

某变电站直流电源阀控式铅酸蓄电池失效分析

王志高¹,董汉彬¹,陈家慧¹,王方强¹,许光达²

(1. 国网四川省电力公司电力科学研究院, 四川 成都 610041;

2. 国网四川省电力公司成都供电公司, 四川 成都 610041)

摘要:对某110 kV变电站直流电源故障蓄电池组铅酸蓄电池开展了失效分析。拆解试验结果表明,该站直流电源蓄电池失效主要是由正极板栅腐蚀断裂与负极汇流排腐蚀断裂所致。正极板栅腐蚀断裂与蓄电池浮充电压过高有关。负极汇流排腐蚀与其材质和工艺密切相关,该负极汇流排采用Pb-Sn-Sb合金配方,会引起Sb、Sn在合金晶界处偏析,加速负极汇流排的晶间腐蚀。最后,根据存在的问题,提出了改进措施,避免以后类似故障发生。

关键词:直流电源; 铅酸蓄电池; 失效分析; 腐蚀

中图分类号:TM 912 文献标志码:A 文章编号:1003-6954(2023)03-0085-05

DOI:10.16527/j.issn.1003-6954.20230315

Failure Analysis of Valve-regulated Lead-acid Battery of DC Power Supply in A Substation

WANG Zhigao¹, DONG Hanbin¹, CHEN Jiahui¹, WANG Fangqiang¹, XU Guangda²

(1. State Grid Sichuan Electric Power Research Institute, Chengdu 610041, Sichuan, China;

2. State Grid Chengdu Electric Power Supply Company, Chengdu 610041, Sichuan, China)

Abstract:The failure analysis of lead-acid battery of DC power supply in a 110 kV substation is carried out. The results of dismantling test show that the failure of DC power supply battery in this station is mainly caused by the corrosion fracture of positive plate grid and negative bus bar. The corrosion and fracture of positive plate grid is related to high floating charging voltage of the battery. The corrosion of negative bus bar is closely related to its material and process. The negative bus bar uses Pb-Sn-Sb alloy, which will cause Sb and Sn segregation at the alloy grain boundary, and poor welding process could accelerate the intergranular corrosion of negative bus bar. Finally, according to the existed problems, the improvement measures are put forward to avoid similar failures in the future.

Key words:DC power supply; lead-acid battery; failure analysis; corrosion

0 引言

阀控式铅酸蓄电池作为变电站直流系统中的核心部件,当交流电突发故障失电时,是变电站继电保护装置、自动化装置、高压断路器跳合闸机构、通信和调度等重要负荷的紧急供电电源^[1-3]。蓄电池的可靠与否对变电站的安全运行起着至关重要的作用^[4]。下面对某110 kV变电站故障蓄电池组铅酸

蓄电池开展了失效分析工作。

该站直流电源蓄电池组由108只阀控式铅酸蓄电池串联组成。单体电池额定电压为2 V,额定容量为300 Ah,参考内阻为0.9 mΩ。故障发生前该蓄电池组处于浮充状态。故障发生后,对蓄电池进行参数测量,108只蓄电池的平均内阻为1.562 mΩ,23号蓄电池内阻为4.369 mΩ,42号蓄电池内阻为4.258 mΩ,明显高于其他蓄电池。为查明故障原因,拆解了23号、42号蓄电池,检查蓄电池内部是否异常,分析故障原因并提出改进措施,避免以后类似故障发生。

基金项目:国家重点研发计划(2022YFF0610600);国网四川省电力公司科技项目(521997200030,521997230012)

1 蓄电池拆解情况

1.1 外部检查

经过外观检查,23号、42号蓄电池外壳无漏液、无爬酸、无破裂、无鼓胀现象,接线端子无腐蚀现象,安全阀无漏液现象。

1.2 内部结构

切割蓄电池外壳,将电池芯从外壳中全部取出,根据阀控式铅酸蓄电池的结构,依次对蓄电池的正极极柱、正极汇流排、正极极板、正极铅膏、负极极柱、负极汇流排、负极极板、负极铅膏、隔板、安全阀等进行拆解和检查。采用 Bruker S1 TITAN 300 型 X 射线荧光光谱仪对蓄电池内部金属部件成分进行分析。结果显示正极板栅和负极汇流排成分为 Pb-Sn-Sb 合金。

该型蓄电池共有正极极板 10 片、负极极板 11 片,正负极之间用隔板隔开。极板为涂膏式,正极极板铅膏为黑色 PbO_2 ,负极极板铅膏为青灰色海绵状铅。正负极极板的极耳通过焊接分别与正负极汇流排连接。中间为白色玻璃纤维隔板,用于吸附和储存电解液,并隔离正负极极板,防止正负极短路,但电解液中的正、负离子和氧气可以通过。

正极汇流排、正极极耳的外观状况较好。但正极板栅腐蚀严重,拆解过程中伴随着板栅筋条的断裂和铅膏的脱落,表明正极板栅筋条已不能起到支撑和导流的作用,并且正极板栅与铅膏的结合能力也出现劣化,影响到电池的内阻、容量和寿命。

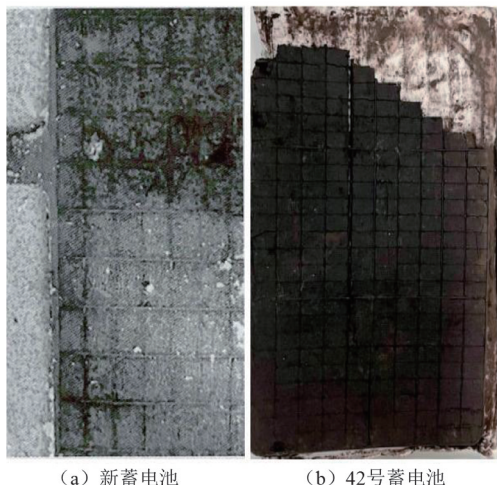
负极汇流排弯曲变形及腐蚀较为严重,部分负极汇流排以及汇流排与极耳的焊接处发生断裂,未断裂的汇流排与极群的连接较疏松。负极极板状态较好,其板栅筋条不易折断,负极板栅与铅膏的结合较为紧密不易脱落。

2 正极板栅腐蚀断裂原因分析

2.1 宏观形貌

解剖 23 号、42 号故障蓄电池,研究上面 2 只蓄电池的正极极板。从结果可以看出,23 号、42 号蓄电池正极板栅腐蚀较为严重,起到支撑和导流作用的板栅筋条断裂或消失,已无法保持极板骨架的正

常使用,在解剖过程中轻轻一碰,极板即发生断裂,而且活性物质从板栅筋条上龟裂、脱落、破碎,板栅与活性物质之间出现明显缝隙。而作为对照研究的新蓄电池正极板栅筋条粗壮,板栅与活性物质结合紧密。对比照片如图 1 所示。



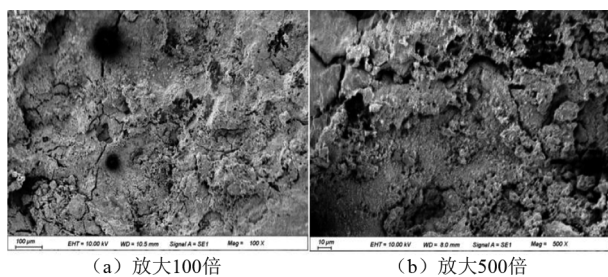
(a) 新蓄电池

(b) 42号蓄电池

图 1 新蓄电池与 42 号蓄电池正极板栅及活性物质对比

2.2 微观形貌

采用德国蔡司扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察正极板栅的微观腐蚀形貌。以 42 号蓄电池为例,从图 2 可以看出,42 号蓄电池正极板栅放大后,表面裂纹、碎屑较多,呈疏松孔洞状,说明腐蚀程度较重。



(a) 放大100倍

(b) 放大500倍

图 2 42 号蓄电池正极板栅微观腐蚀形貌

2.3 元素分析

通过能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)测量正极板栅基体和表面腐蚀层化学成分。以 42 号蓄电池为例,EDS 结果如图 3 所示。基体化学成分说明正极板栅材质为 Pb-Sn-Sb 合金,少量的 O 元素峰来自未打磨完全的氧化层。正极板栅表面腐蚀层化学成分中 O 元素含量大幅增加到 16.2%,S 元素从 0 增加到 4.8%,表明正极板栅先腐蚀继而氧化,腐蚀产物以 PbO_2 为

主,还有少量 PbSO_4 , 腐蚀导致使栅呈疏松脆性, 容易断裂而失效。

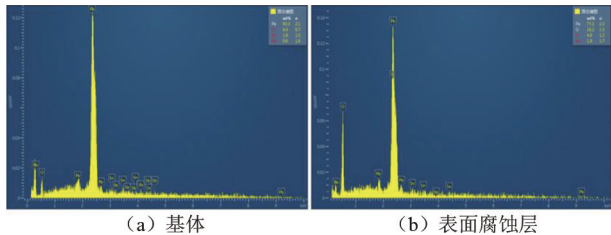


图3 42号蓄电池正板栅基体和表面腐蚀层EDS谱图

2.4 腐蚀原因分析

正极板栅的腐蚀,一方面使得与活性物质直接接触的高导电性的铅合金生成了导电性较差的腐蚀产物 PbO_2 ; 另一方面,由于 PbO_2 的体积大于 Pb , 会使板栅发生膨胀变形^[5]。然而活性物质方块不受腐蚀过程的影响,尺寸始终未变,会导致活性物质发生明显脱落、缝隙以及板栅断裂,从而导致内阻增大、正极板失效、电池容量下降等严重后果。

3 负极汇流排腐蚀断裂原因分析

3.1 宏观形貌

拆解蓄电池后发现,23号、42号蓄电池负极汇流排腐蚀严重。23号蓄电池负极汇流排已断裂,断口处覆盖着一层厚厚的白色粉末状腐蚀产物,极柱表面覆盖一层厚厚的白色粉末。42号蓄电池负极汇流排腐蚀同样严重,表面腐蚀状态与23号蓄电池类似,缓慢拉出极群即发生汇流排断裂,表明汇流排疏松脆易断,已无法抵御轻微的应力作用。且部分汇流排与极耳焊接处已经断裂,断口处覆盖着一层厚厚的白色粉末状腐蚀产物,未断裂的极群与汇流排之间的连接极为疏松,有明显的腐蚀现象。极柱表面覆盖一层厚厚的白色粉末状腐蚀产物。23号蓄电池和42号蓄电池负极汇流排宏观形貌照片如图4所示。

3.2 断面分析

为进一步研究负极汇流排腐蚀机理,对42号蓄电池负极汇流排断面进行了分析。断面扫描电镜(SEM)10倍到500倍放大图如图5所示。从图中可以看到,负极汇流排的腐蚀属于典型的晶间腐蚀,表现为腐蚀分层、明显裂纹与粗大晶粒,裂纹沿晶界生长,促使沿晶断裂产生,断层放大后可以明显观察

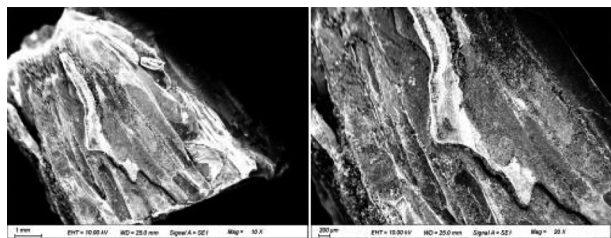


(a) 23号蓄电池

(b) 42号蓄电池

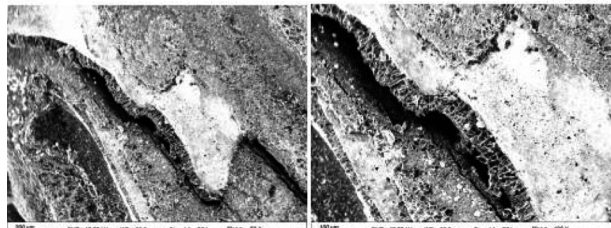
图4 23号蓄电池和42号蓄电池负极汇流排宏观形貌照片

到重结晶形成的粗大 PbSO_4 晶体。这种腐蚀使负极汇流排合金晶粒之间失去结合力,金属强度下降。负极汇流排材质为 Pb-Sn-Sb 合金,腐蚀产物主要为 PbSO_4 , Pb 在腐蚀过程中体积由 $18.27 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 膨胀变大至 PbSO_4 的 $48.91 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 体积增加近2.7倍,造成其应力腐蚀开裂,进一步加剧晶间腐蚀,导致负极汇流排腐蚀断裂^[6]。



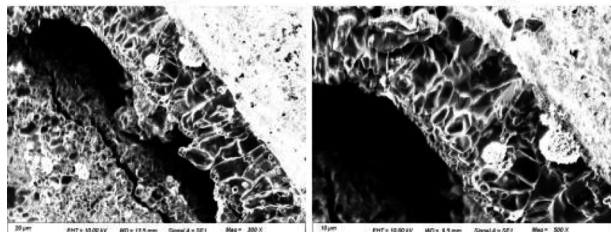
(a) 10倍

(b) 20倍



(c) 50倍

(d) 100倍



(e) 300倍

(f) 500倍

图5 42号蓄电池负极汇流排断面扫描电镜照片

3.3 微观形貌

采用SEM对负极汇流排不同部位腐蚀层进行微观形貌分析,放大倍数均为500倍。图6为42号蓄电池负极极耳表面腐蚀层、汇流排表面腐蚀层、汇流排断口处腐蚀层、极柱表面腐蚀层的SEM腐蚀形貌照片。从图中可以看出,负极极耳腐蚀层较为致密,说明腐蚀程度不高;汇流排表面腐蚀层由疏松的

絮状物、针状物和细小的 PbSO_4 晶体组成; 汇流排断面处白色粉末状腐蚀产物主要由中等大小的 PbSO_4 晶体组成; 极柱腐蚀层由重结晶形成的粗大 PbSO_4 晶体和 PbO_2 细小晶粒组成, 阻止极柱处的腐蚀进一步深入进行。

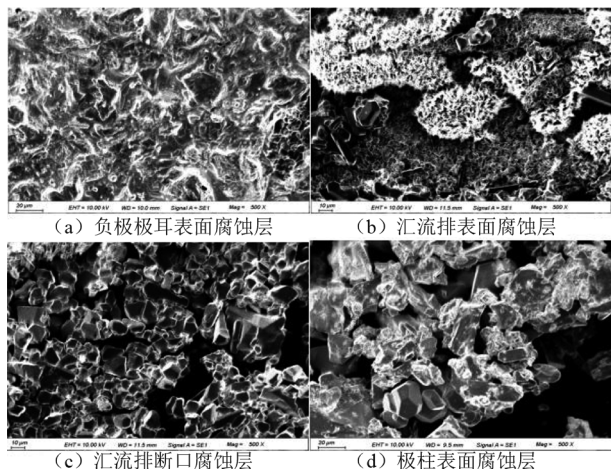


图 6 42 号蓄电池不同部位腐蚀层微观形貌照片

3.4 元素分析

采用 EDS 对负极汇流排基体和不同部位的腐蚀层进行元素分析, 结果如表 1 所示。负极汇流排基体成分为 Pb-Sn-Sb 合金, 少量的 O 元素峰来自表面未打磨完全的氧化层。从极耳到汇流排, 表面腐蚀层化学成分中 O 元素含量从 12.4% 增长到 22.3%, S 元素含量从 4.0% 增长到 9.6%, 表明负极汇流排较极耳腐蚀更严重。此外, 负极汇流排腐蚀层的 Sn 含量为 21.6%, 较极耳腐蚀层的 Sn 含量 (5.5%) 增长明显, 也比汇流排基体的 Sn 含量 (2.1%) 高出许多。说明 Sn 集中在腐蚀区, 发生严重的偏析, 使 Sn 富集在晶带处。晶间腐蚀导致负极汇流排铅合金晶粒之间结合力下降, 降低铅合金的力学强度, 导致负极汇流排腐蚀断裂^[7]。除了 Sn 以外, 汇流排合金中含有的 Sb, 也会引起合金中 Sb 偏析, 加速汇流排腐蚀^[5]。极柱处腐蚀层的 O 元素、S 元素含量与负极汇流排相比变化不大, 而 Pb 元素含量明显升高, 且 Sn 的峰明显降低, Sn 含量仅为 0.8%, 说明极柱处腐蚀程度低于汇流排。汇流排和极柱腐蚀层发现少量 Na 元素, 可能来源于硫酸电解液中添加的 Na_2SO_4 。

3.5 腐蚀机理分析

由于蓄电池是立式安装, 负极极板与电解液接触程度不同, 导致不同区域的电位会有差异。将负极极板分为区域 I、区域 II、区域 III, 如图 7

所示^[2,6]。

表 1 42 号蓄电池负极汇流排基体、极耳、汇流排、极柱处腐蚀层元素含量分析

元素质量分数/%	Pb	O	Sn	Sb	S	Na
基体	91.5	5.8	2.1	0.5	—	—
极耳	77.9	12.4	5.5	0.2	4.0	—
汇流排	45.5	22.3	21.6	—	9.6	1.0
极柱	63.8	23.4	0.8	0.8	10.1	1.1

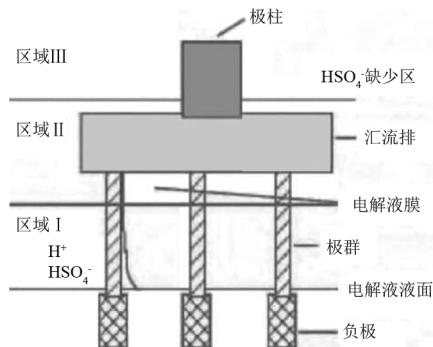


图 7 负极极板腐蚀机理解析

区域 I 为电解液液面上方 2 cm 以内的负极极耳, 此部分金属 Pb 相对于电解液的电位为负, 所以被阴极保护, 腐蚀程度较轻。

区域 II 的负极汇流排属于电解液膜减薄区, 由于负极汇流排以及汇流排与极耳的焊接处相对于电解液形成正电位差, 导致该区域失去阴极保护, 进而造成汇流排及极耳焊接区的腐蚀。该区域为负极汇流排的最大腐蚀区域。

区域 III 所在的极柱属于 HSO_4^- 缺少区, 由于表层液膜中的 H^+ 和 SO_4^{2-} 离子已经几乎完全消耗, 因此, Pb 被氧化成 PbO_2 , 腐蚀产物较为致密, 减缓了极柱处的腐蚀进一步发生。

综上所述, 距离液膜一定高度的负极汇流排及极耳焊接区的腐蚀最严重。腐蚀最终会导致汇流排断裂、极耳与汇流排断开, 以致负极极板失效。

3.6 腐蚀原因分析

从材质和工艺角度, 负极汇流排腐蚀可能与以下两个方面原因有关:

1) 负极汇流排腐蚀可能与含有金属 Sb 有关。研究发现汇流排铅合金中含有 Sb 元素会引起 Sb 在合金晶界处偏析, 从而加速汇流排的晶间腐蚀^[8]。

2) 负极汇流排与极耳在焊接过程中会改变合金金相结构, 导致 Sn 的偏析, 引起晶间腐蚀^[5]。此外, 焊接不均匀造成的虚焊, 也会引起缝隙腐蚀。

4 结 论

拆解试验结果表明,该站直流电源蓄电池失效主要是由正极板栅腐蚀断裂与负极汇流排腐蚀断裂所致。

1) 正极板栅腐蚀断裂与蓄电池浮充电电压过高有关。过充电时会加速正极板栅腐蚀,使正极板活性物质与板栅脱离,导致蓄电池内阻增大、正极板失效、电池容量下降。

2) 负极汇流排腐蚀与其材质和工艺密切相关。该型蓄电池负极汇流排为 Pb-Sn-Sb 合金材质,会引起 Sb、Sn 在合金晶界处偏析,加速汇流排的晶间腐蚀。同时,负极汇流排的焊接工艺不良也会在一定程度上加速其腐蚀。负极汇流排腐蚀的危害较大,甚至会导致汇流排断裂、电池开路等严重后果。

参考文献

- [1] 汪毅,马小平,宋昭昭. 浅谈铅酸蓄电池在变电站中的应用与发展[J]. 蓄电池, 2012, 49(5): 204-208.
- [2] 刘敏,朱宇勋,伍廉奎. 某变电站用铅酸蓄电池失效分析[J]. 蓄电池, 2021, 58(2): 74-79.
- [3] 钟国彬,刘石,徐凯琪,等. 变电站用 VRLA 蓄电池典型失效模式及危险性分析[J]. 蓄电池, 2017, 54(4):

160-169.

- [4] 季虎. 一起蓄电池引发的事故分析[J]. 电力安全技术, 2007(7): 32.
- [5] 吴章权. 阀控式铅酸蓄电池负极汇流排腐蚀的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2019.
- [6] 朱华,李国民,赵光金,等. 阀控式铅酸蓄电池负极汇流排的腐蚀成因及防护对策[J]. 材料保护, 2015, 48(12): 61-63.
- [7] 唐明成,梁景志. 密封铅酸蓄电池负极汇流排腐蚀研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2007(4): 76-80.
- [8] 国家电网有限公司. 变电站蓄电池组采购标准 第1部分:通用技术规范:Q/GDW 13183.1—2018[S]. 北京:中国电力出版社, 2019.

作者简介:

王志高(1985),男,博士,正高级工程师,研究方向为输变电设备腐蚀与防护;

董汉彬(1987),男,硕士,高级工程师,研究方向为直流电源;

陈家慧(1991),女,博士,高级工程师,研究方向为金属技术监督;

王方强(1970),男,硕士,高级工程师,研究方向为电网环境监测;

许光达(1987),男,硕士,高级工程师,从事变电站交直流电源运检。

(收稿日期:2022-08-26)

(上接第52页)

参考文献

- [1] 李健华,刘继春,付浩,等. 基于国外现货市场与四川实际的现货市场建设分析[J]. 四川电力技术, 2021, 44(2): 83-88.
- [2] 胡阳,杨泽,房方,等. 火电机组供电碳减排高维运行特征提取及其最优基准值确定[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(S1): 210-220.
- [3] 彭元,娄素华,范越,等. 考虑火电机组储热改造的电力系统低碳经济调度[J]. 电网技术, 2020, 44(9): 3339-3345.
- [4] 刘铠诚,何桂雄,孙洪,等. 碳减排约束下风火发电商市场效益的协调优化[J]. 电力系统及其自动化学报, 2019, 31(9): 89-95.
- [5] 王淑云,娄素华,刘文霞,等. 考虑火电深度调峰的电力系统低碳发电优化研究[J]. 全球能源互联网, 2019, 2(3): 226-231.

- [6] 闫园,林鸿基,文福拴,等. 考虑电价和碳价间 Copula 风险依赖的虚拟电厂竞标策略[J]. 电力建设, 2019, 40(11): 106-115.

- [7] 刘洋,崔雪,谢雄,等. 电碳联动环境下考虑社会效益最优的发电权交易研究[J]. 电测与仪表, 2020, 57(13): 112-117.

- [8] 王斯娴,刘文霞,王丽娜,等. 容量电价与风光火配相比协调的电源规划[EB/OL]. [2022-07-18]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2410.tm.20220715.1818.004.html>.

作者简介:

李健华(1994),男,博士研究生,研究方向为电力市场、电力系统优化调度;

陈雪(1997),女,研究生,研究方向为电力系统经济性分析及电力市场;

付浩(1981),男,高级工程师,研究方向为电力优化调度。

(收稿日期:2022-08-05)