

文章编号: 1004 - 0609(2004)01 - 0001 - 05

晶界对低压电解电容器铝箔腐蚀结构的影响^①

毛卫民, 陈 垒, 萨丽曼, 余永宁, 李云峰
(北京科技大学 材料学系, 北京 100083)

摘 要: 采用扫描电子显微镜和背散射电子取向成像技术分析研究了低压电解电容器用阳极铝箔的腐蚀结构、晶粒尺寸和晶界分布对比电容的影响及相关机理。结果表明, 在铝箔的晶界附近, 尤其是大角度晶界附近容易出现尺寸较大的腐蚀孔坑或沟道, 造成腐蚀结构的不均匀性并降低比电容。该晶界优先腐蚀的现象起因于晶界的高缺陷密度和与之相应的腐蚀电流密度的局部集中。增加晶界密度可以降低杂质原子偏聚程度和电流密度分布的不均匀性, 因此在一些特定的电化学腐蚀条件下可以借助减小晶粒尺寸的方式提高比电容。

关键词: 电解电容器; 铝箔; 晶界; 腐蚀结构

中图分类号: TG166.3

文献标识码: A

Influence of grain boundaries on corrosion structure of low voltage aluminum foil

MAO Weimin, CHEN Lei, SA Lirman, YU Yongning, LI Yurfeng

(Department of Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The corrosion structure, grain size and boundary distribution of aluminum anode foil for low voltage electrolytic capacitor were analyzed and investigated based on observation of scanning electronic microscope and orientation mapping with electron back scattering diffraction technology. It is indicated that large corrosion holes or channels will appear frequently along the grain boundaries, especially along the high angle grain boundaries, which lead to the inhomogeneity of corrosion structure and reduction of specific capacity. The higher defect density and corresponding local concentration of corrosion current density around grain boundaries induce the preferred corrosion of the boundaries. Increasing the boundary density can reduce the segregation of impurity atoms and the distribution inhomogeneity of current density. Therefore, it is possible to increase the specific capacity by means of reducing the grain size under some electrochemistry corrosion conditions.

Key words: electrolytic capacitor; aluminum foil; grain boundary; corrosion structure

高纯铝箔是制造低压电解电容器铝箔的关键材料。在工业上, 人们利用电化学腐蚀的方法大幅度提高铝箔的表面积, 用以制造高比电容的低压铝电解电容器。迄今为止, 人们大多从电化学角度出发, 对低压铝箔的腐蚀工艺技术及相关机理进行研究^[1-5]。铝箔的电化学腐蚀通常起始于表面某些缺

陷部位并与组织结构的取向特征有一定联系, 这些缺陷与取向特征涉及材料的位错、晶界、表面晶面指数^[6]、微量外来原子等^[7]。因此研究组织结构对腐蚀结构的影响有利于促进电容器铝箔性能的进一步提高。为此, 本文作者着重分析了晶界对低压电解电容器铝箔腐蚀结构的影响。

① 基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(2002014); 国家 863 计划资助项目(2003AA32X170)

收稿日期: 2003 - 02 - 26; 修订日期: 2003 - 05 - 12

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; 传真: 010 - 82384332; E-mail: wmmao@mater.ustb.edu.cn

1 实验

选取 95 μm 厚低压电解电容器用退火铝箔和多种经腐蚀的铝箔。其化学成分范围如表 1 所示。将退火铝箔样品在 5mol/L 的盐酸水溶液中浸蚀 10min 后洗净并烘干。用扫描电子显微镜观察其表面形貌, 并采用背散射电子取向成像技术分析各晶界的取向差分布^[8]。同时, 观察由铝箔腐蚀企业提供的腐蚀铝箔的微观结构, 检测其平均晶粒尺寸分布。其比电容值由相关腐蚀加工企业提供。

表 1 铝箔试样的化学成分

Table 1 Chemical composition of aluminum foil products ($10^{-4}\%$)

Fe	Si	Cu	Al
15~ 30	15~ 30	25~ 35	Bal.

2 实验结果

图 1(a) 所示为经盐酸水溶液中浸蚀 10min 后的铝箔表面腐蚀结构。由图 1(a) 可以观察到, 在简单的化学腐蚀环境下铝箔首先在晶界处发生腐蚀, 其腐蚀孔坑大致地勾画出晶界的走向。在图 1(a) 同样视场内作了背散射电子取向成像分析, 借助检测各晶粒间取向可以计算出晶界的位置和取向差, 即可以确定出晶界的大、小角度特征。图 1(b) 给出了相关分析结果, 其中大于 15° 的取向差即可认为是大角度晶界。经对比可以发现, 图 1(a) 所示的腐蚀孔坑大多分布在大角度晶界附近, 显示出大角度晶界更易腐蚀的特性。少量小角度晶界附近虽也有腐蚀孔坑, 但总体上明显少于大角度晶界区。

图 2 所示为企业提供的低压铝箔微观的腐蚀结构图, 简单的化学腐蚀环境下看到的铝箔晶界的腐蚀现象也会出现在于工业电化学的腐蚀环境。由图 2 可以看出, 在经历了同样的腐蚀之后晶界区的腐蚀程度明显高于晶粒内部, 甚至会出现连续的腐蚀沟道。

因受到具体腐蚀工艺参数的影响, 在许多实用低压铝箔微观腐蚀结构中沿晶界出现的腐蚀沟道并不呈现明显的连续形貌。图 3 所示为另一个实用低压铝箔微观腐蚀结构的形貌。可以看到, 只在少量的地区出现了连续性的腐蚀沟道, 多数腐蚀程度较高的部位表现为一些离散的孔坑。研究表明, 这些离散孔坑也大多分布在大角度晶界附近^[9]。

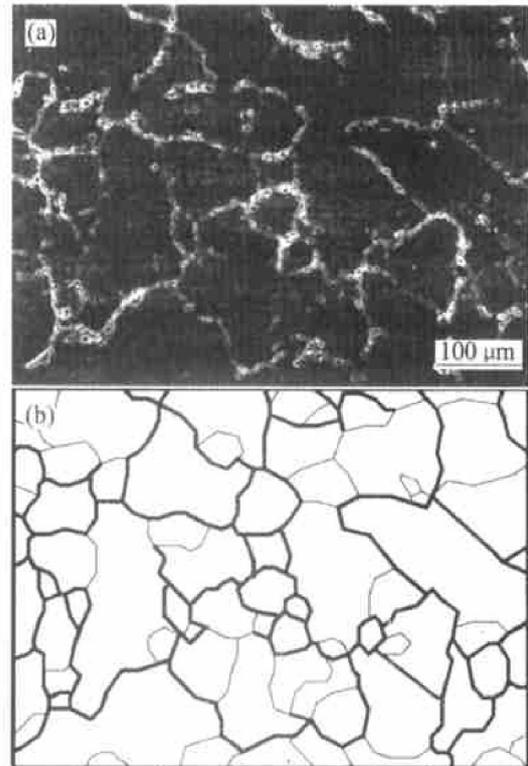


图 1 低压电解电容器铝箔晶界的化学腐蚀结构和晶界取向差分布

Fig. 1 Chemical corrosion microstructure and misorientation distribution of grain boundaries in aluminum foils for low voltage electrolytic capacitor (thick lines: more than 15° ; thin lines: less than 15°)
(a) —Microstructure after hydrochloric acid corrosion;
(b) —Distribution of high and low angle boundaries

低压铝箔平均晶粒尺寸大小对应着铝箔内晶界数量的多少, 进而可能会影响到腐蚀过程中腐蚀孔坑沿晶界的分布状态。孔坑的分布状态也有可能影响到铝箔比电容的升高。图 4 所示为化学成分属表 1 所示范围的一些低压铝箔, 经同一工艺腐蚀加工后所检测到的平均晶粒尺寸与相应比电容的关系。虽然平均晶粒尺寸不是影响比电容的惟一重要的组织结构因素, 但由图 4 仍可以看出随平均晶粒尺寸减小而比电容升高的大致趋势。

图 5 和图 6 给出了对图 4 所示最大和最小平均晶粒尺寸的两种腐蚀铝箔所观察到的表面和侧面腐蚀结构。由表面腐蚀结构可以看出粗晶组织容易出现较大的腐蚀孔坑, 而细晶组织则会导致无大孔坑的均匀腐蚀结构如图 5 所示。由图 6(a) 的侧面腐蚀结构可以看到下端的一个较大的腐蚀孔坑, 且对应着腐蚀箔中心带(浅灰色连续区)的一个凹陷部, 造成厚度很不均匀的中心带。细晶组织不容易产生大腐蚀孔坑(图 5(b)), 因此, 图 6(b) 的侧面腐蚀结构

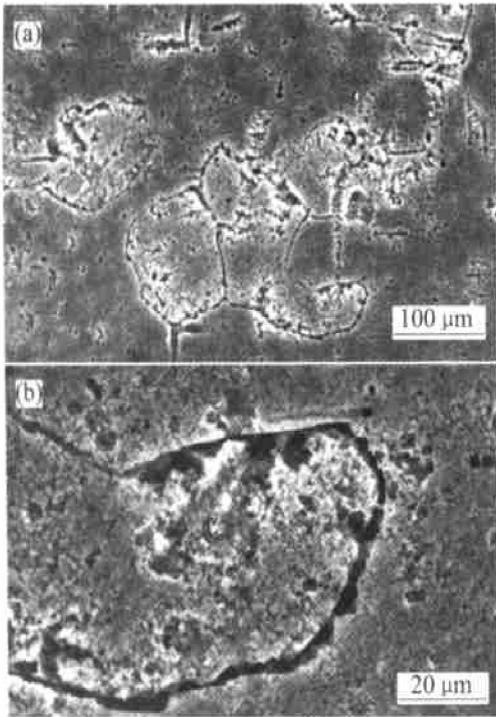


图 2 低压铝箔的实际微观腐蚀结构

Fig. 2 Real corrosion microstructure of industrial low voltage aluminum foil

(a) —Low magnification; (b) —Higher magnification

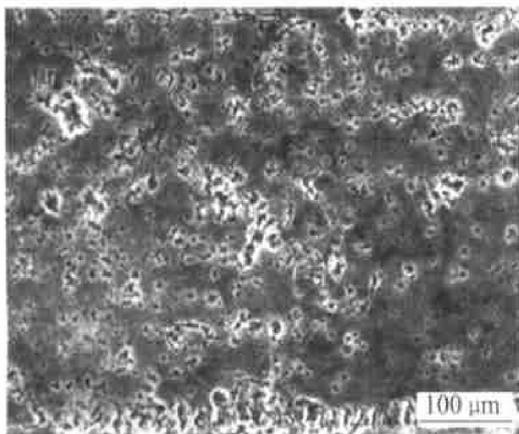


图 3 铝箔腐蚀后的孔坑分布

Fig. 3 Hole distribution of aluminum foil after corrosion

呈现厚度极为均匀的中心带。

3 讨论

根据电化学腐蚀的原理, 腐蚀起点容易在铝箔晶体缺陷的地方发生。位错是铝中最常规的晶体缺陷。晶界也是铝中的缺陷密集区, 因而容易产生优先腐蚀的现象(图 1、图 2)。低压电解电容器铝箔电化学腐蚀的目的在于造成铝箔表面均匀的海绵状起伏

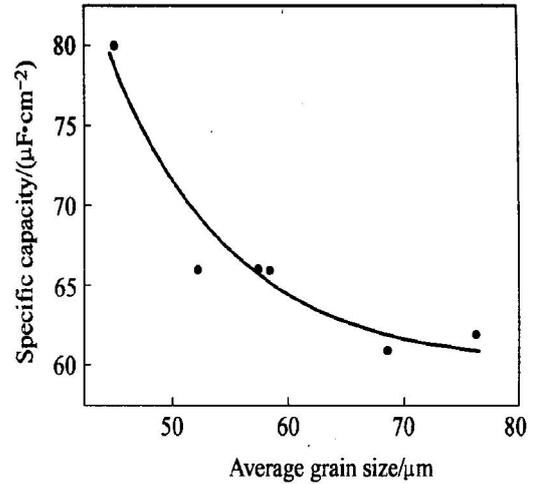


图 4 晶粒尺寸对比电容的影响

Fig. 4 Influence of grain size on specific capacity at forming voltage 21V

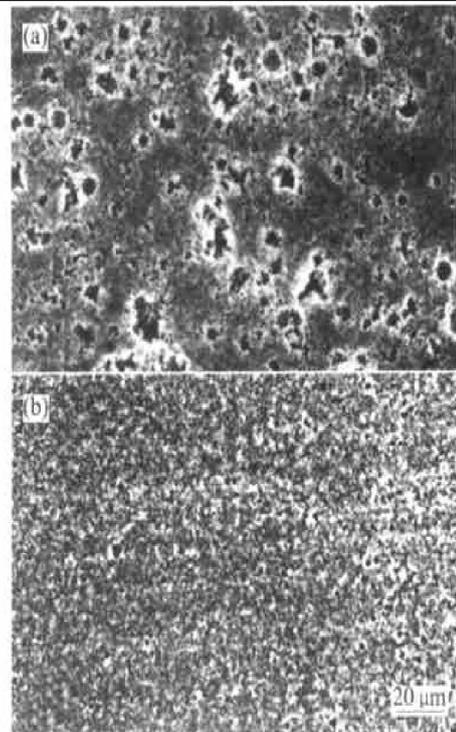


图 5 不同平均晶粒尺寸铝箔的表面腐蚀结构

Fig. 5 Corrosion microstructure on surface of aluminum foils with different average grain sizes (a) —76μm; (b) —45μm

结构(图 6), 以便大幅度增加表面积及与之相应的比电容。图 2 所示的腐蚀结构显示, 铝箔晶粒内的位错是分布比较均匀的晶体缺陷。因此从大量位错露头萌生的小孔腐蚀是造成铝箔表面均匀起伏结构的主要因素。相比之下晶界附近, 尤其是大角度晶界附近较高的缺陷密度易产生腐蚀相对集中的现象^[10], 即形成较大孔坑或连续的沟道(图 2、图 3)。铝箔内难免会含有各种类型的微量元素^[11, 12], 它

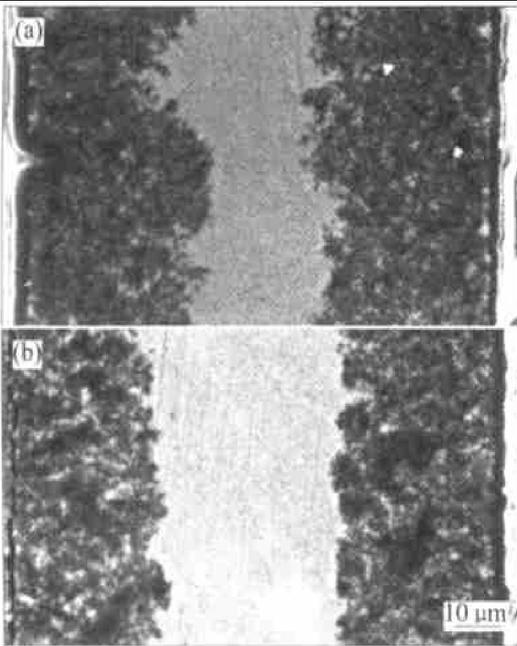


图6 不同平均晶粒尺寸铝箔的侧面腐蚀结构

Fig. 6 Corrosion microstructure on side section of aluminum foils with different average grain sizes
(a) $76\mu\text{m}$; (b) $45\mu\text{m}$

们通常更集中于大角度晶界区,从而会加剧腐蚀集中的现象。研究表明^[7],与细小均匀的腐蚀孔相比,粗大的孔坑或连续的沟道会明显降低因为腐蚀而造成的铝箔表面积增长率,从而不利于铝箔比电容的提高。另一方面,集中腐蚀引发的粗大孔坑会导致腐蚀箔中心未腐蚀带的不均匀性(图6(a)),进而降低铝箔在加工和使用过程中所要求的强度。由此可以认定大角度晶界对有效增加表面积会产生一些不利影响。

根据腐蚀原理和图1~3的腐蚀结果可以推断,电化学腐蚀时晶界处的腐蚀电流密度会高于晶粒内部,即晶粒内与晶界处会呈现腐蚀电流密度高低起伏的状态,并保持一定的电流密度差。随着平均晶粒尺寸的减小和晶界密度的增长,这种腐蚀电流密度在铝箔表面起伏的频率会逐步提高。假如铝箔宏观表面的平均腐蚀电流密度不变,则随着平均晶粒尺寸的减小和晶界密度的增长腐蚀电流密度在铝箔表面起伏的幅度会不断降低,即电流密度差减小。因此小的铝箔晶粒和所对应的高界面密度一方面会明显增加铝箔表面的孔坑数量;另一方面晶界处的腐蚀电流密度也会相对降低,从而促使孔坑的尺寸减小。细密的晶界腐蚀孔坑的尺寸更接近于晶粒内部的位错腐蚀孔,因此细小的铝箔晶粒有利于避免大腐蚀孔坑和连续沟道的出现,促使铝箔表面整体

上的腐蚀结构更加均匀(图5)。另一方面,在微量原子总含量不变的条件下随着晶界密度的升高,微量原子在晶界上的偏聚浓度也会逐步降低,从而更进一步降低腐蚀电流在晶界和晶内的分布密度差,增强腐蚀结构的均匀性。由此也可以理解在一定电化学腐蚀条件下,随铝箔晶粒尺寸减小而比电容明显升高的这一变化趋势(图4)。可以借助低压铝箔的加工工艺调整其晶粒尺寸^[13],因此这也提供了一种从材料组织结构入手提高低压铝箔比电容的途径。

通常认为,合理的腐蚀工艺参数是获得低压铝箔高比电容值的关键因素,因此大多数的研究集中于腐蚀工艺的改进^[1~5]。但是低压铝箔的电化学腐蚀并不是简单的均匀减薄腐蚀,而是借助小孔腐蚀的原理在厚度基本不变的条件下制造出铝箔上下表面海绵状的腐蚀结构(图6)。小孔腐蚀起源于铝箔表面的各类缺陷部位,因此与铝箔的组织结构密切相关。由此可见,研究组织结构与腐蚀结构的关系也是寻找提高铝箔比电容的重要途径之一。然而由于组织结构参数自身的复杂性,对腐蚀结构的影响也是相当复杂的。如图4所示,最大的平均晶粒尺寸并没有对应着最低的比电容。因此除了晶界还有其他的,诸如位错的密度和分布、杂质原子的分布、晶体学取向等因素也会影响到铝箔腐蚀结构。同时细化晶粒不能肯定就会提高比电容。相关的系统性研究还有待进一步开展。

4 结论

1) 对低压电解电容器铝箔的表面进行电化学腐蚀的过程主要是借助由位错引发的均匀小孔腐蚀,以增加其表面积和比电容。然而铝箔晶界区域的缺陷比较集中,容易发生较大的腐蚀孔坑或沟道,尤其是大角度晶界更容易发生这种腐蚀,不利于比电容的提高。

2) 减小晶粒尺寸可以提高晶界的密度,进而降低晶界区域的杂质偏聚程度、腐蚀电流密度和相应腐蚀孔坑的尺寸,促使表面腐蚀结构的均匀化并明显提高比电容。因此调整晶粒尺寸是在腐蚀工艺参数以外所采用的提高铝箔比电容的一个重要措施。

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] 张三平, 李跃喜, 邹瑞海, 等. 电解电容器铝箔纯交流腐蚀工艺影响因素的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(2): 133 - 139.
- ZHANG Sarping, LI Yuexi, ZOU Ruihai, et al. A study of factors influenced AC etching of aluminum capacitor foils[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1996, 16(2): 133 - 139.
- [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 Kangping. 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] 杨邦朝, 余忠. 低压铝箔交流腐蚀研究[J]. 电子元件与材料, 1998, 17(1): 9 - 12.
- YANG Bangchao, YU Zhong. The study of the etching of aluminum foil under alternating current[J]. Electronic Components & Materials, 1998, 17(1): 9 - 12.
- [5] 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 Zhanwen. 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.
- [6] 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 Weimin, FENG Huiping, 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.
- [7] 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 Weimin, YANG Hong, YU Yongning, et al. Influence of trace Mg on the corrosion structure of high voltage aluminum foil[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1057 - 1060.
- [8] 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 Zuping, MAO Weimin. 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.
- [9] 李云峰. 组织结构对低压电子铝箔腐蚀结构与性能的影响[D]. 北京: 北京科技大学, 2003.
- LI Yunfeng. Influence of Texture and Defects on Corrosion Performance of Aluminum Foil for Low Voltage Electrolytic Capacitor[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2003.
- [10] Kim S H, Erb U, Aust K T. Grain boundary character distribution and intergranular corrosion behavior in high purity aluminum[J]. Scripta Mater, 2001, 44(5): 835 - 839.
- [11] 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.
- [12] Diegle R B. Microsegregation of iron in electrolytic capacitor grade aluminum[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1974, 121(4): 583 - 585.
- [13] 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 Longwei, MAO Weimin, FENG Huiping, 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.

(编辑 杨幼平)