



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：http://www.anticorr.org.tw

防蝕工程



10.6376/JCCE.201606_30(2).0004

鉛酸蓄電池破損分析 Failure Analysis of Lead Acid Battery

張書維*、吳成有、高靖棣

Shu-Wei Chang*¹, Chen-Yu Wu, Ching-Ti Kao

摘要

台灣某火力電廠儲煤場蓄電池室發生使用中蓄電池著火事故，經現場及初步觀察得知，破損的主要位置為蓄電池的正極端，且有嚴重燒毀情形；由於電池在使用中發生著火燒毀是未曾遭遇過的事件，值得進一步釐清肇因。本文從背景說明、外部巨觀檢視、破斷面觀察、破損材料金相分析、腐蝕產物分析等多方面探討鉛酸蓄電池破損原因；根據研究結果顯示破損主因為腐蝕，影響因素包括材料本身瑕疵、電極氧化之自然反應、蓄電池本體極板設計及環境溫度效應等；推論破損起源為電池導線接頭位置由於腐蝕行為造成導電路徑縮小，在循環充放電時因電流密度過大，發生局部過熱而燒毀。

關鍵詞：鉛酸蓄電池；腐蝕；破損分析。

Abstract

In Taiwan, there is a fire accident occurred in the battery storage room of a thermal power plant. After field observation and preliminary investigation, the main failure was happened in a lead acid battery's positive terminal, which was seriously burned. Due to the use of the battery in the fire burned never encountered before, it is worth to further clarify the failure cause. In this study, background information, macro observation, failure cross section investigation, metallographic observation of failure material, corrosion products analysis were used to investigate the failure cause of the lead acid battery. According to the results of this study, corrosion is the main failure cause, where the other influencing factors including material's defects, electrode oxidation reaction, design of battery's electrode plates and environment temperature. The estimated failure mechanism is proposed, the electrical conducting area of battery's positive terminal was reduced due to corrosion, which caused electrical resistance increased. After cyclic charge and discharge, the current became too high for the battery, which led to a high temperature and caused the battery being burn out.

Keywords: Failure analysis; Lead acid battery; Corrosion.

收到日期：2017 年 8 月 15 日

修訂日期：2018 年 4 月 1 日

接受日期：2018 年 5 月 2 日

台灣電力公司綜合研究所

Taipower Research Institute, Taiwan Power Company

*聯絡作者：u621250@taipower.com.tw

1. 前言

台灣某火力電廠儲煤場蓄電池室發生使用中蓄電池著火事故，事故現場情形如圖 1 所示。根據供應商所提供的現場資訊知悉：該蓄電池組係由 58 顆 2V/300Ah 閥調式鉛酸蓄電池所組成，其用途為緊急時儀器控制用及備用電源。因蓄電池室內並未設置空調，靠 2 只抽風機進行換氣調節，推測夏季時室內溫度高於 30°C。蓄電池組使用時間雖已經超過 5 年，但供應商表示在正常使用狀況下，有 10 年以上壽命。事故發生時已由供應商更換新品，做了緊急處置。由於在使用中發生著火燒毀是未曾遭遇過的事件，值得進一步釐清肇因。為瞭解事故原因，現場將破損件與使用過未破損之對照組蓄電池一併送至本所進行事故研判，切開部分外裝容器後，蓄電池外觀如圖 2 所示，經初步觀察得知：破損位置為正極端，有嚴重燒毀情形。



圖 1 蓄電池燒毀事故現場照片。
Figure 1 Field observation of lead acid battery.



圖 2 切開部分外裝容器後破損(左)與未破損對照組蓄電池(右)。

Figure 2 Observation of the failure battery and a normally used battery for control group.

2. 背景說明與實驗方法

2.1 背景說明

鉛酸蓄電池是蓄電池的一種，構成極板格子體的主要材料是鉛銻或鉛鈣合金，電解液則為硫酸溶液。鉛酸蓄電池中的正極活性物質（二氧化鉛）與負極活性物質（海綿鉛）和電解液（30%-40%的稀硫酸溶液），在充放電過程發生氧化還原反應生成硫酸鉛和水。市面上最常見的有開口式及閥調式兩種，前者需要定期維護，後者則為免維護型蓄電池，又稱為閥調式鉛酸蓄電池(Valve Regulated Lead Acid Battery；VRLA)。

本案的鉛酸蓄電池為閥調式鉛酸蓄電池，為抑制水電解副反應的產生，在設計上採用的方法是於負極填充高於正極的活性質容量，所以當正極板完全充電時，負極板尚處於未飽滿狀態。縱然有副反應發生時，正極板所產生的 O_2 可與負極板的海綿狀鉛反應生成一氧化鉛(PbO)，而一氧化鉛進一步與電解液(H_2SO_4)反應成硫酸鉛($PbSO_4$)，換言之，正極產生之氧氣(O_2)會被負極所消耗，而負極板吸收氧氣後經過電化學反應又將氧氣還原成水，因此，負極也不會產生氫氣而造成水份散失。電極採用吸收式(absorbed type)設計，電解液可完全由隔離板以及極板所吸收，蓄電池內部並無可流動液體，不會有電解液外漏之虞。過充電

時所產生之氣體完全由負極所吸收，也因此無氫氣外洩之危險。萬一充電設備故障之情況下，因過充電而造成內壓過大時安全閥會自動開啟釋放多餘之氣體以降低壓力，並裝設有過濾材料避免硫酸氣排出。

2.2 實驗方法

本文先針對蓄電池的破損位置之外部進行巨觀檢視，取樣破損蓄電池與對照組電池的電極部位，並與原廠技術文件^[1]進行比對，針對破斷面分別以掃描式電子顯微鏡(SEM)及立體顯微鏡觀察破斷形貌及其內部孔洞，並利用能量散射光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)分析破斷內部之元素組成，為明確其元素組成，另以電子光譜化學分析儀(XPS)輔助分析；為了解破損材料之組織狀態，將燒損導線接頭與對照組蓄電池完好的導線接頭，分別截取試樣剖面作為金相試片，經過鑲埋、研磨拋光與蝕刻，利用光學顯微鏡(OM)其觀察金相組織；以掃描式電子顯微鏡結合能量散射光譜儀觀察與分析腐蝕產物之組成與狀態，並以三用電表量測其導電性；最終整理前述實驗結果推斷其腐蝕機制。

3. 結果與討論

3.1 外部巨觀檢視

蓄電池破損位置經確認是發生在正極，將已破斷的正極極柱外圍剝除並與原廠技術文件進行對照，如圖 3(a)所示。由圖可知正極極柱是由導線接頭、鉛支柱、絕緣樹脂、密封配件等所組成。圖 3(a)左下圖為燒損之正極極柱實體照片，其外圍之團狀物應包含鉛支柱與絕緣樹脂，中間圖為剝除外圍團狀物的銅質導線接頭，剝除外圍時發現團狀物與銅質導線接頭並不密合，推測導線接頭以及鉛支柱成分並不相同，導線接頭因材質熔點較高，所以當外圍(鉛支柱)燒損過後仍可保持其完整性，右圖為不同角度檢視實體。由於破損

件已失去原先外貌，因此以現場提供的蓄電池作為對照組，圖 3(b)為對照組蓄電池正極柱剝除密封配件之實體圖，與原廠技術文件資料比對可知淡黃色部分為絕緣樹脂，內部灰色部分為鉛支柱，鉛支柱內部則包覆導線接頭，如圖說明。

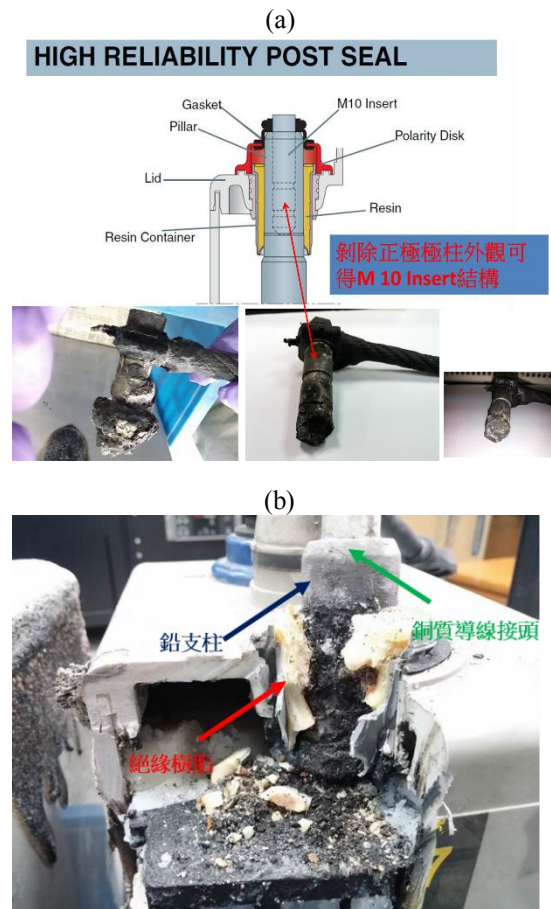


圖 3 破損與對照組蓄電池正極柱剝除密封配件外觀。

Figure 3 Remove positive's resin to show of the pillar.

觀察對照組蓄電池之正極如圖 4 所示，可發現相較於正極，負極仍保持直立狀態，對照組蓄電池正極雖無燒損卻已有傾斜(變形)之現象，推測正極格子體在充電過程中有可能受到腐蝕而產生硫酸鉛和二氧化鉛，由於二氧化鉛腐蝕層的形成使格子體成長變形，所累積的應力及形變推升正極極柱而造成傾斜與變形。取出對照組正、負



圖 4 對照組蓄電池正極雖無燒損仍有變形現象。

Figure 4 The failure battery and a used normally battery reveal deformed tendency at positive.

極板，可發現兩種極板設計方式並不相同，正極板的格子體採直條式設計，負極板則為傳統格狀式設計，巨觀觀察兩者變形之情形並不明顯，然而拆解正極板並將格子體取出時便可發現已有嚴重變形現象，推測本案鉛酸蓄電池之正極極柱傾斜與變形，即是在長期使用下格子體膨脹變形所導致。

3.2 破斷面觀察

圖 5 為燒損導線接頭剖面取樣表面觀察，剖面呈現金黃色顯示正極柱內部與外表之差異。接著以掃描式電子顯微鏡 (SEM 型號:Hitachi S-4800) 觀察燒損導線接頭表面形貌，並利用附屬在 SEM 的能量散佈光譜分析裝置 (EDS, 型號 BRUKER-QUANTAX) 分析其元素組成之定性與半定量分析，結果如圖 6 所示，顯示燒損之導線接頭之表面形貌依所處位置不同而有明顯差異，其表面組成成份亦不相同，定性分析結果知其主要成分為 Pb 和 O，部份的 Cu、Zn 和 Sn，以及少量的 S、Cl、Si 和 P 等元素。分析結果相互對照，推測正極極柱呈暗灰色表面之材質為鉛合金，內部金黃

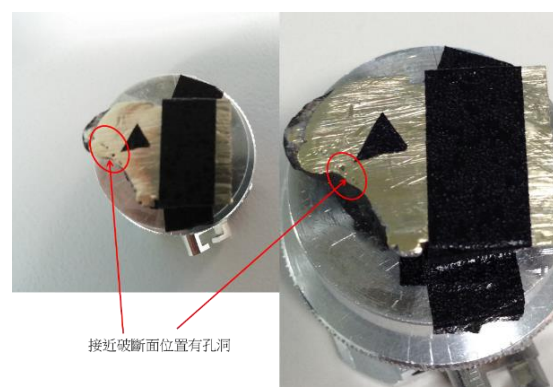


圖 5 燒損導線接頭剖面巨觀觀察。

Figure 5 Macro observation of the cross section of failure battery's positive joint.

色部份其成分則為銅合金，而較值得注意的是，依表面元素半定量分析結果顯示：導線接頭較接近破斷面位置的含 S 元素之比例較其他位置為高，推測可能為環境腐蝕因子或腐蝕生成物。以立體光學顯微鏡觀察燒損導線接頭剖面得到如圖 7 之結果，圖中顯示有相當數量之孔洞，且孔洞大小不一，孔洞生成的原因可能是先天製程缺陷或後天發生腐蝕所造成。而以 SEM/EDS 觀察燒損導線接頭剖面之孔洞部分，並與非孔洞位置進行比對，如圖 8 所示，根據半定量結果顯示導線接頭成分應為銅鋅合金，而孔洞位置除了應有的 Cu 和 Zn 元素外，多了 S 及 O 元素，研判為硫氧化物的腐蝕生成物，為腐蝕現象發生的證據。由於 EDS 分析對於 Pb 和 S 元素峰的位置太過相近，為驗證 S 元素是否存在，因此另以 XPS(電子光譜化學分析儀，型號：ULVAC-PHI 5000 VersaProbe)分析導線接頭不同位置(靠近與遠離斷面)，如圖 9 所示，紅色曲線分析位置遠離斷面，藍色曲線分析位置則靠近斷面，且 S 元素的峰較明顯，驗證 EDS 之分析結果。

鉛酸蓄電池破損分析

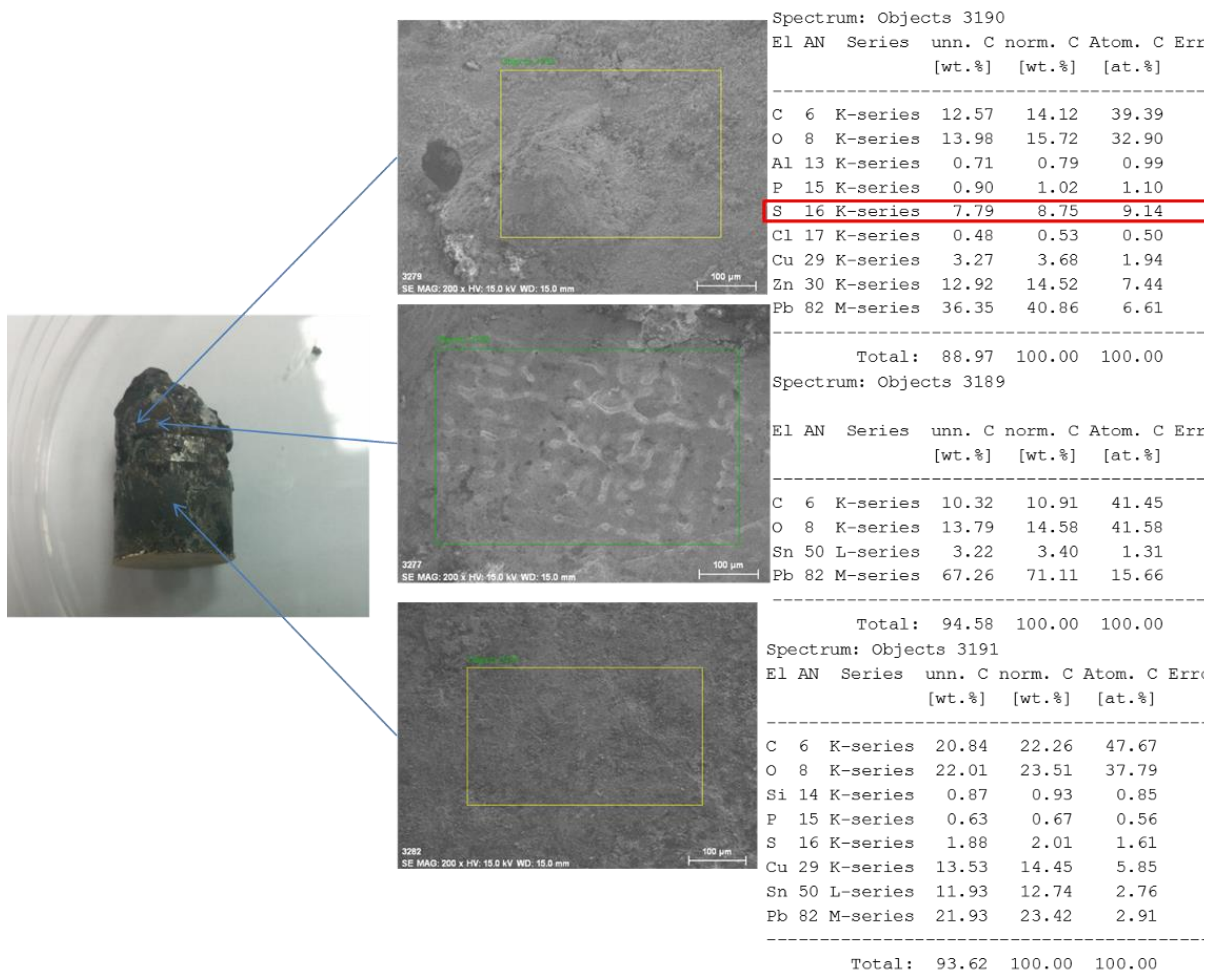


圖 6 燒損導線接頭表面觀察。

Figure 6 Surface investigation of failure battery's positive joint.

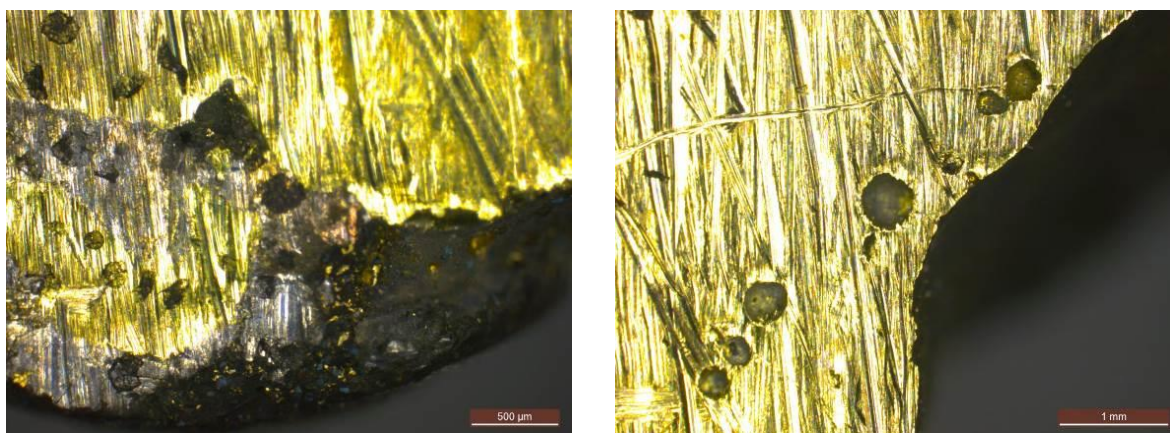


圖 7 立體顯微鏡觀察導線接頭剖面孔洞。

Figure 7 Observation of part section of failure battery's positive joint by stereoscopic microscope.

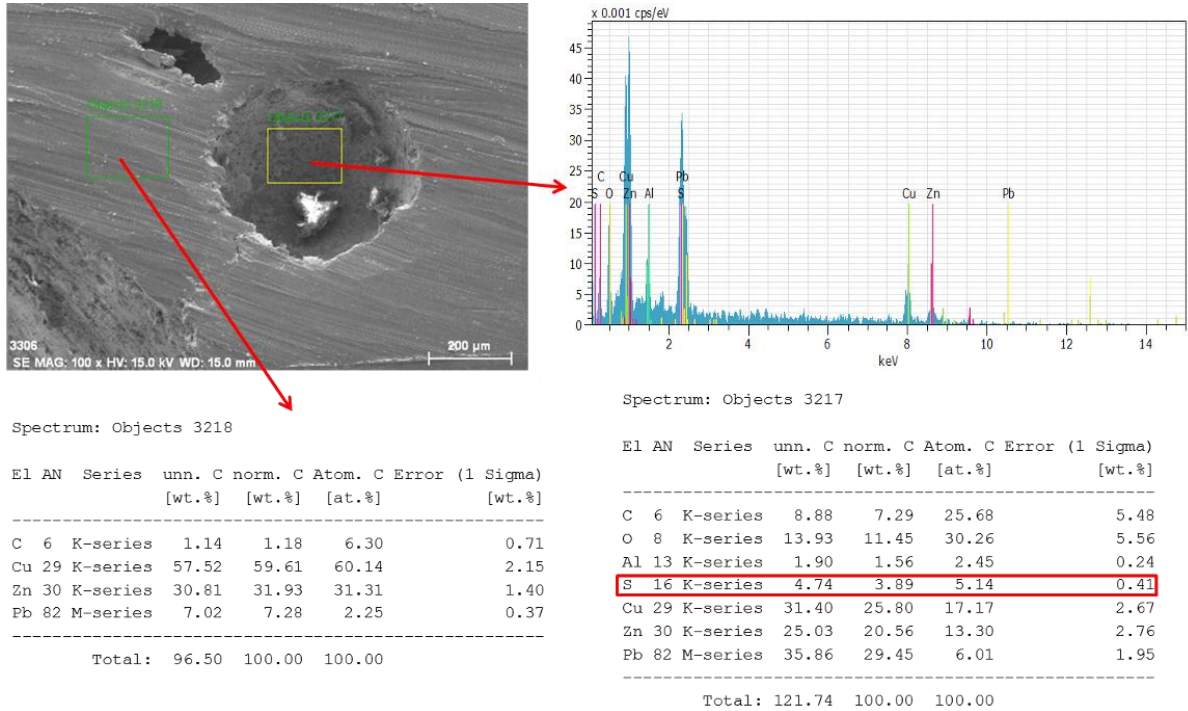


圖 8 燒損導線接頭剖面孔洞位置 SEM/EDS 觀察。
 Figure 8 Observation of part section of failure battery's positive joint by SEM/EDS.

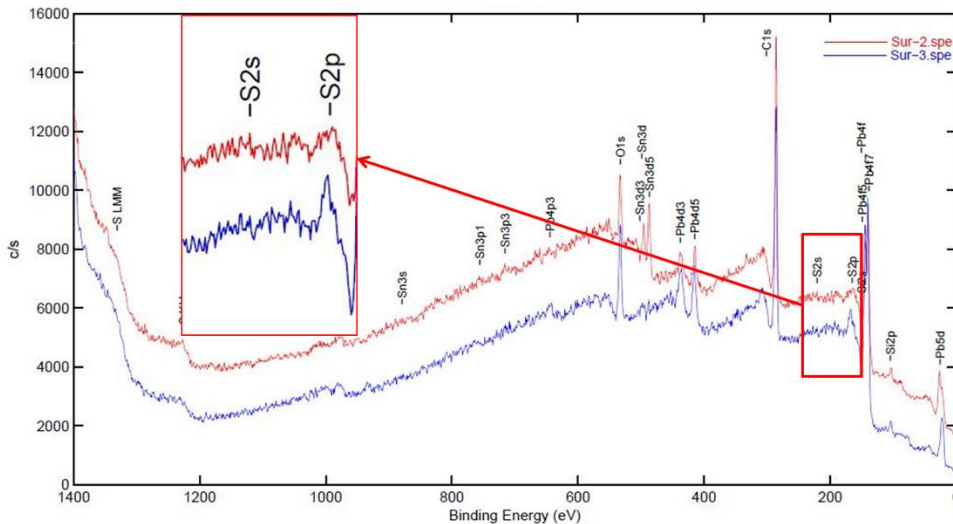


圖 9 XPS 分析導線接頭不同位置。
 Figure 9 Investigation of different sections of failure battery's positive joint by XPS analysis.

3.3 破損材料金相分析

為了解破損材料之組織狀態，將燒損導線接頭與對照組蓄電池完好的導線接頭，分別截取試樣剖面作為金相試片，經過鑲埋、研磨拋光，再

參考 ASTM-E407-07^[2]規範之蝕刻液蝕刻，圖 10 為燒損導線接頭剖面金相觀察，觀察內容包括蝕刻前後對照、沿邊界位置金相觀察、不同位置對照和(50x、100x、200x 和 500x)不同放大倍率觀察

相異位置等。圖 11 則為對照組之導線接頭剖面金相觀察。結果顯示燒損導線接頭不同位置之金相組織略有差異，遠離燒損位置之金相組織具方向性，可能為管件抽拉或其他加工與熱處理程序所造成，與對照組之導線接頭剖面金相(圖 11)比較可知，導線接頭正常狀態下的金相組織應具方向性；靠近燒損位置發現類似共晶或析晶之組織，推測為高溫造成，區域內發現的空孔推測為高溫熔融冷卻後形成縮孔，也可能是材質缺陷，金相分析圖也顯示燒損導線接頭孔洞內疑似腐蝕現象。

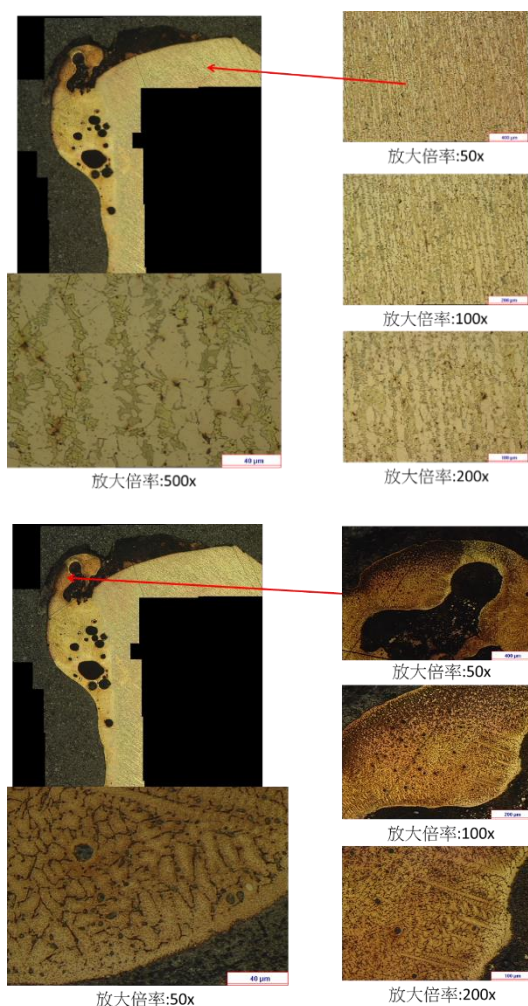


圖 10 燒損導線接頭剖面金相觀察。
Figure 10 Metallographic observation of cross sections of failure battery's positive joint by OM.

3.4 腐蝕產物分析

為了解腐蝕產物之組成與狀態，將前述已製成金相觀察用樣品之燒損導線接頭剖面以 SEM/EDS 分別進行形貌觀察與元素分析，圖 12 為靠近燒損位置孔洞之觀察，根據 SEM/EDS 分析結果可得知以下 3 個訊息，1. 導線接頭本身材質為銅鋅合金，如前述，2. 與導線接頭基材位置結果相比，孔洞邊緣位置的 O 和 Pb 有較高之訊號，顯示有鉛進入並有氧化物生成，3. 未完全穿孔之坑洞位置 O 和 Pb 訊號最高，顯示(氧化)鉛藉由孔洞的聯通，由導線接頭的外層經由腐蝕或高溫擴散至內層，而填滿未完全穿孔之孔洞。圖 13 則在不同位置同樣顯示導線接頭被 Pb 入侵之現象，為腐蝕之跡象，藉由孔洞內部 EDS 分析結果也顯示銅基質本身被腐蝕。

由於燒損導線接頭可能有部分線索因經歷高溫燃燒而消失，因此觀察對照組蓄電池完好的導線接頭剖面，外觀如圖 14 所示，與原廠技術文件對照，對照組導線接頭部位外觀完整無明顯缺陷，外圍鉛支柱則在製作剖面時有局部位置附著力不佳而脫落，此外，目視觀察導線接頭頂端與鉛支柱的介面(area A)以及圖 14 偏右方 2 個位置(area B)，呈現白偏綠的顏色，異於金黃色的銅以及灰

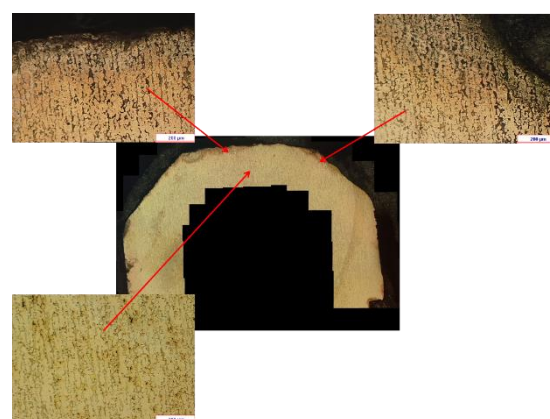


圖 11 對照組導線接頭剖面金相觀察。
Figure 11 Metallographic observation of cross sections of a used normally battery by OM.

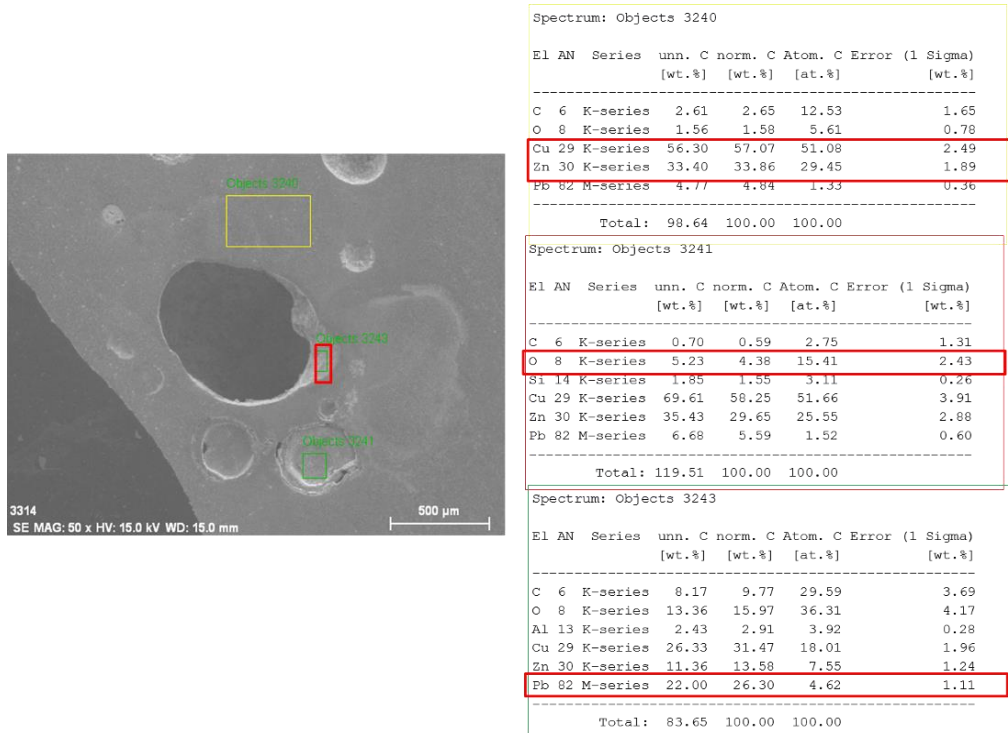


圖 12 燒損導線接頭剖面局部位置 SEM/EDS 觀察-1。
Figure 12 Observation of part section of failure battery's positive joint by SEM / EDS-1.

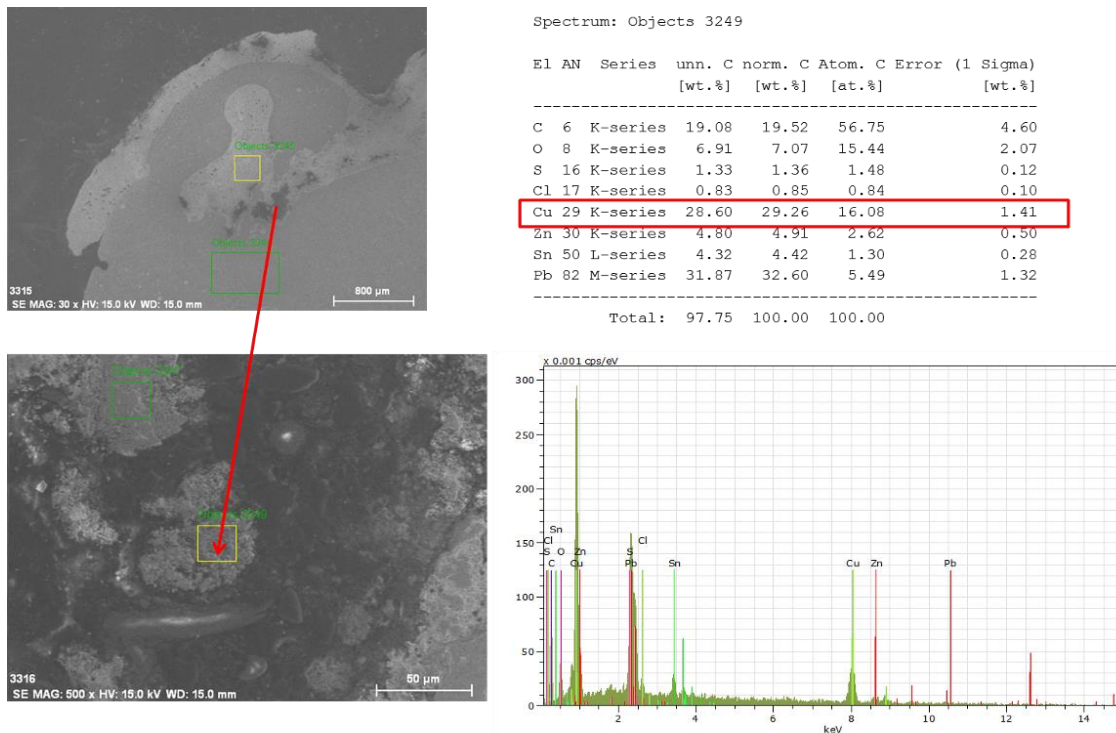


圖 13 燒損導線接頭剖面局部位置 SEM/EDS 觀察-2。
Figure 13 Observation of part section of failure battery's positive joint by SEM / EDS-2.

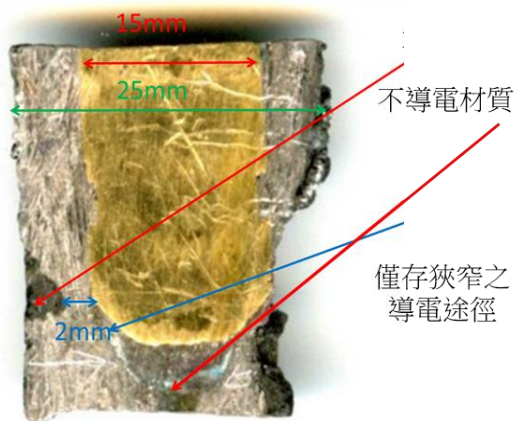


圖 14 對照組蓄電池之導線接頭剖面。
Figure 14 Observation of cross section of the used normally battery's positive joint.

色的鉛部位，而後以三用電表量測各部位之導電性，結果發現此 2 位置的導電性不佳，導線接頭及鉛支柱部位導電性則相當良好，為釐清介面導電性不佳之原因，以 SEM/EDS 觀察與分析此位置(area A)接近介面處之材質成分，如圖 15，EDS 檢測結果元素有 Cu、Zn、S、O 和 C，依結果推估其材質為 Cu 和 Zn 的硫化物 結構較為疏鬆，而正常狀態下導線接頭及鉛支柱之介面位置(圖 14 area C) 同以 SEM/EDS 觀察，結果如圖 16，綠框分析位置為鉛支柱部位，紅框分析位置則為導線接頭，顯示無明顯的硫化物介面層，且材質分界明顯。兩相對照，不導電介面層產生之原因推測為導線接頭導入過程介面產生空隙，當有腐蝕現象發生時腐蝕生成物將填滿空隙位置，導電途徑進一步減少，以圖 14 為例，推估其導電途徑(面積)減少為原先正常狀態下的 1/150 以上(圓面積 $=\pi \times R^2$ ， $\pi \times (1)^2 / \pi \times (12.5)^2 = 1/156.25$)。

3.5 腐蝕機制探討

破斷面分析結果顯示，導線接頭較接近破斷面位置的含 S 元素比例較其他位置為高，顯示環境腐蝕因子發生之可能，來源研判為凝態電解質因高溫而揮發含 S 的腐蝕性氣體。燒損導線接頭

剖面 SEM/EDS 觀察結果顯示，與基材位置結果相比，孔洞位置除了應有的 Cu 和 Zn 元素外，多了 S 及 O 元素，研判為硫化物的腐蝕生成物，為腐蝕現象發生的有利證據，部分位置有腐蝕跡象，EDS 結果顯示銅基質本身被腐蝕。

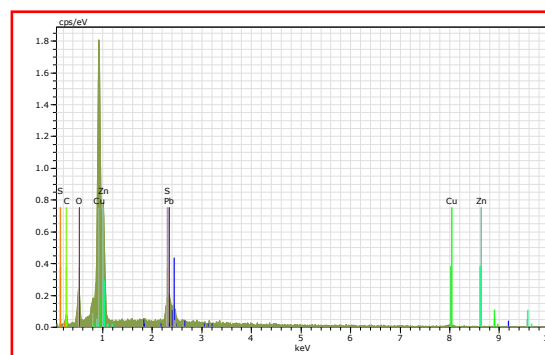
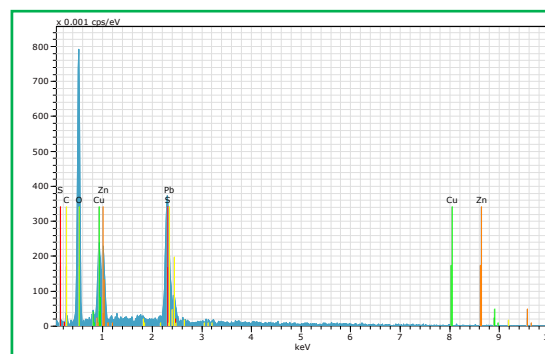
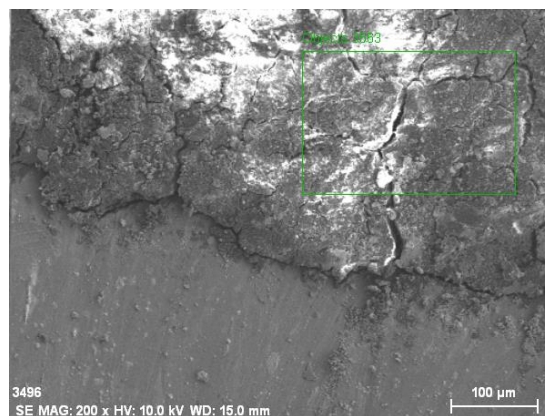


圖 15 對照組蓄電池之導線接頭頂端(area A)剖面 SEM/EDS 觀察。

Figure 15 Observation of part section A of the used normally battery's positive joint by SEM / EDS.

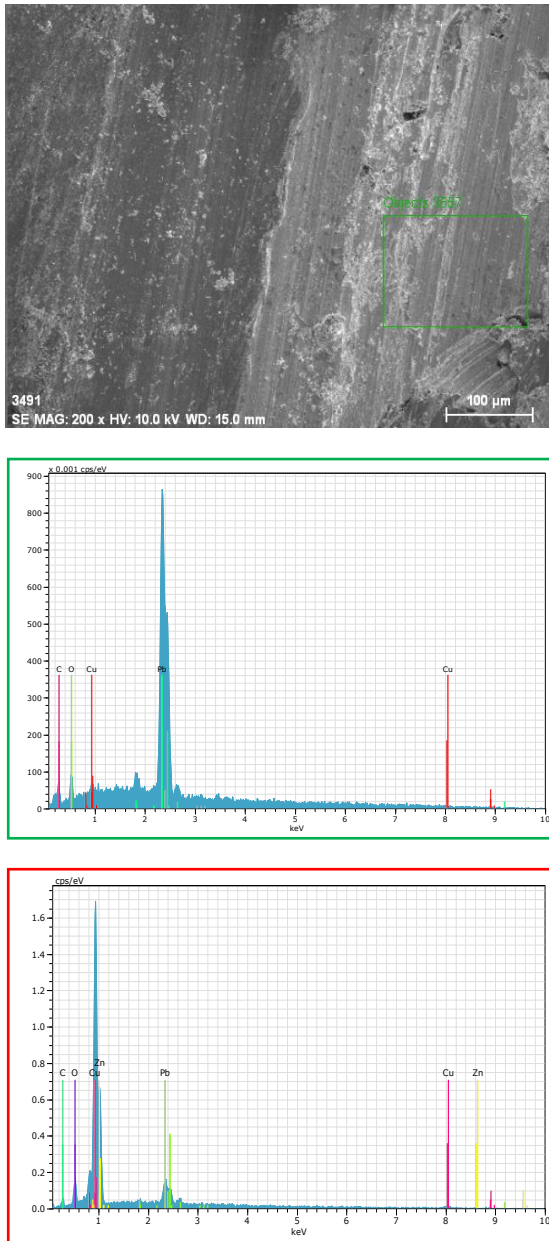


圖 16 對照組蓄電池之導線接頭側邊(area C)剖面 SEM/EDS 觀察。
 Figure 16 Observation of part section C of the used normally battery's positive joint by SEM / EDS.

對照組蓄電池之正極板已有變形之跡象，取出導線接頭現象更為明顯，由金相分析結果可知正極格子體晶粒較大且明顯，負極格子體晶粒較細小，應與材料本身製程有關，此外兩者並

無明顯缺陷，可初步排除格子體製程缺陷造成腐蝕加速之可能。

正常狀態下導線接頭之金相組織應具方向性，而觀察靠近燒損位置則發現類似共晶或析晶之組織，推測為高溫造成，區域內發現的空孔推測為高溫熔融冷卻後形成縮孔，也可能是材質缺陷；顯示燒損導線接頭孔洞內疑似腐蝕之現象。

導線接頭頂端與外層的鉛支柱之間有不導電材質的存在，EDS 檢測結果推測其材質為 Cu 和 Zn 的硫化物，推測為電極柱製作過程中，導線接頭頂端與鉛支柱之間發生空隙，為製程發生的固有瑕疵，當有腐蝕現象發生時導電途徑將更進一步減少，以對照組蓄電池為例，推估其正極導電途徑(面積)減少為原先正常狀態下的 1/150 以上。而蓄電池裝設現場無空調，只有 2 只抽風機，無冷氣來源，夏季溫度將更高，也加速腐蝕行為。鉛酸蓄電池燒損機制推測如下：

- (1) 正極極柱製作過程中，導線接頭頂端與鉛支柱之間發生空隙，為製程發生的固有瑕疵。
 - (2) 正極極板因格子體氧化反應造成極柱推升，進一步破壞原先樹脂的保護結構，產生缺陷，又由於蓄電池裝設現場溫度較高，凝態電解質因高溫而揮發含 S 的腐蝕性氣體，可沿著保護樹脂的缺陷侵蝕鉛支柱並進入導線接頭。
 - (3) 導線接頭產生 Cu 和 Zn 的硫化物，此硫化物為不導電物質，並從外部隨時間逐漸侵入銅柱頂端位置之空隙位置。
 - (4) 由於不導電物質隨時間增加，造成正極極柱位置的導電路徑縮小，在循環充放電時由於電流過大而電阻過高的情況，造成局部過熱而燒毀。
- 整體機制示意如圖 17 所示。

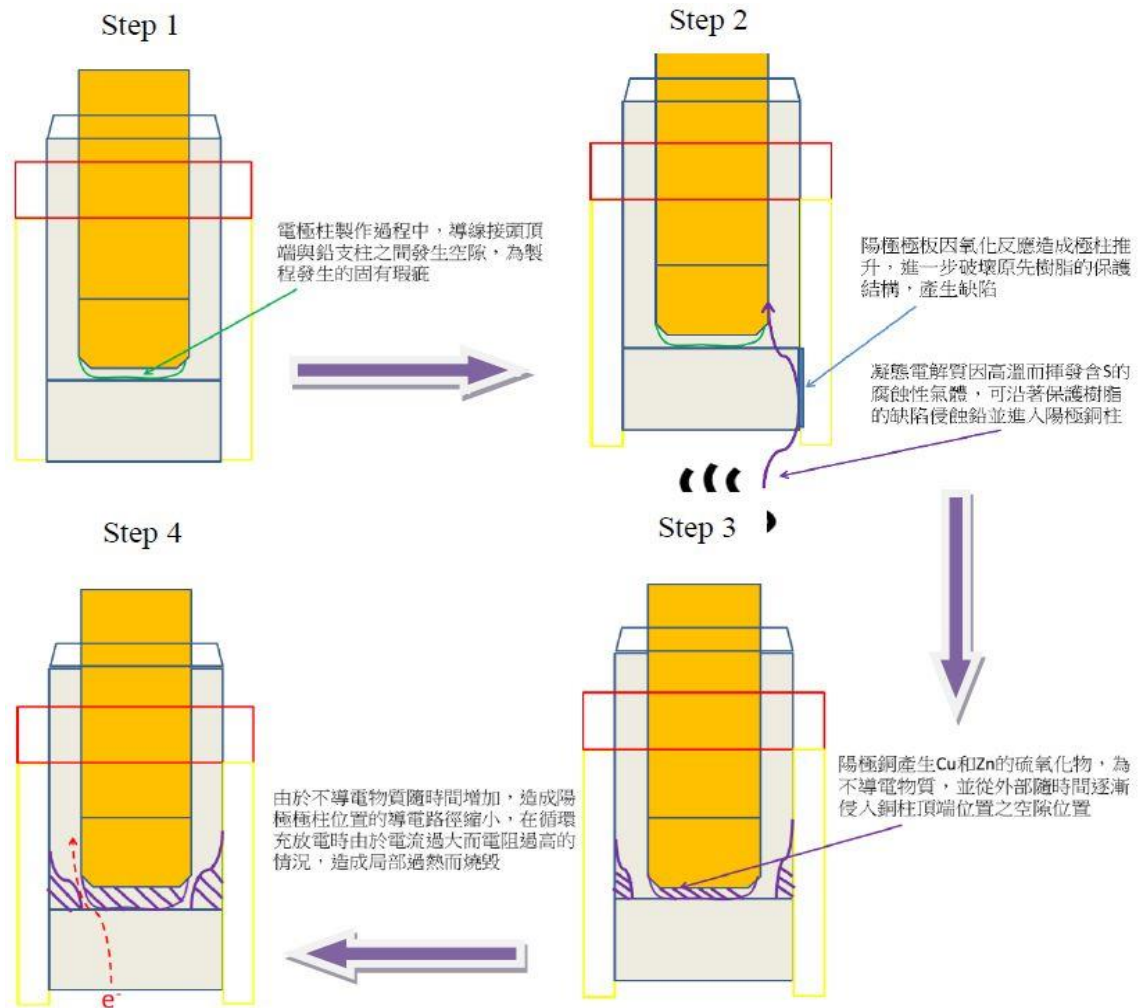


圖 17 鉛酸蓄電池燒損機制推測示意。

Figure 17 Estimated failure mechanism of lead acid battery.

4. 結論

1. 本案蓄電池破損位置為正極導線接頭，經綜合研判，燒損的起源為導線接頭位置由於腐蝕行為造成導電路徑縮小，在循環充放電時由於電流過大而電阻過高的情況，造成局部過熱而燒毀。
2. 材料腐蝕之主因經綜合研判由以下 4 個因素共同造成：
 - (1) 材料本身瑕疵：正極極柱製作過程發生的固有瑕疵，造成導線接頭頂端與鉛支柱之間的空隙。
 - (2) 電極氧化之自然反應：正極極板因格子體氧化反應造成極柱推升，破壞原先樹脂的

保護結構。

- (3) 蓄電池本體極板設計：極板本身設計無法抑制正極柱推升現象。
 - (4) 環境溫度效應：蓄電池裝設現場溫度較高，凝態電解質因高溫而揮發含 S 的腐蝕性氣體。
3. 電池製造方面，針對導線接頭頂端與鉛之間的介面，可導入超音波檢測法(UT)或放射線檢測法(RT)等非破壞檢測技術進行品管作業。
 4. 環境改善方面，建議使用單位每年定期以紅外線檢測(IRT)檢查追蹤蓄電池組是否有溫度過高之情況，並改善蓄電池裝設現場之溫度條件，以抑制材料腐蝕之速度。

參考文獻

- [1] FIAMM, “SMG (OpzV) Valve Regulated Recombination Batteries – Engineering manual”, 2005, p.6.
- [2] ASTM-E407-07: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, 2007.