

文章编号: 1004-0609(2005)03-0334-04

中间退火前后冷轧变形量对 3003 铝合金 阴极箔比电容的影响^①

张新明, 蹇 雄

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用扫描电镜及能谱仪, 透射电镜和比电容检测等方法研究了中间退火前后冷轧变形量对 3003 铝合金阴极箔第二相分布及比电容的影响。结果表明: 随着最终冷变形程度的增加, 位错密度增大, 从而比电容值显著提高; 最终冷轧变形量为 90% 时, 比电容达到最大值, 继续增加冷轧变形量, 比电容值反而下降; 但对于最终冷轧变形量 95% 的箔材, 由于中间退火前冷轧变形量较低, 使得退火过程中析出的弥散第二相数目减少, 最终导致成品箔中的腐蚀位置减少, 比电容降低。

关键词: 3003 铝合金; 比电容; 变形; 位错密度; 第二相; 冷轧

中图分类号: TG 335; TG 146.2

文献标识码: A

Effects of cold deformation before and after intermediate annealing on specific capacitance of cathode foils of 3003 aluminum alloy

ZHANG Xin-ming, JIAN Xiong

(School of Materials Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: By means of SEM(EDX), TEM and specific capacitance testing, the effects of cold rolling reduction before and after mediate annealing on the distribution of the second phases and the specific capacitance of cathode foil of 3003 aluminum alloy were investigated, respectively. The results show that the quantity of the fine second phase particles increases with the cold rolling reduction before the annealing treatment. The more the fine second phase particles, the higher the specific capacitance. The dislocation density which increases with the final cold rolling reduction can effectively enhance the specific capacitance, but there is a maximum specific capacitance at 90% reduction. So, both the dislocation density after the final cold rolling and the quantity of the second phases precipitated during the mediate annealing affect the final specific capacitance of the cathode foils of 3003 aluminum alloy obviously.

Key words: 3003 aluminum alloy; specific capacitance; strain; dislocation density; second phase; cold rolling

3003 铝合金是一种重要的电容器用阴极材料^[1-7], 工业生产中都是以铝箔产品形式供货, 其高比电容量一直是材料科学与工程者追求的目标。对于 3003 铝合金阴极硬态箔而言, 位错是腐蚀扩孔

的有效通道, 利用箔中高能位的位错缺陷及第二相析出物与基体的电极电位差, 将其腐蚀可形成具有大量小空洞的海绵体结构, 以增大其比表面积, 从而提高箔材比电容^[8, 9]。van Alphen 等^[8]研究的重

① 基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目(50230310); 国家自然科学基金青年基金资助项目(50301016)

收稿日期: 2004-09-21; 修订日期: 2004-12-03

作者简介: 张新明(1946-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 张新明, 教授; 电话: 0731-8830265; E-mail: xmzhang@mail.cus.edu.cn

点在于探讨材料的织构、晶粒尺寸、析出物的分布与尺寸、合金成分等对铝电解电容器阴极箔比电容的影响; Li 等^[10]、Chen 等^[11]、Dutta 等^[12]、Pam-
iere 等^[13]研究了变形材料在退火过程中第二相的析出行为。但这些工作都没有研究位错密度与第二相的综合作用对材料比电容(α)的影响。目前国内
外还有一些研究则集中于 3003 铝合金铸锭在加热和均匀化过程中 Al₆(Mn, Fe)相和 α Al(Mn, Fe)
Si 相之间的转化规律^[14~16], 以及在转化过程中 Si 元素和 Mn 元素的作用^[17]。本文作者通过能谱分析
确定了 3003 铝合金阴极箔中第二相的组成, 将位错密度对第二相析出行为的影响规律结合到 3003
铝合金阴极箔比电容的研究之中, 研究了中间退火前的冷轧变形程度和最终冷轧变形程度与第二相和
位错密度的关系, 探讨了中间退火前后冷轧变形量对 3003 铝合金阴极箔比电容的影响规律。

1 实验

本实验所用的 3003 合金阴极箔的化学成分如表 1 所示。箔材的制备流程如图 1 所示。设定中间退火前的箔材厚度分别为 1.0、0.5、0.1 mm, 以保
证铝箔最终的冷轧变形量相应分别为 95%, 90%, 50%。样品电解抛光后观察金相组织, 抛光液为 10
mL HCl₄+ 90 mL C₂H₅OH; 时间为 50~ 60 s, 电压为 18 V。将抛好的试样用酒精和清水洗净, 吹干
后在 KYKY-2800 扫描电镜上观察箔材表面的第二相的分布, 应用 EDX 对第二相的成分进行分析。
比电容测试选择 JCC 公司的方法, 测试液为 1 L 纯水中溶入己二酸铵 100 g, $\rho_{30\text{ }^{\circ}\text{C}} = 15\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, pH =
6.8~ 7.0, 液温为(30±5) °C。

表 1 3003 铝合金的成分

Table 1 Chemical composition of studied 3003 aluminum alloy (mass fraction, %)					
Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Al
0.20	0.04	1.24	< 0.7	< 0.6	Bal.

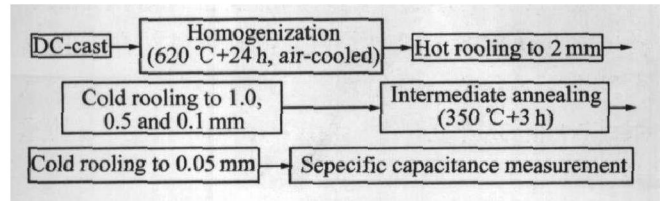


图 1 0.05 mm 箔材的制备流程图
Fig. 1 Procedure of cathode foils with thickness of 0.05 mm

透射电镜实验在 Hitachi 800 型电镜下进行, 样品先用机械方法减薄至厚度为 0.1 mm 的薄片, 在 MIT-II 型双喷电解仪上用 HNO₃ 和 CH₃OH(体积比
为 3: 7)溶液双喷减薄, 采用液氮冷却, 双喷温度为 - 25 °C, 电压为 10~ 20 V, 电流为 80~ 100 mA。

2 结果和分析

2.1 位错密度和 0.05 mm 阴极箔的比电容

变形材料的晶胞大小 δ ^[11] 为

$$\delta = 0.35 + 0.17/\epsilon \tag{1}$$

式中 ϵ 为真应变。材料的位错密度 ρ 可由式(2) 获得^[11]:

$$\delta = c_{\delta} \rho^{0.5} \tag{2}$$

式中 c_{δ} 为常数, 约等于 5。由式(1) 和(2) 可以计算出位错密度的大小。从 2 mm 厚的 3003 铝合金热轧板到最终的 0.05 mm 箔共经过两次冷轧变形, 变形前后的真应变、位错密度和 0.05 mm 腐蚀箔的比电容结果列于表 2。

表 2 中间退火前后铝箔的真应变、位错密度和比电容
Table 2 True strain, dislocation density and specific capacitance of cathode foils before and after mediate annealing

Treatment	True strain (Engineering strain)/ %	Density of dislocation (Calculated value)/ (10 ¹² mm ⁻²)	Specific capacitance/ (μF · cm ⁻²)
Before annealing (2 mm → 0.1 mm)	3(95%)	1.51	—
Before annealing (2 mm → 0.5 mm)	1.39(75%)	1.12	—
Before annealing (2 mm → 1 mm)	0.69(50%)	0.71	—
After annealing (0.1 mm → 0.05 mm)	0.69(50%)	0.71	340
After annealing (0.5 mm → 0.05 mm)	2.3(90%)	1.39	422.5
After annealing (1 mm → 0.05 mm)	3(95%)	1.51	415

由表 2 可见, 退火前应变小的样品, 退火后应变变大; 但退火后铝箔的比电容量随着最终冷轧变形量的增加先增加, 然后降低, 90% 时出现最大值。
中间退火处理前后随着冷轧变形量的增加, 位错密度增大, 但增加的趋势随着变形量的增大而变缓。由于本实验所用 3003 铝合金阴极箔第二相和位错之间作用机制为奥罗万绕过机制^[11]。根据位错理论, 迫使位错线弯曲到曲率半径为 r 时所需的切应力为

$$\tau = Gb/(2r) \quad (3)$$

此时, 由于 $r = \lambda/2$, 所以位错线弯曲到该状态所需的切应力为:

$$\tau = Gb/\lambda \quad (4)$$

式中 G 为切变弹性模量, b 为柏氏矢量, λ 为粒子间距的一半。只有当外力大于 Gb/λ 这一临界值时, 位错才能绕过粒子, 陆续形成位错环。位错环产生的应力场作用就等于增加了粒子的有效尺寸, 减小了粒子间的距离。随着变形量的增加, λ 减小, 所需外力 τ 快速增加, 位错运动更加困难。当达到一定的变形程度后, 第二相的钉扎作用愈益明显, 位错运动变得更加困难, 这将直接影响位错密度, 使

其趋势减缓。图 2 所示为最终冷轧变形量为 50% 和 90% 的 0.05 mm 箔材的位错组态。

由图 2 可见, 最终冷轧变形量由 50% 增加到 90% 时, 位错密度明显增加。由表 2 还可以看出, 随着中间退火后最终冷变形量的增加, 比电容先增加。最终冷轧变形量达到 90% 后, 比电容开始减小, 这说明最终冷变形所得到的位错密度不是影响比电容量的唯一因素, 中间退火过程析出的第二相也影响铝箔的最终比电容量。

2.2 扫描电镜及能谱实验结果

图 3 所示为 0.05 mm 箔材中的第二相分布。由

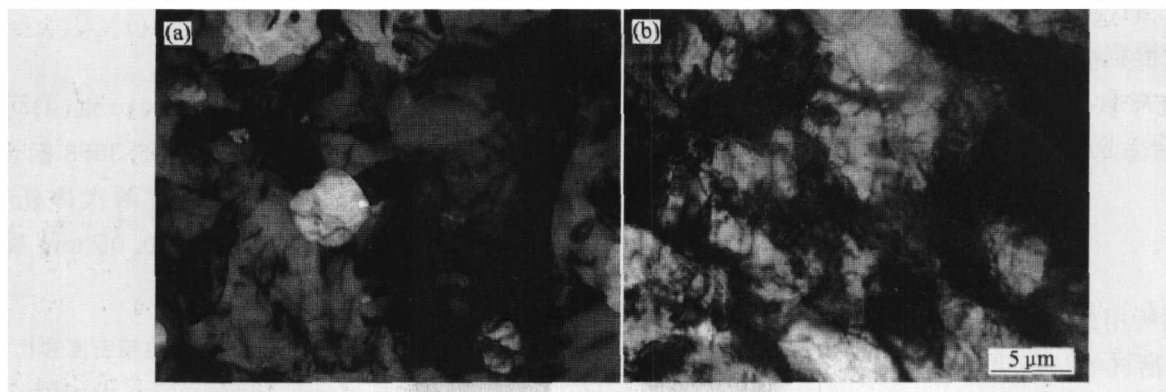


图 2 0.05mm 阴极箔材中的位错组态 TEM 像

Fig. 2 TEM images of dislocation configuration of cathode foils with thickness of 0.05 mm

(a) —With final 50% cold rolling; (b) —With final 90% cold rolling

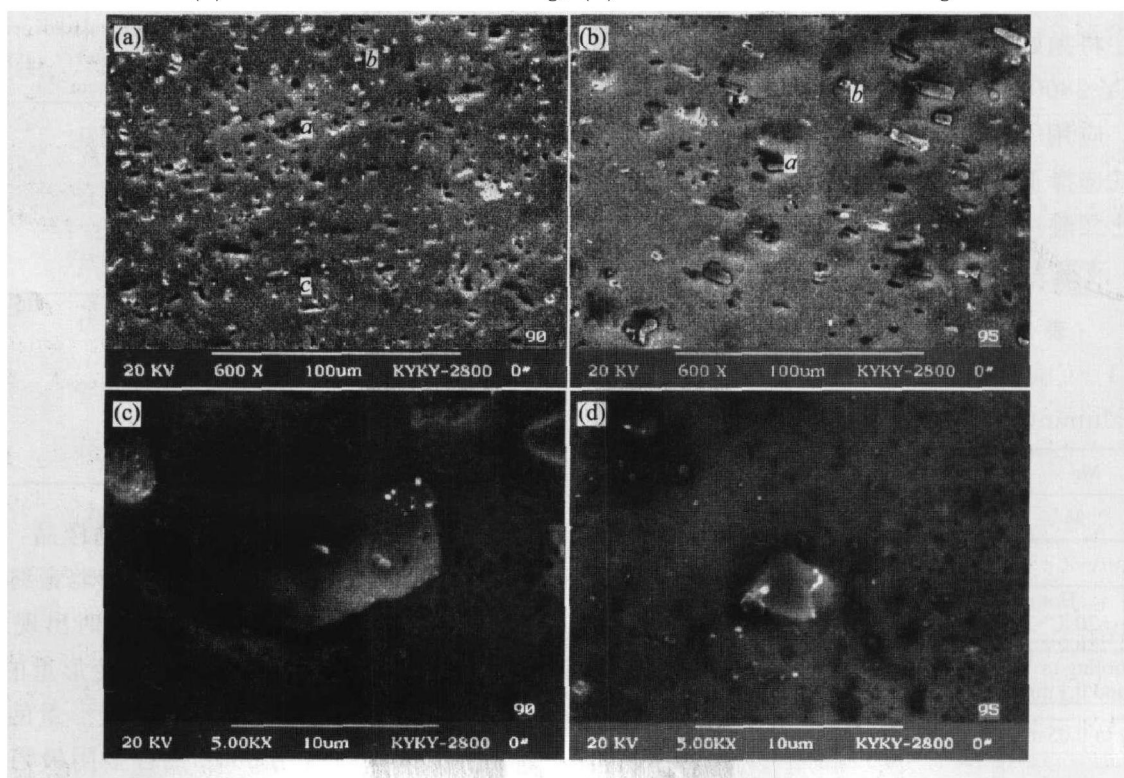


图 3 0.05 mm 箔材中的第二相分布

Fig. 3 Secondary phase distributions of cathode foils with thickness of 0.05 mm

(a), (c) —Final 90% cold rolling; (b), (d) —Final 95% cold rolling

图 3 可见, 在最终冷轧变形量为 90% 的箔材中的第二相明显比在最终冷轧变形量为 95% 的箔材中的第二相多, 而且分布更弥散。这种差别可能是由于中间退火前样品经历了比较大的冷轧变形。按照 Chen 等^[1] 的实验结果可知, 位错密度显著影响第二相的析出动力学, 高的位错密度有利于增强元素的扩散能力, 从而有利于沉淀相的形核和长大。从表 2 可以看出, 退火前相应两个样品的位错密度分别为 0.71×10^{12} 和 $1.12 \times 10^{12}/\text{mm}^2$, 因此形成了中间退火后的第二相数目上的差别。

由图 3 还可看出, 箔材中的第二相主要呈棒状(图 3(a)) 或者方块状(图 3(b)), 由能谱分析和文献^[10-16] 可知这些第二相可能是长条状的 $\beta(\text{Mn, Fe})\text{Al}_6$ 相和近方形(或球形)的 $\alpha\text{Al}(\text{Mn, Fe})\text{Si}$ 相。这些相中随着铁和硅元素的溶入, 加大了与基体之间的电极电位差, 有利于腐蚀的进行。

3 结论

1) 最终冷轧变形量的增加, 导致位错密度快速增加, 但是达到一定的变形程度以后(约 90%), 位错密度的增速减缓; 位错密度的增加导致了比电容的上升。

2) 退火前的冷变形量(或位错密度)影响比电容量。随着冷轧变形量的提高, 第二相周围和晶界处位错密度高, 促使沉淀相的弥散析出, 增加了腐蚀位置, 进而提高箔材的比电容。

3) 为了获得高的比电容量需考虑位错密度和第二相的综合作用, 中间退火前的冷轧应有利于第二相的弥散析出; 退火后的冷轧应有利于位错密度的提高。

REFERENCES

- [1] Aluminium S. Aluminum Alloy Foil for Cathode of Electrolytic Capacitor [P]. JP88106A-KoKai, Japan, 1988.
- [2] Aluminium S. Aluminum Alloy Foil for Cathode of Electrolytic Capacitor [P]. JP88153811A-KoKai, Japan, 1988.
- [3] Mitsubishi Aluminum Co. Ltd. Aluminum Alloy Containing Manganese, Iron and Copper for Use as Cathode in Electrolytic Capacitor [P]. JP51097519, 1975.
- [4] Mitsubishi Light Metal Industries. Aluminum Alloy Foil Cathode for Electrolytic Capacitor [P]. JAJ81127759-KoKai, 1980.
- [5] Sumitomo Light Metals. Manufacturing Aluminum Foil for Electrolytic Capacitor Cathode [P]. JP88137505A-KoKai, 1988.
- [6] Sumitomo Light Metals. Aluminum Foil for Used as Electrolytic Capacitor Cathode [P]. JP88137504A-KoKai, 1988.
- [7] Aluminium S. Aluminum Alloy Foil for Electrolytic Capacitor Cathode [P]. JAJ54135347, 1978.
- [8] van Alphen L, Nauwen P, Slakhorst J. The relationship between the composition, the structure parameters and the etchability of alloyed Al cathode foil for electrolytic capacitors [J]. Z Metallkde, 1979, 70(3): 158 - 167.
- [9] 高亢之. 电解电容器用铝箔概述[J]. 轻合金加工技术, 2000, 28(11): 9 - 15.
GAO Kang-zhi. The survey of aluminium foil for electrolytic capacitor[J]. Process Technology of Light Alloy, 2001, 28(11): 9 - 15.
- [10] Li J, Saimoto S. The role of solute segregation and precipitation at dislocations to enhance continuous recrystallization [J]. Mater Sci Eng A, 1997, A234 - 236: 1011 - 1014.
- [11] Chen S P, Kuijpers N C W, Van der Zwang S. Effect of microsegregation and dislocations on the nucleation kinetics of precipitation in aluminium alloy AA3003 [J], Mater Sci Eng A, 2003, A341: 296 - 306.
- [12] Dutta B, Palmiere E J, Sellers C M. Modelling the kinetics of strain induced precipitation in Nb microalloyed steels [J]. Acta Mater, 2001, 49: 785 - 794.
- [13] Palmiere E J, Garcia C I, DeArdo A J. Influence of niobium supersaturation in austenite on the static recrystallization behavior of low carbon microalloyed steels[J]. Metall Mater Trans A, 1994, A25: 277 - 287.
- [14] Li Y J, Arnberg L. Evolution of eutectic intermetallic particles in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization [J]. Mater Sci Eng A, 2003, A347: 130 - 135.
- [15] Tibballs J E, Horst J A, Simensen C J. Precipitation of $\alpha\text{Al}(\text{Fe, Mn})\text{Si}$ from the melt [J]. Journal of Materials Science, 2001, 36: 937 - 941.
- [16] Bahadur A. Intermetallic phases in Al-Mn alloys [J]. Journal of Materials Science, 1988, 23: 48 - 54.
- [17] Alexander D T L, Greer A L. Solid-state intermetallic phase transformations in 3XXX aluminium alloys [J]. Acta Materialia, 2002, 50: 2571 - 2583.

(编辑 何学锋)