

文章编号: 1004-0609(2004)10-1627-05

微观结构和微量元素对铝箔腐蚀结构的影响^①

毛卫民, 蒋 恒, 杨 平, 冯惠平, 余永宁
(北京科技大学 材料学系, 北京 100083)

摘 要: 观察了经 300 °C 退火并分别快冷和慢冷的铝箔表面的电化学腐蚀结构。利用二次离子质谱仪检测了铝箔表面区域 Fe、Si、Cu、Mg 等微量元素的分布。结果显示: Mg 在铝箔外表面的富集高于铝箔内部 4 个数量级, Fe、Si 的富集程度约高 2 个数量级, 而 Cu 则不足 1 个数量级。退火后慢速冷却会造成富集于表面的微量元素偏聚于晶界和位错周围, 从而会加重腐蚀结构的不均匀性并降低铝箔的比电容。

关键词: 铝箔; 微量原子; 腐蚀; 微观结构; 电解电容器

中图分类号: TG 166.3

文献标识码: A

Influence of microstructure and microelements on corrosion structure of aluminum foil

MAO Wei-min, JIANG Heng, YANG Ping, FENG Hui-ping, YU Yong-ning
(Department of Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The surface corrosion structures of aluminum foils, which were annealed at 300 °C followed by rapid and slow cooling respectively, were observed after electrochemical etching. The distributions of microelements Fe, Si, Cu and Mg in the surface layer were also determined by secondary ion mass spectrometer. It is found that the Mg content at external surface is increased exponentially over the four orders of magnitude in comparison with that in center layer. The corresponding contents of Fe and Si are increased about two orders of magnitude; while the content of Cu is increased lower than one order of magnitude. The slow cooling after annealing will lead to stronger segregation of microelements around the grain boundaries and dislocations in the surface, which aggravates the inhomogeneity of corrosion structure and results in low specific capacity.

Key words: aluminum foil; microelement; corrosion; microstructure; electrolytic capacitor

借助电化学腐蚀的方法大幅度提高铝箔的表面积^[1-4], 可以制造出高比电容的低压铝电解电容器。铝箔的电化学腐蚀通常起始于表面某些部位, 例如在位错、晶界^[5, 6]等处。同时表面晶面指数^[7, 8]、微量元素等^[9]也会影响到铝箔的腐蚀行为。低压电解电容器用箔的腐蚀加工技术可以应用于冷轧状态的铝箔, 也可以用于退火状态的铝箔。在腐蚀过程中, 铝箔的初始状态不仅影响到腐蚀起点的产生部位, 而且会影响到腐蚀起点的数量以及后续腐蚀孔坑的尺寸^[2], 从而在一定程度上决定了腐蚀后的比

电容值。因此有必要系统分析表面组织状态与铝箔腐蚀行为的关系, 以利于促进电解电容器铝箔性能的进一步提高。

1 实验

在市场上选取 95 μm 厚低压电解电容器用冷轧铝箔, 其化学成分如表 1 所示。将该冷轧箔样品在 300 °C 真空加热 1 h, 后随炉冷却或取出试样空冷。采用背散射电子取向成像技术^[10]检测退火铝箔表面各晶粒的取向差分布, 并由此统计检测平均尺

① 基金项目: 国家“八六三”计划资助项目(2003AA32X170)

收稿日期: 2004-03-03; 修订日期: 2004-05-13

作者简介: 毛卫民(1950-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 毛卫民, 教授; 电话: 010-62333600; E-mail: wmmao@mater.ustb.edu.cn

寸。利用二次离子质谱仪^[11]检测垂直于铝箔表面方向上Fe、Si、Cu、Mg 4种元素由表及里的分布情况。委托电解电容器铝箔腐蚀企业用盐酸系腐蚀溶液对各铝箔试样作同样的电化学腐蚀，并检测腐蚀试样的比电容值。表2给出了实验用铝箔的加工状态及所检测到的23 V形成电压时的比电容值。随后，用扫描电子显微镜观察腐蚀试样的表面形貌。

表1 低压铝箔试样的微量元素分析

Table 1 Chemical analysis of microelements in low voltage aluminum foil (mass fraction, %)

Fe	Si	Cu	Mg	Al
0.002 9	0.004 7	0.003 5	0.000 1	> 99.98

表2 退火对铝箔晶粒尺寸和比电容的影响

Table 2 Influence of annealing on grain size and specific capacity of aluminum foil

State	Cooling	Average grain size/ μm	Specific capacity/ $(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$
Cold rolled	-	-	75.0
300 °C, 1 h	Air	41.4	58.0
300 °C, 1 h	Furnace	54.8	49.2

2 结果

图1给出了冷轧箔试样经300 °C真空退火并分别以空冷和炉冷方式冷却后检测到的背散射电子成像结果。借助晶粒的取向差确定出了晶界的走向，获知铝箔表面的晶粒尺寸分布及相应的平均晶粒尺寸。退火后随炉缓慢冷却的铝箔，由于经历了较长时间的加热过程，从而获得了较大的平均晶粒尺寸（见表2和图1）。冷轧铝箔和2种退火铝箔试样经腐蚀后测得了不同的比电容值（表2）。在同样的腐蚀条件下冷轧铝箔对应着较高的比电容值，退火后缓慢冷却的铝箔获得了最低的比电容值，退火后快冷铝箔的比电容值则介于二者之间（见表2）。

图2展示了扫描电子显微镜下观察到的3种铝箔试样腐蚀后的表面形貌。在铝箔表面可以看到很多腐蚀孔洞。总体来讲，冷轧铝箔表面的腐蚀孔洞尺寸较小、数量较多（见图2(a)），而经退火缓慢冷却的铝箔表面则可观察到很多较大的腐蚀孔洞（见图2(c)）。

在高真空中采用氧离子轰击待测试样，轰击500 s的时间相当于轰击到距铝箔表面2 μm 的深度。以二次离子质谱仪逐层分析被测试样的成分^[11]。分析结果显示：电解电容器铝箔内常规的微

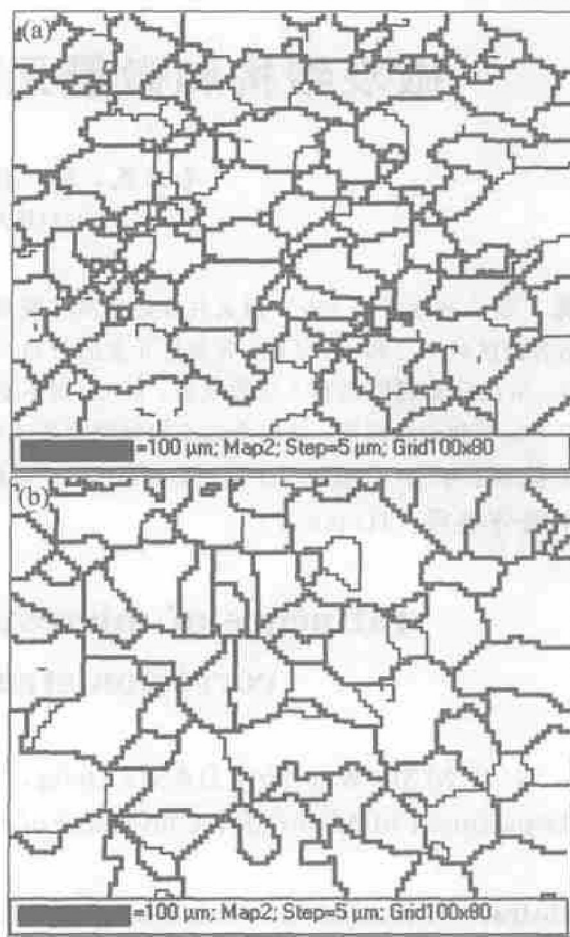


图1 300 °C退火铝箔晶粒的向差分布

Fig. 1 Misorientation distributions of grain in aluminum foils annealed at 300 °C

(Thick lines: more than 15°; Thin lines: less than 15°)
(a) —Cooled in air; (b) —Cooled in furnace

量Fe、Si、Cu、Mg等元素不同程度地富集于铝箔的表面。表面的Fe、Si原子含量高于铝箔内部大约2个数量级（见图3(a)、(b)）。Cu原子在表面的富集不很明显，富集程度不到1个数量级（见图3(c)）。铝箔中Mg原子的含量虽然很低（见表1），但其富集程度可高达4个数量级以上（见图3(d)）。

分析图3可以体会到，冷轧铝箔的微量原子分布并不稳定，且会在退火条件下改变分布状态。退火后，表面元素的富集程度通常会加强，而且退火慢冷会明显促进微量元素的表面富集。为了明确表示这一趋势，表3给出了铝箔最外表面各微量元素二次离子质谱仪的计数值，其中退火慢冷后铝箔最外表面获得了最高的二次离子计数值。

3 讨论

通过电化学腐蚀以提高铝箔的表面积是获得高

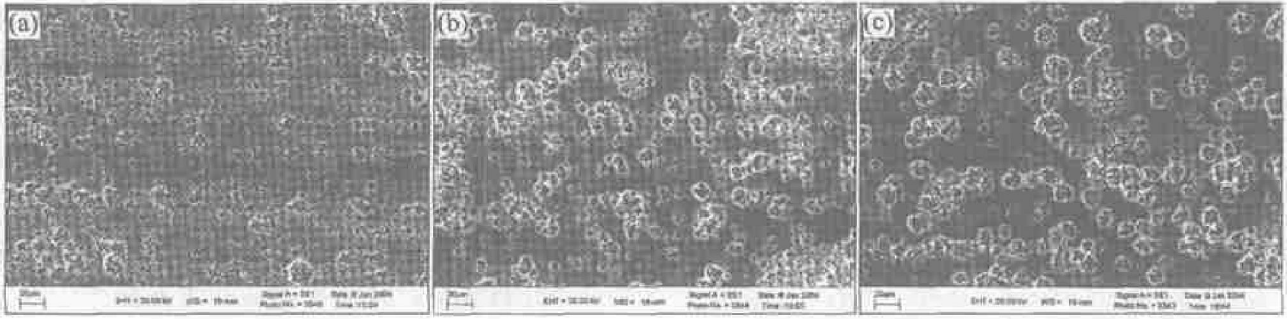


图 2 铝箔的表面腐蚀形貌

Fig. 2 Surface corrosion morphologies of aluminum foils

(a)—Cold rolled; (b)—Air cooling after annealing; (c)—Furnace cooling after annealing

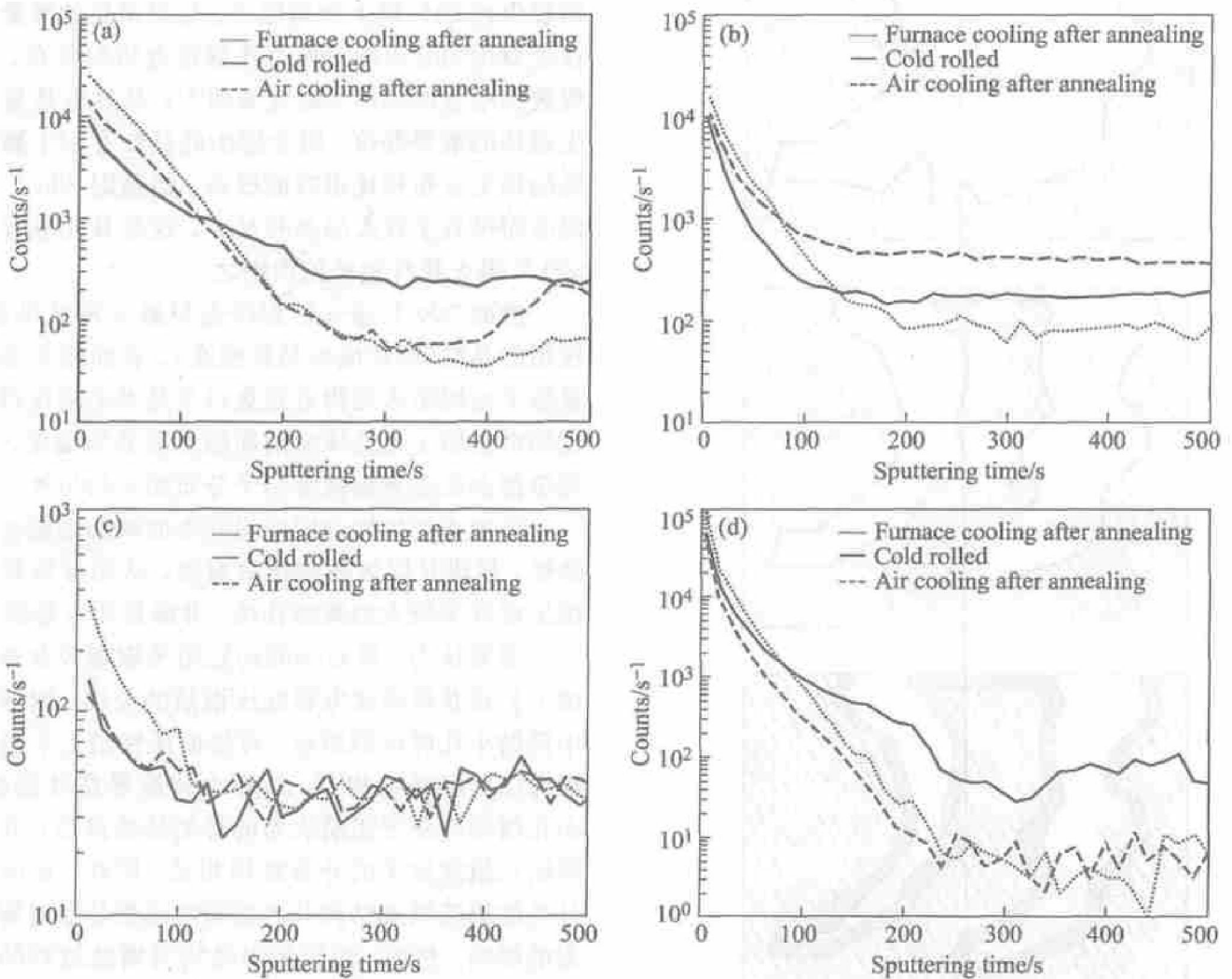


图 3 微量元素在靠近铝箔表面区域的分布

Fig. 3 Distributions of microelements in surface layer of aluminum foil

(a)—Fe; (b)—Si; (c)—Cu; (d)—Mg

比电容的关键技术手段之一^[2]。如图4(a)所示: 当铝箔自表面向内被腐蚀出孔坑后, 铝箔的表面积就会明显增加。如果在同样的腐蚀区域内, 减小蚀坑孔径、增加蚀坑数量则可以明显加大铝箔表面积的增长幅度。经过腐蚀的铝箔需要对腐蚀表面作氧化处理, 使表面形成厚度为 d 的氧化铝介电薄膜(见

图4(c))。铝箔主要依靠这层面积很大的氧化铝介电薄膜来形成其很高的比电容。氧化膜的厚度 d 与电容器的工作电压密切相关。耐压高的电容器需要较厚的氧化膜以防止被击穿, 因此需要较大的腐蚀孔坑(图4(a)、(b)), 以防形成氧化膜后孔口被堵塞。由此可见, 对于电容器铝箔也不能单纯追求尽

表3 箔最外表面各微量元素二次离子质谱仪的计数值

Table 3 Counts of microelements in external surface of aluminum foil by secondary ion mass spectrometer (s^{-1})

State	Fe	Si	Cu	Mg
Cold rolled	9 304	9 700	141	94 517
300 °C, air cooling	14 276	10 845	117	60 273
300 °C, furnace cooling	25 159	15 234	344	111 875

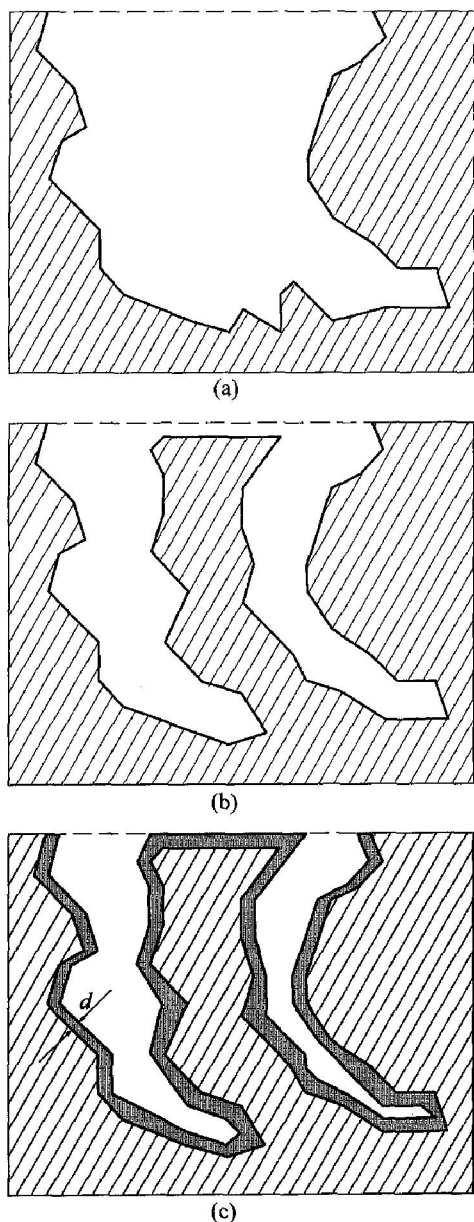


图4 低压电解电容器铝箔表面的腐蚀结构分析

Fig. 4 Analysis of surface corrosion structure of aluminum foil for low voltage electrolytic capacitor

(a) —Large hole; (b) —Small holes;
(c) —Oxidized holes

可能小的蚀坑孔径和尽可能多的蚀坑数量。

铝箔表面晶体缺陷是腐蚀过程中产生腐蚀孔的有利位置。人们熟知，冷轧铝箔的晶体缺陷密度比

退火铝箔至少高百倍以上，有时甚至会超过百万倍^[12]，因此冷轧铝箔的缺陷可造成表面大量的孔坑。在同样腐蚀条件下，孔坑数量增多会造成每个孔坑上腐蚀电流的降低，从而导致细小的孔坑尺寸（见图2(a)）。这是冷轧铝箔获得较高比电容的关键因素。然而细小的孔坑内只能生成很薄的氧化膜，因此冷轧态铝箔往往适于制作耐压很低的电容器。

分析表明，纯铝有很高的表面能^[13]。在适当的热激活条件下，铝箔内的微量元素在表面能的驱动下会向铝箔表层富集^[14,15]。铝箔中常规微量原子的标准电位要高于铝原子，因此会促进缺陷附近的小孔腐蚀。在腐蚀过程中，铝箔表层会因孔坑的出现而丧失约20%以上的铝原子。如果富集的微量原子在表面均匀分布则可使小孔腐蚀也均匀分布，从而促进比电容的提高。研究表明^[6]：晶界也是易于发生腐蚀的重要部位，因此细小的晶粒有利于腐蚀孔坑的均匀分布和比电容的提高。铝箔因300 °C退火慢冷而得到了较大的晶粒尺寸，这是其比电容低于300 °C退火快冷铝箔的原因之一。

然而300 °C退火后慢冷会导致3种结果出现：较粗的晶粒（即较低的晶界密度）、表面能驱动的微量原子在铝箔表面附近富集以及晶界能和位错能驱动的微量原子在晶体缺陷周围更充分的偏聚。这些现象都会促进表面微量原子分布的不均匀性。

这种不均匀性会明显提高表面缺陷周围的化学活性，促进其以更高的速率腐蚀，从而导致缺陷周围出现许多较大的腐蚀孔坑，并降低比电容值。

通常认为，针对不同的铝箔采取相应合理的腐蚀工艺是获得高比电容低压铝箔的关键。腐蚀加工中借助小孔腐蚀的原理，可使低压铝箔上下表面呈现海绵状腐蚀结构^[6]，从而大幅度提高其表面积。小孔腐蚀起源于铝箔表面的各类缺陷部位，并与缺陷附近微量原子的分布密切相关。因此，也应该充分关注铝箔微观结构和表面微量元素分布对腐蚀行为的影响。然而，铝箔组织结构对腐蚀过程的影响是比较复杂的问题。腐蚀工艺与组织结构二者之间既有一定的关联，也有相对的独立性，相应的系统研究还有待进一步开展，同时也需要深入探讨各种微量元素在铝箔表面不同富集程度的原因。

3 结论

冷轧铝箔具有很高的缺陷密度，易于在腐蚀过程中生成数量大、尺寸小的腐蚀孔坑，因此适于制作耐压较低的电容器铝箔。微量元素分布均匀

可使腐蚀孔坑分布均匀, 有利于比电容的提高。退火处理会促进原子表面富集, 其中 Mg 原子的表面富集倾向很强, Fe、Si 原子的表面富集倾向次之, 而 Cu 原子的表面富集倾向则很弱。退火慢冷会使表面原子更充分地偏聚于晶界、位错等晶体缺陷处, 并会加重低压铝箔腐蚀结构的不均匀性。因此, 应该充分关注铝箔微观结构和表面微量元素分布对腐蚀结构的影响。

REFERENCES

- [1] Davis B W, Moran P J, Natishan P M. Metastable pitting behavior of aluminum single crystals [J]. *Corrosion Science*, 2000, 42: 2187 - 2192.
- [2] Osawa N, Fukuoka K. Pit nucleation behavior of aluminum foil for electrolytic capacitor during early stage of DC etching [J]. *Corrosion Science*, 2000, 42: 585 - 597.
- [3] 阎康平. 铝箔在 HCl 中交流电腐蚀的起始成孔效应 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1996, 8(1): 59 - 63.
YAN Kang-ping. Effect of initiative pitting on AC etching of aluminum foil in hydrochloric acid [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1996, 8(1): 59 - 63.
- [4] 肖占文. 电容器铝箔交流腐蚀扩面机理研究 [J]. *电子元件与材料*, 2001, 20(2): 28 - 29.
XIAO Zhan-wen. Study on the mechanisms of extending surface area of aluminum capacitor foil etched by alternating current [J]. *Electronic Components & Materials*, 2001, 20(2): 28 - 29.
- [5] 舒龙卫, 毛卫民, 冯惠平, 等. 冷轧低压电子铝箔退火加热过程中的再结晶和晶粒长大 [J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(S1): 178 - 182.
SHU Long-wei, MAO Wei-min, FENG Hui-ping, et al. Recrystallization and grain growth during annealing of cold rolled low voltage electronic aluminum foil [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(S1): 178 - 182.
- [6] 毛卫民, 陈 垒, 萨丽曼, 等. 晶界对低压电解电容器铝箔腐蚀结构的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(1): 1 - 5.
MAO Wei-min, CHEN Lei, SA Li-man, et al. Influence of grain boundaries on corrosion structure of low voltage aluminum foil [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(1): 1 - 5.
- [7] 徐 进, 毛卫民, 冯惠平, 等. 退火加热过程对高压电解电容器阳极铝箔立方织构的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(S2): 42 - 46.
XU Jin, MAO Wei-min, FENG Hui-ping, et al. Influence of annealing process on cube texture formation in aluminum foil of high voltage anode electrolytic capacitor [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(S2): 42 - 46.
- [8] 毛卫民. 非均匀轧制铝板中的织构 [J]. *中国有色金属学报*, 1992, 2(1): 86 - 89.
MAO Wei-min. Texture in inhomogeneously rolled aluminum sheet [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1992, 2(1): 86 - 89.
- [9] 毛卫民, 杨 宏, 余永宁, 等. 微量 Mg 对高压电子铝箔腐蚀结构的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(5): 1057 - 1060.
MAO Wei-min, YANG Hong, YU Yong-ning, et al. Influence of trace Mg on corrosion structure of high voltage aluminum foil [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(5): 1057 - 1060.
- [10] 杨 平, 孙祖庆, 毛卫民. 取向成像: 一种有效研究晶体材料组织、结构及取向的技术 [J]. *中国体视学与图像分析*, 2001, 6(1): 50 - 54.
YANG Ping, SUN Zu-qing, MAO Wei-min. Orientation mapping: an effective technique for revealing the morphology, crystallographic structure and orientation of crystalline materials [J]. *Chinese Journal of Stereology and Image Analysis*, 2001, 6(1): 50 - 54.
- [11] 王 铮, 曹永明, 李越生, 等. 二次离子质谱分析 [J]. *上海计量检测*, 2003, 30(3): 42 - 46.
WANG Zheng, CAO Yong-ming, LI Yue-sheng, et al. Analysis of secondary ion mass spectrum [J]. *Shanghai Computational Measurement*, 2003, 30(3): 42 - 46.
- [12] Mondolfo L F. *Aluminum Alloys: Structure and Properties* [M]. Butter Worth, 1988. 38 - 41.
- [13] Hirth J P, Lothe J. *Theory of Dislocations* (2nd ed) [M]. John Wiley & Sons, 1982. 838 - 839.
- [14] Arai K, Suzuki T, Atsumi T. Effect of trace elements on etching of aluminum electrolytic capacitor foil [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1985, 132(7): 1667 - 1671.
- [15] Wu X, Asoka-Kumar P, Lynn K G, et al. Detection of corrosion-related defects in aluminum using positron annihilation spectroscopy [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, 141(12): 3361 - 3368.

(编辑 吴家泉)