

Zeitschrift: Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri

Band: 54 (1976)

Heft: 6

Artikel: Labensdaueruntersuchungen an Röhrenplatten-Akkumulatoren für stationären Betrieb : 1. Teil = Essais de durée de vie concernant des accumulateurs stationnaires à électrodes tubulaires : 1re partie

Autor: Gerber, Theodor

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-875833>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 17.11.2024

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

Lebensdaueruntersuchungen an Röhrenplatten-Akkumulatoren für stationären Betrieb (1. Teil)

Essais de durée de vie concernant des accumulateurs stationnaires à électrodes tubulaires (1^{re} partie)

Theodor GERBER, Bern

621.355.2:620.169.1

Zusammenfassung. Die vorliegende Arbeit betrifft Untersuchungen an Röhrenplattenakkumulatoren, wie sie bei den PTT-Betrieben für die Fernmelde-Gleichstromversorgung verwendet werden. Sie enthält Einzelheiten über den Einfluss der Betriebsspannung auf den Strom- und Wasserbedarf, auf die sogenannte Antimonvergiftung sowie auf Korrosions- und damit Alterungsvorgänge. Ferner werden Kriterien zur Ermittlung der optimalen Ladungserhaltungsspannung aufgestellt. Die Ergebnisse stützen sich auf Messungen und Untersuchungen, die während fast anderthalb Jahrzehnten unter Laboratoriumsbedingungen an einem Akkumulatorkollektiv durchgeführt wurden.

Résumé. Le présent article décrit les essais portant sur des accumulateurs à électrodes tubulaires, tels que les utilise l'Entreprise des PTT pour l'alimentation en courant continu de ses installations de télécommunication. L'auteur précise l'influence de la tension d'exploitation sur les besoins en courant et en eau, sur la dégradation par l'antimoine ainsi que sur les phénomènes de corrosion (vieillesse). On établit, d'autre part, des critères servant à déterminer la tension optimale de maintien de la charge. Les résultats découlent de mesures et d'essais effectués en laboratoire sur un groupe d'accumulateurs pendant près de quinze ans.

Prove di durata eseguite su accumulatori con placche tubolari per l'esercizio stazionario (1^a parte)

Riassunto. Il presente saggio si riferisce a prove eseguite su accumulatori con placche tubolari e dimostra come quest'ultimi sono impiegati dall'Azienda svizzera delle PTT per l'alimentazione a corrente continua degli impianti delle telecomunicazioni. Sono inoltre descritte le particolarità relative all'influsso della tensione d'esercizio sul fabbisogno di corrente elettrica e di acqua, sulla cosiddetta degradazione a causa dell'effetto provocato dall'antimonio, come pure sui processi di corrosione e con ciò di invecchiamento. Vengono poi elencati i criteri necessari per la determinazione della tensione ottimale di mantenimento della carica. I risultati si basano su misurazioni ed esami che sono stati eseguiti in laboratorio durante quasi quindici anni su gruppi di accumulatori.

1 Einleitung und Rückblick

Die gesamte Fernmelde-Gleichstromversorgung der PTT-Betriebe stützt sich heute, was die Speicherung elektrischer Energie betrifft, ausschliesslich auf die sogenannten Röhrenplatten-Akkumulatoren. Dieser Akkumulatortyp wurde 1950 von der schwedischen Firma Tudor zum Patent angemeldet. Noch vor Ablauf des Jahrzehnts fanden derartige in der Schweiz hergestellte Akkumulatoren vorerst Eingang in Teilnehmeranlagen und Verstärkerämtern, später auch in Amtszentralen und Fernmeldezentren. Sie verdrängten schliesslich die früher verwendeten Grosseoberflächenbatterien (GO-Batterien) vollständig. Mit dem konsequenten Ersatz der GO- durch Röhrenplattenbatterien dürften die schweizerischen Fernmeldebetriebe wohl einzig dastehen.

Selbstverständlich sind zuvor umfangreiche Abklärungen und Untersuchungen über Eigenschaften und Betriebserfordernisse dieser Akkumulatoren vorgenommen worden. Vor allem ging es darum, die optimale Betriebsspannung festzulegen sowie die adäquaten Stromversorgungsanlagen für den «Schwebeladungsbetrieb», bei dem die Batterie normalerweise nicht als aktive Stromquelle eingesetzt wird, zu spezifizieren.

Es entbehrt nicht eines gewissen Reizes, rückblickend verschiedene Ansichten über die geeignetste Betriebsweise von Bleiakkumulatoren zusammenzufassen:

- «Die Batterie muss arbeiten»
- «Häufige Tiefentladungen mit nachfolgend kräftigen Wiederaufladungen sind nötig»
- «Periodische Starkladungen, Sicherheits- und Ausgleichsladungen sind erforderlich»

1 Introduction et rétrospective

Toute l'alimentation en courant continu des installations de télécommunications de l'Entreprise des PTT repose aujourd'hui, pour ce qui a trait à l'emmagasinage d'énergie électrique, uniquement sur les batteries à électrodes tubulaires. En 1950, la maison suédoise Tudor sollicite un brevet pour ce type d'accumulateur. Au cours de la décennie qui suivit, de telles batteries fabriquées en Suisse furent introduites tout d'abord dans les installations d'abonnés et les stations d'amplificateurs, puis dans les centraux du réseau et les centres de télécommunication. Elles supplantèrent finalement les batteries à plaques de grande surface (batteries GO). L'Entreprise des PTT suisses est l'une des seules administrations qui a remplacé systématiquement le modèle GO par des batteries à électrodes tubulaires.

Il est évident qu'une telle décision a été précédée d'investigations et d'essais approfondis sur les propriétés de ces accumulateurs et sur les exigences auxquelles ils devaient satisfaire dans l'exploitation. Il s'agissait surtout de déterminer la tension de service optimale et de spécifier les installations d'énergie adéquates, capables d'assurer la «charge flottante» où la batterie ne joue en général pas le rôle de source de courant active.

Un coup d'œil rétrospectif sur divers avis exprimés au sujet de la meilleure manière d'exploiter les accumulateurs au plomb ne manque pas d'un certain intérêt. Il y a lieu de citer:

- «La batterie doit travailler»
- «Il est nécessaire de procéder à des décharges poussées suivies de charges vigoureuses»

– «Auf regelmässige Kapazitätsproben kann nicht verzichtet werden».

Allgemein als richtig anerkannt ist heute der mit konstanter Spannung durchgeführte Schwebeladungsbetrieb, der sich zudem für die Dauerstromversorgung von Fernmeldeanlagen problemlos eignet.

In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass sich auch die Auffassungen über die anzuwendenden «Schwebeladungsspannungen» änderten. Es fand ein Abstieg von grösseren zu kleineren Spannungen statt, wie folgende Empfehlungen zeigen, wobei die Werte vor 1962 für Grosseoberflächenbatterien, nachher für Röhrenplatten-Akkumulatoren gelten:

1947	2,2...2,4 V	«Spannung muss nicht allzu genau eingehalten werden» [1]
1956	2,30...2,35 V 2,20...2,25 V	während 1...2 Jahren, anschliessend; keine Nachladung nötig [2]
1962	2,2...2,35 V	«halbjährliche Ladung nötig, da bei 2,30 V keine Gewähr besteht, dass die Batterie über Jahre hinaus geladen bleibt» [3]
1962	2,2...2,3 V	«halbjährliche Teilentladungen nötig» [4]
1967	2,20...2,25 V	als zulässiger Bereich [5]
1967	2,20 V	als optimaler Wert, keine Nachladungen nötig [5]
1972	2,23 V	±1% als heute noch gültige PTT-Vorschrift, keine Nachladungen nötig [6]

Diese zuletzt angeführte mittlere Zellenspannung von 2,23 V ergibt sich bei einer 48-V-Anlage aus der etwas erhöhten Nennspannung $U = 49$ V und der Zellenzahl $Z = 22$ zu

$$U/Z = 2,227 \approx 2,23 \text{ V/Zelle}$$

Der Frage der optimalen Spannung wurde natürlich auch im Ausland nachgegangen. Es würde zu weit führen, alle diesbezüglichen Veröffentlichungen zu zitieren. Als Beispiel seien jedoch einige Zellspannungswerte erwähnt:

1951	2,2 V ± 2% ($\approx 2,16...2,24$ V) [7]
1955	2,18 V als Minimum [8]
1966	2,23 V ± 1% ($\approx 2,21...2,25$ V) [9, 10]
1968	2,225 V ± 0,5% [11]
1971	2,18 V ± 1% [12, 13]

Die letzte Angabe stützt sich auf elektrochemische Untersuchungen und gilt, wie übrigens auch alle anderen Werte, für eine Säuredichte von 1,24...1,25 g/cm³. (PTT-Vorschrift für stationäre Röhrenplatten-Akkumulatoren: 1,24 g/cm³. Höhere Säuredichten bedingen eine höhere Spannung und umgekehrt.) Die Deutsche Bundespost schreibt ebenfalls 2,23 V ± 1% vor [9].

2 Motivierung

Die in der Einleitung zusammengestellten Empfehlungen für die günstigste Betriebsspannung stützen sich fast durchwegs auf nur kurze Beobachtungs- und Versuchszeiten. Zum Teil wurden dabei Messungen, unter anderem Kapazitätsproben, mehrmals während einiger Monate durchgeführt, so dass nicht von einem einigermassen ungestörten Schwebeladungsbetrieb gesprochen werden darf. Im Gegensatz dazu basiert die bereits zitierte, 1960 in der Abteilung Forschung und Entwicklung aufgegriffene und 1967 ver-

– «De fortes charges périodiques ainsi que des charges de sécurité et d'égalisation sont indispensables»
– «On ne peut renoncer à des essais de capacité réguliers».

D'une manière générale, on reconnaît actuellement qu'il est correct de charger les batteries à une tension constante, selon le principe de la charge flottante, qui se prête d'ailleurs parfaitement à l'alimentation sans coupure des installations de télécommunication.

A ce propos, le fait que les conceptions concernant les tensions à appliquer pour la charge flottante ont évolué mérite d'être signalé. On passa progressivement de tensions plus élevées à des tensions plus faibles, comme le montrent les recommandations qui suivent, les valeurs utilisées avant 1962 pour les batteries à plaques de grande surface s'appliquant plus tard aux accumulateurs à électrodes tubulaires:

1947	2,2...2,4 V	«La tension ne doit pas être respectée de manière par trop précise» [1]
1956	2,30...2,35 V 2,20...2,25 V	pendant 1...2 ans et par la suite, une recharge n'est pas nécessaire [2]
1962	2,2...2,35 V	«Charge semestrielle nécessaire, vu que la tension de 2,3 V ne garantit pas que la batterie reste chargée pendant des années» [3]
1962	2,2...2,3 V	«Décharge partielle tous les six mois nécessaire» [4]
1967	2,20...2,25 V	en tant que plage admissible [5]
1967	2,20 V	en tant que valeur optimale, des recharges ne sont pas nécessaires [5]
1972	2,23 V ± 1%	prescription PTT encore valable aujourd'hui, des recharges ne sont pas nécessaires [6]

La tension moyenne par élément de 2,23 V figurant en dernier sur la liste résulte, dans le cas d'une installation à 48 V, de la tension nominale accrue à $U = 49$ V et du nombre des éléments $Z = 22$; elle s'exprime par

$$U/Z = 2,227 \approx 2,23 \text{ V par élément}$$

A l'étranger, on se préoccupa naturellement aussi de la question de la tension optimale. Citer tout ce qui a été publié à ce sujet dépasserait les limites de cet article. Quelques tensions par élément serviront d'exemple:

1951	2,2 V ± 2% ($\approx 2,16...2,24$ V) [7]
1955	2,18 V comme minimum [8]
1966	2,23 V ± 1% ($\approx 2,21...2,25$ V) [9, 10]
1968	2,225 V ± 0,5% [11]
1971	2,18 V ± 1% [12, 13]

Cette dernière indication se fonde sur des essais électrochimiques et s'applique, comme d'ailleurs toutes les autres valeurs, à une densité d'acide de 1,24...1,25 g/cm³ (prescription PTT pour batteries stationnaires à électrodes tubulaires: 1,24 g/cm³; des densités d'acide plus élevées exigent des tensions accrues et inversement). Les postes fédérales d'Allemagne prescrivent également une tension de 2,23 V ± 1% [9].

2 Motivation

Les recommandations récapitulées au début sur la tension de service la plus favorable reposent presque uniquement sur des observations et des essais de courte durée. Au cours de ceux-ci, des mesures ont parfois été faites, notamment des essais de capacité répétés plusieurs fois pendant

öffentliche Arbeit «Ermittlung der optimalen Ladungserhaltungsspannung von Röhrenbatterien» [5] auf einer fünfjährigen Versuchsdauer. Dabei wurden sowohl möglichst konstante Bedingungen eingehalten als auch möglichst wenig störende Eingriffe vorgenommen. Die Untersuchungen lieferten damals bereits verbindliche Angaben zu folgenden Punkten:

- Optimale Ladungserhaltungsspannung
- Tolerierbarer Spannungsbereich
- Zulässigkeit des reinen Schwebeladungsbetriebes
- Zu erwartende Lebensdauer.

Es bestand von Anfang an die Absicht, diese Versuche bis zum Totalausfall aller Zellen weiterzuführen, was nun im Laufe von nahezu 15 Jahren eingetreten ist. Somit können die früher erarbeiteten Ergebnisse bestätigt oder präzisiert werden, ohne Extrapolationen vornehmen zu müssen. Schliesslich dürfte das angefallene und nach verschiedenen Gesichtspunkten verarbeitete Datenmaterial sowohl für Hersteller als auch für Benutzer und Betreuer von Akkumulatoren von Interesse sein, findet man doch in der Fachliteratur kaum umfassende Angaben über langzeitliche Änderungen der Kapazität, des Schwebeladungsstroms, des Innenwiderstandes, der Elektrolytzusammensetzung usw. Diese Lücke auszufüllen und experimentell fundierte Erkenntnisse über die optimale Ladungserhaltungsspannung bekanntzugeben ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Selbstverständlich dient ein derartig aufwendiger Versuch auch für vergleichende Qualitätsprüfungen an verschiedenen Fabrikaten. Darauf kann jedoch im Rahmen dieser Veröffentlichung aus naheliegenden Gründen nicht eingegangen werden.

3 Terminologie

Nachfolgend sind häufig wiederkehrende Begriffe und Kurzbezeichnungen definiert. Besonders zu beachten ist, dass unter Kapazität, Spannung und Strom nicht allgemeine, sondern spezifische Grössen zu verstehen sind.

Akkumulator Röhrenplatten-Akkumulator (siehe Kurzbeschreibung in Abschnitt 4)

Kapazität C Verhältnis von effektiver Kapazität C_{eff} zu Anfangskapazität C_o (reine Verhältniszahl oder %-Wert):

$$C = \frac{C_{eff}}{C_o}$$

Nennkapazität C_{Nenn} listenmässiger Kapazitätswert in Ah; im allgemeinen ist $C_{Nenn} \neq C_o$

Spannung U Zellenspannung
Konstantspannung im Betrieb oder unter Versuchsbedingungen konstant gehaltene Zellenspannung

Ladungserhaltungsspannung¹ } Spannung, bei der die
Schwebeladungsspannung } Selbstentladung gerade kompensiert wird
Schwebeladungsbetrieb } Betrieb mit Ladungserhaltungsspannung
Ladungserhaltungsbetrieb }

¹ Der Ausdruck «Ladeerhaltungsspannung» sollte vermieden werden

quelques mois, si bien qu'on ne peut plus parler d'un régime en charge flottante tant soit peu régulier. En revanche, le travail entrepris en 1960 par la Division des recherches et du développement et publié en 1968 sous le titre «Détermination de la tension optimale de maintien de la charge de batteries à électrodes tubulaires» [5] table sur une période d'essais de cinq ans. A cette occasion, on s'est efforcé de maintenir des conditions constantes et de limiter au minimum les interventions. A l'époque déjà, ces investigations ont clairement mis en évidence les points suivants:

- Tension de maintien de la charge optimale
- Plage des tensions acceptables
- Admissibilité de la charge flottante pure
- Durée de vie présumée.

Dès le début, on avait l'intention de poursuivre ces essais jusqu'à la défaillance totale de tous les éléments, ce qui s'est produit après une quinzaine d'années. Ainsi, les résultats acquis autrefois peuvent être confirmés et précisés, sans qu'il soit nécessaire d'extrapoler. Finalement, les données collectées et analysées selon divers critères intéresseront sans doute tant les fabricants d'accumulateurs que ceux qui les utilisent et les entretiennent, car les ouvrages spécialisés contiennent peu d'indications sur les modifications de capacité à long terme, le courant de charge flottante, la résistance interne, la composition de l'électrolyte, etc. Le présent article vise à combler cette lacune et à faire connaître des résultats fondés sur l'expérience au sujet de la tension optimale de maintien de la charge. Il est clair que des essais aussi poussés ont également porté sur des comparaisons de qualité entre les différentes marques d'accumulateurs. Pour des raisons évidentes, cette question ne peut être traitée dans les limites de cet article.

3 Terminologie

Un certain nombre de notions courantes et d'abréviations sont définies ci-après. Par capacité, tension et courant, on n'entend pas ici les grandeurs générales, mais les grandeurs spécifiques.

Accumulateur Accumulateur à plaques tubulaires (voir description succincte sous 4)

Capacité C Rapport entre la capacité effective C_{eff} et la capacité initiale C_o (proportion pure ou taux en %)

$$C = \frac{C_{eff}}{C_o}$$

Capacité nominale C_{nom} Valeur de la capacité en Ah selon le fabricant, en général $C_{nom} \neq C_o$

Tension U Tension par élément
Tension constante Tension par élément maintenue constante en cours d'exploitation ou lors d'essais

Tension de maintien de la charge } Tension pour laquelle l'auto-décharge est juste
Tension de charge flottante } compensée

Régime en charge flottante } Exploitation avec tension de
Régime de maintien de la charge } maintien de la charge

Optimale Spannung	Spannung, bei der die längste Lebensdauer erreicht wird	Tension optimale	Tension permettant d'atteindre une durée de vie maximale de la batterie
Strom	spezifischer, auf die Einheitskapazität $C_0 = 1 \text{ Ah}$ bezogener Strom, der notwendig ist, um eine bestimmte Spannung aufrechtzuerhalten («Spannungserhaltungstrom»); in mA/Ah angegeben	Courant	Courant spécifique se rapportant à la capacité unité $C_0 = 1 \text{ Ah}$, nécessaire pour maintenir une certaine tension («courant de maintien de la tension»); indiqué en mA/Ah
Zeit T	Versuchs- oder Lebensdauer in Jahren	Temps T	Durée d'essai ou durée de vie en années

4 Versuchsmaterial, Versuchsbedingungen, erfasste Daten

Als Versuchsmaterial standen listenmässige Röhrenchenplatten-Akkumulatoren schweizerischer Herkunft zur Verfügung. Ihre positiven Platten bestehen je nach Fabrikat aus Kunststoff- oder Glasseideröhrenchen (in den Varianten: Einfach- und Doppelröhrenchen), die mit aktiver Masse gefüllt sind. Jedes Röhrenchen enthält als Stromleiter eine sogenannte Bleiseele. Die negativen Platten sind Gitterplatten; ihre aktive Masse befindet sich in den Gitterzwischenräumen. Die Gitter und die übrigen stromleitenden Teile beider Plattenarten bestehen aus festigkeits- und giesstechnischen Gründen aus antimonlegiertem Blei. Die Platten sind voneinander durch Kunststoffseparatoren getrennt.

Anzahl verwendeter Akkumulatoren:

24 Batterien zu je 3 Zellen

- Nennkapazität 20 Ah
- Säuredichte 1,24 g/cm³ (angeliefert mit 1,21 g/cm³, nach einem Jahr erhöht)
- Antimongehalt 10...11,5% in den positiven Gittern
8...8,5% in den negativen Gittern
- Fabrikationsstand 1960

Diese Batterien wurden für den in Teil 5 beschriebenen *Hauptversuch* eingesetzt, wobei 6 verschiedene Konstantspannungen mit Stufensprüngen von 50 mV zur Anwendung gelangten.

- Spannungen 2,15, 2,20, 2,25, 2,30, 2,35, 2,40 V/Zelle
- Mittlere Spannungsschwankung $\pm 5 \text{ mV}$
- Gegen Versuchsende ca. $\pm 8 \text{ mV}$

6 Einzelzellen

- Nennkapazität 600 Ah
- Säuredichte 1,24 g/cm³
- Antimongehalt 8,5...11% in den positiven Gittern
6,5...8,5% in den negativen Gittern
- Fabrikationsstand 1960
- Verwendung für einen *Zusatzversuch* (siehe Teil 6).

Die Raumtemperatur wurde bei allen Versuchen thermostatisch auf 20 °C gehalten.

Der Einbezug von Spannungen, die zum Teil wesentlich über dem zu erwartenden optimalen Wert liegen, wurde bewusst vorgenommen. Dies einerseits, um die Spannungsabhängigkeit verschiedener interessierender Eigenschaften systematisch zu erfassen, andererseits um abgestufte zeitrafende Effekte im Blick auf Qualitätsprüfungen zu erzielen.

4 Matériel d'essai, conditions d'essai, données collectées

En tant que matériel d'essai, on disposait d'accumulateurs à électrodes tubulaires du commerce de fabrication suisse. Leurs plaques positives sont, suivant la marque, en tubes de matière synthétique ou de soie de verre (dans les variantes tube simple/tube double) remplis de masse active. Le conducteur de courant se présente sous forme d'une tige de plomb placée sur l'axe des tubes. Les plaques négatives sont grillagées, la matière active se trouvant dans les cavités de la grille. Pour des raisons de résistance des matériaux et de technique de fonte, les grilles et les autres parties conductrices des deux types de plaques sont constituées en alliage plomb-antimoine. L'écart entre les plaques est assuré par des séparateurs en matière synthétique.

Accumulateurs utilisés

24 batteries ayant chacune 3 éléments

- Capacité nominale 20 Ah
- Densité d'acide 1,24 g/cm³ (1,21 g/cm³ à la livraison, valeur augmentée après une année)
- Teneur en antimoine 10...11,5% pour les grilles positives
8...8,5% pour les grilles négatives
- Technologie de fabrication 1960

Ces batteries ont été utilisées pour l'*essai principal* décrit sous le paragraphe 5, étant entendu que 6 tensions constantes différentes ont été employées, avec un échelonnement de 50 mV, à savoir 2,15, 2,20, 2,25, 2,30, 2,35, 2,40 V par élément

- Variation moyenne de tension $\pm 5 \text{ mV}$
- A la fin des essais environ $\pm 8 \text{ mV}$

6 Eléments pris séparément

- Capacité nominale 600 Ah
- Densité d'acide 1,24 g/cm³
- Teneur en antimoine 8,5...11% pour les grilles positives
6,5...8,5% pour les grilles négatives
- Technologie de fabrication 1960
- Utilisation pour un *essai complémentaire* (voir paragraphe 6)

Durant tous les essais, la température des locaux était maintenue à une valeur constante de 20°C par des thermostats. Il a été sciemment recouru à des tensions qui étaient en

Folgende Daten wurden teils laufend, teils periodisch festgehalten:

- Spannung
- Strom
- Innenwiderstand
- Kapazität
- Säuredichte
- Perchlorsäuregehalt des Elektrolyten
- Wasserverbrauch
- Lebensdauer
- Ergebnis der Demontagen.

Zu den Kapazitätsproben ist noch zu ergänzen:

- Häufigkeit halbjährlich während der 5 ersten Jahre, später jährlich
- Entlade- und Ladestrom 10stündig, das heisst 2 A für 20-Ah-Typen, 60 A für 600-Ah-Typen
- Endspannung 1,80 V
- Kapazitätswerte auf 20 °C mittlere Säuretemperatur umgerechnet.

5 Ergebnisse des Hauptversuchs mit Zellen von 20 Ah

51 Vorbemerkungen

Die Akkumulatoren waren in 6 Spannungsgruppen eingeteilt. Die mittleren Zellenspannungen dieser Gruppen entsprachen den bereits in Abschnitt 4 erwähnten sechs Konstantspannungen von 2,15...2,40 V (50-mV-Sprünge).

Die in den folgenden Abschnitten mitgeteilten Ergebnisse stellen im allgemeinen Mittelwerte des zur Verfügung gestandenen Akkumulatorenkollektivs dar. Bei Unterschieden zwischen den Fabrikaten sind Einzelwerte aufgeführt, besonders dann, wenn Korrelationen zwischen Lebensdauer und typischen Eigenschaften bestehen.

52 Kapazität, Lebensdauer, Gütezeiffer

Das langzeitliche Verhalten der Kapazität sowie die Lebensdauer sind entscheidende Kriterien für die Qualitätsbeurteilung. In *Figur 1* ist der Kapazitätsverlauf (mit den Spannungen als Parameter) dargestellt. Es ist ersichtlich, dass eine systematische Reihenfolge besteht: von den beiden 2,15-V-Kurven abgesehen, nimmt mit abnehmender Spannung die Zeit zu, bis die 50%-Kapazitätsgrenze erreicht wird. Bei 2,15 V können zwei Fälle unterschieden werden: der Kurvenzug links aussen stellt den Normalfall dar, bei dem die Lebensdauer nur etwa zwei Jahre beträgt, da die Zellen sulfatieren. Wie zusätzliche Versuche zeigten, kann ihre Lebensdauer durch Tiefentladungen mit anschliessenden Wiederaufladungen bestenfalls auf vier Jahre verlängert werden. Die 2,15-V-Spezialkurve gilt für einzelne, gegen «Tiefspannungsbetrieb» besonders unempfindliche Zellen; sie werden auch weiterhin durch ihr besonderes Verhalten auffallen.

Durchformierung und damit Kapazitätsgewinn erfolgen je nach Spannung mehr oder weniger rasch. Bei 2,20 V sind sowohl Kapazitätzunahme als auch Lebensdauer am grössten, was auf schonende Durchformierung und geringe Korrosionsangriffe zurückzuführen ist. Oberhalb von 2,25 V verlaufen diese Vorgänge vehementer.

Zusammenfassende Ergebnisse sind in *Tabelle I* eingetragen. Es bedeuten:

- C_{max} Kapazitätshöchstwert
 T Betriebsdauer, bis C_{max} erreicht ist

partie sensiblement supérieures à la valeur optimale présumée. Ce faisant, il était possible, d'une part, d'analyser systématiquement certaines propriétés dépendant de la tension, d'autre part, d'obtenir des effets accélérés et gradués en vue des tests de qualité.

Les données suivantes ont été enregistrées soit au fur et à mesure, soit périodiquement:

- Tension
- Courant
- Résistance interne
- Capacité
- Densité d'acide
- Teneur en acide perchlorique de l'électrolyte
- Consommation d'eau
- Durée de vie
- Résultat du démontage des éléments.

En ce qui concerne les essais de capacité, il faut encore ajouter:

- Fréquence des essais tous les six mois pendant les 5 premières années, puis une fois par année
- Courant de charge et courant de décharge 2 A pour les modèles de 20 Ah et 60 A pour ceux de 600 Ah (charge et décharge en 10 h)
- Tension finale 1,80 V
- Valeurs de capacité converties à une température moyenne de l'acide de 20°C

5 Résultats de l'essai principal portant sur des éléments de 20 Ah

51 Remarques préliminaires

Les accumulateurs étaient répartis en 6 groupes de tensions. Les tensions moyennes par élément correspondaient, pour chaque groupe, aux six tensions constantes de 2,15...2,40 V évoquées au paragraphe 4 (écarts de 50 mV).

Les résultats communiqués dans les paragraphes suivants représentent en général des valeurs moyennes du groupe d'accumulateurs considéré. Les différences entre les marques ont été notées sous forme de valeurs individuelles, notamment lorsqu'il y avait des corrélations entre la durée de vie et des propriétés typiques.

52 Capacité, durée de vie, indice de qualité

Le comportement à longue échéance de la capacité ainsi que la durée de vie sont des critères déterminants pour l'évaluation de la qualité. La *figure 1* représente l'allure de la capacité (avec la tension comme paramètre). Les courbes présentent une caractéristique systématique si l'on exclut les deux correspondant à 2,15 V: plus la tension est faible, plus la durée pour laquelle la capacité tombe à 50% est grande.

A 2,15 V, on distingue deux cas. La courbe tracée à gauche montre ce qui se passe habituellement: en raison du sulfatage des éléments, la longévité ne dépasse pas 2 ans environ. Des essais supplémentaires ont montré qu'il était possible de prolonger leur durée de vie à quatre ans au plus par des décharges poussées suivies de recharges. La courbe spéciale 2,15 V s'applique à des cas isolés d'éléments particulièrement insensibles au «service à basse tension»; ils continueront d'ailleurs à sortir du lot en raison de leur comportement spécial.

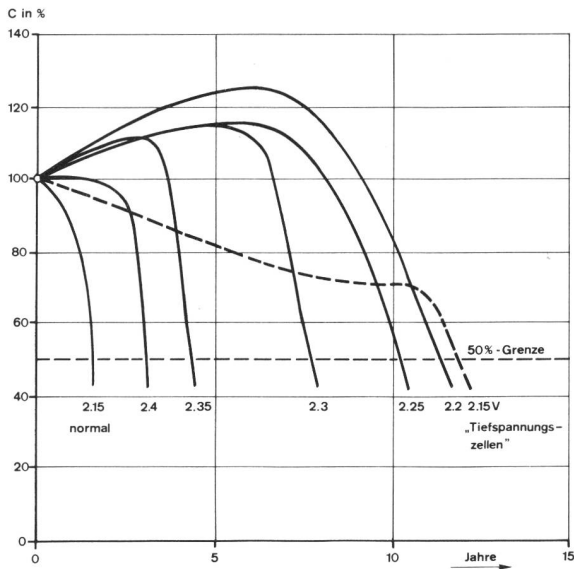


Fig. 1 Kapazitätsverlauf von 20-Ah-Zellen – Allure de la capacité d'éléments de 20 Ah

In – En
Normal – Normale
50%-Grenze – Limite de 50 %
Tiefspannungszellen – Eléments à basse tension
Jahre – Ans

- T_C praktisch nutzbare Lebensdauer, das heisst bis nur noch 50% der Anfangskapazität vorhanden sind
- T_Z mittlere Lebensdauer, das heisst bis 50% der Zellen ausgefallen sind
- T_{max} maximale Lebensdauer, das heisst bis auch die langlebige Zelle ausgefallen ist; dieser nur interesshalber aufgeführte Wert ist ohne praktische Bedeutung.

Der direkte Zusammenhang zwischen Spannung und Lebensdauer geht aus der Darstellung in *Figur 2* hervor. Bei 2,15 V ist die grosse Variationsbreite von 2...12 Jahren offensichtlich. Die T_Z -Kurve verläuft erwartungsgemäss.

Als eigentliche Qualitätskriterien können die mittlere Kapazität \bar{C} und die hier als Güteziffer G eingeführte Kombination von T_C und \bar{C} betrachtet werden. Es gelten die Beziehungen

$$\bar{C} = \frac{1}{T_C} \int_0^{T_C} C(T) \cdot dT$$

$$G = T_C \cdot \bar{C}$$

Tabelle I. Kapazitäten, Lebensdauer, Güteziffer von 20-Ah-Zellen
Tableau I. Capacités, longévités et indice de qualité d'éléments de 20 Ah

U Volt Volts	C_{max} %	T Jahre Ans	T_C Jahre Ans	T_Z Jahre Ans	T_{max} Jahre Ans	\bar{C} %	$G = T_C \cdot \bar{C}$
2,15	100	0	2,0/11,7*	2,0/7,8*	12,0*	80*	9,4*
2,20	124	7	11,2	10,7	12,0	108	12,1
2,25	116	7	10,2	9,5	14,0	105	10,7
2,30	115	4	7,8	7,3	10,5	104	8,1
2,35	111	3	4,3	4,6	6,0	103	4,4
2,40	100	0	3,0	3,3	4,5	96	2,9

* Diese Werte (bei T_C und T_Z die grösseren) sind nur für besonders «tiefspannungsfeste» Zellen gültig – Ces valeurs (les plus élevées pour T_C et T_Z) ne s'appliquent qu'à des éléments fonctionnant particulièrement bien à basse tension

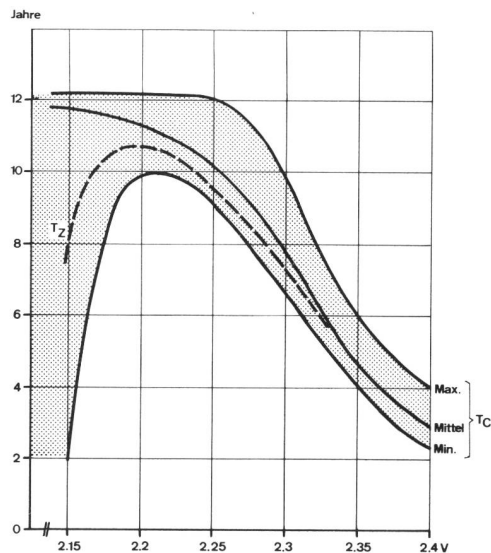


Fig. 2 Lebensdauer von 20-Ah-Zellen in Abhängigkeit von der Spannung – Durée de vie d'éléments de 20 Ah en fonction de la tension

Jahre – Ans
Maximum – Maximum
Mittel – Moyenne
Minimum – Minimum

L'achèvement de la formation et le gain de capacité qui en résulte se produisent plus ou moins rapidement, suivant la tension. A 2,20 V, tant l'augmentation de capacité que la longévité sont les plus grandes, ce qui est dû à une formation douce et progressive et à une corrosion faible. Ces phénomènes s'intensifient considérablement au-dessus de 2,25 V.

Le *tableau I*, dans lequel les symboles suivants sont utilisés, récapitule les résultats obtenus.

- C_{max} Valeur maximale de la capacité
- T Durée d'exploitation après laquelle C_{max} est atteinte
- T_C Durée de vie utile, c'est-à-dire temps après lequel la capacité n'est plus que 50% de la valeur initiale
- T_Z Durée de vie moyenne, c'est-à-dire temps après lequel 50% des éléments ne fonctionnent plus
- T_{max} Durée de vie maximale, c'est-à-dire temps après lequel même l'élément le plus résistant ne fonctionne plus; cette valeur, mentionnée uniquement à titre indicatif, n'a aucune signification pratique

La relation directe entre la tension et la durée de vie ressort des courbes de la *figure 2*. A 2,15 V, la plage de varia-

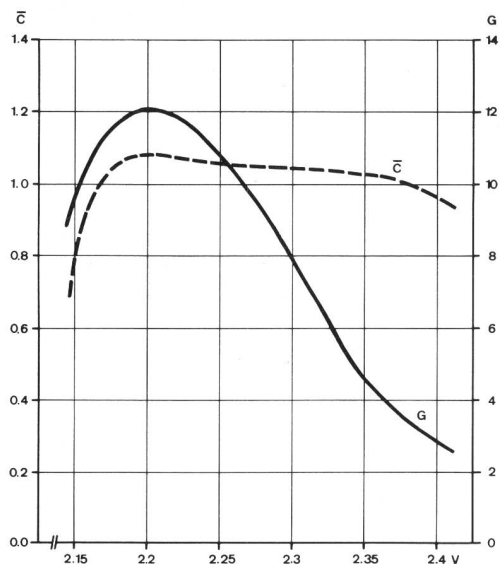


Fig. 3
Mittlere Kapazität \bar{C} und Güteziffer G von 20-Ah-Zellen in Abhängigkeit von der Spannung – Capacité moyenne \bar{C} et indice de qualité G d'éléments de 20 Ah en fonction de la tension

Diese Werte sind ebenfalls in Tabelle I eingetragen und ihre Spannungsabhängigkeit in Figur 3 veranschaulicht. \bar{C} wurde durch parabolische Interpolation der C -Kurven und numerischer Integration errechnet. Auch in dieser Darstellung erweist sich die Spannung von 2,20 V als am günstigsten, da hier die Gütezahl G ihren Höchstwert erreicht.

Zwischenbilanz

- Bei 2,20 V sind Maximalkapazität (C_{max}), mittlere Kapazität (\bar{C}), Lebensdauer (T_c), vom Sonderfall der «Tiefspannungsbatterien» abgesehen, und vor allem die Güteziffer (G) am grössten.
- Bei 2,25 V und auch schon bei der im Betrieb angewandten Spannung von 2,23 V sind diese Werte bereits merklich kleiner.

53 Strom, Spannung, Antimoneinfluss

Ein weiteres Kriterium, das für den Betrieb von praktischer Bedeutung ist und in direktem Zusammenhang mit der Lebensdauer steht, ist der Strombedarf. Falls der Strom grösser ist als für die Ladungserhaltung notwendig, wird er zum Elektrolyse- und Korrosionsstrom mit entsprechend schädlichen Auswirkungen. Er nimmt selbstverständlich mit steigender Spannung zu. Bei antimonlegierten Platten tritt noch ein zusätzlicher Effekt auf, verursacht durch die sogenannte «Antimonvergiftung» [14]. Dabei wandert Antimon (Sb) von den positiven zu den negativen Platten, schlägt sich dort nieder und vermindert das Plattenpotential. Mit einiger Verzögerung wird dieser Vorgang auch durch das in den negativen Gittern zulegierte Antimon unterstützt. Infolge dieser Potentialabsenkung steigt trotz konstanter Zellenspannung der Strom im Laufe der Zeit an, und zwar, wie aus Tabelle II ersichtlich ist, recht erheblich. Für die Spannung 2,15 V sind zwei Spalten vorhanden. Die erste bezieht sich wiederum auf «normale» Zellen, die bei dieser tiefen Spannung keine lange Lebensdauer erreichen. In der zweiten Spalte sind die Ströme für die bereits erwähnten «Tiefspannungszellen» eingetragen. In Figur 4 ist der zeitliche Verlauf dieser Ströme, mit der Spannung als Parameter, veranschaulicht.

tion considerable de 2...12 ans est manifeste. L'allure de la courbe T_z est telle que l'on s'y attendait.

En tant que critères de qualité, on peut considérer la capacité moyenne \bar{C} et l'indice de qualité G résultant de la combinaison de T_c et de \bar{C} .

S'appliquent en l'occurrence les relations

$$\bar{C} = \frac{1}{T_c} \int_0^{T_c} C(T) \cdot dT$$

$$G = T_c \cdot \bar{C}$$

Ces valeurs sont également reportées dans le tableau I, et la figure 3 illustre de quelle manière elles dépendent de la tension. \bar{C} a été calculé par interpolation parabolique des courbes C et par intégration numérique. Ce diagramme met en évidence que la tension de 2,20 V est la plus favorable, vu qu'elle correspond à l'indice de qualité G maximum.

Bilan intermédiaire

- Mis à part le cas particulier des «batteries basse tension», la tension de 2,20 V engendre des valeurs optimales pour la capacité maximale (C_{max}), la capacité moyenne (\bar{C}), la durée de vie (T_c) et surtout pour l'indice de qualité (G).
- A 2,25 V et même à la tension de 2,23 V usuelle dans l'exploitation, ces valeurs sont sensiblement plus faibles.

53 Courant, tension, influence de l'antimoine

La consommation de courant est un autre critère qui revêt une importance pratique dans l'exploitation, vu notamment sa relation directe avec la durée de vie. Un courant plus intense qu'il n'est nécessaire pour assurer le maintien de la charge devient un courant d'électrolyse et de corrosion, déployant les effets nuisibles que l'on sait. Il augmente bien entendu en fonction de la tension. On observe encore un effet supplémentaire pour les plaques à alliage d'antimoine, soit la «dégradation par l'antimoine» [14]. L'antimoine (Sb) qu'évacuent les plaques positives rejoint les plaques négatives où il se dépose, diminuant le potentiel des plaques. Ce phénomène est encore favorisé, avec un certain retard, par l'antimoine ajouté par alliage aux grilles négatives. En raison

Tabelle II. Strom in Abhängigkeit von Zellenspannung und Batteriealter von 20-Ah-Zellen

Tableau II. Courants en fonction de la tension par élément et de l'âge de la batterie pour des éléments de 20 Ah

Alter Jahre	Strom in mA/Ah bei Zellenspannung (V) – Courant en mA/Ah à la tension par élément de (V)							
	Mittel		Spezial					
	En moy- enne	Spéciale	2,15	2,20	2,25	2,30	2,35	2,40
0	0,15	0,10	0,35	0,55	1,0	2,0	3,5	
1	0,20	0,15	0,50	0,85	1,8	3,9	8,0	
2	0,30	0,20	0,65	1,3	3,0	7,4	25	
3	0,40	0,25	0,85	1,7	4,5	12	50	
4	0,50	0,29	1,0	2,0	5,9	19	~100	
5	0,60	0,30	1,1	2,3	7,4	30	—	
6	—	0,32	1,2	2,6	9,0	40	—	
7	—	0,33	1,3	2,9	11	—	—	
8	—	0,35	1,5	3,4	14	—	—	
9	—	0,38	1,7	4,0	17	—	—	
10	—	0,42	2,0	4,8	20	—	—	
11	—	0,50	2,6	5,8	25	—	—	
12	—	0,60	3,3	7,2	30	—	—	
13	—	0,70	4,5	~10	—	—	—	

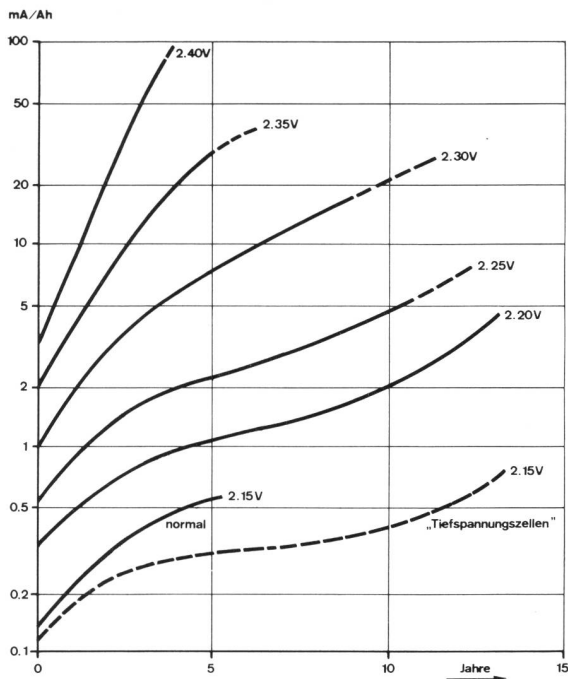


Fig. 4
Zeitlicher Verlauf der Ströme in Abhängigkeit von der Spannung –
Allure des courants dans le temps en fonction de la tension
Normal – Normale
Tiefspannungszellen – Eléments à basse tension
Jahre – Ans

Für die Spannung 2,23 V können folgende Werte herausgelesen werden:

Alter:	Strom:
0 Jahre	~ 0,5 mA/Ah
5 Jahre	~ 1,5 mA/Ah
10 Jahre	~ 3,5 mA/Ah
15 Jahre	~ 15,0 mA/Ah (extrapoliert)

Da der Strom-/Spannungsbeziehung eine wesentliche Bedeutung zukommt, ist sie zusätzlich in *Figur 5* dargestellt, wobei die Zeit als Parameter gilt. Die Steigung der eingezeichneten Hilfsgerade ist so gewählt, dass einer Spannungserhöhung von 50 mV (Stufensprung der Versuchsspannungen) eine Verdoppelung des Stromes entspricht. Man erkennt, dass diese Steigung und damit der Stromverdoppelungseffekt in weiten Bereichen dem Verlauf der Kurvenschar entspricht.

Verbesserte Technologien ermöglichen heute, hohe Antimonergehalte zu vermeiden. (Ein Hinweis auf antimongefreie Gitterlegierungen findet sich in Abschnitt 95). Der Antimonvergiftung kann zudem durch Verwendung von Separatoren mit kleiner Porengröße, ganz besonders aber durch geeignete Wahl der Härte der negativen Platten entgegengewirkt werden. Die Versuchsakkumulatoren enthielten sowohl Platten ohne und mit Spreizmittelzusatz (Expander). Wie anlässlich von Demontagen (vgl. Abschnitt 57) festgestellt wurde, wirkt sich dies bereits nach wenigen Jahren ganz eindeutig aus: Entweder sind die Minusplatten hart bis sehr hart oder dann weich, zum Teil sogar stark gequollen (gültig für den Bereich 2,20...2,25 V, somit keine vorzeitige Sulfatierung).

Aus *Figur 6* ist der wichtige Einfluss der Plattenhärte auf den die Antimonvergiftung dokumentierenden Stromverlauf ersichtlich. Die beiden Bänder umfassen je den Spannungsbereich 2,20...2,25 V. Da mikroporöse Separatoren von gleicher Beschaffenheit vorliegen, beeinflussen sie das Ergeb-

de cet abaissement de potentiel, le courant augmente avec le temps assez considérablement, malgré une tension d'élément constante, comme le montre le *tableau II*. Deux colonnes sont réservées à la tension de 2,15 V. La première se rapporte à des éléments «normaux», dont la longévité est faible à cette tension peu élevée. Dans la deuxième colonne, on trouve les courants pour les éléments «à basse tension» évoqués. La *figure 4* montre l'allure de ces courants dans le temps, la tension étant prise comme paramètre.

A la tension de 2,23 V correspondent les valeurs suivantes:

Age:	Courant:
0 an	~ 0,5 mA/Ah
5 ans	~ 1,5 mA/Ah
10 ans	~ 3,5 mA/Ah
15 ans	~ 15,0 mA/Ah (par extrapolation)

Vu que la relation courant/tension revêt une signification importante, on l'a représentée à la *figure 5*, le paramètre étant le temps. La pente de la droite auxiliaire est choisie de manière qu'une élévation de tension de 50 mV (un échelon des tensions d'essai) corresponde à un courant deux fois plus intense. On s'aperçoit que cette pente, soit l'effet de duplication du courant, correspond dans un vaste domaine à l'allure de la famille de courbes.

Aujourd'hui, grâce à des techniques améliorées, il est possible d'éviter des fortes teneurs en antimoine (il est fait mention d'alliages pour grilles exempts d'antimoine au paragraphe 95). En plus de cela, on peut parer à la dégradation par l'antimoine en utilisant des séparateurs à grandeur des pores réduite et surtout en choisissant des plaques négatives d'une dureté appropriée. Les accumulateurs d'essai étaient équipés en partie de plaques traitées avec un produit de foisonnement. Lors des démontages (cf. paragraphe 57),

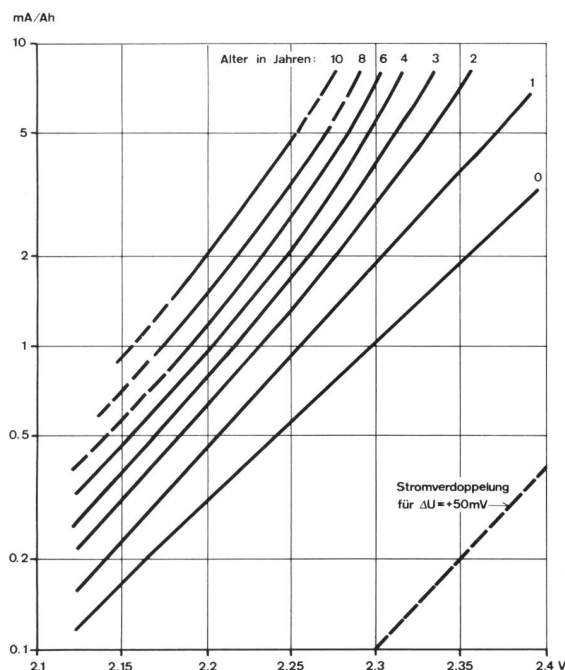


Fig. 5
Spannungsabhängigkeit des Stromes für verschiedene Altersstufen –
Variation du courant en fonction de la tension pour différentes classes d'âge

Alter in Jahren – Age en années
Stromverdoppelung für – Duplication du courant pour

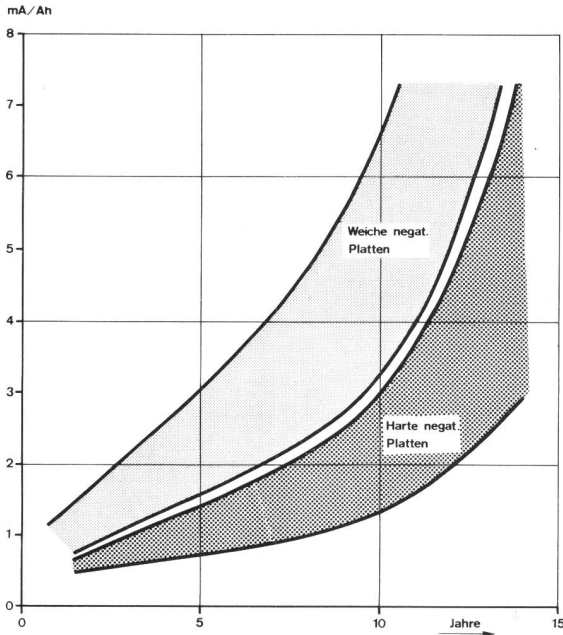


Fig. 6
Auswirkung der Antimonvergiftung bei harten und weichen negativen Platten: zeitlicher Verlauf der Ströme im Spannungsbereich 2,20...2,25 V – Effet de la dégradation par l'antimoine sur les plaques négatives dures et tendres: allure des courants dans le temps pour la plage de tensions de 2,20...2,25 V
Jahre – Ans
Antimongehalt – Teneur en antimoine

nis nicht unterschiedlich. Die Antimongehalte betragen in Zellen mit harten negativen Platten:

- 11,0% in den positiven Gittern
- 8,0% in den negativen Gittern

in Zellen mit weichen negativen Platten:

- 10,1% in den positiven Gittern
- 8,1% in den negativen Gittern

Trotz dem sogar etwas höheren Antimongehalt bei den harten Platten sind hier die Stromwerte durchschnittlich nur halb so gross wie bei den weichen Minusplatten, wie auch aus der für 2,20 V gültigen Tabelle III hervorgeht.

Zwischenbilanz

- Eine Spannungsabsenkung von 50 mV innerhalb des zulässigen Spannungsbereichs reduziert den Strom ungefähr um die Hälfte, mit entsprechend günstigen Auswirkungen auf Lebensdauer und Wasserverbrauch.
- Bereits eine Spannungsabsenkung von 2,23 V auf 2,20 V wirkt sich in dieser Hinsicht mit etwa 30% Stromreduktion positiv aus.
- Der Antimongehalt der Plattengitter ist verantwortlich für den zeitlich stark ansteigenden Strom.
- Der Antimonvergiftung kann durch kleinere Antimongehalte, durch geeignete Separatoren sowie ganz besonders durch richtige Wahl der Härte der negativen Platten begegnet werden.
- Bei Akkumulatoren mit antimonfreien Gittern findet bei Konstantspannungsbetrieb kein Stromanstieg statt.

54 Stromänderung, Relativstrom

Bereits in der früheren Arbeit [5] wurde der Versuch unternommen, aus Strombeziehungen Schlüsse auf die optimale Spannung zu ziehen. Nach einer nun fast dreimal längeren Versuchsdauer ist es möglich, diese als «analytische Auswerteverfahren» bezeichneten Methoden zu überprüfen.

on a constaté les effets manifestes de cette mesure après peu d'années déjà: les plaques négatives étaient dures ou très dures ou alors tendres, parfois fortement dilatées (valable pour la gamme de 2,20...2,25 V, donc pas de sulfatation précoce).

La figure 6 montre l'allure du courant révélant l'influence éminente de la dureté des plaques sur la dégradation par l'antimoine. Les deux secteurs représentent chacun la plage de tension de 2,20...2,25 V. Vu qu'on est en présence de séparateurs microporeux semblables, ils n'influencent pas le résultat. Pour les éléments à plaques négatives dures, la teneur en antimoine est de:

- 11,0% dans les grilles positives
- 8,0% dans les grilles négatives

Pour les éléments à plaques négatives tendres, cette teneur est de:

- 10,1% dans les grilles positives
- 8,1% dans les grilles négatives

Bien que la teneur en antimoine soit quelque peu plus élevée dans les plaques dures, les valeurs du courant n'atteignent en moyenne que la moitié de celles des plaques tendres, comme le montre aussi le tableau III se rapportant à la tension de 2,20 V.

Bilan intermédiaire

- Un abaissement de tension de 50 mV à l'intérieur de la plage de tensions admissible fait diminuer le courant de la moitié environ, ce qui se répercute favorablement sur la longévité et la consommation d'eau.
- Un abaissement de tension de 2,23 V à 2,20 V se révèle déjà favorable, puisqu'il conduit à une diminution de courant de 30% environ.
- La teneur en antimoine des grilles des plaques est responsable du fort accroissement de courant dans le temps.
- On peut parer à la dégradation par l'antimoine en diminuant sa teneur dans les alliages, en utilisant des séparateurs appropriés et surtout en choisissant judicieusement la dureté des plaques négatives.
- Aucune augmentation de courant ne se manifeste dans les accumulateurs à grilles exemptes d'antimoine exploités à une tension constante.

54 Modification du courant, courant relatif

Dans une analyse antérieure [5], il avait été tenté de tirer des conclusions concernant la tension de service optimale à partir des relations des courants. Après une période d'essais presque trois fois plus longue, on peut vérifier ce que l'on avait appelé les «méthodes d'investigation analytiques».

Tabelle III. Ströme als Folge der Antimonvergiftung bei weichen und harten Minusplatten, gültig für 2,20 V

Tableau III. Courants découlant de la dégradation par l'antimoine pour des plaques négatives tendres et dures, valable pour 2,20 V

Alter Jahre	I_{weich}	I_{hart}	Verhältnis $I_{\text{weich}} : I_{\text{hart}}$
Age en années	I_{tendres}	I_{dures}	Rapport $I_{\text{tendres}} : I_{\text{dures}}$
	mA/Ah		
1	0,61	0,40	1,5
3	1,16	0,61	1,9
6	1,80	0,82	2,2
9	2,73	1,09	2,5
12	5,06	1,96	2,6

Als aufschlussreich erweist sich die zeitliche Stromänderung I' , aus praktischen Gründen als Differenzenquotient

$$I' = \frac{\Delta I}{\Delta T}$$

definiert mit $\Delta T = 0,5$ Jahren.

I' ist somit gleich der jährlichen Zuwachsrate. In *Figur 7* ist der Verlauf dargestellt. Bemerkenswert ist, dass in einer ersten, etwa zwei Jahre dauernden Phase die Zuwachsraten wegen der sogleich einsetzenden Antimonvergiftung grösser werden. In einer zweiten Phase erfolgt dann, bei Spannungen unterhalb 2,30 V, ein deutlicher Abstieg; infolge des nicht mehr stark um sich greifenden Antimoneinflusses steigt somit auch der Strom entsprechend verlangsamt an. Nach etwa 5...6 Jahren erhöhen sich die Zuwachsraten endgültig, und zwar etwa in dem Masse, wie dies in den beiden ersten Jahren der Fall ist. In dieser Phase kommt nun auch der Antimongehalt der negativen Platten zur Auswirkung, indem eine zweite «Vergiftungswelle» einsetzt.

Die zweite, Frühprognosen erlaubende Strombeziehung ergibt sich aus der Spannungsabhängigkeit der Relativströme I_{rel} gemäss folgender einfacher Definition

$$I_{rel}(U) = \frac{I_{eff}(U)}{I_0(U)}$$

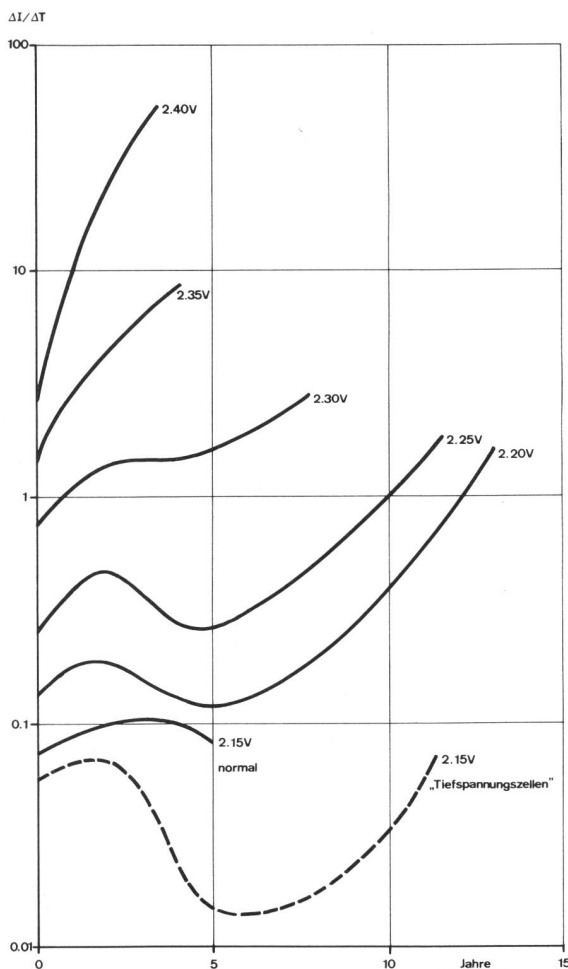


Fig. 7
Jährliche Stromzuwachsrate für 20-Ah-Zellen – Taux d'accroissement annuels du courant pour des éléments de 20 Ah
Normal – Normale
Tiefspannungszellen – Eléments à basse tension
Jahre – Ans

La variation de courant I' dans le temps apporte des renseignements intéressants, pour des raisons pratiques, on l'exprime par le quotient différentiel

$$I' = \frac{\Delta I}{\Delta T}$$

où $\Delta T = 0,5$ an.

I' représente donc le taux d'accroissement annuel, tel qu'il est illustré à la *figure 7*. Il est intéressant de constater que, durant la première phase d'environ deux ans, les taux d'accroissement sont amplifiés par la dégradation par l'antimoine qui s'amorce dès le début. Au cours d'une deuxième phase portant sur des tensions situées au-dessous de 2,30 V, on remarque une chute sensible; le courant s'accroît d'autant plus lentement que l'influence de l'antimoine commence à s'estomper. Après 5...6 ans, les taux d'accroissement augmentent définitivement, dans une proportion à peu près semblable à celle qui caractérisait les deux premières années. Durant cette phase, la teneur en antimoine des plaques négatives commence à jouer un rôle, ce qui se manifeste par une deuxième « vague de dégradation ».

Le deuxième rapport de courants permettant des diagnostics précoces découle de la variation des courants relatifs I_{rel} avec la tension, conformément à la définition simple suivante:

$$I_{rel}(U) = \frac{I_{eff}(U)}{I_0(U)}$$

où I_{eff} = courant effectif au temps $T > 0$
 I_0 = courant au temps $T_0 = 0$

Il n'est pas nécessaire qu'il soit satisfait à la condition $T_0 = 0$, c'est-à-dire que T_0 coïncide avec le début des essais. En principe, I_0 peut être remplacé par n'importe quel courant I_T défini au temps $T \neq 0$. L'allure de I_{rel} doit en pareil cas être interprétée en conséquence.

La *figure 8* montre les valeurs de I_{rel} . Les courbes dont l'allure ressemble à des paraboles présentent des minima prononcés. En les déterminant avec précision par interpolation parabolique dans la plage de 2,15...2,25 V, on constate que les minima croissent de 2,194 V à 2,203 V au cours des cinq premières années, la valeur moyenne étant 2,196 V. Toutefois, vu que ces valeurs n'ont été calculées aussi exactement qu'à titre documentaire et qu'elles n'ont pas été déterminées par des mesures de précision, il est logique d'attribuer aux minima la tension arrondie de 2,20 V. I_{rel} n'est en fait rien d'autre qu'un facteur de multiplication du courant de référence I_0 intervenant avec le temps. Vu l'influence prépondérante du courant sur la longévité, il est plausible d'affirmer que les minima I_{rel} se produisent pour la tension à laquelle les accumulateurs sont à l'état stationnaire, en d'autres termes, que la tension est optimale.

Des différences certaines existent entre les diverses marques d'accumulateurs. Ainsi, dans les éléments « à basse tension », les minima I_{rel} s'écartent sensiblement de la valeur moyenne; entre 2,15 V et 2,22 V, la courbe de leurs courants relatifs est très plate, ces derniers étant parfois même constants. Il s'agit là d'un indice complémentaire, révélant que ces batteries peuvent être exploitées à des tensions plus basses que 2,20 V.

Bilan intermédiaire

– Il a été confirmé que la « méthode d'investigation analytique » est utilisable.

Dabei bedeuten:

- I_{eff} effektiver Strom zur Zeit $T > 0$
- I_0 Strom zur Zeit $T_0 = 0$

Die Bedingung, dass $T_0 = 0$, das heisst mit dem Versuchsbeginn zusammenfallen muss, ist nicht notwendig. Grundsätzlich kann anstelle von I_0 irgendein zur Zeit $T \neq 0$ definierter Strom I_T herangezogen werden. Der I_{rel} -Verlauf ist dann entsprechend zu interpretieren.

In *Figur 8* sind die I_{rel} -Werte dargestellt. Die parabelähnlich verlaufenden Kurven weisen ausgeprägte Minima auf. Deren genaue Ermittlung durch parabolische Interpolation im Bereich 2,15...2,25 V ergibt, dass sie innerhalb der ersten fünf Jahre von 2,194 V auf 2,203 V ansteigen; der Mittelwert beträgt 2,196 V. Da jedoch diesen nur interessehalber so genau berechneten Werten keine ausgesprochenen Präzisionsmessungen zugrunde liegen, ist den Minima vernünftigerweise der gerundete Spannungswert 2,20 V zuzuordnen.

I_{rel} ist nichts anderes als ein Mass für die im Laufe der Zeit eintretende Vervielfachung des Bezugsstromes I_0 . In Anbetracht des bereits mehrmals erwähnten wichtigen Einflusses des Stromes auf die Lebensdauer ist die Behauptung plausibel, dass die I_{rel} -Minima bei jener Spannung auftreten, bei der sich die Akkumulatoren im stationärsten Zustand befinden, das heisst bei optimaler Spannung.

Zwischen den verschiedenen Fabrikaten liegen gesicherte Unterschiede vor. So weichen bei «Tiefspannungszellen» die I_{rel} -Minima deutlich vom Mittelwert ab: ihre Relativströme verlaufen zwischen 2,15 V und 2,22 V sehr flach, zum Teil bleiben sie sogar konstant – ein weiteres Indiz dafür, dass sie mit kleinerer Spannung als 2,20 V betrieben werden dürfen.

Zwischenbilanz

- Die Brauchbarkeit der «analytischen Auswertverfahren» bestätigt sich.
- Die Zuwachsraten der «Spannungserhalttestrome» sind ein Gradmesser für den Akkumulatorenzustand.
- Je kleiner die Zuwachsraten, desto günstiger die Spannung und desto «gesünder» die Zellen.
- Die Relativstromberechnungen zeigen, dass die optimale Spannung für das untersuchte Akkumulatorenkollektiv ziemlich genau bei 2,20 V liegt.

55 Wasserbedarf, Säuredichte, Perchlorsäure

Bei Konstanzspannungsbetrieb wird der Wasserverbrauch sozusagen ausschliesslich durch Elektrolyse verursacht (bei geschlossenen Batteriekästen spielt die Verdunstung praktisch keine Rolle). Er steht deshalb in direktem Zusammenhang mit dem «Spannungserhalttestrom» und ist somit spannungsabhängig. Aus *Tabelle IV* ist der spezifische Wasserbedarf (in cm^3/Ah je Zelle und Jahr) ersichtlich. Die *Figur 9* veranschaulicht den zeitlichen Verlauf, *Figur 10* die Spannungsabhängigkeit. Wie beim Strom (vgl. *Fig. 5*) gilt auch hier angenähert die Verdoppelungsregel für $\Delta U = + 50 \text{ mV}$. Richtwerte für den Wasserbedarf während der ersten zehn Jahre sind:

- bei 2,20 V 3...5 cm^3/Ah je Zelle und Jahr
- bei 2,25 V 5...10 cm^3/Ah je Zelle und Jahr

Säuredichteänderungen, die sich bei Konstanzspannungsbetrieb im Laufe der Zeit einstellen, sind ein Abbild des Kapazitätsverlaufs. Die Säuredichte sinkt mit fortschreitendem

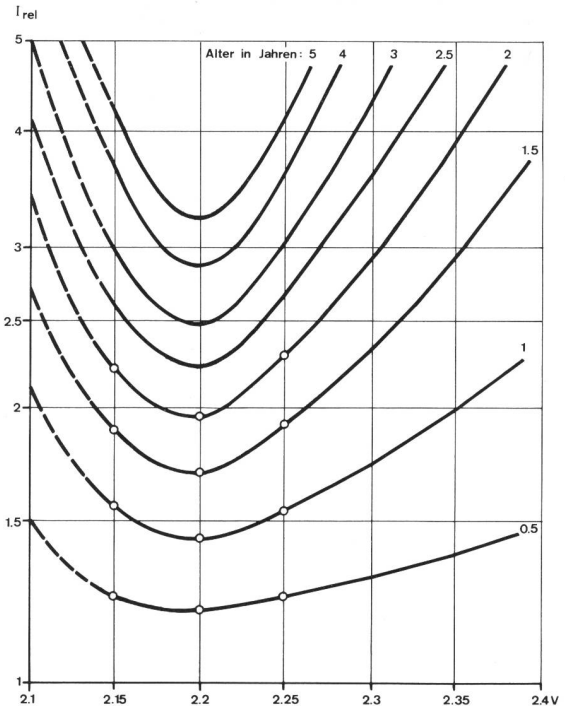


Fig. 8 Spannungsabhängigkeit der Relativströme von 20-Ah-Zellen für verschiedene Altersstufen – Courants relatifs en fonction de la tension pour des éléments de 20 Ah de différentes classes d'âge
Alter in Jahren – Age en années

- Les taux d'accroissement des «courants de maintien de la tension» sont le reflet de l'état des accumulateurs.
- Plus le taux d'accroissement est faible, plus la tension est favorable et plus l'élément est «sain».
- Les calculs des courants relatifs montrent que la tension optimale pour le groupe d'accumulateurs analysés se situe assez exactement à 2,20 V.

55 Consommation d'eau, densité d'acide, acide perchlorique

Lorsque les batteries sont exploitées à tension constante, la consommation d'eau est en fait uniquement due à l'électrolyse (l'évaporation ne joue pratiquement aucun rôle dans les bacs fermés). Cette consommation est donc étroitement liée au «courant de maintien de la tension» et dépend donc de la tension. Le *tableau IV* montre la consommation d'eau

Tabelle IV. Wasserbedarf von 20-Ah-Zellen
Tableau IV. Consommation d'eau d'éléments de 20 Ah

Alter Jahre Age en années	Wasserverbrauch in cm^3/Ah je Zelle und Jahr bei Zellenspannungen (V) Consommation en cm^3/Ah par élément et par an à une tension (V) par élément de					
	2,15	2,20	2,25	2,30	2,35	2,40
1	1,5	2,0	3,0	5	10	20
2	2,5	3,5	4,5	9	20	40
3	3,0	4,0	6,0	13	40	120
4	3,5	4,5	6,0	17	60	200
5	3,0	4,0	6,5	22	90	—
6	(2,5)	3,5	6,5	27	—	—
7	(2,0)	3,5	6,5	33	—	—
8	(1,5)	3,5	7,0	40	—	—
9	(1,3)	3,5	8,0	—	—	—
10	(1,2)	4,0	10	—	—	—
11	(1,1)	5,5	15	—	—	—
12	(1,0)	8,0	20	—	—	—
13	—	13	30	—	—	—

Eingeklammerte Werte: nur für «Tiefspannungszellen» gültig
Valeurs entre parenthèses ne s'appliquent qu'aux «éléments à basse tension»

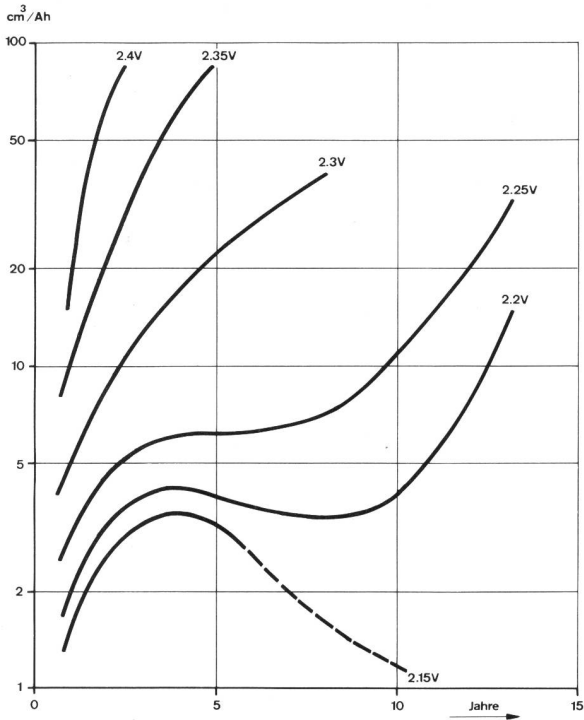


Fig. 9
 Jährlicher Wasserbedarf für verschiedene Spannungsstufen in Abhängigkeit von der Spannung – Consommation d'eau annuelle pour différentes valeurs de la tension en fonction de la tension
 Jahre – Ans

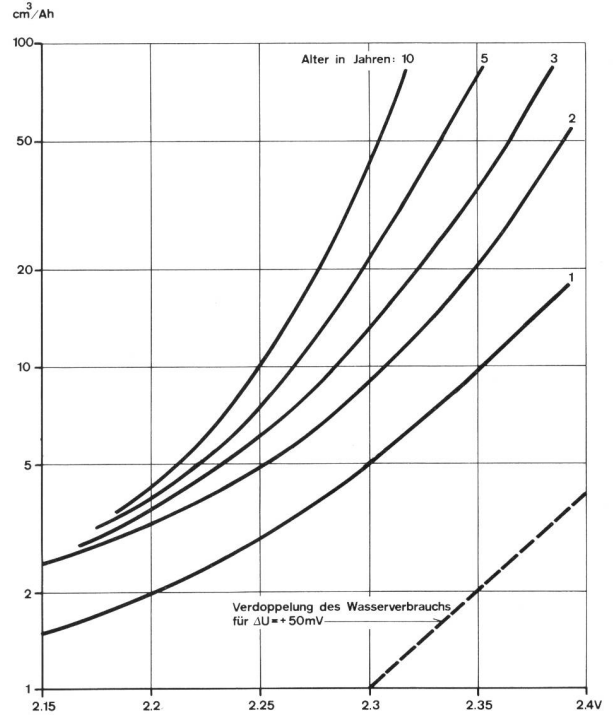


Fig. 10
 Jährlicher Wasserbedarf für verschiedene Altersstufen – Consommation d'eau annuelle pour différentes classes d'âge
 Alter in Jahren – Age en années
 Verdoppelung des Wasserverbrauchs für – Duplication de la consommation d'eau pour

Inaktivwerden der Masse. Im günstigen Spannungsbereich tritt dies, wie aus *Figur 11* ersichtlich ist, nach etwa sieben Jahren ein.

Die bei höheren Spannungen anfänglich zunehmende Dichte ist sowohl auf stärkere Durchformierung als auch auf bessere Säuredurchmischung zurückzuführen, da bei ausschliesslichem Schwebeladungsbetrieb bereits bei 2,20...2,25 V eine schwache Entmischung stattfindet. Übrigens erreicht die Säuredichte oberhalb den Platten nach einer Teilentladung und Wiederaufladung bei konstanter Schwebeladungsspannung ihren stationären Wert unter Umständen erst nach Wochen.

Elektrolytverunreinigung, hervorgerufen durch Nachfüllen von ungeeignetem Wasser, darf beim heutigen Stand der Wasseraufbereitung und bei sauberem Hantieren ausgeschlossen werden. Dafür begegnet man bei modernen Akkumulatoren einer neuen «Immission», dem Chlor, oder genauer gesagt der Perchlorsäure (HClO_4). Diese stammt aus dem für Röhren und Separatoren verwendeten Polyvinylchlorid (PVC), das durch den bei der Elektrolyse entstehenden naszierenden Sauerstoff angegriffen wird. Diese Säure verstärkt die Korrosion der positiven Plattenteile, die in direktem Kontakt mit dem Elektrolyt stehen, was hauptsächlich für die Plattenfahnen zutrifft. Die kritische Grenze des HClO_4 -Gehalts liegt bei etwa 200 mg/l. Heutzutage werden Separatoren auf der Basis von Glas, Hart-PVC, Polyester und Terilene angeboten, die kein oder nur wenig HClO_4 abgeben.

Aus *Figur 12* geht hervor, wie gross die Unterschiede der Perchlorsäuregehalte sein können. Kleine Gehalte belaufen sich nach einigen Betriebsjahren und im günstigen Spannungsbereich auf 100...200 mg/l, grosse betragen bis zehnmal mehr.

spécifique par élément en cm^3/Ah par élément et par an. La *figure 9* illustre l'allure dans le temps et la *figure 10* la dépendance de la tension. Comme pour le courant (cf. fig. 5), la règle de la duplication s'applique à peu de chose près pour $\Delta U = +50 \text{ mV}$. Voici des valeurs indicatives pour la consommation d'eau observée durant les dix premières années:

- A 2,20 V 3...5 cm^3/Ah par élément et par an
- A 2,25 V 5...10 cm^3/Ah par élément et par an

Les modifications de densité d'acide qui se produisent avec le temps lorsque les batteries sont exploitées à tension constante reflètent l'allure de la courbe de capacité. Plus la masse devient inactive, plus la densité d'acide diminue. Comme le montre la *figure 11*, ce phénomène se produit après quelque sept ans dans la plage de tensions favorable.

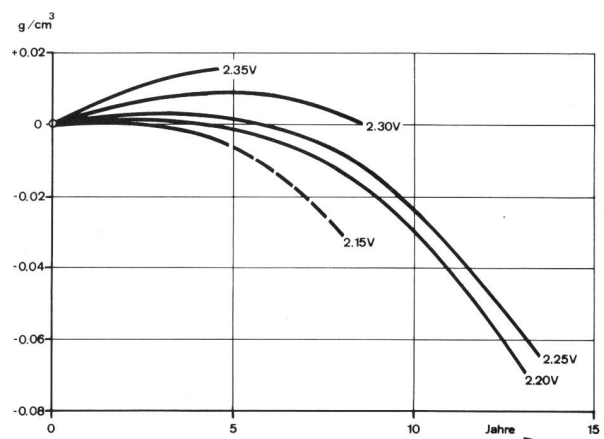


Fig. 11
 Säuredichteänderungen – Modifications de la densité d'acide
 Jahre – Ans

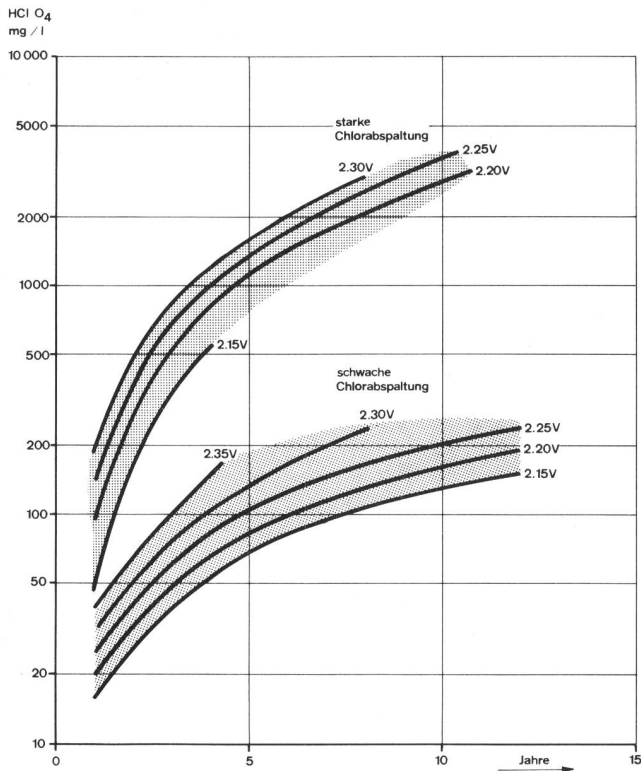


Fig. 12
 Perchlorsäuregehalt – Teneur en acide perchlorique
 Starke Chlorabspaltung – Fort dégagement de chlore
 Schwache Chlorabspaltung – Faible dégagement de chlore
 Jahre – Ans

Zwischenbilanz

- Der Wasserverbrauch nimmt bei einer Zellenspannungsreduktion von 50 mV um etwa die Hälfte ab.
- Säuredichtemessungen an Akkumulatoren im Schwebeladungsbetrieb sind wegen der Entmischung nicht ganz problemlos.
- Auch aus Säuredichtebestimmungen kann gefolgert werden, dass die Akkumulatoren unter günstigen Spannungsbedingungen ihren Höhepunkt nach etwa sieben Jahren erreicht haben.
- Die schädliche Wirkung grosser Perchlorsäuregehalte hat die einschlägige Industrie zur Entwicklung chlorfreier Röhrrchen, Röhrrchentaschen und Separatoren angeregt.

56 Innenwiderstand

Die Messungen sollten der Abklärung dienen, ob sich das «Lebensende» der Akkumulatoren durch einen Widerstandsanstieg ankündigt. Als Methode wurde die Strom-/Spannungsmessung mit Wechselstrom 50 Hz angewendet. Es zeigt sich, dass nur Anstiegstendenzen vorliegen und selbst diese nur bei Spannungen grösser als 2,25 V. Wenn schliesslich doch noch ein wesentlicher Anstieg stattfindet, so sind die Zellen bereits unbrauchbar, weil dann die positiven Plattenanschlüsse und die Bleiseelen durchkorrodiert sind. Somit sind Innenwiderstandsmessungen, wenigstens bei kleinen Zellen, kein taugliches Mittel, um daraus Lebensdauerprognosen abzuleiten.

Es sei noch erwähnt, dass die Innenwiderstände je Zelle 15...45 mΩ betragen. Die verhältnismässig grossen Unterschiede sind durch die mitgemessenen Zellenverbinder sowie durch Art und Anzahl der Separatoren bedingt.

La densité accrue qui s'établit au début aux tensions plus élevées est due à la fois à la formation plus poussée et au mélange plus intime de l'acide, vu qu'en régime de charge flottante pure un gradient de densité s'esquisse déjà dans la plage de 2,20...2,25 V. En outre, après une décharge partielle et une recharge à la tension de charge flottante constante, la densité d'acide au-dessus des plaques n'atteint parfois sa valeur stationnaire qu'après plusieurs semaines.

Vu le perfectionnement actuel de la technique de traitement de l'eau, on peut exclure toute dégradation de l'électrolyte par adjonction d'eau impure, pour peu que les manipulations soient faites proprement. En revanche, le dégagement de chlore ou plus précisément d'acide perchlorique (HClO₄) pose un nouveau problème dans les accumulateurs modernes. Il provient du chlorure de polyvinyle (CPV) utilisé pour la fabrication des tubes et des séparateurs, qui est attaqué par l'oxygène naissant produit lors du phénomène d'électrolyse. Cet acide accentue la corrosion des parties des plaques positives en contact direct avec l'électrolyte, notamment des fanions de plaques. La limite critique de teneur en acide perchlorique se situe vers 200 mg/l. Aujourd'hui, on trouve cependant sur le marché des séparateurs en verre, en CPV durci, en polyester et en térylène qui ne dégagent pas ou que peu d'acide perchlorique.

La figure 12 montre à quel point les teneurs en acide perchlorique peuvent être différentes. Après quelques années d'exploitation à une tension favorable, une teneur de 100...200 mg/l peut être considérée comme faible, tandis qu'un taux élevé peut être dix fois supérieur.

Bilan intermédiaire

- La consommation d'eau diminue d'environ 50 % lorsque la tension par élément est réduite de 50 mV.
- Vu le gradient de densité, les mesures de densité d'acide dans des accumulateurs exploités en régime de charge flottante ne sont pas sans problèmes.
- Les mesures densimétriques montrent également que les accumulateurs atteignent leur rendement maximum après sept ans environ s'ils sont exploités à une tension favorable.
- L'effet nuisible d'une teneur élevée en acide perchlorique a incité les constructeurs à développer des tubes, des gaines pour tubes et des séparateurs exempts de chlore.

56 Résistance interne

Lorsque des mesures montrent une augmentation de la résistance interne, il y a lieu de se demander si cette dernière permettrait de prévoir le «déclin» d'un accumulateur. Ces mesures se font à l'aide d'un milliohmètre à courant alternatif de 50 Hz permettant de lire directement la valeur de la résistance interne de la batterie, compte tenu de la résistance des conducteurs de raccordement du dispositif. On ne constate que des tendances à l'augmentation et ceci uniquement lorsque les tensions excèdent 2,25 V. Quand, pour finir, elle s'accroît considérablement, les éléments sont devenus inutilisables, vu que les raccordements des plaques positives et les tiges des grilles sont entièrement corrodés. Il apparaît ainsi que la mesure de la résistance interne n'est pas, du moins pour les petits éléments, un moyen probant d'établir des pronostics de longévité.

Rappelons à ce sujet que la résistance interne d'un élément est de 15...45 milliohms. Cette latitude relativement grande est due au fait que la résistance des connexions en-

Zwischenbilanz

Innenwiderstandsmessungen sind bei kleinen Zellen für Lebensdauerprognosen nicht brauchbar.

57 Untersuchungen an demontierten Zellen

Alle Zellen wurden nach ihrem Ausfall demontiert, dazu einzelne für Vergleichszwecke noch während ihrer Versuchsdauer. Die Beurteilung findet im wesentlichen aufgrund phänomenologischer Kriterien statt:

- Zustand der positiven Platten (Röhrchen)
- Korrosionsgrad der Bleiseelen
- Korrosionsgrad der positiven stromleitenden Teile (Plattenfahnen, Plattenrücken)
- Zustand der negativen Platten
- Zustand der Separatoren
- Schlammdepot

Auf vollständige Wiedergabe der umfangreichen Befunde muss verzichtet werden. Abgesehen vom Zustand der negativen Platten, die bei 2,15 V sulfatieren, oberhalb 2,25 V je nach Fabrikat entweder verhärtet oder stark gequollen sind und deshalb die Kapazität begrenzen, wurde die Lebensdauer durch das Verhalten der positiven Zellenbestandteile bestimmt, das heisst der Röhrchen und ihrer Bleiseelen sowie der bereits erwähnten stromleitenden Teile. Die Separatoren blieben bei allen Versuchsbedingungen bis zum Schluss in einwandfreiem Zustand. Das Schlammdepot ist als Sekundärscheinung zu betrachten; je nachdem, ob die negativen Platten stark quollen oder ob die Röhrchen barsten, variierten Art und Menge des Schlammes. Im allgemeinen verhinderten die Separatoren ein starkes Ausschlammen. In der folgenden Zusammenstellung sind deshalb keine diesbezüglichen Angaben enthalten, sondern es wird nur der Zustand der positiven Teile festgehalten.

2,15-V-Zellen

Röhrchen	nach 12 Jahren keine Schäden
Bleiseelen	Durchmesserabnahme 5...10% nach 12 Jahren
Positive Teile	eine erste Korrosionsschicht blättert nach 12 Jahren ab

2,20-V-Zellen

Röhrchen	nach 8...10 Jahren treten die ersten Risse auf
Bleiseelen	Durchmesserabnahme 10...20% nach 12 Jahren
Positive Teile	nach 8...10 Jahren blättert eine erste Korrosionsschicht ab, Angriff geht weiter

2,25-V-Zellen

Röhrchen	nach 8...10 Jahren je nach Fabrikat teils intakt, teils angerissen; nach 12...14 Jahren alle geborsten
Bleiseelen	Durchmesserabnahme nach 8...10 Jahren etwa 30%, nach 12...14 Jahren etwa 50%
Positive Teile	nach 5 Jahren blättert eine erste Schicht, nach 10 Jahren eine zweite ab; später zum Teil durchkorrodierte Plattenanschlüsse

2,30-V-Zellen

Röhrchen	je nach Fabrikat nach 5 Jahren noch intakt oder bereits geborsten; nach 10 Jahren im allgemeinen alle stark schadhafte
Bleiseelen	Durchmesserabnahme nach 5 Jahren etwa 30%, nach 10 Jahren über 50%

tre plaques de même que le genre et le nombre des séparateurs influencent la mesure.

Bilan intermédiaire

Pour les petits éléments, la mesure de la résistance interne ne permet pas d'établir un pronostic valable quant à la longévité.

57 Examens d'éléments démontés

Une fois hors d'usage, tous les éléments furent démontés, certains même durant la période d'essais, à titre de comparaison. Pour l'essentiel, l'évaluation se fit au vu de critères phénoménologiques, à savoir:

- Etat des plaques positives (tubes)
- Degré de corrosion des tiges de grilles
- Degré de corrosion des parties conductrices de courant positives (fanions de plaques, porte-tiges)
- Etat des plaques négatives
- Etat des séparateurs
- Dépôts (sédiments)

Il n'est pas possible de présenter intégralement les très nombreux résultats de ces examens. Mis à part l'état des plaques négatives qui se sulfatent vers 2,15 V ou, suivant la marque, se durcissent ou se dilatent fortement au-dessus de 2,25 V, ce qui entraîne une limitation de la capacité, la longévité des batteries est fonction du comportement des parties constituantes positives des éléments. Comme nous l'avons expliqué plus haut, il s'agit en l'occurrence des tubes, des tiges de grilles et des connexions conductrices. Dans toutes les conditions d'essai, les séparateurs restèrent jusqu'au bout dans un état impeccable. Le genre et la quantité du dépôt, que l'on peut considérer comme un phénomène secondaire, variaient selon que les plaques négatives se dilataient fortement ou que les tubes éclataient. D'une manière générale, les séparateurs empêchèrent une forte accumulation de dépôt. Dès lors, la récapitulation suivante ne contient pas d'indications à ce sujet et se borne à décrire l'état des parties positives.

Eléments de 2,15 V

Tubes	pas de dégâts après 12 ans
Tiges de plomb	diminution du diamètre de 5...10% après 12 ans
Parties positives	une première couche due à la corrosion s'écaille après 12 ans

Eléments de 2,20 V

Tubes	les premières fissures apparaissent après 8...10 ans
Tiges de plomb	diminution du diamètre de 10...20% après 12 ans
Parties positives	une première couche due à la corrosion s'écaille après 8...10 ans, l'attaque continue

Eléments de 2,25 V

Tubes	après 8...10 ans, suivant la marque, en partie intacts ou fissurés; après 12...14 ans, tous éclatés
Tiges de plomb	diminution du diamètre d'environ 30% après 8...10 ans et d'environ 50% après 12...14 ans
Parties positives	première couche écaillée après 5 ans, deuxième couche après 10 ans; plus tard connexions de plaques partiellement détruites par la corrosion

Tabelle V. Zustand der positiven Platten von 20-Ah-Zellen
 Tableau V. Etat des plaques positives des éléments de 20 Ah

Spannung Volt	Zeit bis zum Eintritt folgender Schäden an Röhrrchen Temps s'écoulant avant l'apparition des défauts suivants		
	50 % angerissen	50 % auf ganzer Länge geborsten oder 100 % auf halber Länge geborsten	100 % auf ganzer Länge geborsten
Tension en volts	50 % des tubes fissurés	50 % des tubes éclatés sur toute la longueur ou 100 % des tubes éclatés sur la moitié de la longueur	100 % des tubes éclatés sur toute la longueur
	Jahre - Ans	Jahre - Ans	Jahre - Ans
2,15	> 12	—	—
2,20	12	> 12	> 12
2,25	9	12	> 12
2,30	3	5	12
2,35	< 3	~3	6
2,40	≤ 3	< 3	3

Positive Teile nach 5 Jahren mehrere Oxidschichten abgeblättert, nach 8...10 Jahren mehrheitlich Plattenanschlüsse durchkorrodiert

2,35-V-Zellen

Röhrrchen nach 3...6 Jahren alle geborsten
 Bleiseelen nach spätestens 6 Jahren vollständig durchkorrodiert

Positive Teile nach 3 Jahren mehrere Schichten abgeblättert, nach 6 Jahren mehrheitlich durchkorrodiert

2,40-V-Zellen

Röhrrchen spätestens nach 3 Jahren über die ganze Länge geborsten

Bleiseelen spätestens nach 3 Jahren vollständig durchkorrodiert

Positive Teile nach 3 Jahren sehr stark angegriffen, zum Teil vollständig durchkorrodiert

Für eingehendere quantitative Auswertungen bieten sich der Anteil schadhafter Röhrrchen und deren Risslänge sowie die Durchmesseränderungen der Bleiseelen an. Tabelle V enthält, in Abhängigkeit von der Spannung, Zeitangaben für das Auftreten von bereits grösseren Schäden an den Röhrrchen. Sie sind nur als Richtwerte zu betrachten. Die Fabrikate verhalten sich unterschiedlich, da Röhrrchentyp, Zusammensetzung der positiven Masse (Mennige; oberflächlich oxidiertes Bleistaub) sowie der Strom beziehungsweise die Auswirkung der Antimonvergiftung eine Rolle spielen.

Aus Tabelle VI sind die Durchmesserabnahmen der Bleiseelen ersichtlich. Die hier eingetragenen Werte sind zum Teil der Figur 13 entnommen, die den Zusammenhang zwischen Bleiseelendurchmesser, Zeit und Spannung veranschaulicht. Die Kurvenschar konnte trotz der nur in be-

Eléments de 2,30 V

Tubes suivant la marque, encore intacts après 5 ans ou éclatés; tous les tubes en général très endommagés après 10 ans

Tiges de plomb diminution du diamètre d'environ 30% après 5 ans et de plus de 50% après 10 ans

Parties positives plusieurs couches d'oxyde écaillées après 5 ans; la plupart des connexions de plaques détruites par la corrosion après 8...10 ans

Eléments de 2,35 V

Tubes tous éclatés après 3...6 ans

Tiges de plomb entièrement détruites par la corrosion après 6 ans au plus tard

Parties positives plusieurs couches écaillées après 3 ans, détruites pour la plupart par la corrosion après 6 ans

Eléments de 2,40 V

Tubes éclatés sur toute la longueur après 3 ans au plus tard

Tiges de plomb entièrement détruites par la corrosion après 3 ans au plus tard

Parties positives très fortement attaquées après 3 ans, en partie entièrement détruites par la corrosion

Tabelle VI. Korrosion der Bleiseelen von 20-Ah-Zellen
 Tableau VI. Corrosion des tiges de plomb des éléments de 20 Ah

Spannung Volt	Zeit in Jahren bis Durchmesserabnahme beträgt			
	25 %	50 %	75 %	100 %
Tension en volts	Temps en années s'écoulant jusqu'à ce que la diminution de diamètre atteigne			
2,15	≥ 15	≥ 15	≥ 15	≥ 15
2,20	15	≥ 15	≥ 15	≥ 15
2,25	8	13	15	> 15
2,30	4	7	10	12
2,35	3	4,5	5,5	6
2,40	2	3	4	4,5

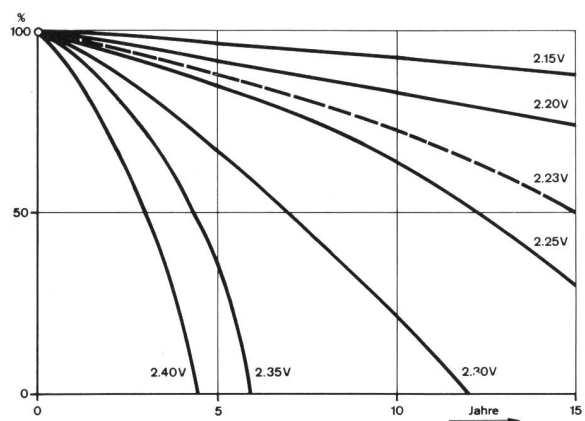


Fig. 13
 Relativer Durchmesser der Bleiseelen von 20-Ah-Zellen - Diamètre relatif des tiges des grilles d'éléments de 20 Ah
 Jahre - Ans

schränkter Zahl zur Verfügung stehenden Messwerte eindeutig realisiert werden, wobei der gemeinsame Ausgangspunkt (100% bei 0 Jahren) stark definierend wirkte.

Wenn man postuliert, dass bei einer erstrebten Lebensdauer von 15 Jahren die Bleiseelen noch mindestens den halben Durchmesser aufweisen sollten, was einem Viertel der ursprünglichen Bleimasse entspricht, so muss die Spannung, wie aus Figur 13 hervorgeht, kleiner als 2,25 V sein. Bei 2,23 V kann mit 15 Jahren gerechnet werden (interpolierte Zwischenkurve).

Zwischenbilanz

- Die nutzbare, durch die Kapazität gegebene Lebensdauer wird je nach Spannung durch die negativen und/oder die positiven Platten bestimmt.
- Bei 2,15 V ist die Sulfatierung lebensdauerbestimmend beziehungsweise -abkürzend.
- Bei Spannungen von 2,25 V an sind Korrosionsschäden an den positiven Plattenbestandteilen lebensdauerbestimmend.
- Bei 2,20 V sind die Röhrrchen nach 12 Jahren im allgemeinen noch in gutem Zustand, was bei 2,25 V nicht mehr der Fall ist.
- Die Volumenzunahme der positiven Masse und damit der Druck auf die Röhrrchen kann durch die Massezusammensetzung beeinflusst werden.

(Schluss folgt)

Bibliographie

- [1] Engel H. Zur Frage der Schwebeladung. Bern, Techn. Mitt. PTT 25 (1947) Nr. 2, S. 60...63.
- [2] Ausderau A. Wirkungsweise, Aufbau und Behandlung von elektrischen Akkumulatoren. Neuchâtel, 4. Auflage, 1956. Fonctionnement, description et traitement des accumulateurs électriques. Peseux, 4^e édition, 1958.
- [3] Müller E. Betriebserfahrungen mit Akkumulatoren. Bern, Techn. Mitt. PTT 40 (1962) Nr. 2, S. 60...69.
- [4] Locher F. Übersicht und allgemeine Anforderungen an Energieversorgungsanlagen der elektrischen Nachrichtentechnik. Bern, Techn. Mitt. PTT 40 (1962) Nr. 2, S. 34...48.
- [5] Gerber Th. Ermittlung der optimalen Ladungserhaltungsspannung von Röhrrchenbatterien. Bern, Techn. Mitt. PTT 45 (1967) Nr. 5, S. 276...280 - Détermination de la tension optimale de maintien de la charge de batteries à électrodes tubulaires. Bern, Techn. Mitt. PTT 46 (1968) Nr. 3, S. 128...134.
- [6] Graf H. Erfordernisse und technische Lösungen im Bereich der PTT-Betriebe. Zürich, Bull. SEV 63 (1972) Nr. 21, S. 1225...1233.
- [7] Vetter J. Vollautomatische Pufferung von Batterien in Wählerämtern. Braunschweig, Fernmeldetechn. Zeitschrift 4 (1951) Nr. 11, S. 498...504.
- [8] Bergtold F. Schwebeladung - der moderne Pufferbetrieb für Bleiakumulatoren. Elektro-Technik 37 (1955) Nr. 11, S. 85...87.
- [9] Der Dienst bei der Deutschen Bundespost. 9. Teil: Fernmeldestromversorgung. Berlin, R. v. Decker's Verlag, G. Schenck GmbH, 1966. Band 6, S. 95ff.
- [10] Zeh W. Das Laden von Akkumulatoren-Batterien mit konstanter Spannung. Berlin, Elektrotechn. Zeitschrift 18 (1966) H. 20, S. 771...773.
- [11] Hosemann P. Messungen an Bleiakumulatoren bei Erhaltungsladung mit konstanter Spannung. Berlin, Elektrotechn. Zeitschrift 20 (1968) H. 1, S. 5...8.
- [12] Sada S. and Haraguchi S. Investigation on Floating Voltage of Lead-Acid Storage Batteries. Tokyo, Review of the Electrical Communication Laboratory 19 (1971) nos. 1-2, p. 99...107.
- [13] Kawamoto H. and Shimodaira A. Improvement of Lead-Acid Battery Maintenance. Tokyo, Japan Telecommunication Review 17 (1975) Nr. 2, p. 140...146.
- [14] Baumgartner H. Die Antimonvergiftung von Bleiakumulatoren. Oerlikon, Mitt. der Accumulatorenfabrik Oerlikon, Nr. 4.

La proportion des tubes défectueux, la longueur de leurs fissures et les modifications de diamètre des tiges de plomb permettent d'effectuer une analyse quantitative plus détaillée. Le *tableau V* indique, en fonction de la tension, le temps qu'il a fallu pour qu'apparaissent les premiers dégâts importants aux tubes. Il ne s'agit là que de valeurs indicatives. Suivant la marque de fabrique, le comportement des batteries est différent, vu que le type de tube, la composition de la masse positive (minium de plomb; poudre de plomb oxydée superficiellement) de même que le courant et les effets de la dégradation par l'antimoine jouent un rôle.

Le *tableau VI* montre la diminution du diamètre des tiges de plomb. Les valeurs reportées sont en partie reprises de la *figure 13* d'où ressort la relation entre le diamètre des tiges de plomb, le temps et la tension. Bien que l'on ne disposât que d'un nombre restreint de mesures, la famille de courbes a pu être réalisée de manière claire, étant entendu que le point de départ commun (100% à 0 an) a une signification déterminante.

Si l'on part de l'idée que les tiges de plomb devraient avoir la moitié au moins de leur diamètre d'origine, soit un quart de la masse de plomb initiale, pour une durée de vie souhaitée de 15 ans, la tension doit être inférieure à 2,25 V, comme le montre la figure 13. A 2,23 V, on peut supputer une longévité de 15 ans (courbe intermédiaire obtenue par interpolation).

Bilan intermédiaire

- La durée de vie utile, découlant de la capacité, est déterminée, suivant la tension, par les plaques négatives et/ou par les plaques positives.
- A 2,15 V, la sulfatation est déterminante pour la durée de vie, c'est-à-dire qu'elle peut l'abrèger.
- Pour des tensions de 2,25 V, les dégâts de corrosion aux parties des plaques positives sont déterminants pour la longévité.
- A 2,20 V, les tubes sont en général encore en bon état après 12 ans, ce qui n'est pas le cas à 2,25 V.
- L'augmentation de volume de la masse positive et, par conséquent, de la pression exercée sur les tubes peut être influencée par la composition de la masse. (à suivre)

- [15] Ness P. Gegenwärtiger Stand der Forschungsarbeiten an positiven Elektroden in Bleiakumulatoren. Electrochim. Acta 12 (1967) S. 161...178.
- [16] Bode H. und Voss E. Über die Bleidioxidmodifikationen beim Akkumulator. Zeitschrift für Elektrochemie 60 (1956) S. 1053.
- [17] Rüetschi P. and Cahan B. D. Anodic Corrosion and Hydrogen and Oxygen Overvoltage on Lead and Lead Antimony Alloys. Journal Electrochem. Soc. 104 (1957) p. 406...413.
- [18] Angstadt R. T., Venuto C. J. and Rüetschi P. Electrode Potentials and Thermal Decomposition of Alpha- and Beta-PbO₂. Journal Electrochem. Soc. 109 (1962) no. 3, p. 177...184.
- [19] Rüetschi P. and Angstadt R. T. Self-Discharge Reactions in Lead-Acid Batteries. Journal Electrochem. Soc. 105 (1958) no. 10, p. 555...563.
- [20] Rüetschi P., Sklarchuk J. and Angstadt R. T. Stability and Reactivity of Lead Oxides. Electrochim. Acta 8 (1963) p. 333...342.