



据置鉛蓄電池陽極柱の局部腐食について

Technical report of local corrosion of positive post in stationary lead-acid battery

1996年(平成8年)12月11日改正

社団法人 電池工業会

目 次

1. ま え が き	1
2. 局 部 腐 食 の 現 象	1
3. 推 定 さ れ る 要 因	2
4. 対 策	4
解 説	5

据置鉛蓄電池陽極柱の局部腐食について R 0301-1996

Technical report of local corrosion of positive post
in stationary lead-acid battery

1. まえがき 鉛蓄電池の陽極柱がふたと接する封口部で、まれに異常な局部腐食を起こしてふたに亀裂を発生させたり、極柱を切断したりする現象が知られている。

(株)電池工業会技術委員会第3分科会では、この現象を各メーカー共通の課題として取り上げ、各社で経験した事実や推定した原因などを持ち寄り、技術資料としたものである。

2. 局部腐食の現象 この局部腐食は、ふたを用いない構造のいわゆる開放型（1955年の始めまで製作していた）蓄電池にはみられなかった現象で、ふたを使用して封口するベント形蓄電池で初めて経験した現象である。

この局部腐食は、陽極柱とふたが接触する部分、例えば極柱とふたの間を封口するのに用いるゴムパッキンに接した部分に、大小のこぶ状の突出物が現れる現象である。この突出物の形状は、図1に示すようにほぼ円塊形で、極柱の外方向に突出しており、発生のはじめはごく小さい粟粒状のものから始まり、漸次成長して直径3~5mmになる。

図1 局部腐食の一例

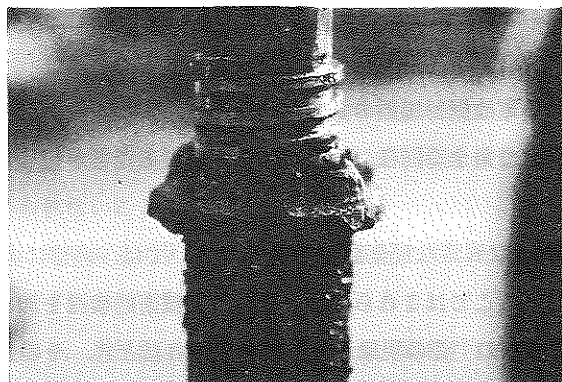
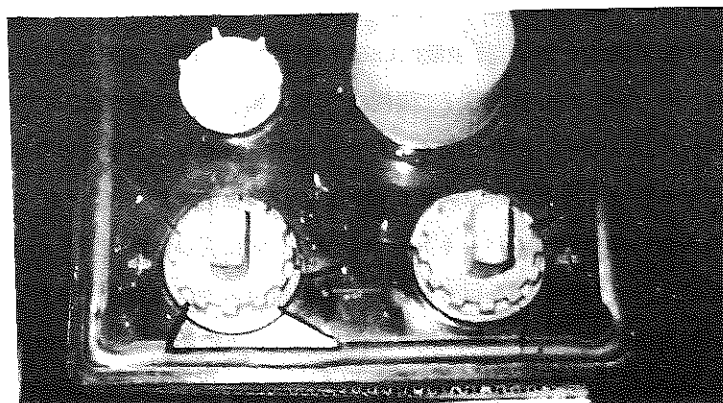


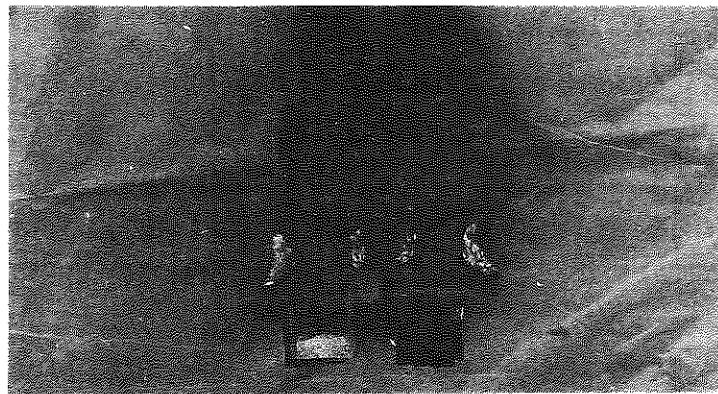
図2 ふた割れの一例



このようなこぶ状突出物の成長に伴う膨張圧力は非常に大きく、合成樹脂製のふたでも割ってしまうことがある(図2参照)。この部分の極柱の断面をみると、図3のように腐食によって外側に突出すると同時に、ほぼ同じ位の大きさの腐食が内側に向かって進行しているのがわかる。更に、この局部腐食が進行すると、この円塊の大きさは10mm以上にも達し、最悪の場合は極柱を切断してしまうようなこともある。この異常な局部腐食生成物は白色ないし茶褐色を呈しており、非常にかたくてもろい。

また、その成分は硫酸鉛と鉛酸化物であり、鉛合金でできた極柱の腐食によって生成したものであることは明らかである。

図3 局部腐食極柱断面の一例



このような現象は同一メーカー、同一製造ロット、同一使用条件のものでも必ず全数に現れるといったものではない。仮に同一セット内で局部腐食が発生したとしても最初の頃は数%、極柱切断が起こる最終期になっても数十%程度のセルにしか現れない。そして発生に至るまでの期間は、大半のものは5~6年以上経ってからこの現象がみられる。

この局部腐食の発生頻度は、蓄電池据付場所の温度が高いほど、また、充電が不適切なほど多いような傾向もみられる。もちろん、米国や欧州でも全く同様の現象が起こっていることが報じられている。

3. 推定される要因 前記のような異常な局部腐食の要因については、非常に多くの説があるが、未だ実験によって再現確認された例はない。ここではこれらの説を分類して技術的検討を加えた。

(1) ゴムパッキンの材質によるもの この現象が最初に発見されたとき、その発生箇所が、ゴムパッキンに接していたため、まず疑われたのはゴムパッキンの材質である。

ゴムパッキンの材質中に陽極柱の腐食を促進するものがあるのではないかと、もしあるとすれば、ゴムの加硫に使用される有機加硫促進剤や硫黄その他が、何らかの影響をもっているに違いないと考えられた。

特に、前者は化学的活性が大きく、極少量用いることによって加硫が促進される点からみて、混練に際し十分分散していなければ、ゴム表面に残って陽極柱腐食に局部的な影響を及ぼすであろうと想像された。

後者の硫黄も完全にゴム分子と結合しておればともかく、遊離分がどのような挙動を示すか、また使用中に老化して遊離することも予想され、何らかの影響を持つと考えられた。

そのため加硫促進剤を多量に用いたゴムパッキンや全く使用せずに長い硫化時間をかけて成型したゴムパッキンを用いて試験電池を組立て、長期の試験を行ったが、局部腐食の再現はできなかった。

(2) 鑄造時の鑄巣などによるもの この説は、初め米国においてとなえられたものである。

極柱を鑄造する場合、溶融鉛が鑄型表面で凝固してしまうと、冷却に伴う体積収縮、凝固時に生成する

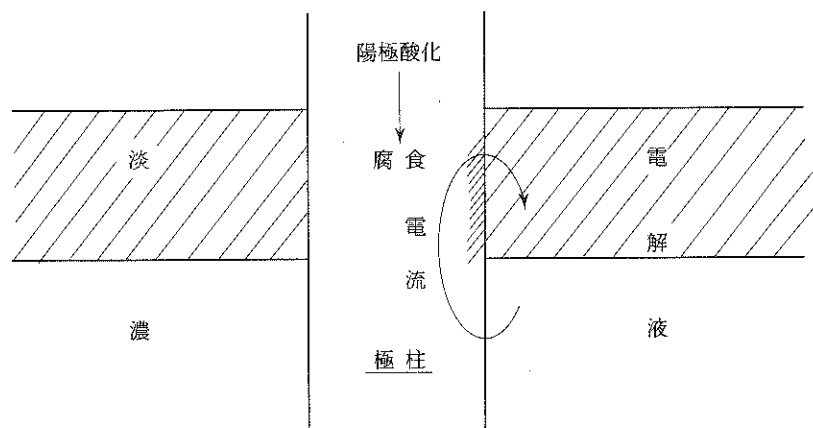
結晶組織の異常などによって、鑄巣等が生じる。もし極柱表面の近い所にこのようなものが存在する場合、この部分から腐食が始まると、その部分の腐食は急速に進行するという説である。

(3) 濃淡電池によるもの この説も、初め米国において立てられたものである。

浮動充電している蓄電池に補水を行うと、極板群の上方には濃度の薄い電解液が滞留し、浮動充電電流ではガス発生量は微少であるため、ガスによる電解液の攪拌はほとんど行われず、自然拡散によってわずかず下方の濃い電解液と混ざっていく。

この電解液濃度の均一化は、実験によれば、一カ月を経過しても完全には行われず、図4のように電解液濃度の低い部分と高い部分の間に、濃淡電池を形成して矢印の方向に電流が流れ、図4の斜線部分は陽極酸化を受け、当然極柱は腐食されることになる。

図4 濃淡電池形成の模式図



これは補水だけでなく、放電した電池を低い電圧で回復充電した場合にも、同様の電解液濃度の不均一化が生じるから十分考えられることである。しかし、この説には次のような矛盾があった。

まずいえることは、このような濃淡電池で受ける腐食は、一様な酸化は受けても、局所的な酸化による腐食が起こることは考えられないことである。

また、濃度の低い部分は電解液面の近辺であって問題の起こるふた貫通部ではない。もし、ふた貫通部付近に、使用中のガッシングその他で酸霧が付着していたとすれば、この部分の液の濃度は補水によって薄められた電解液よりも濃く、当然濃淡電池を形成するが、陽極柱について言えば、電流の方向は電解腐食を受ける方向と逆であり、このような考え方は成立しない。

一方、その後の調査結果で、浮動充電使用ではなく、交互充放電で長期間使用された蓄電池についても極柱に同様の現象が認められた例があること、また、濃淡電池の形成によって酸化腐食が起こるとしても、生成物中に硫酸鉛が併存するのは説明できないことなどの欠点がこの説にはあった。

(4) 極柱貫通部の液密不良によるもの これは局部腐食による生成物中に硫酸鉛が含まれており、電解液の介在なしには起こり得るはずのない点から当然考えられる説である。

もし完全な液密（全く完全な液密というものは実際上考えることはできないが）が保たれるならば、この異常現象は起こり得ようがない。

一方、液密が不完全であれば必ずこの現象が起こるかといえば、調査の結果や、経験上そのようには言えない。例えば、ゴムパッキンの挿入のしかたが悪くて、ふた上面まで液がにじみ出しているような場合や、極端な例としてパッキンを入れ忘れた場合のように比較的液が自由に流通しうるような場合には、一

様な酸化は起こっても異常な局部腐食は起こらない。したがって、ここでいう液密不良とは、液が一部わずかに浸透して表面張力で極柱表面に保持されてはいるが、非常に薄い膜状で、下部の電解液とは拡散や流動の起こらないというような、ある特別な条件を意味していると考えざるを得ない。

このような条件のもとで、極柱がふたを貫通する部分の微小な隙間では、浸入した電解液によって、極柱表面に硫酸鉛膜が形成される。この部分は、電解液面からは距離があり、かつ、液密不良の隙間も極めて小さいことから、充電電流はほとんど流ることがないため、硫酸鉛膜は安定して形成される。

また、この硫酸鉛膜には、イオン選択性 (SO_4^{2-} を通さず、 H_2O を通す性質) があるため、極柱鉛と硫酸鉛膜の間には中性又はアルカリ性の状態が生じ、しかも陽極には、電位が印加されているために、この部分には二酸化鉛が生じて、これが厚い層を形成する。

以上から原因を推定すれば、「陽極柱の異常な局部腐食は、極柱がふたを貫通する部分における、ある特別な条件を持った液密不良箇所に電解液が浸透して、電解液と陽極柱が化学的に反応し、陽極柱の表面の硫酸が枯渇することによって引き起こされると考えられる。ここに生じた硫酸鉛膜は、それ自体がもつ応力を緩和するために亀裂を生じ易く、ここから侵入した希硫酸によって再度硫酸鉛膜が形成され、更に内部に二酸化鉛が生じ、これが繰返されることで腐食物が成長する。この腐食の開始には、この部分に付着した化学的に活性な物質や極柱自体に持っている鑄巣などがある役割を果たしている」といってよいのではなかろうか。

4. 対策 前述のように、この異常な局部腐食についての原因は、推定にしても一応判明したものとして、各メーカーでは主としてつぎのような対策を単独又は組み合わせて実施しているので、今後の製品には局部腐食の減少が期待できる。

- (1) ゴムパッキンの材質や形状の変更 合成ゴム製パッキンを採用し、ゴムの老化による液密不良を防ぐとともに、硫黄を使用しなくても成型できる種類のものに変更したり、又は有機加硫促進剤の使用を中止する。
また、その断面形状を変えて、例えば O リングとして液密の程度を改善する対策を講ずる。
- (2) 極柱の鑄巣などの減少 極柱表面の鑄巣などを除き表面を平滑化するためにバーニング処理をしたり、耐食性を向上させるために鑄型及び鑄造方法の改善を行うとともに、鉛合金の配合を変える。
- (3) 修理容易な構造 もし局部腐食が起こっても致命的欠陥にならないような箇所で起こるように、液密部を極柱部分よりできるだけ遠ざけ、修理も容易な構造に改造する。
- (4) ゴムパッキンを使用しない構造 例えば、鉛ブッシングを使用し、極柱と鉛ブッシングを溶接することによって液密を保つ構造とし、ゴムパッキンを使用しない構造とする。
- (5) 極柱コーティング 極柱をコーティングし極柱の硫酸鉛化や腐食を防止する。

SBA R 0301-1996

据置鉛蓄電池陽極柱の局部腐食について 解説

1. 制定・改定の趣旨

1.1 制定の趣旨 鉛蓄電池に発生する陽極柱の局部腐食に関し、蓄電池メーカーの種々の経験、国内外の文献や諸説を検討し、1975年9月にSBA 3501として、この技術資料を制定した。

1.2 前回(1991年)の改正 制定後、15年が経過し、その間見直し、確認がなされていなかったため1991年に改正を行った。これまで本資料の運用において、蓄電池構成部品材料の変遷に伴う記述内容に不都合が見られたため、記述内容の適正化と記述内容の明確化を図るとともに、様式についてもJIS Z 8301に整合させ、本技術資料の改正を行った。

主な改正点は、次の通りである。

- (1) 技術資料名称の変更
- (2) 字句の見直と写真の一部更新
- (3) 推定原因の記述で、既に現存しなくなった鉛ブッシングとエポナイト製ふたとの組合せでの発生事例に対する記述があったが、現行仕様の合成樹脂製のふたと鉛ブッシングとの組合せと混同される恐れがあったため削除した。
- (4) 対策内容を現状に合わせ改めた。
- (5) 様式をJIS Z 8301に習い改めた。

1.3 今回(1996年)の改正の趣旨 前回の改正後5年が経過し、定期見直しの時期に合わせ改正作業を行った。今回の改正では、現状に合わせた記述内容の修正、表現の明確化を行った。

主な改正点は、次の通りである。

- (1) 現状に合わせた記述内容の修正と表現の明確化。
- (2) 学術用語の使用。
- (3) 誤字の修正

2. 今回の改正の経緯 前回の改正後5年が経過し、定期見直しの時期に合わせ1996年4月に(株)日本蓄電池工業会技術委員会第3分科会において改正原案の作成に着手した。今回の改定では、審議の結果内容に大幅な変更の必要はないとの結論に達したため、現状に合わせた記述内容の修正、表現の明確化にとどめた。

3. 審議中に特に問題となった事項 審議中に特に問題となった事項は、次の通りである。

- (1) 本技術資料の必要性 本技術資料が制定され、既に20年以上が経過し制定当時に比較し、使用材料、構造、工法も大幅に改良され、陽極柱の局部腐食は大幅に減少しており、今回本技術資料を廃止してはとの意見があったが、過去に納入した物件があり必要との結論に達し、今回の改正を行うこととした。

4. 原案作成委員会の構成表 原案作成委員会の構成表を、次に示す。

SBA R 0301 原案作成委員会 構成表

技術委員会構成表

	氏名	所属
委員長	山地正矩	日本電池株式会社
委員	土佐野進	株式会社ユアサコーポレーション
	小牧昭夫	新神戸電機株式会社
	金子雅哉	古河電池株式会社
	石倉良和	三洋電機株式会社
	本田満理子	本多電機株式会社
	鐘築孝二	松下電池工業株式会社
	大石繁	株式会社ソニー・エナジー・テック
	鈴木雅行	東芝電池株式会社
	岩丸二康	日立マクセル株式会社
	鷹居頼彦	株式会社エイ・テイー・バッテリー
	○杉原正克	日本電池株式会社
	○宇渡和雅	新神戸電機株式会社
	○杉山寛	松下電池工業株式会社
	○笹部繁	株式会社ユアサコーポレーション
	◎高橋宏次	古河電池株式会社
	事務局 ○森本良幸	社団法人電池工業会

○印は第3分科会委員を示す。(◎印は主査を示す。)

制 定：昭和50年9月

改 正：平成8年12月11日

原案作成：(社)電池工業会技術委員会第3分科会

審 議：(社)電池工業会技術委員会(委員長 山地正矩)

この技術資料についての意見又は質問は、社団法人電池工業会(〒105 東京都港区芝公園3-5-8 機械振興会館内)へ連絡してください。(電話 03-3434-0261)

印刷 音羽印刷株式会社