

[文章编号] 1004- 0609(2001) S2- 0042- 05

# 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<sup>①</sup>

徐 进, 毛卫民, 冯惠平, 舒龙卫  
(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

[摘 要] 采用织构定量检测、EBSD 微取向分析、晶粒尺寸分析等手段研究了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。结果表明: 铝箔在最终退火加热中分别经历了初次再结晶和晶粒长大两个主要过程, 两过程互有重叠, 其中在 300 ℃适当完成初次再结晶并在 500 ℃促使立方取向晶粒长大有利于提高最终的立方织构量; 在 500 ℃长时间加热有可能诱发晶粒异常长大, 并降低立方织构量。

[关键词] 电子铝箔; 立方织构; 退火; 再结晶

[中图分类号] TG 111

[文献标识码] A

铝电解电容器通常以平板卷绕的方式制作, 其主要原材料为高纯铝箔。通过腐蚀技术<sup>[1]</sup>, 人为地制造铝箔表面起伏, 扩大极板面积, 可使电容量提高并缩小电容器体积。高压阳极铝箔的腐蚀主要为晶体学腐蚀, 即沿〈100〉方向垂直向箔内腐蚀, 因此理想的铝箔应有 100% 的立方织构<sup>[2]</sup>。在高压阳极箔的实际生产中主要借助再结晶退火最终实现极强的立方织构。分析表明, 国内外优质高压箔的立方织构含量大都在 95% 以上<sup>[2]</sup>, 进而借助直流隧道腐蚀技术实现大幅度提高表面积的目的。

电解电容器用高压阳极箔的立方织构量虽与铝箔纯净度<sup>[3~ 5]</sup>、热加工参数<sup>[5]</sup>、冷轧初始织构<sup>[6]</sup>、冷轧变形量<sup>[7]</sup>、冷轧变形均匀性<sup>[8]</sup>、中间退火<sup>[9]</sup>、冷轧织构<sup>[10]</sup>等很多工艺因素有关, 但再结晶退火是实现高立方织构占有率的最终关键环节。根据传统的理论与相关技术, 采用高温长时间退火往往是获取高立方织构的重要手段。实际生产虽然能够制备出符合要求的立方织构(大于 95%), 但也常常会呈现出很大的不稳定性, 或造成很低的立方织构。因此有必要系统分析退火工艺流程的改变对最终形成立方织构的影响规律。

## 1 实验方法

度, 退火时间选择为: 10 s, 100 s, 320 s, 1 000 s, 3 200 s。生产现场的退火升温过程中, 通常要在较低温度区保持一定时间作预处理, 使铝箔表面的轧制油挥发以保证铝箔的表面质量, 因此本实验选取 300 ℃, 1 h 及 2 h 以上退火以模拟生产现场的预处理。用西门子 D5000 型 X 射线衍射仪测定{111}、{200}、{220}和{113}极图, 用正态分布函数拟合法计算法计算退火箔立方织构占有率<sup>[11]</sup>, 利用背散射电子衍射(EBSD)技术测定晶粒取向, 并计算晶粒的平均尺寸。实验结果所显示{111}极图的极密度水平为: 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64。

表 1 高压阳极铝箔的化学成分(10<sup>-4</sup>/%)

Table 1 Compositions of high voltage anode aluminum foil (10<sup>-4</sup>/%)

| Fe | Si | Cu | Mn | Zn | Al      |
|----|----|----|----|----|---------|
| 11 | 15 | 62 | 5  | 4  | 99.989% |

## 2 实验结果

图 1~ 4 给出了不同实验退火处理后检测到的铝箔{111}极图, 其立方织构占有率列于表 2。

经不同时间预处理的铝箔得到了较强的立方织构(图 1)。根据极图和 EBSD 分析, 可知 300 ℃, 2 h 以上处理后初次再结晶过程已经完成(图 1(b));

① 基金项目: 国家自然科学基金(5977405)和北京科技大学博士基金(19990101)资助项目。

(a), 但尚能够观察到其它再结晶组织组分。

将冷轧箔直接在 500 °C 加热可使立方织构量达到 90% 以上, 其初次再结晶可能在升温过程中已经完成。图 2(a) 中已经观察不到明显的常规非立方再结晶组织, 如 R 组织; 因此 500 °C, 10 s 时立方取向晶粒吞噬其它取向晶粒的过程也已开始。但在整个加热过程中立方织构量始终未能达到 95% (表 2)。

经 300 °C, 1 h 预处理的铝箔在 500 °C 加热时可使立方织构量迅速超过 95% (表 2), 立方取向晶粒的生长大幅度地清除了其它组织组分, 以致在极图上观察不到其它组织组分 (图 3(a), (b))。但是在 500 °C 的加热时间达到 1 000 s 后, 立方织构突然消失 (图 3(c), 表 2)。平均晶粒尺寸的测量结果表明, 加热时间由 10 s 增至 100 s 时晶粒尺寸有所增

长, 由 93.37  $\mu\text{m}$  长至 106.94  $\mu\text{m}$ , 增长 14.5% (图 3(a), (b))。而加热时间由 100 s 增至 1 000 s 时晶粒尺寸大幅度增长, 由 106.94  $\mu\text{m}$  长至 176.20  $\mu\text{m}$ , 增长 64.8% (图 3(b), (c))。这说明 500 °C 加热 320 s 以后 (参见表 2) 箔内出现了特殊的晶粒异常生长现象, 使立方取向晶粒被吞噬。图 5 给出了与图 3(c) 对应的铝箔试样中有少量立方取向的晶粒区的 EBSD 分析结果。图 5(b) 中白色区为立方取向区, 灰色区为非立方取向区。从试样的扫描结果可以看出, 非立方取向晶粒异常长大, 并吞噬立方取向晶粒, 成为占有主导地位的晶粒, 图 5 所示为该试样扫描结果的视场中不多见的立方取向与非立方取向晶粒共存区域, 可以看出, 非立方取向晶粒尺寸明显大于立方取向晶粒, 这种尺寸效应导致了立方取向晶粒的消失, 使其立方织构的占有率仅为

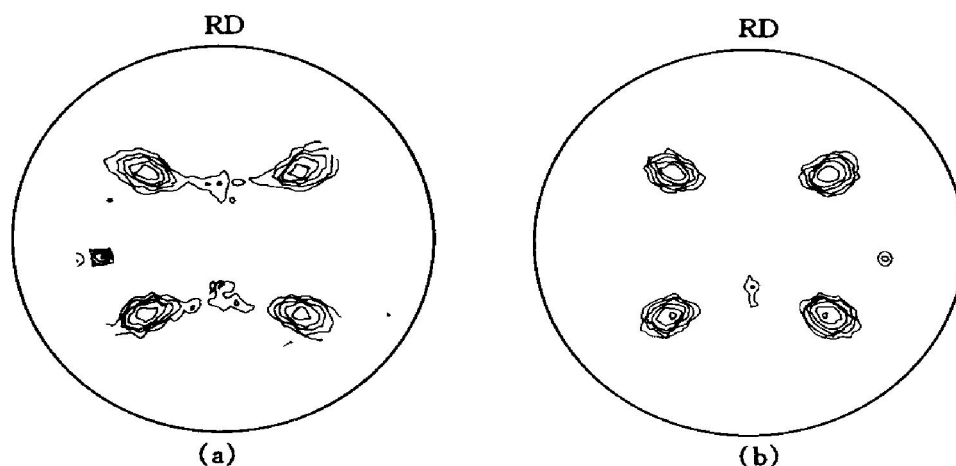


图 1 冷轧不同预处理后的组织({111}极图)

Fig. 1 Textures after pre-treatment ({111} pole figures)

(a) -300 °C for 1 h; (b) -300 °C for more than 2 h

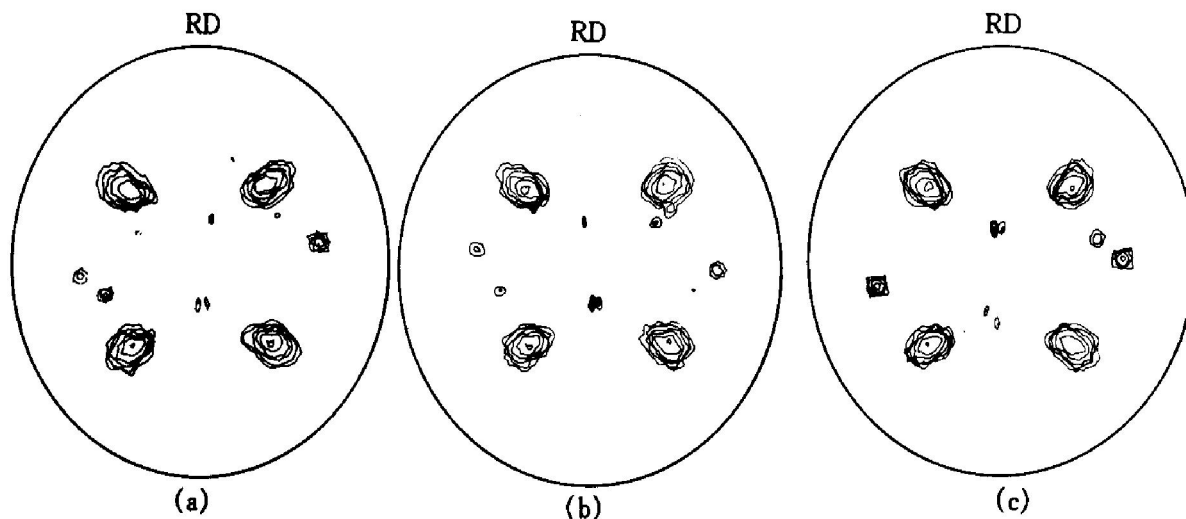


图 2 冷轧箔 500 °C 退火时的组织({111}极图)

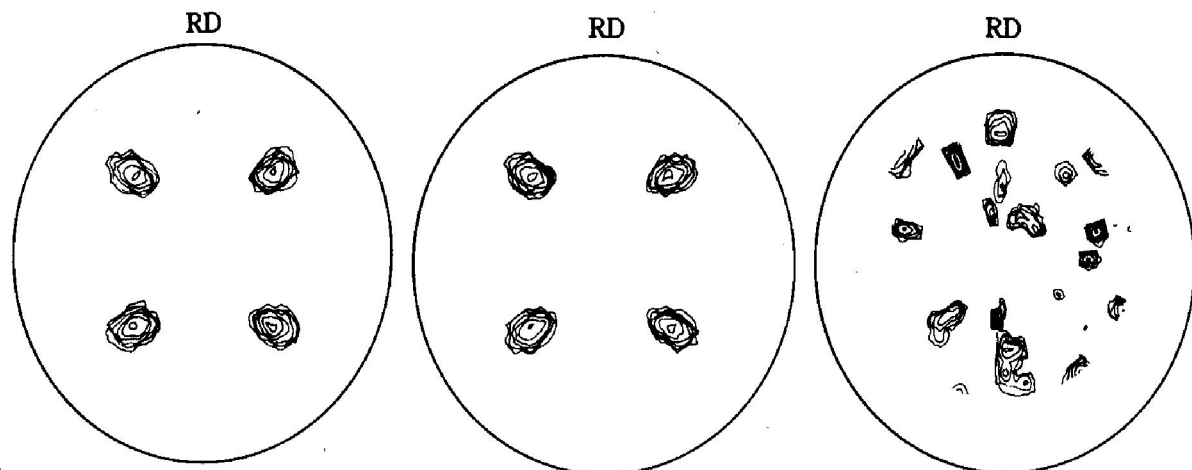
Fig. 2 Textures during annealing at 500 °C ({111} pole figures) with different heating time

(a) -10 s; (b) -100 s; (c) -1 000 s

表 2 经预处理在 500 °C 不同时间退火后的立方织构体积量

Table 2 Volume fraction of cube texture during annealing at 500 °C with different heating times after the pre-treatment

| Pre-treatment                        | Before annealing at 500 °C | Volume fraction of cube texture/ % |       |       |         |         |
|--------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|-------|-------|---------|---------|
|                                      |                            | 10 s                               | 100 s | 320 s | 1 000 s | 3 200 s |
| Cold-rolled                          | —                          | 88.1                               | 92.5  | 94.6  | 94.0    | 94.7    |
| Annealed at 300 °C for 1 h           | 61.0                       | 95.9                               | 96.0  | 95.8  | 0.02    | —       |
| Annealed at 300 °C for more than 2 h | 88.4                       | 91.0                               | 83.8  | 86.3  | 80.5    | 0.04    |



(a)—Average crystal size 93.37 μm; (b)—Average crystal size 106.94 μm; (c)—Average crystal size 176.2 μm

图 3 300 °C, 1 h 预处理后 500 °C 退火时的织构({111} 极图) 和平均晶粒尺寸

Fig. 3 Textures during annealing at 500 °C with different heating time

after pre-treatment at 300 °C for 1 h ({111} pole figures) and corresponding average grain size

(a) —10 s; (b) —100 s; (c) —1 000 s

0.02%。

经 300 °C, 2 h 以上预处理的铝箔在 500 °C 加热时立方织构量也得到一定增长(表 2), 但其增长值明显减小。其中在{111} 极图上始终能够观察到非立方织构组分的存在(图 4)。立方织构量最高能够达到 91%。随着退火时间的延长立方织构量不断降低(表 2), 且退火时间超过 1 000 s 后也出现了上述特殊的晶粒异常生长现象, 使立方织构量消失(表 2)。

### 3 讨论

由表 1 可知, 高压电子铝箔属于高纯度铝, 冷变形铝箔在 300 °C 加热条件下可以完成初次再结晶过程。图 1 所示的结果也证实了这一判断。在较高的 500 °C 退火时变形晶粒获得了更强烈的热激活, 因而使得再结晶过程加速。这种情况下, 首先形成的再结晶核会加速长大, 且会遏制随后形成的再结晶核的生长。因而使一些在 300 °C 退火时能够与立方取向晶粒同时长大的晶粒在 500 °C 直接退火时失去了长大的机会。研究表明<sup>[12]</sup>, 在转变成再结晶核

上冷变形基体内立方取向亚结构明显优先于其它亚结构, 进而导致了 500 °C 直接退火(图 2) 时的立方织构量高于 300 °C 退火(图 1) 时的立方织构量(表 2)。同时也应该看到, 始终有少量非立方取向晶粒因其在变形基体内的特定环境, 而在 500 °C 强烈热激活环境下与立方取向晶粒一起长成大尺寸晶粒(图 2), 且不易被立方取向晶粒吞噬, 从而限制了立方织构量的进一步上升。

300 °C 加热 1 h 后再在 500 °C 退火可使立方织构量超过高压电子铝箔所需的 95%, 达到 96% (图 3, 表 2)。根据图 1(a) 可分析出 300 °C 加热 1 h 后初次再结晶刚好完成, 此时立方取向晶粒因其生长上的优势<sup>[12]</sup> 其尺寸通常大于非立方取向晶粒, 因而在随后 500 °C 退火的晶粒长大过程中借助尺寸效应吞噬掉绝大部分非立方取向晶粒, 使立方织构量达到 95% 以上(图 3(a), (b), 表 2)。

300 °C 加热 2 h 以上, 由 EBSD 结果分析, 其 1 h 后的加热过程中主要发生了初次再结晶后的晶粒长大过程(参见图 1b)。由于加热温度比较低, 达到同样晶粒尺寸需要更长的加热时间, 或更长的热激活过程。这样为某些非特殊立方取向晶粒的生长提

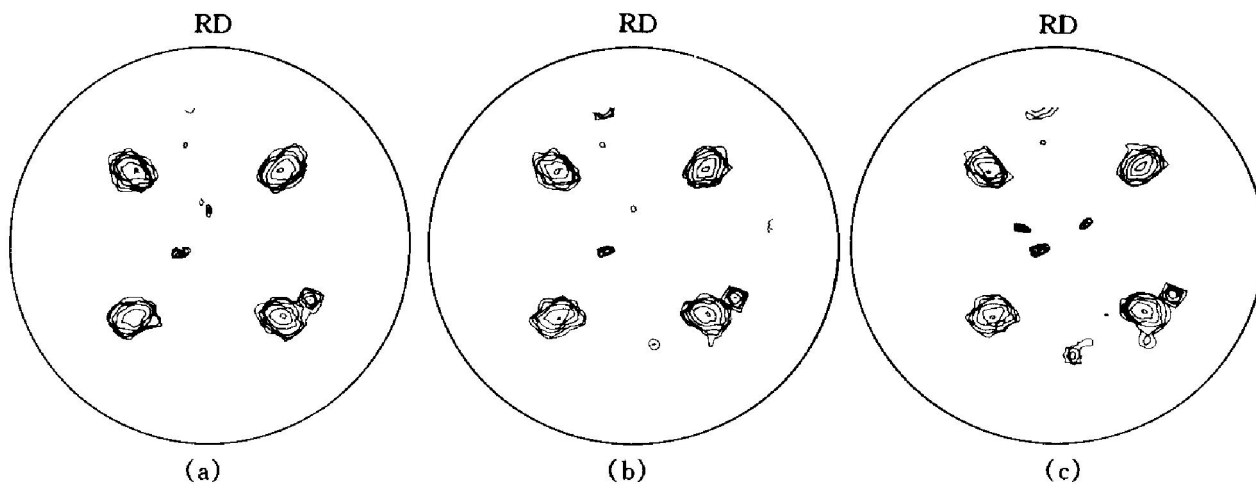


图 4 300 °C, 2 h 以上预处理后 500 °C 退火时的织构( $\{111\}$  极图)

Fig. 4 Textures during annealing at 500 °C with different heating time after pre-treatment at 300 °C for more than 2 h ( $\{111\}$  pole figures)

(a) —10 s; (b) —100 s; (c) —1 000 s

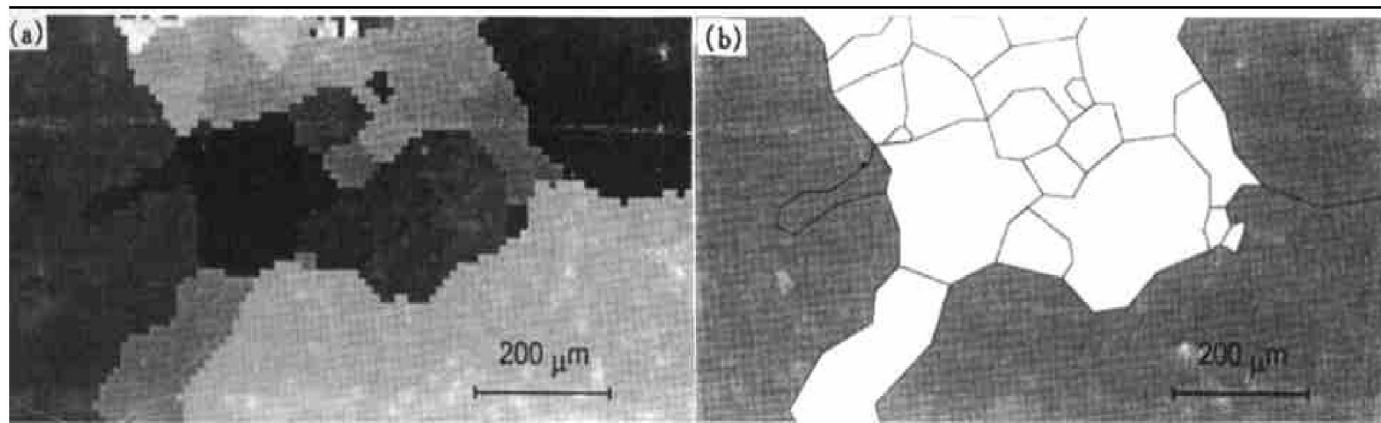


图 5 退火箔(300 °C, 1 h+ 500 °C, 1 000 s) EBSD 分析

Fig. 5 EBSD analysis of annealed foil (300 °C, 1 h+ 500 °C, 1 000 s)

(a) —Analysing and measuring result of EBSD; (b) —Orientation analysing result of Fig. 5(a)

供了可能, 从而使后续 500 °C 退火过程中这些非立方取向晶粒能够继续长大(图 1(b), 图 4, 表 2), 限制了立方织构量的上升。

由 EBSD 结果可知, 500 °C 长时间加热会导致晶粒的异常长大(参见表 2)。图 3 及表 2 所示的晶粒尺寸和立方织构量表明, 500 °C 加热 100 s 时立方织构量达到 96%, 而平均晶粒尺寸已经接近到铝箔的厚度(110 μm); 即此时大量晶粒已经长透, 变得与铝箔一样厚。如果继续加热, 晶粒生长使平均尺寸达 176.2 μm, 远超过铝箔的厚度。这样晶粒界面中表面积所占份额明显超过晶界面积, 因而表面能成了控制晶粒生长的主导因素, 并会造成经典的表面能诱发晶粒异常长大<sup>[13]</sup>。出于这种原因, 在 500 °C 加热过程中当晶粒平均尺寸超过铝箔厚度时就会引发类似的晶粒异常长大, 使一些表面能比立方取向晶粒的表面能更低的晶粒得以迅速长大并吞噬立方取向晶粒, 破坏电子铝箔的立方织构占有率。在

正常的退火条件下, 不能得到 100% 的立方织构, 通常总会有少量非立方取向晶粒存在。这里, 表面能诱发晶粒异常长大需要两个条件: 一是高温下晶粒平均尺寸长到超过铝箔厚度, 二是存在大尺寸低表面能的晶粒<sup>[13]</sup>。从这一点出发, 只要充分延长加热时间, 上述图 2, 3, 4 所示的退火过程均会出现表面能诱发晶粒异常长大现象。出现的早晚与具体满足上述两个条件的时机有关。

上面讨论了立方织构在退火过程中的一些演变规律。实验所采用的退火条件虽然与实际电子铝箔生产的退火条件不尽相同, 但这些规律会对实际生产中调整退火工艺有重要参考价值。

## 4 结论

研究了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。结果表明, 高压电子铝箔在低温加热段除了保证除油外应使初次再结晶完成, 但不要太强的晶粒长大过程。高温加热段应完成主要的晶粒长大过程。晶粒平均尺寸生长到接近铝箔厚度为宜。此时铝箔可达到其最高的立方织构量。高温过长时间加热会造成表面能诱发的晶粒异常长大, 降低立方织构量。

## [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Ibe G. Capacitance and texture formation in Aluminum capacitor foils [ A ]. Bunge H J. Directional Properties of Materials [ C ]. Oberursel: DGM-Informationsgesellschaft, 1988. 145– 156.
- [ 2 ] Kosuge H. High purity aluminum [ J ]. Light Metals( 轻金属 ), 1998, 38(4): 238– 248.
- [ 3 ] Ito K, Musick R, Lücke K. The influence of iron content and annealing temperature on the recrystallization texture of high-purity Al-Fe alloys [ J ]. Acta Metall, 1983, 31(2): 2137– 2149.
- [ 4 ] MAO Wei-min( 毛卫民 ). 含钛冷轧铝板的再结晶机制 [ J ]. Scientific Bulletin( 科学通报 ), 1992, 37(2): 176 – 178.
- [ 5 ] Suzuki T, Arai K, Shiga M. Impurity effect on cube texture in pure aluminum foils [ J ]. Metall Trans, 1985, 16A: 27– 36.
- [ 6 ] MAO Wei-min( 毛卫民 ). Modelling of rolling texture in aluminum [ J ]. Mat Sci & Eng, 1998, A257: 171– 177.
- [ 7 ] MAO Wei-min. Influence of the rolling reductions on recrystallization texture in commercial pure Al [ J ]. Chin J Met Sci Technol, 1990, 6: 257– 262.
- [ 8 ] MAO Wei-min( 毛卫民 ). 非均匀轧制铝板中的织构 [ J ]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals( 中国有色金属学报 ), 1992, 1(2): 86– 89.
- [ 9 ] MAO Wei-min. Anisotropy of work hardening in 5456 aluminum alloy [ J ]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 1(8): 39– 43.
- [ 10 ] MAO Wei-min. Influence of the oriented growth on recrystallization texture in commercial purity Al [ J ]. Chin J Met Sci Technol, 1991, 7: 296– 301.
- [ 11 ] CHEN Nan, MAO Wei-min, YU Yong-ning, et al. A method of quantitative fiber texture analysis [ A ]. Liang Z. Proc 11th Inter Conf on Texture of Materials [ C ]. Xi'an, Inter Acad Press, 1996, 1: 81– 83.
- [ 12 ] MAO Wei-min. Formation of recrystallization cube texture in high purity FCC metal sheets [ J ]. J Materials Engineering & Performance, 1999, 8: 556– 560.
- [ 13 ] MAO Wei-min( 毛卫民 ), ZHAO Xin-bing( 赵新兵 ). 金属的再结晶与晶粒长大 [ M ]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994. 279– 291.

# Influence of annealing process on cube texture formation in aluminum foil of high voltage anode electrolytic capacitor

XU Jin, MAO Wei-min, FENG Hui-ping, SHU Long-wei

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China)

**[ Abstract ]** The influence of annealing process on the cube texture formation in aluminum foil of high voltage anode electrolytic capacitor was investigated using the quantitative texture analysis, EBSD micro-orientation analysis, as well as grain size measurement. It is shown that the two main processes of primary recrystallization and grain growth are carried out during the final annealing. The two processes are overlapped each other in certain extent, in which stronger cube texture can be formed if the primary recrystallization is completed properly at 300 °C and the cube grain grow further at 500 °C. The annealing at 500 °C for very long time will induce an abnormal grain growth and reduce the cube texture component.

**[ Key words ]** electron aluminum foil; cube texture; annealing; recrystallization

( 编辑 朱忠国 )