

1 9 6 4  
Nr 2 (29)

INSTYTUT ŁĄCZNOŚCI  
WARSZAWA — MIEDZESZYN

# PRZEGLĄD ZAGADNIEŃ ŁĄCZNOŚCI



MINISTERSTWO ŁĄCZNOŚCI

---

PRZEGLĄD  
ZAGADNIENI  
ŁĄCZNOŚCI

ROK 4

WARSZAWA 1964

2/29/

---

INSTYTUT ŁĄCZNOŚCI

Ośrodek Informacji Techniczno-Ekonomicznej

**Kolegium Redakcyjne:**

**Przewodniczący - mgr inż. Zenon Szpigler**  
**Z-ca Przewodniczącego - mgr inż. Władysław Cetner**

**Członkowie:**

**inż. Edmund Janowski, prof. Stefan Jasiński,**  
**mgr Kazimierz Kotowski, mgr inż. Adam Moniuszko,**  
**mgr inż. Józef Możejko**

**Sekretarz Redakcji - Irena Kulko**

**Adres Redakcji:**

**Instytut Łączności**

**Ośrodek**

**Informacji Techniczno-Ekonomicznej**

**Warszawa-Miedzeszyn, ul. Szachowa 1**

**NA PRAWACH RĘKOPISU - DO UŻYTKU SŁUŻBOWEGO**

**Redaktor: J. Borkowska**

**Montaż tekstu: B. Drabik**

**Dział Wydawniczy OKW Instytutu Łączności**  
**Format B5. Nakład 500. Druk ukończono**  
**w czerwcu 1964 r.**

PRZEGLĄD  
ZAGADNIENÍ ŁĄCZNOŚCI

Ochrona kabli przed korozją

SPIS TREŚCI

	Str.
1. Mgr Olimpia Skiba-Rogalska, mgr inż. Jadwiga Skiba - Badania środków grzybobójczych do celów impregnacyjnych w resorcie łączności	1
2. Mgr Olimpia Skiba-Rogalska - Podsumowanie wyników badań prowadzonych w Ośrodku naukowo-badawczym PTT w Szwajcarii, dotyczących tak zwanej korozji fenolowej kabli obłożonych	29

Mgr Olimpia Skiba-Rogalska  
Instytut Łączności

Mgr inż. Jadwiga Skiba  
Instytut Przemysłu Fermentacyjnego

621.315.227

## BADANIA ŚRODKÓW GRZYBOBÓJCZYCH DO CEŁÓW IMPREGNACYJNYCH W RESORCIE ŁĄCZNOŚCI

### 1. WSTĘP

Przedyskutowano zagadnienie gnicia włóknistych osłon kablowych w ziemi. Podano przegląd materiałów do impregnacji osłon włóknistych. Przeprowadzono badania dotyczące przydatności naftenianu miedzi i pięciochlorofenolu do impregnacji materiału włóknistego osłon kablowych. Badano siłę toksyczną użytkowych roztworów środków grzybobójczych, ich wpływ na korozję ołowianej powłoki kabla oraz na mechaniczne własności juty i papieru.

### 2. WPROWADZENIE

Drewno, papier i inne materiały włókniste pochodzenia roślinnego, takie jak juta, konopie, bawełna ulegają gniciu w wilgotnych warunkach gruntowych. Objawami towarzyszącymi procesowi gnicia są: zmiana barwy materiału, zmniejszenie jego twardości, zanik elastyczności, spoistości i kruchość.

Gnicie czy też butwienie substancji organicznej spowodowane jest działalnością życiową mikroorganizmów gle-

bowych, takich jak grzyby lub bakterie. Mikroorganizmy te powodują rozkład podstawowej substancji, z której zbudowane są powyżej wymienione materiały, a mianowicie błonnika, czyli celulozy.

Odporność materiału celulozowego na działanie mikroorganizmów glebowych zależy od właściwości samego materiału, jak również od warunków, w jakich materiał jest eksploatowany. Proces rozkładu biologicznego najszybciej zachodzi w zmiennych warunkach nawilżania. Przykładem może służyć przyziemna część słupa telefonicznego. Podobnie osłona kablowa na odcinkach o zmiennej wilgotności ulega szybciej butwieniu, podczas gdy kable znajdujące się stale pod lustrem wody zachowują zdrową osłonę przez długi okres czasu.

Rozkład biologiczny celulozy w materiałach włóknistych osłony kablowej prowadzi do pojawienia się niskomolekularnych kwasów organicznych w najbliższym otoczeniu kabla, co z kolei staje się przyczyną korozji ołowianej powłoki kabla [1]. Przegniła miejscami juta kablowa stwarza ponadto możliwości powstawania ogniw różnicowego napowietrzania pomiędzy odcinkami powłoki, nad którymi znajduje się zdrowa osłona kablowa, i odcinkami z osłoną zbutwiałą. W celu zabezpieczenia kabli przed ujemnymi skutkami gnijącej osłony czynniki eksploatujące kable doziemne stawiają producentom specjalne wymagania odnośnie właściwego impregnowania materiałów włóknistych.

Działalność mikroorganizmów glebowych przejawia się wszędzie tam, gdzie istnieją odpowiednie warunki życia

bakterii czy grzybów. Oprócz pożywki, którą w omawianym przypadku jest celuloza, wymagają one między innymi odpowiedniej wilgotności podłoża. Materiał celulozowy chłonną wilgoć w warunkach glebowych stwarza tym samym dogodne warunki rozwoju mikroorganizmów. Aby temu zapobiec, stosuje się różnego rodzaju impregnaty, którymi nasycy się materiał włóknisty przed ułożeniem go w ziemi.

### 3. IMPREGNATY DO NASYCANIA MATERIAŁÓW WŁÓKNISTYCH OSŁONY KABLOWEJ

#### 3.1. Wiadomości ogólne

Impregnaty używane do nasycania materiałów włóknistych można podzielić ogólnie na 3 grupy. Pierwsza grupa to substancje zabezpieczające materiał włóknisty przed gniciem przez niedopuszczenie wilgoci do włókien celulozowych /np. oleje/. Druga grupa to substancje, które, oprócz własności powyżej wymienionych, posiadają jeszcze własności toksyczne w stosunku do mikroorganizmów rozkładających celulozę /olejowe roztwory substancji grzybobójczych/. Do trzeciej grupy należą substancje, które charakteryzują się własnościami toksycznymi w stosunku do mikroorganizmów, nie zabezpieczają jednak materiału impregnowanego przed dostępem wilgoci /środki chemiczne rozpuszczalne w wodzie/. Substancje ostatniej grupy mogą być stosowane tylko w przypadkach, gdy impregnowany materiał nie jest narażony na wymywanie wodami gruntowymi, deszczowymi itp.

Idealny środek impregnujący powinien mieć następujące własności:

- łatwość wnikania do włókien materiału osłony i zabezpieczanie materiału przed dostępem wilgoci z zewnątrz,

- niewymywalność wodami gruntowymi w okresie eksploatacji,

- duża siła toksyczna w stosunku do mikroorganizmów glebowych<sup>1/</sup>,

- nieszkodliwość działania na metal powłoki kabla,

- nieszkodliwość działania na materiał impregnowany /jutę, papier/,

- nieszkodliwość działania na organizm ludzki,

- nieduży koszt i łatwość otrzymania na rynku krajowym.

Impregnatami najczęściej stosowanymi do konserwacji materiałów celulozowych są smoły węglowe i ich destylaty, oleje pochodzące z destylacji ropy naftowej oraz olejowe roztwory środków grzybobójczych.

---

<sup>1/</sup> Siła toksyczna albo graniczna wartość grzybobójcza jest to najmniejsze stężenie substancji grzybobójczej, przy którym mikroorganizmy giną.



### 3.2. Smoła węglowa i jej destylaty

Smoła jest produktem otrzymywanym przy odgazowaniu węgla. Jest to mieszanina związków aromatycznych, hydroaromatycznych i fenoli. Dawniej smołę surową stosowano do impregnowania drewna [2]. Obecnie używanie smoły surowej byłoby marnotrawstwem, gdyż jest ona źródłem wielu cennych surowców przemysłowych. Do celów impregnacyjnych stosuje się więc wyłącznie destylaty smoły węglowej, a mianowicie oleje smołowe i paki. Pak jest pozostałością po destylacji smoły. Z paku produkuje się różne gatunki smół przemysłowych. Pak zmieszany z olejem smołowym i doprowadzony do odpowiedniej lepkości nazywany jest smołą preparowaną. W takiej postaci na ogół używany jest w przemyśle kablowym. Oleje smołowe i smoły preparowane należą do grupy skutecznych środków grzybobójczych.

Badania [3] z poszczególnymi frakcjami smoły wrzającymi w granicach 200–270°C, 230–330°C, 300–420°C i pakiem miękkim o punkcie mięknięcia 44°C /wg Kraemera-Sarnowa/ wykazały, że średnie i wysokowrzące składowe smoły węglowej posiadają, oprócz własności grzybobójczych, także własności hamowania procesu korozji na powłoce kabla. Substancje smołowe hamujące korozję /inhibitory/ są jednak z czasem wymywane z wierzchnich warstw juty przez wody gruntowe.

Destylaty smoły węglowej stosowane są w wielu krajach zachodnich jako impregnaty dla juty i papieru.

W krajach demokracji nie stosuje się ich wcale względnie stosuje w bardzo małym zakresie ze względu na domniemaną szkodliwość fenoli zawartych w smołach.

Wyniki wieloletnich badań prowadzonych w Szwajcarii [4], na Węgrzech [5] i w Związku Radzieckim [6], obalily całkowicie pogląd o szkodliwości związków fenolowych zawartych w smole.

### 3.3. Destylaty ropy naftowej

Ropa naftowa i jej destylaty: oleje i asfalty, posiadają znikome własności grzybobójcze [4,2,5]. Pochodnych ropy naftowej nie powinno się więc w postaci czystej stosować w charakterze impregnatów juty i papieru. Produkty destylacji ropy, a mianowicie oleje nie zabezpieczają materiału celulozowego przed gniciem w ziemi, mogą mieć natomiast znaczenie jako rozpuszczalniki organicznych środków grzybobójczych.

Mimo braku własności grzybobójczych produkty destylacji ropy naftowej są bez jakichkolwiek dodatków grzybobójczych szeroko stosowane w kraju do nasyczenia juty i papieru [7]. Substancje grzybobójcze dodawane są tylko na wyraźne życzenie odbiorcy.

Proces impregnacji nie zawsze jest prawidłowo przeprowadzony, tzn. impregnat nie wsiąka do wnętrza włókien jutowych, lecz zatrzymuje się na powierzchni sznurka jutowego nie wypierając całkowicie wilgoci zaabsorbowanej we włóknach [6, 7].

Nieprawidłowe przesycenie włókien oraz brak substan-

cji grzybobójczych w syciwie może być przyczyną gnicia osłony na stosunkowo nowych odcinkach linii kablowych. Jako przykład można podać kabel KD 148 [8], który po sześciu latach przebywania w ziemi posiadał miejscami osłonę całkowicie przegniłą. Zaznaczyć tu należy, że kabel wspomniany ułożony był w gruncie piaszczystym, a więc w gruncie charakteryzującym się słabszą działalnością mikroorganizmów glebowych. W gruntach bagiennych proces niszczenia materiału osłony kablowej zachodzi o wiele szybciej.

#### 3.4. Naftenian miedzi

Do zabezpieczenia juty i papieru przed działaniem mikroorganizmów stosuje się w kraju na życzenie odbiorcy naftenian miedzi. Należy on do związków metaloorganicznych, trudnorozpuszczalnych w wodzie. Rozpuszcza się natomiast dobrze w rozpuszczalnikach organicznych. Roztwory impregnacyjne przygotowane są zwykle jako mieszaniny olejowe, przy czym do impregnacji słupów stosuje się mieszaniny nafty z olejem krezotowym, do impregnacji włóknistej osłony kablowej stosuje się przeważnie naftenian rozpuszczony w oleju napędowym.

Przemysław kablowy stosuje najczęściej 10-procentowe roztwory użytkowe środka grzybobójczego. Koncentraty naftenianu miedzi, jak również roztwory użytkowe w oleju zabarwione są ciemnozielono.

Naftenian miedzi powinien być sporządzony na czystych kwasach naftenowych [2], o liczbie kwasowej powyżej 180.

Miedź zawarta w koncentracie naftenianu powinna być całkowicie związana z kwasem naftenowym. Koncentraty naftenianów służące do przygotowania roztworów użytkowych powinny zawierać od 6–8% metalicznej miedzi.

Naftenian miedzi należy do środków średnio toksycznych w stosunku do mikroorganizmów glebowych.

Badania nad skutecznością naftenianów miedzi [2] przeprowadzone przez U.S. Forest Products Laboratory Madison w latach 1941–1946 wykazały, że impregnowanie metodami powierzchniowymi i metodami ciśnieniowo-próżniowymi nie zabezpiecza drewna przed działaniem mikroorganizmów /w metodzie smarowania stosowano 17-procentowe roztwory naftenianu, co odpowiadało stężeniu 2% miedzi, w metodzie ciśnieniowo-próżniowej stosowano roztwory o mniejszym stężeniu, co odpowiadało zawartości miedzi do 0,5%/. Z tego względu obecnie zalecane są do impregnacji roztwory o większych stężeniach, w przypadku gdy jako rozpuszczalnik stosuje się oleje pochodzące z destylacji ropy naftowej. Przy mniejszych stężeniach miedzi konieczny jest rozpuszczalnik o własnościach grzybobójczych, a więc produkty destylacji smoły węglowej.

Stężenie miedzi w roztworze użytkowym uzależnione jest także od czystości kwasów naftenowych użytych do produkcji naftenianu.

Roztwory naftenianów używane przez krajowe kablownie do nasycania materiałów włóknistych nie zawsze odpowiadają wymaganiom wspomnianym powyżej, wskutek czego ich siła toksyczna, nie jest taka, jakiej należałoby się spodziewać.

### 3.5. Pięciochlorofenol /C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>OH/

Związek ten należy do grupy środków grzybobójczych rozpuszczalnych w olejach, podobnie jak naftenian miedzi.

Pięciochlorofenol jest substancją stałą, krystaliczną, praktycznie nierozpuszczalną w wodzie.

Roztwory użytkowe w olejach impregnacyjnych mają barwę rozpuszczalnika użytego do rozpuszczania.

Pięciochlorofenol należy do bardzo silnych środków grzybobójczych. Graniczna wartość grzybobójcza wynosi 0,002% /metodą pożywkową na kulturze grzyba Madison 517/ [2]. Siła toksyczna pięciochlorofenolu jest około 100 razy większa, niż siła toksyczna naftenianu miedzi.

Z wad pięciochlorofenolu na uwagę zasługuje jego toksyczność w stosunku do organizmów wyższych, przy bezpośrednim zetknięciu ze skórą. Związek ten jednak nie jest trucizną kumulacyjną i z tego względu nie jest tak groźny dla organizmu ludzkiego, jak trucizny odkładające się /kumulatywne/, np. Pb, Hg.

Pięciochlorofenol stosowany jest szeroko w krajach Europy zachodniej i w Stanach Zjednoczonych do impregnacji konstrukcji drewnianych. Skala jego zastosowań rozszerza się ciągle. W krajach Wspólnoty Brytyjskiej stosowany jest on nie tylko do zabezpieczania słupów telefonicznych przed gniciem, ale także do ochrony tychże słupów przed termitami [9]. Praktyka wykazała, że konserwacja słupów roztworami pięciochlorofenolu w kreo-zocie jest bardzo skuteczna i przedłuża czas eksploatacji

słupa w trudnych tropikalnych i subtropikalnych warunkach do około 20 lat.

Pięciochlorofenol rozpuszczany jest najczęściej w destylatach ropy naftowej. Do impregnacji stosuje się 5- i 2,5-procentowe roztwory.

Pięciochlorofenol nie był dotychczas produkowany w Polsce. Obecnie produkcję tego związku w jego formie użytkowej opracowały Nadodrzańskie Zakłady Przemysłu Organicznego "Rokita".

Instytut Łączności zainteresowany nowymi skutecznymi środkami impregnacyjnymi podjął się przebadania opracowanego w "Rokicie" impregnatu pod względem jego przydatności do zabezpieczania materiałów włóknistych osłony kablowej przed gniciem.

Roztwory użytkowe pięciochlorofenolu dostarczonego przez "Rokitę" przebadano laboratoryjnie. Na badaniach tych można się oprzeć przy ocenie własności nowego środka impregnacyjnego, gdyż równolegle prowadzone były podobne badania przy użyciu naftenianu miedzi produkcji krajowej używanego, jak już powyżej wspomniano, do przemyślenia juty i papieru dla kabli eksploatowanych.

#### 4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

##### 4.1. Cel badań

Badaniom poddano równocześnie dwa środki grzybobójcze, mianowicie stosowany dotychczas do impregnacji osłon kablowych naftenian miedzi i, nie stosowany na razie u nas do celów impregnacyjnych, pięciochlorofenol.

Badania prowadzono w celu porównania:

- siły toksycznej obu środków grzybobójczych,
- aktywności korozyjnej w stosunku do ołowianej powłoki kabla,
- chemicznego oddziaływania na jutę i papier,
- możliwości powstawania ogniw galwanicznych i ich szkodliwego działania w roztworze środków grzybobójczych.

Ostatecznym celem badań było porównanie własności obu środków grzybobójczych i określenie przydatności pięciochlorofenolu do celów impregnacyjnych w resorcie łączności.

#### 4.2. Surowce

Do badań użyto 45-procentowego koncentratu pięciochlorofenolu produkcji Nadodrzańskich Zakładów Przemysłu Organicznego "Rokita". Z koncentratu przygotowano 5 i 10-procentowe roztwory użytkowe, przez rozcieńczenie olejem transformatorowym.

Jednocześnie badano naftenian miedzi produkowany przez Spółdzielnię Pracy "Antykor" pod postacią 60-procentowego koncentratu w oleju napędowym. Przygotowano z niego również 5 i 10-procentowe roztwory użytkowe, podobnie jak w przypadku pięciochlorofenolu, przez rozcieńczenie olejem transformatorowym. Odczyn wyciągu wodnego /pH/ koncentratu pięciochlorofenolu wynosił 5,8;

odczyn wyciągu wodnego koncentratu naftenianu wynosił 6,7.

### 4.3. Opis badań

#### 4.3.1. Porównanie siły toksycznej środków grzybobójczych

Porównanie siły toksycznej środków grzybobójczych przeprowadzono na drodze mikrobiologicznej, kontrolując wpływ naftenianu miedzi i pięciochlorofenolu w stężeniach 5 i 10-procentowych na rozwój mikroflory glebowej. Jako testowa mikroflora służyły drobnoustroje glebowe wyekstrahowane z zawiesiny gleby pobranej w sterylnych warunkach z najbliższego otoczenia kabla.

#### P r z y g o t o w a n i e   p r ó b e k

Zawiesinę gleby /drobnoustrojów glebowych/ przygotowywano wytrząsając w warunkach jałowych ok. 1 g gleby z 50 ml wody. Zawiesinę /w ilości 1 ml/ dodawano we wszystkich próbach do 8 ml pożywki agarowo-brzeczkowej, mieszano i wylewano na płytki Petriego. Na zaszczeploną w ten sposób pożywkę układano, bezpośrednio lub po wyrośnięciu drobnoustrojów, sznurek albo papier nasycony środkiem grzybobójczym.

W celu sprawdzenia, czy środek grzybobójczy działa na wszystkie mikroorganizmy glebowe, dodawano go bezpośrednio do zawiesiny drobnoustrojów w pożywce. Środek grzybobójczy dodawano w ilości 1 ml na płytkę, czyli je-



go stężenie w pożywce wynosiło 1% w przypadku stosowania 10-procentowych roztworów i 0,5% w przypadku 5-procentowych roztworów środka grzybobójczego.

Każdą próbę prowadzono równolegle na kilku płytkach. Drobnoustroje inkubowano w temperaturze 28°C. Próbkę obserwowano w ciągu 30 dni.

Wyniki badań zestawiono w tablicy poniżej.

T a b l i c a 1

Wpływ naftenianu miedzi i pięciochlorofenolu na rozwój mikroflory glebowej

Nr pró- by	Rodzaj próbki	Roztwór naf- tenianu mie- dzi		Roztwór pię- ciochloro- fenolu	
		5%	10%	5%	10%
1	Kontrolna	- 1/	-	+ 2/	+
2	Na pożywkę z rozwinię- tymi drobnoustrojami położono sznurek nasy- cony środkiem grzybo- bójczym	-	-	+	+
3	Na pożywkę bezpośrednio po jej zaszczepieniu położono sznurek nasy- cony środkiem grzybo- bójczym	-	-	+	+

1/ - oznacza brak efektu grzybobójczego  
2/ + oznacza dodatni efekt grzybobójczy

W ramach prób kontrolnych sprawdzono ponadto:

- jakie mikroorganizmy wyrastają na płytkach, na których nie dodawano żadnych środków hamujących wzrost mikroflory glebowej;

- w jakim stopniu czysty olej użyty do rozcieńczania koncentratów środków grzybobójczych hamuje rozwój mikroorganizmów;

- w jakim stopniu mikroflora glebowa działa na jutę nie impregnowaną;

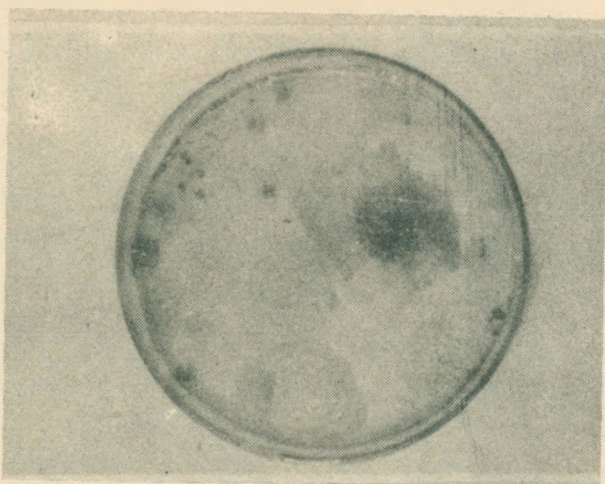
### O m ó w i e n i e   w y n i k ó w

Na próbkach kontrolnych, nie zawierających środka grzybobójczego, wyrosło po dwóch dobach inkubacji 500 do 700 kolonii bakterii, drożdży i pleśni.

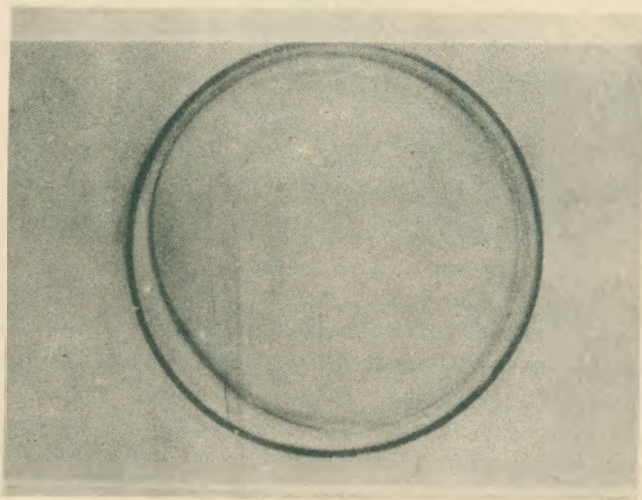
Sznurek jutowy nie nasycony żadnym impregnatem ulegał w sferze mikroflory glebowej pleśnieniu.

Olej mineralny, którym przesycono sznurek jutowy przed ułożeniem go w sferze działania mikroorganizmów glebowych, nie hamował wzrostu mikroflory. Włókna sznurka całkowicie były pleśnią, podobnie jak w przypadku sznurka nie przesyconego żadnym impregnatem.

W próbkach kontrolnych, w których środek grzybobójczy dodano bezpośrednio do pożywki, zauważono wyraźne różnice pomiędzy badanymi preparatami. Mianowicie, zastosowanie 5 i 10-procentowych roztworów naftenianu miedzi nie zahamowało wzrostu mikroorganizmów na płytkach /rys. 1/. Kolonie były wprawdzie nieliczne w porównaniu z płytkami kontrolnymi, nie posiadającymi środka grzybobójczego, niemniej wyrastały na wszystkich badanych próbkach. Przy użyciu natomiast pięciochlorofenolu wzrost mikroorganizmów został całkowicie zahamowany /rys. 2/ już przy zastosowaniu 5-procentowego roztworu pięciochlorofenolu.



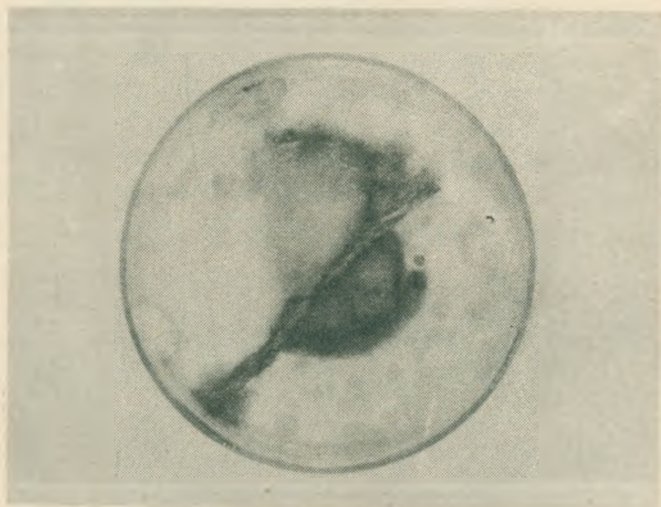
Rys. 1. Próbką kontrolną. Do pożywki zaszcze-  
pionej mikroflorą glebową dodano 1 ml 10-pro-  
centowego roztworu naftenianu miedzi. Po do-  
kładnym wymieszaniu całość wylano na płytki  
Petriego. Na rysunku widoczne kolonie mikro-  
organizmów wyrosłe po okresie inkubacji.



Rys. 2. Próbką kontrolną. Do pożywki zaszcze-  
pionej mikroflorą glebową dodano 1 ml 5-pro-  
centowego roztworu pięciochlorofenolu. Po do-  
kładnym wymieszaniu całość wylano na płytki  
Petriego. Na płytkach po okresie inkubacji  
nie zauważono żadnych śladów kolonii

Sznurek, nasycony 5 i 10-procentowym roztworem naftenianu miedzi, ułożony na pożywce z rozwiniętymi drobnoustrojami porasta pleśń. Na sznurku nasyconym 5 i 10-procentowym roztworem pięciochlorofenolu nie rozwijają się mikroorganizmy.

Sznurek nasycony 5 i 10-procentowym roztworem naftenianu miedzi ułożony na pożywce bezpośrednio po zaszczepieniu jej mikroorganizmami nie hamuje wzrostu tych ostatnich /rys. 3/. Widać wyraźnie wzrost mikroflory na



Rys. 3. Próbką juty, nasyconej 10-procentowym roztworem naftenianu miedzi, ułożona na pożywce zaszczepionej mikroflorą glebową. Środek grzybobójczy nie hamuje wzrostu kolonii dokoła sznurka i na włóknach juty.  
/Ciemne plamy są to kolonie mikroorganizmów/

włóknach juty. Jeszcze wyraźniej uwydatnia się ten wzrost na papierze przesyconym naftenianem. Na próbkach, w których stosowano 5 i 10-procentowy roztwór pięciochloro-

fenolu, zaobserwowano około 2 cm strefę ochronną wokół sznurków. W strefie tej nie występuje wzrost mikroorganizmów /rys. 4/.



Rys. 4. Próbką juty, nasyconej 5-procentowym roztworem pięciochlorofenolu, ułożona na pożywce zaszczipionej mikroflorą glebową. Na rysunku widoczna wyraźna strefa ochronna po obu stronach sznurka. W strefie tej nie wystają kolonie mikroorganizmów

Nie zaobserwowano różnicy pomiędzy działaniem roztworów 5- i 10-procentowych pięciochlorofenolu.

Naftenian miedzi badany był na zlecenie IŁ również w Zakładzie Fitopatologii Leśnej i Konserwacji Drewna SGGW [10]. Własności jego porównywano z własnościami pięciochlorofenolu. Do badań używane były próbki roztworów użytkowych naftenianu stosowanych w krajowym przemyśle kablowym. Próby przeprowadzano metodą pożywkową /agarową/ przy stężeniach środka grzybobójczego od 0,001

do 1,0%. Jako grzyby testowe stosowano *Myrothecium roridum* /szczep węgierski/ i *Coniophora cerebella* /szczep standard/. Okres badawczy trwał 3 tygodnie. Uzyskano następujące wartości grzybobójcze:

d l a n a f t e n i a n u m i e d z i

stężenie hamujące wzrost *Myrothecium*

*roridum* wynosiło 0,1 do 0,5%

minimalne stężenie grzybobójcze

wynosiło 0,5%

stężenie hamujące wzrost *Coniophora*

*cerebella* 0,07 do 0,5%

minimalne stężenie grzybobójcze

wynosiło 0,5%

d l a p i ę c i o c h l o r o f e n o l u

stężenie hamujące wzrost *Myrothecium*

*roridum* wynosiło 0,01 do 0,05%

minimalne stężenie grzybobójcze

0,05%

stężenie hamujące wzrost *Coniophora*

*cerebella* 0,01 do 0,05%

minimalne stężenie grzybobójcze

0,05%

W n i o s k i

Z przeprowadzonych badań wynika, że:

- impregnat olejowy /pochodne ropy naftowej/ bez dodatku środków grzybobójczych nie zabezpiecza materiału

włóknistego odzieży kablowej przed wpływami drobnoustrojów glebowych;

- naftenian miedzi działa na mikroflorę glebową w słabszym stopniu niż pięciochlorofenol;

- użytkowe roztwory naftenianu miedzi powinny mieć stężenie o wiele większe od stężeń roztworów użytkowych pięciochlorofenolu;

- siła toksyczna roztworów krajowego naftenianu miedzi, jak wynika z badań przeprowadzonych przez Zakład Fitopatologii Leśnej SGGW, jest 10-krotnie mniejsza od siły toksycznej pięciochlorofenolu.

Ponadto badania wykazały, że naftenian miedzi posiada dość słabą siłę grzybobójczą w stosunku do grzybów rozkładających celulozę.

- W przypadku pięciochlorofenolu produkcji krajowej nie zaobserwowano różnicy pomiędzy działaniem grzybobójczym 5 i 10-procentowych roztworów. Wobec czego stężenia 5-procentowe tego preparatu w pełni mogą zagwarantować jego skuteczność.

#### 4.3.2. Badanie aktywności korozyjnej środków grzybobójczych w stosunku do ołowiu

##### P r z y g o t o w a n i e   p r ó b e k

Oczyszczone i wypolerowane paski ołowiu miękkiego o wymiarach 150 x 10 x 1 mm owijano do połowy taśmą papierową, a następnie sznurkiem jutowym nasyconymi odpo-

wiednio 5 i 10-procentowymi roztworami naftenianu miedzi oraz pięciochlorofenolu. Przygotowane w ten sposób próbki stawiano do naczyń z wodą i utrzymywano w termostacie przez dwie doby w temperaturze 50°C. Po upływie tego czasu próbki wyjmowano z wody i wieszano swobodnie w wilgotnej komorze klimatyzacyjnej. W komorze zapewniony był dostęp powietrza. Czas przebywania próbek w komorze wilgotnej wynosił około 50 dni. Celem prób było sprawdzenie oddziaływania korozyjnego środków grzybobójczych na ołów.

Równocześnie przygotowano próbę, która miała wykazać oddziaływanie olejowego roztworu środka grzybobójczego przy bezpośrednim zetknięciu z ołowiem, bez udziału wilgoci i osłon ochronnych.

W tym celu próbki ołowiu łączono z drutem miedzianym i parę ołów-miedź zanurzano w 5 i 10-procentowych roztworach naftenianu miedzi i pięciochlorofenolu. Czas przebywania pary ołów-miedź w roztworach środków grzybobójczych wynosił około 50 dni. Wyniki badań zestawiono w tablicy 2 i 3. Na rysunku 5 pokazano próbki ołowiu po odwinięciu osłony włóknistej nasycanej środkami grzybobójczymi. Próbki nr 1, 2 owinięte były materiałem włóknistym nasyconym 10-procentowym naftenianem miedzi; próbki 3, 4 owinięte były materiałem włóknistym nasyconym 5-procentowym roztworem pięciochlorofenolu, a próbki 5, 6 - materiałem włóknistym nasyconym 10-procentowym roztworem pięciochlorofenolu.

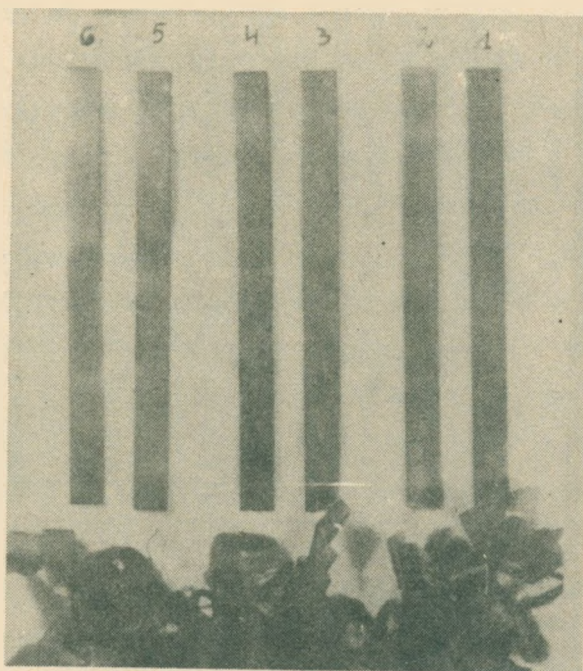


Działanie korozyjne roztworów naftianianu miedzi i pięciochlorofenolu na ołów. /Płytki ołowiu owinięte były materiałem włóknistym impregnowanym uprzednio środkiem grzybobójczym/

Środek użyty do impregnowania materiału włóknistego	Roztwór naftianianu miedzi 5%	Roztwór naftianianu miedzi 10%	Roztwór pięciochlorofenolu 10%
Zmiany zauważalne na powierzchni ołowiu po odwinieciu impregnowanego materiału włóknistego.	Na tle ciemnej błonki pokrywanej większą częścią powierzchni wierzchni płytki widoczne srebrzyste plamki wyraźnie odcinające się wglębieniem. Niekiedy na ciemnej błonce widoczne plamki różowe, metalicznej miedzi.	Na tle ciemnej błonki widoczne srebrzyste plamki, które odróżnić można gołym okiem, jako wyraźnie obrysowane wżery korozyjne	Ślady korozji widoczne tylko w jednym miejscu, pod nakładającą się taśmą papierową.

Działanie olejowych roztworów naftenianu miedzi  
i pięciochlorofenolu na parę ołów-miedź

Rodzaj środka grzybobójczego	Roztwór naftenianu miedzi		Roztwór pięciochlorofenolu	
	5%	10%	5%	10%
Zmiany zauważone na powierzchni ołowiu	Pokryta cienką warstwą miedzi metalicznej	Pokryta cienką warstwą miedzi metalicznej	Nie zmieniła	Nie zmieniła



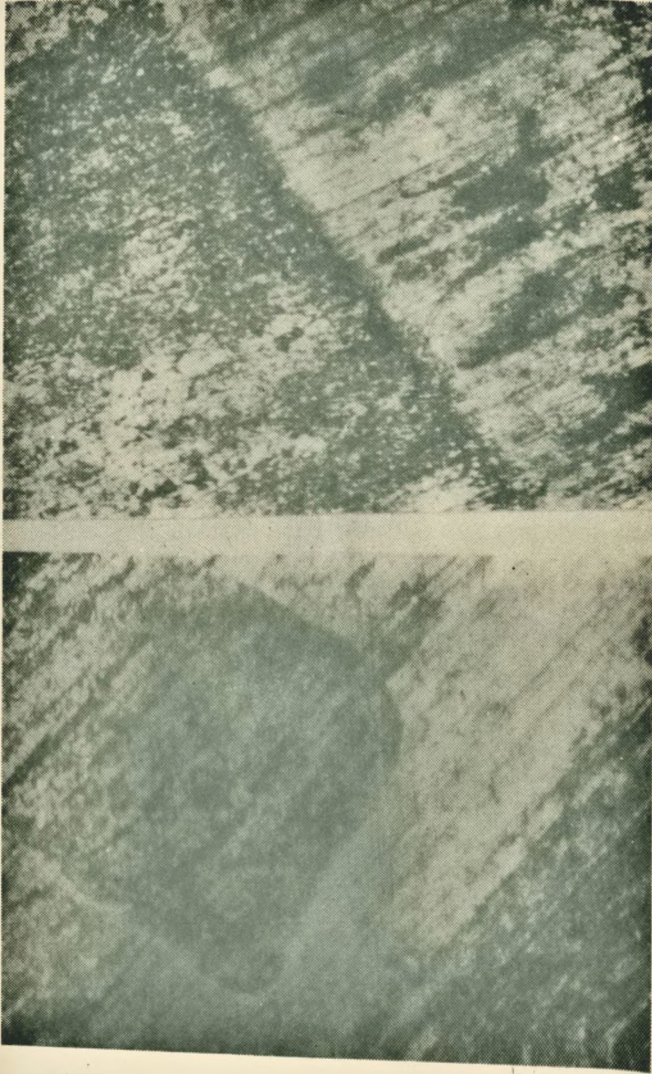
Rys. 5. Próbkki ołowiu, na których badano aktywność korozyjną środków grzybobójczych /w dolnej części próbki nr 2 widoczne plamy korozyjne, spowodowane działaniem naftenianu miedzi/

## O m ó w i e n i e   w y n i k ó w

Jak wynika z przeprowadzonych badań /tabl. 2, 3/, naftenian miedzi powoduje odkładanie się bardzo cienkiej warstwy metalicznej miedzi na powierzchni ołowiu. Błona miedziana nie jest jednolita na całej powierzchni próbki. W wilgotnych warunkach otoczenia istnieje możliwość powstawania ogniw galwanicznych, przy czym ołów pokryty błoną miedzianą odgrywa rolę katody. Miejsca nie pokryte miedzią stają się bardzo aktywnymi anodami ogniw galwanicznego i ulegają tym szybszemu niszczeniu, im mniejsza jest ich powierzchnia. Wżery korozyjne na próbkach widoczne są nawet gołym okiem. Srebrzyste plamki na tle ciemnej powierzchni próbki mają brzegi wyraźnie zarysowane, tworzące pewnego rodzaju uskok. Na rys. 6 i 7 pokazano w 20-krotnym powiększeniu fragmenty wżerów korozyjnych na jednej z próbek ołowiu poddanego działaniu 10-procentowego naftenianu miedzi. Miejsce skorodowane można poznać po tym, że zacierają się na nim rysy powstałe w trakcie szlifowania próbki ołowiu. Głębokość wżerów badana mikroskopowo wynosiła od 0,01 do 0,05mm.

W trakcie badań nie zauważono specjalnej różnicy pomiędzy działaniem 5 i 10-procentowych roztworów naftenianu miedzi. W obu przypadkach powstawały wżery korozyjne, przy czym ilość ich była niezależna od stężenia środka grzybobójczego.

W przypadku pięciochlorofenolu nieliczne ślady wżerów obserwowano tylko pod nieregularnym zaciekiem impregnatu, fałdą papieru względnie wytrąconym kryształ-



Rys. 6 i 7. Wżery korozyjne na powierzchni próbki ołowiu spowodowane aktywnością naftenu w wilgotnych warunkach komory klimatyzacyjnej; po zwiększeniu 20-krotnie. Skorodowana część metalu odcina się wyraźną linią w górnej części rys. Rysunki przedstawiają tę samą próbkę ołowiu z różnymi fragmentami wżerów korozyjnych

kiem soli. Wzery te w porównaniu z wżerami powstałymi pod wpływem naftenianu miedzi były bardzo małe i widoczne tylko pod mikroskopem. Zauważono, że tego rodzaju ślady korozji powstają nie tylko od pięciochlorofenolu, ale także od innych mniej agresywnych substancji. Przyczyna ich leży prawdopodobnie w różnicowym napowietrzaniu powierzchni ołowiu.

Bezpośrednie działanie olejowych roztworów środków grzybobójczych na ołów przejawiało się w tym /tabl. 3/, że w roztworach naftenianu miedzi, niezależnie od ich stężenia, ołów pokrywał się warstwą miedzi metalicznej. We wszystkich roztworach zanurzano próbki ołowiu połączone z drutem miedzianym. W miejscu styku ołowiu z drutem miedzianym nie zauważono po 50 dniach badania żadnych śladów korozji na próbce ołowianej.

#### 4.3.3. Badanie wpływu środków grzybobójczych na mechaniczne własności juty i papieru

##### P r z y g o t o w a n i e   p r ó b e k

Jutę i papier kablowy impregnowano na gorąco 5- i 10-procentowymi roztworami środków grzybobójczych, po czym próbki pozostawiano w roztworze impregnatu na dwie doby. Po wyjściu i odsączeniu badano własności mechaniczne, a mianowicie wytrzymałość na zerwanie i wydłużenie.

##### O m ó w i e n i e   w y n i k ó w

Wytrzymałość mechaniczna papieru i juty nasyconych 5 i 10-procentowymi roztworami naftenianu miedzi i pię-

ciochlorofenolu utrzymywała się w podobnych granicach.

## 5. WNIOSKI KOŃCOWE

Opracowany przez NZPO "Rokita" koncentrat pięciochlorofenolu odznacza się dużą siłą grzybobójczą, przewyższającą wielokrotnie siłę grzybobójczą naftenianu miedzi.

Roztwory użytkowe pięciochlorofenolu przeznaczonego do zabezpieczania substancji celulozowych przed gniciem mogą być przygotowywane w stężeniu 4 do 5%.

Roztwory robocze naftenianu miedzi produkcji krajowej przygotowane w stężeniach 10% nie zabezpieczają materiału włóknistego odzieży kablowej przed gniciem, są mało efektywne przy impregnacji substancji celulozowych.

Nie zauważono wyraźnie szkodliwego wpływu roztworów użytkowych pięciochlorofenolu na ołów, czego nie można powiedzieć o roztworach użytkowych naftenianu miedzi. Te ostatnie mogą być powodem nierównomiernego wytrącania się miedzi na powierzchni ołowiu, w wilgotnych warunkach gruntowych. W takich warunkach istnieje możliwość działania ogniw galwanicznych powstałych na powierzchni ołowiu, przy czym miejsca nie pokryte warstwą metalicznej miedzi odgrywać będą rolę aktywnych anod ogniwa i będą ulegały niszczeniu tym szybciej, im mniejsza będzie ich powierzchnia.

Naftenian miedzi, jako mało skuteczny do celów impregnacyjnych środków, należy zastąpić substancją bardziej efektywną, taką jak pięciochlorofenol.

Roztwory pięciochlorofenolu mogą być używane zarówno

do impregnowania materiałów włóknistych osłon kablowych, jak też do impregnowania drewnianych słupów. Przy stosowaniu pięciochlorofenolu do impregnacji osłon włóknistych nie zauważono wyraźnego pogorszenia własności mechanicznych juty i papieru.

Koncentraty pięciochlorofenolu można rozcieńczać dowolnym, tanim olejem, pochodnym ropy naftowej.

Impregnowanie materiałów celulozowych, które mają być eksploatowane w warunkach gruntowych, powinno się przeprowadzać metodami ciśnieniowo-próżniowymi, przy całkowitym usunięciu wilgoci i powietrza z włókien materiału.

#### WYKAZ LITERATURY

1. Ipolyi K.: Korozja wywołana kwasem octowym powstającym z rozkładu biologicznego materiałów włóknistych. Referat wygłoszony na konferencji ekspertów OWL. Postversuchsinstitut, Budapest 1962.
2. Lerczyński S.: Metody i środki chemicznej konserwacji drewna. Prace ITB, nr 167, seria C, wydanie PWT, Warszawa 1963.
3. Künzler H., Vögtli K.: Probleme der Bleikabelkorrosion /9 Mitteilung/. Techn. Mitt. PTT, 1959, nr 3, s. 81-96.
4. Vögtli K.: Probleme der Bleikabelkorrosion /7 Mitteilung/. Techn. Mitt. PTT, nr 12, 1957, s. 491-505.
5. Ipolyi K.: Zur Klärung der Frage der Phenolkorrosion. Techn. Mitt. PTT, nr 6, /1959/, s. 201-216.

6. Marczenko A.F.: Zaszczita swincowej oboloczki kabie-  
lej swiazi ot poczwiennoj korrozji. Swiazizdat, Mo-  
skwa 1960.
7. Pakoca K.: Badanie wlasności stosowanej obecnie w  
kraju odzieży kablowej oraz syciw i polew kablowych.  
Praca IŁ, nr 70746/44/866, Warszawa, 1962.
8. Skiba-Rogalska O., Pakoca K., Bralewski J.: Badanie  
przyczyn uszkodzenia kabla KD 148. Praca IŁ, nr  
88807/46/61, Warszawa 1961.
9. CCITT. Dokument nr 36 z dn. 9.VIII.1963. Rapport sur  
les degats causes par les insectes au installations  
électriques.
10. Wyniki badań naftenianu miedzi. Praca wykonana przez  
Zakład Fitopatologii Leśnej i Konserwacji DREWNA  
SGGW na zlecenie IŁ, 70746/62, maj 1962.



Mgr Olimpia Skiba-Rogalska

PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ PROWADZONYCH  
W OŚRODKU NAUKOWO-BADAWCZYM PTT W SZWAJCARII  
DOTYCZĄCYCH TAK ZWANEJ KOROZJI FENOLOWEJ  
KABLI OBOŁOWIONYCH<sup>1/</sup>

1. WPROWADZENIE

Analiza uszkodzeń korozyjnych na szwajcarskich sieciach kablowych wykazała, że częstotliwość przypadków korozyji elektrolitycznej od prądów błędzących, przy dobrej konserwacji sieci trakcyjnej, utrzymuje się na stałym poziomie. Wzrasta natomiast ilość uszkodzeń kablowych powodowanych tak zwaną korozją fenolową [1]. Fakt ten skłonił laboratoria badawcze PTT do gruntownego przeanalizowania tego typu korozyji w celu ustalenia jej przyczyn i wyeliminowania jej działania na kable układane w ziemi.

W artykule podsumowano wyniki badań prowadzonych w PTT w dziedzinie korozyji fenolowej, w okresie od 1956 r. do chwili obecnej.

Badania korozyji fenolowej prowadzone były w warunkach polowych i laboratoryjnych. Prace w warunkach polowych obejmowały obserwacje uszkodzeń korozyjnych na kablach będących w eksploatacji. Prowadzono również stację doświadczalną, w której zakopywano odcinki różnych kabli w różnych rodzajach gruntów. Obszerne badania laboratoryjne miały na celu wyjaśnienie sposobu powstawania korozyji fenolowej.

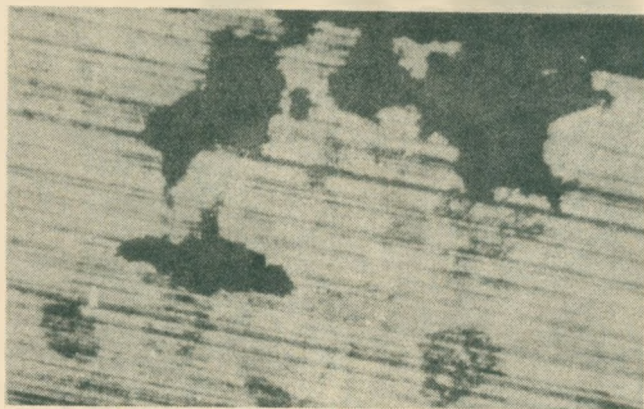
<sup>1/</sup> Opracowano na podstawie literatury podanej w wykazie na końcu artykułu.

## 2. FORMY USZKODZEŃ KOROZYJNYCH

Przekroje mikrotomowe skorodowanych powłok kablowych wykazały, że tak zwana korozja fenolowa ma charakter międzykrystaliczny. Spotykano także często formy mieszane, mianowicie rozpad międzykrystaliczny i wżery zaokrąglone, typowe dla korozji elektrolitycznej /rys. 1 i 2/. Formy takie spotykano w miejscach, gdzie wykluczone było działanie prądów błędzących. Kawerny powstałe na skutek korozji fenolowej często są połączone między sobą cienkimi kanalikami.



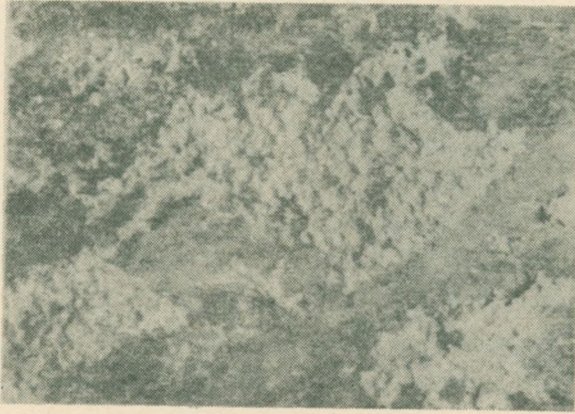
Rys. 1. Tak zwana korozja fenolowa. Uszkodzenia idące w głąb metalu. Kawerny wewnątrz metalu połączone bardzo cienkimi kanalikami z wżerami na powierzchni. Wewnętrzna część powłoki ołowianej /u dołu fotografii/ posiada uszkodzenia typowe dla korozji elektrolitycznej. /Przekrój mikrotomowy przez miejsce wżeru na powłoce ołowianej kabla. Powiększenie 40-krotne/.



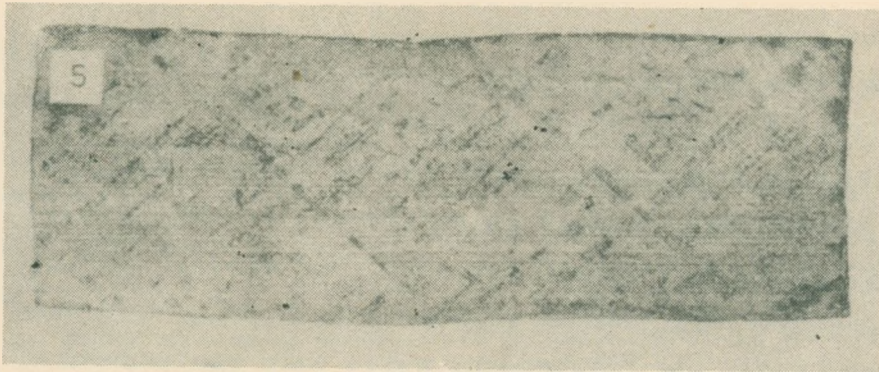
Rys. 2. Tak zwana korozja fenolowa. Na rysunku widoczne rozległe kawerny wewnątrz metalu. /Przekrój mikrotomowy przez miejsce wżeru na powierzchni ołowianej powłoki kabla. Powiększenie 40-krotne/

Tak zwana korozja fenolowa może się objawiać pod różnymi postaciami. Niekiedy spotyka się wżery rozrzucone bezładnie na całej powierzchni kabla. Czasami wżery tworzą zgrupowania w postaci gniazd /rys. 3/. Najczęściej jednak występują w sposób regularny pod zwojami juty lub nakładającymi się taśmami papierowymi. W wielu przypadkach obserwuje się równoczesny wpływ taśm papierowych i obwojów jutowych; ślady korozji występują wzdłuż sznurków jutowych, tam gdzie krzyżują się one z taśmami papierowymi /rys. 4 i 5/. Obserwowano przypadki, w których powłoka kabla niszczona była na pewnej długości tylko pod jednym sznurkiem juty, na pozór niczym nie różniącym się od pozostałych sznurków.

Tak zwana korozja fenolowa występowała nie tylko na

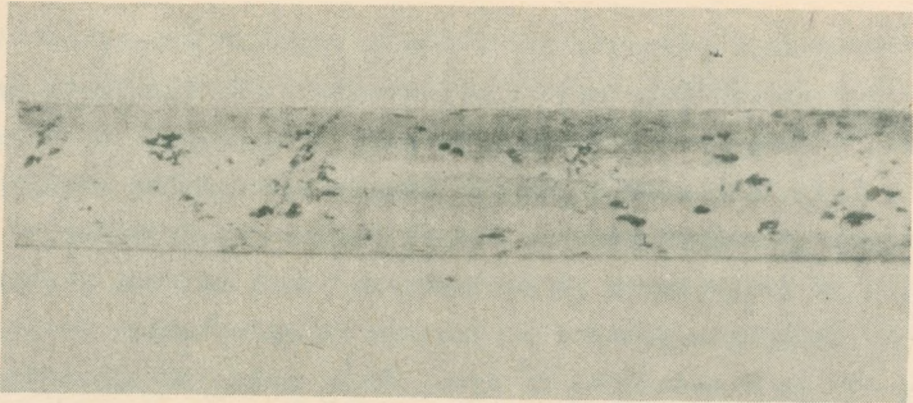


Rys. 3. Tak zwana korozja fenolowa. Gniazda rozpadu międzykrystalicznego na powierzchni ołowiu.  
/Powiększenie 4-krotne/



Rys. 4. Tak zwana korozja fenolowa. Wycinek ołowianej powłoki kabla z wżerami układającymi się regularnie pod zwojami osłony włóknistej. Wielkość naturalna

kablach z osłoną jutową. Spotykano ją również na kablach posiadających obwój ze sznurków papierowych. W takich przypadkach miejsce obwoju zaznaczone było mniej wyraźnie śladami korozji.



Rys. 5. Tak zwana korozja fenolowa. Duże wżery w powłoce kabla, układające się w sposób regularny pod zwojami materiału osłony kablowej

### 3. Wyniki badań statystycznych

Prowadząc wieloletnią statystykę uszkodzeń kabli, zaobserwowano, że kable stare, to znaczy kable wyprodukowane przed rokiem 1920, były bardziej odporne na korozję fenolową niż kable nowe. Przypuszczano, że powodem tego było przejście od smół do asfaltów przy impregnacji materiału osłon kablowych. /Fenol jest składnikiem smół węglowych, w asfaltach nie spotyka się praktycznie tego związku/. Stąd można było wysnuć wniosek, że to nie fenol jest przyczyną korozji, nazwanej fenolową.

Z danych statystycznych wynika, że kable nieopancerzone, układane w kanalizacji z dwudzielnych rur stalowych w pierwszych 20 latach, są silniej korodowane niż w okresie późniejszym. Przypuszczalnie dzieje się tak dlatego, że juta i papier po 20 latach są już przegniłe i w takim stanie rzeczy niebezpieczne dla ołowiu produkty rozpadu materiału celulozowego nie mogą się

już wytwerzyć. Ponadto przegniła osłona kablowa nie działa jako nierównomierny, napowietrzający i nawilżający układ.

W badaniach statystycznych uwzględniano także wpływ gatunku ołowiu kablowego. Nie stwierdzono dotychczas uszkodzeń korozyjnych na kablach wyprowadzeniowych skrzyń pupinizacyjnych. Do produkcji tego rodzaju kabli używa się ołowiu z dodatkiem 2% cyny. Kable takie nie posiadają osłony ochronnej.

Statystyczne dane wskazują, że na sieciach kablowych szwajcarskiej administracji PTT szkody, powodowane tak zwaną korozją fenolową, są bardzo rozpowszechnione. W środkowej części Szwajcarii, praktycznie każdy kabel eksploatowany ponad 5 lat posiada ślady korozji, nazwanej fenolową. Dotyczy to głównie kabli układanych w stalowych rurach dwudzielnych. /Trzeba tu zaznaczyć, że w Szwajcarii większość kabli obołowionych w osłonie włóknistej układana jest w kanalizacji stalowej, nie zapewniającej szczelności/. Stan kabli w osłonie ochronnej włóknistej i opancerzeniu, układanych bezpośrednio w ziemi, na razie utrzymuje się bardzo dobrze.

#### 4. WPŁYW JUTY

Na podstawie licznych badań [1,2,5,9] daje się zaobserwować pewien wpływ juty na korozję. Trzeba jednak stwierdzić, że pomiędzy stopniem przegnicia juty a intensywnością korozji na tym samym odcinku kabla nie istnieje żadna wyraźna zależność.

Zarówno sznury jutowe, jak i papier wywierają podobne działanie. Kable posiadające obwój jutowy i kable z obwojem wykonanym ze sznurów papierowych ulegały w jednakowym stopniu tak zwanej korozji fenolowej.

Zauważono, że sznury jutowe i taśmy papierowe impregnowane substancjami smołowymi gnily w warunkach gruntowych o wiele wolniej, niż sznury i taśmy nasycane materiałami bitumicznymi.

Zawartość fenolu w impregnowanej jucie kablowej waha się w granicach od 0,01 do 0,1%. W trakcie badań nie udało się uchwycić różnicy w zawartości fenolu w osłonach kabli starych i nowych. W każdym razie przeciętna zawartość fenolu, wykrywana w osłonie kabli zniszczonych tak zwaną korozją fenolową, nie była zbyt wysoka.

Badano polaregraficznie zawartość ołowiu w sznurkach jutowych zdjętych ze skorodowanych kabli. Znaczne ilości ołowiu stwierdzone w trakcie badań /maksymalnie do 18%/ świadczą, że przy tak zwanej korozji fenolowej powstają jako produkty pośrednie, rozpuszczalne sole ołowiu.

Zawartość wody w osłonach zdjętych ze skorodowanych kabli wynosiła do 50% wagowo i to zarówno w przypadku impregnowania osłony substancjami smołowymi, jak i bitumicznymi.

## 5. KANALIZACJE ZE STALOWYCH RUR DWUDZIELNYCH. WARTOŚCI POTENCJAŁÓW

Kanalizacja stalowa /Zoreseisen/ nie jest warunkiem koniecznym dla zaistnienia korozji fenolowej. Ten typ

korozji zauważono również na kablach ułożonych w kanalizacjach betonowych i azbestocementowych. Zniszczenia typu korozji fenolowej obserwowano także na kablach energetycznych, układanych w cementowej kanalizacji blokowej.

Pomiary potencjału wskazywały, że kanalizacja stalowa w pewnych obszarach przyjmuje potencjał bardziej dodatni, niż ołowiana powłoka kabla. Mierzona różnica potencjałów przekraczała niekiedy wartość 100 mV. Jednak sama wartość potencjału nie daje dostatecznego obrazu stanu korozyjnego na powłoce kabla. Spotykano przypadki, w których kable posiadające potencjał  $-0,4$  V /względem  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ / nie były korodowane, natomiast kable, na których zmierzony potencjał wynosił  $-0,7$  V /względem  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ / były w niektórych miejscach silnie korodowane.

Pomiędzy stopniem przerdzewienia kanalizacji stalowej oraz intensywnością korozji ołowiu nie zauważono żadnej korelacji.

## 6. WPLYW GRUNTÓW I WÓD GRUNTOWYCH [8]

Na podstawie badań laboratoryjnych stwierdzono, że korozja fenolowa jest w pewnym sensie przyspieszana azotanami zawartymi w gruntach i wodach gruntowych. Opracowano metodę, za pomocą której można szybko wykonywać oznaczenia azotanów w warunkach polowych.

Przeciętna zawartość azotanów w wodach gruntowych wynosi około  $0,01$  g/l. W gruntach, gdzie występowała korozja fenolowa, stwierdzano ilości azotanów rzędu  $0,1$  g/l.



Nie zawsze jednak wysoka zawartość azotanów przyspiesza korozję. Wydaje się, że pewne substancje naturalne hamują korozyjność gruntów. W ten sposób działa np. wapń i niektóre inhibitory rozpuszczone w ilościach śladowych w wodach gruntowych.

Wody pobrane z obszarów, gdzie występowała korozja fenolowa miały prawie zawsze wartość pH w granicach 7 do 8.

W celu uzyskania możliwie dokładnego obrazu składu gleby otaczającej kabel skorodowany szereg oznaczeń przeprowadzano bezpośrednio na miejscu uszkodzenia. Badania takie możliwe były dzięki ruchomemu laboratorium polowemu /samochód wyposażony w sprzęt laboratoryjny potrzebny do badań/. W laboratorium polowym przeprowadzano oznaczenia zawartości wody w próbkach oraz pH. W wyciągach wodnych gruntu lub w próbkach wody gruntowej oznaczano twardość całkowitą, zawartość krzemianów i azotanów, a także oporność właściwą. W przypadku wód płynących oznaczano również potencjał oksydoredukcyjny /wartość rH/.

Nie stwierdzono żadnej zależności pomiędzy zawartością kwasu krzemowego w wodach gruntowych i szybkością korozji ołowiu.

Wody ściekowe, szczególnie wody z gospodarstw rolnych i zakładów przemysłu rolnego i spożywczego, przedstawiające się do kanalizacji kablowej powodują poważne uszkodzenia kabla. Uszkodzenia te mają postać korozji fenolowej.

## 7. BADANIA KOROZYJNE W NATURALNYCH WARUNKACH [9]

Badania nad korozją ołowiu w naturalnych warunkach prowadzono na stacji doświadczalnej w Belpmoos. Umieszczono tam 12 odcinków kablowych po 200 m każdy, przy czym 9 odcinków umieszczono w dwudzielnej kanalizacji stalowej i 3 bezpośrednio w ziemi. Kable posiadały osłonę z materiałów włóknistych. Ponadto dwumetrowe odcinki różnych typów kabli zakopano w 12 gruntach o różnej agresywności. Wyniki tych badań przedstawiają się następujące:

Ślady uszkodzeń typu korozji fenolowej stwierdzono tylko na kablach ułożonych w kanalizacji stalowej. Szczególnie mocno zniszczony był kabel umieszczony w kanalizacji bez osłony ochronnej. Daleko mniej zniszczone były 3 kable nieopancerzone w osłonie jutowo-papierowej, ułożone bezpośrednio w ziemi. Dwa z tych kabli miały powłokę z czystego ołowiu; jeden - ze stopu ołowiu z dodatkiem antymonu w ilości 0,7%.

Podobnie jak przy badaniach kabli eksploatowanych, wartość potencjału i stopień przegnicia osłony kablowej, nie powiązane były w żaden sposób z szybkością korozji.

Spośród odcinków kabli ułożonych w różnych gruntach skorodowane były tylko odcinki kabli gołych. Kable opancerzone, w osłonie ochronnej, ułożone bezpośrednio w ziemi pozostały nietknięte, ale tego samego typu kable ułożone w sąsiedztwie eksploatowanej linii kablowej były silnie zaatakowane korozją.

Kable bez osłony włóknistej ulegały w niektórych miejscach w ciągu 3 do 5 lat silnej korozji międzykryształicznej, a więc dla korozji tego typu nie jest konieczna osłona włóknista. Bituminizowana kanalizacja stalowa również nie zabezpiecza przed korozją.

Potencjał kabli gołych był na ogół bardziej ujemny, niż potencjał kabli w osłonie ochronnej. Wartości potencjałów kabli bez osłon ochronnych były zawsze bardziej ujemne, niż wartość przyjmowana często jako kryterium ochrony katodowej dla ołowiu bez opancerzenia  $-0,55$  V względem  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4/$ .

Formy wżerów korozyjnych na odcinkach kabli gołych ułożonych bezpośrednio w ziemi były różne. Spotykano wżery charakterystyczne w formie dla korozji elektrolitycznej oraz formy korozji typowo międzykryształicznej. Na odcinkach kabli ułożonych w gruncie o dużej zawartości azotanów stwierdzano przede wszystkim formy korozji międzykryształicznej.

### 8. BADANIA LABORATORYJNE [2,4,5,6,7,10]

Obok obserwacji przypadków korozji na kablach eksploatowanych i badań korozji ołowiu w naturalnych warunkach, prowadzono także eksperymenty laboratoryjne. Ustalono przy tym co następuje: Próbkę ołowiu były silnie atakowane w roztworze Hellera<sup>1/</sup>. W roztworze tym ołów

---

<sup>1/</sup> Roztwór Hellera: 200 G octanu ołowiu, 100 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego o gęstości 1,16, 1000 cm<sup>3</sup> wody destylowanej.

rozpadał się całkowicie na pojedyncze kryształy już po kilku tygodniach.

Obok korozji międzykrystalicznej obserwowano także w pewnych warunkach korozję typu elektrolitycznego, a nawet wtórne osady ołowiu.

Korozja międzykrystaliczna ołowiu występuje nie tylko w roztworach zawierających azotany. Zauważono, że w czystej wodzie destylowanej ołów koroduje również w pewnym stopniu w sposób międzykrystaliczny.

W roztworze octanu ołowiu ołów koroduje wolniej, niż w czystym kwasie azotowym, ale rysy, które w tym przypadku powstają w metalu, są bardzo drobne i przedstawiają najczystsza formę korozji międzykrystalicznej.

Badania prowadzone przy użyciu różnych rozcieńczeń azotanów wykazują, że wpływ jonów azotanowych na korozję uwidacznia się nawet w roztworach 0,0001 normalnych. Ponieważ tego rzędu stężenia spotykane są w glebie lub wodzie w warunkach naturalnych, przeprowadzono badania przy użyciu wody wodociągowej. Zauważono przy tym, że woda taka mniej atakowała blachę ołowianą niż woda destylowana. Jeśli nawet trafiały się nieliczne ślady korozji, to nie miały one w tym przypadku charakteru międzykrystalicznego.

W dalszych badaniach owijano próbki ołowiu jutą nie impregnowaną, jutą smołowaną i bituminizowaną lub też linkami gumowymi. Próbki takie zanurzano w wodach zawierających azotany w ilości 0,01 g/l. Po trzech miesiącach na wielu próbkach widoczne były wyraźne ślady korozji międzykrystalicznej. Pod smołowanymi szmatkami juty, śladów korozji nie zauważono.

Jeśli do roztworu Hellera dodano parę kropli smoły surowej lub jej destylatu, to w roztworze takim obserwowano wyraźnie hamujące działanie korozyjne.

Badania z różnymi frakcjami destylatów smoły węglowej dodawanymi do roztworu Hellera wykazały, że niskowrzące frakcje smoły mają słabsze działanie hamujące korozyję, niż frakcje średnie i wysokowrzące. Najbardziej efektywne w procesie hamowania korozyji okazały się produkty wrzące w granicach temperatur od 230 do 420°C.

Substancje smołowe, po dokładnym wypłukaniu wodą nie wykazywały działania hamującego korozyję.

Inhibicyjne działanie w roztworze Hellera wykazują w pewnym stopniu takie substancje, jak dwufenyloctian i niektóre gatunki gumy. Z gum wymywają się prawdopodobnie pewne inhibitory korozyji.

Substancje smołowe pobrane z kabli leżących od 40 lat w kanalizacji stalowej wykazywały jeszcze w trakcie badań laboratoryjnych minimalne działanie hamujące korozyję. Natomiast masa smołowa zdjęta ze skorodowanych kabli, wykazywała na ogół małą aktywność w procesie hamowania korozyji. Stwierdzono równocześnie, że uszkodzenia korozyjne występowały tylko w tych miejscach, gdzie nie było już smoły.

W niektórych przypadkach, przy dużej zawartości azotanów w wodach gruntowych, wbrew przewidywaniom nie stwierdzano śladów jakiegokolwiek korozyji. Wody takie wybierano do sporządzania roztworów Hellera rozcieńczonych 10-krotnie. W takich samych stężeniach przygotowywano roztwory Hellera na wodach destylowanych. Okazało się,

że roztwory Hellera przygotowane na wodach destylowanych miały silniejsze działanie korodujące, niż roztwory sporządzone przy użyciu wód gruntowych. Na tej podstawie wysunięto przypuszczenie, że wody gruntowe zawierają w swoim składzie naturalne inhibitory korozji. Inhibitory te należałoby bliżej zbadać.

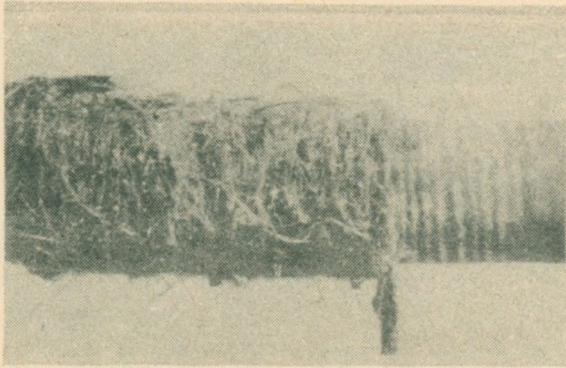
W trakcie badań laboratoryjnych okazało się, że obok anionów także niektóre kationy wpływają na szybkość korozji. Jeśli w roztworze Hellera zastąpi się jony ołowiu jonami wapnia, to intensywność korozji szybko maleje. W roztworze takim blacha ołowiana pokrywa się osadem wapniowym i przestaje korodować.

Badania prowadzone z próbkami ołowiu pokrytymi jutą nieimpregnowaną lub impregnowaną wykazały, że w roztworach napowietrzonych występuje intensywna korozja międzykrystaliczna. Przy tym próbki owinięte jutą impregnowaną substancjami smołowymi nie ulegają korozji międzykrystalicznej. Na takich próbkach ołów jest rozpuszczany bardziej równomiernie.

Wydaje się, że inhibitory z produktów smołowych hamują tylko korozję międzykrystaliczną, nie hamują natomiast reakcji wywołanych czynnikami elektrolitycznymi. Zagadnienie to wymaga dokładnego przebadania.

Przy badaniach laboratoryjnych zauważono ślady korozji pod sznurkami juty, na których rozwijały się mikroorganizmy /rys. 6/. Korozja ta miała jednak niewielki zasięg.

Za pomocą analizy rentgenograficznej zidentyfikowano dwie sole ołowiu, które powstają jako produkty szybko



Rys. 6. Korozja powłoki kabla wywołana sztucznie w warunkach laboratoryjnych, pod wpływem działalności mikroorganizmów. Na powierzchni juty widoczne drobne, białe punkciki kolonii mikroorganizmów. Na powłoce kabla ślady korozji występują pod zwojami juty

rozprzestrzeniającej się korozji. Są to  $1/3$  - zasadowy węglan ołowiu i  $2/5$  - zasadowy węglan ołowiu.

Nimo pewnych analogii pomiędzy wynikami badań laboratoryjnych i polowych specjaliści szwajcarscy są zdania, że wyników uzyskanych przy zastosowaniu roztworów Hellera nie należy bezkrytycznie przenosić do praktyki. Typowe objawy korozji międzykrystalicznej uzyskiwano także przy połączeniu ołowiu z dodatnim biegunem źródła prądu [13] /rys. 7/.



Rys. 7. Typowe dla korozji międzykrystalicznej wżery uzyskane sztucznie w warunkach laboratoryjnych w przypadku połączenia ołowianej powłoki kabla z dodatnim biegunem źródła prądu. Gęstość prądu  $3 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. Czas trwania badań 6 miesięcy. /Przekrój mikrotomowy przez miejsce wżeru na powłoce kabla. Powiększenie 40-krotne/

## 9. OCHRONA KABLI PRZED TAK ZWANĄ KOROZJĄ FENOLOWĄ [11]

Szwajcarska administracja PTT od roku 1952 stosuje ochronę katodową dla zabezpieczania kabli przed fenolową korozją. Ochrona tego typu zabezpiecza kable całkowicie przed niszczeniem.

### 9.1. Projektowanie ochrony katodowej

Przygotowanie projektu ochrony katodowej na podstawie samych tylko obliczeń jest mało dokładne, gdyż najczęściej nie jest znana oporność osłony ochronnej ist-



niejącej na kablu. Ochronę katodową należy projektować indywidualnie w każdym przypadku, opierając się na wynikach pomiarów elektrycznych. W tym celu, w obranym z góry punkcie zasilającym, doprowadza się do powłoki kabla prąd ochrony, rzędu 1 do 2 A, i po spolaryzowaniu powłoki mierzy się rozkład potencjału wzdłuż kabla. Przesunięcie potencjału powinno wynosić 150 do 300 mV. Przy odpowiednio dobranym prądzie ochrony kabel polaryzuje się wolno i potencjał z biegiem czasu staje się bardziej ujemny. Graniczną wartość potencjału osiąga się dopiero po kilku latach. Wartość ta może być wielokrotnością pierwotnego przesunięcia potencjału. Wstępne określenie zapotrzebowania prądu ochrony ułatwia później wybór odpowiedniej metody ochrony kabla. W zależności od potrzeb można do ochrony katodowej stosować elektrody magnezowe albo też prostownik w połączeniu z elektrodą grafitową. Przy doborze anod dobrze jest kierować się opornością właściwą gruntu.

Elektrody magnezowe otacza się w ziemi mieszaniną gipsu z bentonitem. Elektrody takie pracują wydajnie tylko w gruntach o stosunkowo małej oporności.

Elektrody grafitowe umieszcza się w warstwie zmielnego koksu, co zmniejsza oporność przejścia i przedłuża czas eksploatacji anody.

W zasadzie najwygodniej jest stosować ochronę katodową przy użyciu kilku prostowników małej mocy, dających natężenie prądu rzędu 1 do 2 A.

Jednorazowy koszt ochrony katodowej kabla wynosi około 250 do 500 franków szwajcarskich na kilometr linii.

Koszt energii elektrycznej zużywanej do ochrony jest nieznaczny i stanowi około 5 franków na kilometr w ciągu roku.

## 10. UWAGI KOŃCOWE

Z przeprowadzonych w laboratoriach PTT badań wynika, że przyczyną omawianej wyżej korozji nie jest fenol. Szwajcarska administracja PTT proponuje więc, aby dotychczasową nazwę "korozja fenolowa", jako prowadzącą do mylnych skojarzeń zastąpić terminem "korozja Y" [12].

Typowy przebieg korozji nazywanej dotychczas fenolową charakteryzuje się postępowym niszczeniem metalu wzdłuż granicy ziarn. Stąd też korozję tego typu nazwano korozją międzykrystaliczną, mimo że nazwa taka została odniesiona do uszkodzeń powodowanych zmęczeniem metalu. Dla odróżnienia tych dwu typów korozji międzykrystalicznej, korozję nazywaną dotychczas fenolową nazywa się obecnie korozją Y. Litera Y ma symbolizować rozkład kryształów wzdłuż granicy ziarna. Rozkład taki stwierdzony został w trakcie badań mikrograficznych.

Z praktyki wynika, że korozja Y występuje przede wszystkim na kablach nieopancerzonych, posiadających osłony ochronne z warstw papieru i juty impregnowanej. Kable tego rodzaju układane są zazwyczaj w kanalizacji z dwudzielnych rur stalowych. Kanalizacja nie jest szczelna. W niektórych miejscach pełni ona funkcję przy-  
padkowych drenów i dlatego w obniżeniach terenu często rury kanalizacyjne wypełnione są całkowicie wilgotnym mułem.

Nie spotykano dotychczas korozji Y na kablach ułożonych w korytkach cementowych lub w szczelnych rurach żeliwnych. W takich kanalizacjach kable układane są wyłącznie w opancerzeniu z drutów stalowych ocynkowanych. W mniej szczelnych kanalizacjach betonowych i azbestocementowych, korozja Y atakowała kable. Typową korozję Y obserwowano na kablach układanych bezpośrednio w ziemi, w osłonie włóknistej. Na kablach opancerzonych taśmami stalowymi względnie drutami spotykano dotychczas tylko nieliczne ślady korozji Y, bez względu na to, czy kable układane były bezpośrednio w ziemi, czy też w kanalizacji.

Pierwsze uszkodzenia korozyjne pojawiają się na kablach w przeciągu dwu lat od ich ułożenia.

Przyczyny korozji Y, jak wykazała dotychczasowa praktyka, są bardzo różne. Charakter wżerów korozyjnych pozwala przypuszczać, że dużą rolę w korozji tego typu odgrywają rozpuszczalne sole ołowiu. Pewne substancje powstające w czasie gnicia osłony włóknistej wpływają również na proces korozyjny. Prawdopodobnie dlatego, że przy rozpadzie biologicznym materiału osłony tworzą się związki dające z ołowiem rozpuszczalne sole. Gleby bogate w związki azotanowe przyspieszają korozję ołowiu. Kable smołowane są mniej narażone na korozję Y niż kable bituminizowane. Smoły zawierają substancje hamujące proces korozji międzykrystalicznej. Substancje te jednak z upływem czasu wymywane są przez wody gruntowe. Objawy korozji Y otrzymywano również w przypadku połączenia kabla z dodatnim biegunem źródła prądu.

## WYKAZ LITERATURY

1. Vöggtli K.: Probleme der Bleikabelkorrosion. /7 Mitteilung/, Techn. Mitt. PTT, 1957, nr 12, s. 489-505.
2. Hess W., Dubuis R.: Probleme der Bleikabelkorrosion. /1 Mitteilung/, Techn. Mitt. PTT, 1956, nr 4, s.172-179.
3. Vöggtli K., Brunold A.: Probleme der Bleikabelkorrosion. /2 Mitteilung/, Techn. Mitt. PTT, 1956, nr 7, s. 286-289.
4. Hess W., Dubuis R.: Probleme der Bleikabelkorrosion. /3 Mitteilung/, Techn. Mitt. PTT, 1956, nr 11, s.452-457.
5. Vöggtli K.: Probleme der Bleikabelkorrosion. /4 Mitteilung/, Techn. Mitt. PTT, 1957, nr 3, s. 106-113.
6. Mauch H.: Probleme der Bleikabelkorrosion. /5 Mitteilung/, Techn. Mitt. PTT, 1957, nr 6, s. 227-239.
7. Künzler H., Vöggtli K.: Probleme der Bleikabelkorrosion. /6 Mitteilung/, Techn. Mitt. PTT, 1957, nr 9, s. 375-386.
8. Vöggtli K., Brunold A.: Probleme der Bleikabelkorrosion. /8 Mitteilung/, Techn. Mitt. PTT, 1958, nr 4, s. 137-142.
9. Vöggtli K., Meister H.: Korrosionsbeständigkeit verschiedener Kabeltypen, Techn. Mitt. PTT, 1958, nr 3, s. 109-124.

10. Kunzler H., Vöggtli K.: Probleme der Bleikabelkorrosion./9 Mitteilung/, Techn. Mitt. PTT 1959, nr 3, s. 81.
11. Meister H.: Der Kathodischerchutz von Telephonkabeln. Techn. Mitt. PTT, 1957, nr 1, s. 7-14.
12. CCITT. Document nr 20, 25 mars 1963. Modification de l'annexe à la question 8/VI.

