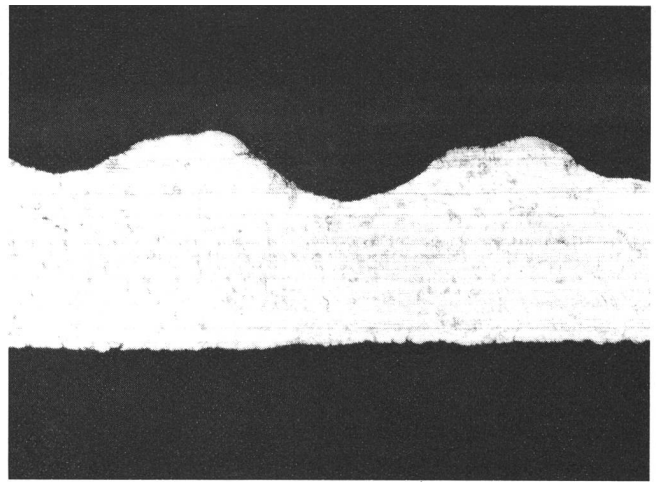


Fig. 17

Querschnitt durch eine Korrosionsstelle der in *Figur 15* abgebildeten Bleimantelprobe — Coupe d'un point de corrosion de l'échantillon de gaine de plomb représenté à la figure 15

Die Korrosionsfurchen und -gräben weisen erosionsartig gerundete Kanten und glatte Wände auf (Vergrösserung 15fach) — Les sillons et les anfractuosités de corrosion présentent des arêtes arrondies et des parois lisses, comme s'il y avait eu érosion (agrandissement 15 fois)

apparaissant après peu de temps (1...2 ans), en raison d'un ruissellement d'eaux fortement basiques, à teneur en hydroxyde de calcium. Ainsi, la *figure 15* montre le dommage au CR 20084 Colombier-Auvernien et la *figure 16* celui d'un câble d'abonnés de l'installation d'Arbon. Dans les deux cas, la gaine de plomb présente des sillons de corrosion profonds qui ont conduit finalement à une perforation locale. On ne voit pratiquement pas de produits de corrosion et, en dehors de la surface de contact corrodée, la gaine de plomb est absolument intacte, non attaquée et exempte de dépôts. Les points d'attaque — sillons profonds et étroits, cuvettes plates — ont des arêtes

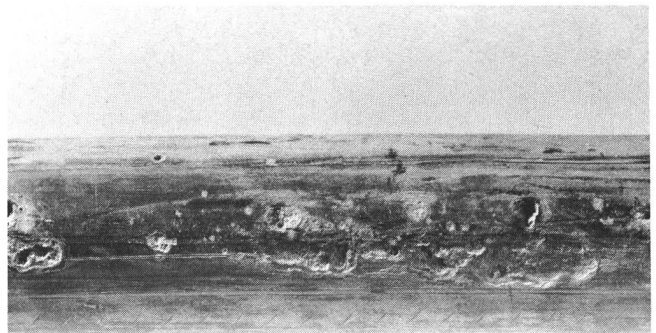


Fig. 19

Fehlerstelle am BK 20006 in einem Rohrzug zwischen Vésenaz und La Capite entstanden — Défectuosité survenue au CR 20006 dans un tube reliant Vésenaz à La Capite

Im Bereich der Auflagefläche sind neben flachen, runden Wannen einige kleine Anfressungen vorhanden, die Elektrolysekratern gleichen, und um einzelne Löcher sind ringförmige Spuren weisser Rückstände zu erkennen ($\frac{3}{4}$ natürliche Grösse) — Dans la zone de la surface de contact, on reconnaît à côté de cuvettes plates et circulaires quelques petits cratères semblables à ceux qui se produisent par électrolyse et quelques trous entourés de traces circulaires de résidus blancs (échelle: $\frac{3}{4}$ grandeur naturelle)

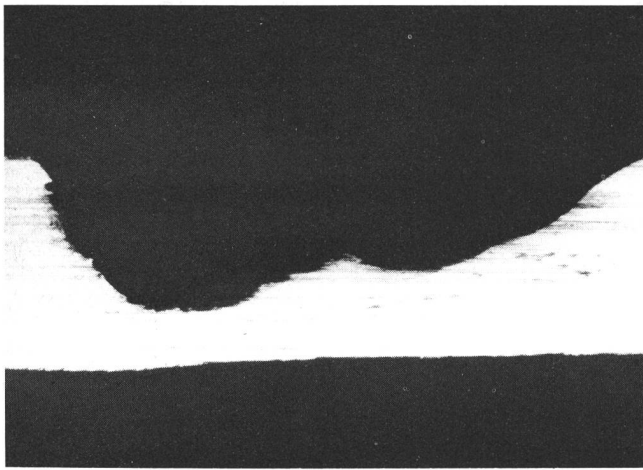


Fig. 20
Querschnitt durch eine wannenförmige Anfrassung der in Figur 19 abgebildeten Bleimantelprobe — Coupe d'une cuvette de corrosion de l'échantillon de gaine de plomb représenté à la figure 19
Vergrößerung 12fach — Agrandissement 12 fois

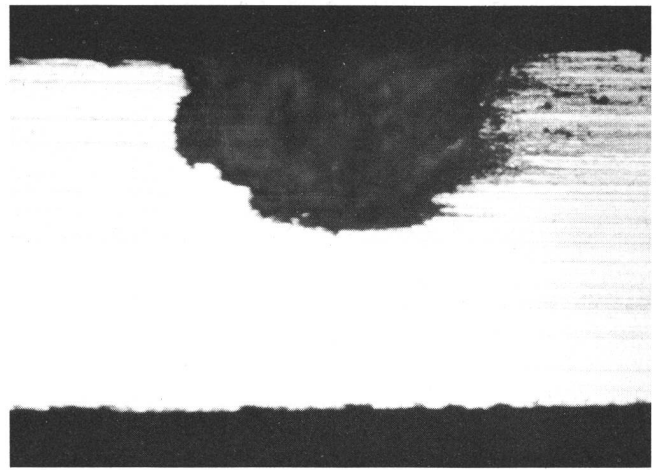


Fig. 21
Querschnitt durch eine kraterförmige Korrosionsstelle der in Figur 19 abgebildeten Bleiprobe — Coupe d'un cratère de corrosion de l'échantillon de plomb représenté à la figure 19
Vergrößerung 20fach — Agrandissement 20 fois

Korrosionskomponente auf die Bildung von Belüftungselementen oder Konzentrationsketten zurückzuführen ist. Querschnitte durch den Bleimantel zeigen jedenfalls neben den für Zementwasserkorrosion typischen Wannenformen (Fig. 20) auch elektrolyseartige Krater mit unterschrittenen Rändern (Fig. 21). Ringförmige Spuren weisser Rückstände um einzelne Korrosionsstellen (auf der Fig. 19 kaum zu erkennen) lassen vermuten, dass solche Korrosionsformen entstehen, wenn Zementwässer nur in geringen Mengen ins Kunststoffrohrinnere gelangen und zeitweise wieder eindunsten.

- Ein völlig anderes Korrosionsbild ist an der in Figur 22 gezeigten Bleimantelprobe entstanden. Dieser Kabelmantelabschnitt aus antimonlegiertem Blei (0,7 % Sb) stammt aus der Kunststoffrohranlage Wollerau. Der Bleimantel ist auf seiner ganzen Oberfläche mit einer dicken, porösen Kruste roten und gelben Bleioxids bedeckt, so dass die Bleiwandstärke auf dem ganzen Kabelquerschnitt mehr oder weniger vermindert ist. Wie die Figur 23 zeigt, ist schliesslich die Bleinaht gerissen, weil sie als Gefügeinhomogenität von der angreifenden Lösung bevorzugt abgetragen wird. Die Ausbildung dieser Korrosionsform ist einerseits darauf zurückzuführen, dass die betroffene Kabellänge vollständig von basischem Wasser überflutet war, das zwar zur Zeit der Untersuchung lediglich einen pH-Wert von 10,3 aufwies, zeitweise aber wesentlich stärker basisch reagiert haben muss, wie aus den vorgefundenen Kalkablagerungen zu schliessen ist (Fig. 10). Andererseits wird antimonlegiertes Blei durch basische Wässer offensichtlich homogener und breitflächiger abgetragen als Reinblei oder niedriglegiertes Tellurblei, wie wir dies beim im Abschnitt 61 beschriebenen Versuch beobachten konnten.

8 Schutzmassnahmen

Aus den dargestellten Schadenfällen wird verständlich, dass es praktisch nicht möglich sein wird, ganze Kunststoffrohrblockanlagen überall und jederzeit trocken zu halten. Jedenfalls erscheint es wesentlich einfacher, die örtlichen Undichtigkeiten und Wassereinträge einzelner Anlagen in Kauf zu nehmen und dafür

arrondies par l'érosion et des parois lisses comme le montre la coupe à travers deux sillons de corrosion voisins de l'exemple présenté à la figure 17.

- Une même perforation par corrosion est apparue après 1 an d'exploitation sur un câble d'abonnés tiré dans un tube de l'installation d'Eschen. Comme le montre la figure 18, la gaine du câble est ici également attaquée le long de la surface de contact seulement (cuvettes étirées aux délimitations arrondies). Dans ce cas, la surface du plomb non attaqué est revêtue d'une fine couche d'oxyde de plomb rouge compacte (elle apparaît en foncé sur la figure). La surface de contact, attaquée sur une longueur de 2 m, est propre et exempte de produits de corrosion.
- On rencontre cependant aussi des corrosions isolées qui ressemblent, à première vue, à la forme de corrosion typique de l'électrolyse par courants vagabonds. Ainsi, les figures 19...21 montrent des corrosions observées sur le CR 80056 de l'installation en tubes de matière synthétique d'Altdorf et le CR 20006 d'une telle installation établie entre Vésenaz et La Capite. La perforation due à la corrosion se produisit en 1976, après 6 ans d'exploitation, à l'intérieur d'un tube. La gaine du câble fut attaquée à plusieurs endroits, sur une longueur d'environ 1 mètre, par des corrosions sous forme de taches circulaires localisées (zone de contact). A la figure 19, on peut observer, à côté de cuvettes plates et rondes, quelques petites perforations qui ressemblent à des cratères d'électrolyse et qui contiennent en partie des produits de corrosion. Il est cependant difficile de se représenter des corrosions dues à des courants vagabonds dans des tubes en matière synthétique, raison pour laquelle il y a lieu d'admettre que les corrosions de nature électrolytique proviennent de la formation d'éléments d'aération ou de chaînes de concentration. Des coupes à travers les gaines de plomb considérées ont en tout cas montré, en plus des cuvettes typiques pour la corrosion par les eaux de ciment (fig. 20), des cratères à parois concaves semblables à ceux qu'on observe dans les phénomènes d'électrolyse (fig. 21). Au vu des traces circulaires de résidus autour de certains points de corrosion (faiblement visibles sur la fig. 19), on peut supposer que de telles formes de corrosion surviennent

die Bleimäntel aller Kabel mit einem Korrosionsschutz zu versehen. Bereits als Folge der 1971 erstmals aufgetretenen und genau untersuchten Korrosionsschadensfälle an Kabeln mit blankem Bleimantel (Typ A) in den Kunststoffrohranlagen Auvernier und Eschen wurde eine Arbeitsgruppe gebildet, die Massnahmen zur Verhütung von Schäden durch Zementwasserkorrosion auszuarbeiten hatte. Diese Arbeitsgruppe beantragte bereits im September 1972 folgende Massnahmen:

- In Kunststoffrohrblockanlagen sind nur noch Kabel mit Korrosionsschutzhülle einzuziehen. Anstelle der Kabel mit blankem Bleimantel (Typ A) sind polyäthylenumspritzte Bleimantelkabel zu verwenden (Typ AT).
- Kabel mit einem Durchmesser über dem Bündel von mehr als 43 mm sind mit einer um 10 % reduzierten Bleimantelstärke zu beschaffen, womit ein Teil der für den geforderten Kunststoffmantel anfallenden Mehrkosten aufgefangen werden soll.

Damit ist die Gefahr der Zementwasserkorrosion für die seither in Kunststoffrohranlagen eingezogenen Kabel gebannt. Die bis dahin in solchen Anlagen eingebrachten blanken Bleikabelmäntel bleiben allerdings weiterhin korrosionsgefährdet. In der Zwischenzeit sind denn auch weitere Schäden aufgetreten, so dass wir noch 1977 einen Fall zu untersuchen hatten. Wegen des raschen Korrosionsfortschritts bei der Einwirkung stark basischer Wässer darf aber angenommen werden, dass die zurzeit noch mit blanken Bleimänteln in Kunststoffrohren liegenden Kabel grösstenteils auf Jahre hinaus intakt bleiben werden, weil diese vermutlich trocken liegen oder mindestens nicht mit aggressivem Zementwasser in Berührung stehen. Jedenfalls ist man heute der Meinung, dass es übertrieben und unwirtschaftlich wäre, sämtliche noch als Typ A in den Kunststoffrohrzügen liegenden Kabel gegen polyäthylenumspritzte auszuwechseln. Statt dessen will man sich darauf beschränken, allenfalls noch auftretende Korrosionsschäden von Fall zu Fall zu sanieren.

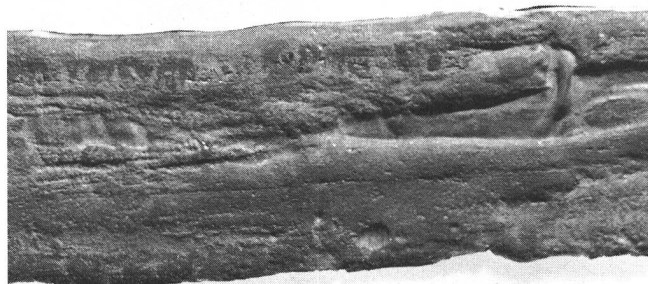


Fig. 22
Bleimantelprobe vom BK Wollerau–Freienbach — Echantillon de plomb du CR Wollerau–Freienbach

Die ganze Oberfläche ist mit einer dicken porösen Schicht roten Blei-oxids bedeckt. Die Wandstärke des Bleimantels ist überall reduziert, und es sind grossflächige Stellen vorhanden, wo der Bleimantel nur noch wenige Zehntelsmillimeter stark ist ($\frac{1}{3}$ natürliche Grösse) — Toute la surface est recouverte d'une couche épaisse et poreuse d'oxyde de plomb rouge. L'épaisseur de la gaine de plomb a partout diminué et a été ramenée à quelques dixièmes de millimètre sur de grandes surfaces (échelle: $\frac{1}{3}$ grandeur naturelle)

lorsque les eaux de ciment ne pénètrent qu'en très faible quantité dans les tubes en matière synthétique et s'y évaporent partiellement.

- La *figure 22* illustre un type de corrosion entièrement différent, observé sur un échantillon de gaine de plomb. Cette section provient d'un câble revêtu d'une gaine de plomb allié à de l'antimoine (0,7 % Sb) de l'installation en tubes de matière synthétique de Wollerau. La gaine de plomb est couverte sur toute sa surface d'une croûte épaisse et poreuse d'oxyde de plomb rouge et jaune, si bien que l'épaisseur du revêtement s'en trouve plus ou moins diminuée sur toute la section du câble. On voit, sur la *figure 23*, que la suture de plomb a finalement éclaté, vu que la solution agressive l'a attaquée de préférence en tant que structure non homogène. Cette forme de corrosion est, d'une part, imputable au fait que la section de câble était entièrement immergée dans un liquide fortement basique — à l'époque de l'examen, il n'avait qu'un pH de 10,3 — mais avait dû avoir parfois une concentration basique beaucoup plus forte, comme l'ont révélé les dépôts de calcaire découverts (fig. 10). On sait par ailleurs que le plomb allié à de l'antimoine est évacué de manière plus homogène et sur de grandes surfaces par les eaux basiques, en tout cas d'une façon beaucoup plus prononcée que le plomb pur ou le plomb à faible teneur en tellure, comme les essais décrits au paragraphe 61 l'ont montré.

8 Mesures de protection

Au vu des dommages évoqués, on comprendra qu'il est pratiquement impossible d'empêcher partout et en tout temps la pénétration d'eau ou d'humidité dans toutes les installations en tubes de matière synthétique. En tout cas, il semble beaucoup plus simple de s'accommoder de certaines infiltrations locales dans les installations et de parer à cet inconvénient en revêtant les gaines de plomb de tous les câbles d'une couche de

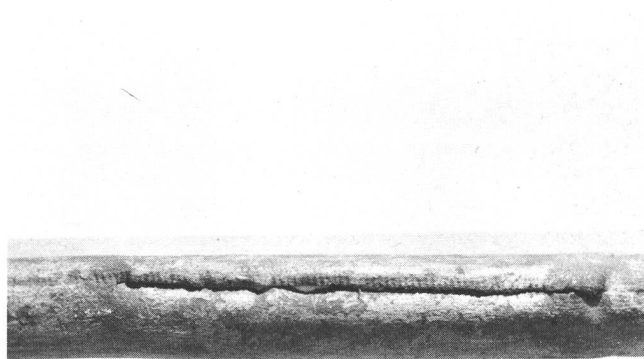


Fig. 23
Fehlerstelle des BK Wollerau–Freienbach — Défectuosité du CR Wollerau–Freienbach

Nachdem der Bleimantel auf seinem ganzen Umfang flächig mehr oder weniger tief abgetragen worden ist, kam es schliesslich zur Rissbildung im Bereich der eine Gefüge-Inhomogenität bildenden Bleinaht (halbe natürliche Grösse) — Après une attaque en surface sur tout le pourtour de la gaine du câble avec évacuation plus ou moins profonde de plomb, la suture a finalement éclaté (fissures) en raison de sa structure non homogène (échelle: $\frac{1}{2}$ grandeur naturelle)

Bibliographie

- [1] Brunold A. Probleme der Bleikabelkorrosion (11. Mitteilung). Methoden zur Untersuchung von Wasser- und Erdproben sowie von Bleimänteln und Kabelumhüllungen. Bern, Techn. Mitt. PTT (1960) Nr. 4, S. 121...143.
- [2] Vögtli K. Probleme der Bleikabelkorrosion (4. Mitteilung). Die Korrosion von Blei in salpetersaurer Bleiazetatlösung und die «Phenolkorrosion». Bern, Techn. Mitt. PTT (1957) Nr. 3, S. 106...113.
- [3] Künzler H. und Vögtli K. Probleme der Bleikabelkorrosion (6. Mitteilung). Die Korrosion von Blei in verdünnten salpetersauren Bleiazetatlösungen. Bern, Techn. Mitt. PTT (1957) Nr. 9, S. 375...386.
- [4] Vögtli K. Probleme der Bleikabelkorrosion (7. Mitteilung). Kabelfabrikation, Korrosion und Kabelfehlerstatistik. Bern, Techn. Mitt. PTT (1957) Nr. 12, S. 491...505.
- [5] Künzler H. und Vögtli K. Probleme der Bleikabelkorrosion (9. Mitteilung). Die korrosionshemmende Wirkung von Teeren und anderen Stoffen. Bern, Techn. Mitt. PTT (1959) Nr. 3, S. 81...96.
- [6] Vögtli K. Probleme der Bleikabelkorrosion (10. Mitteilung). Korrosionsversuche mit verschiedenen Kabeltypen unter natürlichen Bedingungen. Bern, Techn. Mitt. PTT (1959) Nr. 10, S. 430...444.
- [7] Vögtli K. Probleme der Bleikabelkorrosion (13. Mitteilung). Unter welchen Bedingungen wird Blei interkristallin angegriffen? Bern, Techn. Mitt. PTT (1962) Nr. 7, S. 213...217.
- [8] Vögtli K. Probleme der Bleikabelkorrosion (14. Mitteilung). Potentialverschiebungen und interkristalline Bleikorrosion. Bern, Techn. Mitt. PTT (1962) Nr. 9, S. 324...331.
- [9] Vögtli K. Probleme der Bleikabelkorrosion (15. Mitteilung). Wie stark dürfen Bleikabel durch Gleich- und Wechselspannungen beeinflusst werden, bis sie korrodieren? Bern, Techn. Mitt. PTT (1971) Nr. 6, S. 348...359.
- [10] Vögtli K. Probleme der Bleikabelkorrosion (16. Mitteilung). Das Verhalten von Kabeln mit Mänteln aus verschiedenen Bleiqualitäten und Aluminium gegenüber Gleich- und Wechselstrombeeinflussung. Bern, Techn. Mitt. PTT (1972) Nr. 10, S. 424...432.
- [11] Vögtli K. Betoneisen, eine immer häufigere Korrosionsursache. Bern, Techn. Mitt. PTT (1973) Nr. 11, S. 502...519.
- [12] Vögtli K. Bleimantelkabel, Bleikorrosion und Korrosionsschutz. Bern, Techn. Mitt. PTT (1970) Nr. 1, S. 25...33.
- [13] Grossniklaus P. Kunststoffrohranlagen. Bern, Techn. Mitt. PTT (1970), Nr. 4, S. 126...135.
- [14] Ritter F. Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe, geordnet nach angreifenden Stoffen. Wien, Springer Verlag (1952) S. 222.
- [15] Katz W. Kapitel D. Blei in Tödt F. Korrosion und Korrosionsschutz. Berlin, Verlag Gruyter (1955) S. 305...308.

protection. En 1971 déjà, un groupe de travail fut constitué, à la suite des dégâts découverts et minutieusement examinés sur des gaines de plomb nues de câbles du type A, tirés dans les installations en tubes de matière synthétique d'Auvernier et d'Eschen. Ce groupe de travail, chargé d'élaborer des mesures visant à empêcher les dommages dus à la corrosion par les eaux de ciment proposa, en septembre 1972, les dispositions suivantes:

- Seuls des câbles revêtus d'une enveloppe de protection contre la corrosion doivent être tirés dans les installations en tubes de matière synthétique. Les câbles sous gaine de plomb nus (type A) doivent être remplacés à l'avenir par des câbles sous plomb pourvus d'un revêtement de polyéthylène extrudé (type AT).
- Les câbles dont le diamètre autour du faisceau dépasse 43 mm auront une gaine de plomb de 10 % moins épaisse; la différence de prix permettra de compenser en partie les frais supplémentaires qu'entraîne l'enrobage thermoplastique exigé.

Les câbles tirés depuis lors dans les installations en tubes de matière synthétique sont ainsi à l'abri du danger de corrosion par les eaux de ciment. En revanche, les câbles sous gaine de plomb nus posés jusqu'ici dans de telles installations pourraient encore se corroder. Dans l'intervalle, on a en effet enregistré de nouveaux dommages, notamment en 1977, où un cas dut être examiné. Vu les progrès rapides de la corrosion imputable aux eaux fortement basiques, on peut admettre que les câbles sous gaine de plomb nus non encore corrodés, qui se trouvent aujourd'hui dans des installations en tubes de matière synthétique, resteront encore intacts pendant des années, vu qu'ils sont probablement placés dans des tubes secs ou à tout le moins soustraits au contact d'eau de ciment agressive. On est en tout cas actuellement d'avis qu'il serait exagéré et peu rentable de remplacer tous les câbles du type A tirés dans des tubes de matière synthétique par des câbles revêtus de thermoplastique extrudé. Au lieu de cela, on se limitera à assainir d'éventuelles sections de câbles affectées de corrosions dans chaque cas particulier.