

[文章编号] 1004-0609(2001)04-0598-05

电场作用下高纯铝箔再结晶组织^①

蒋奇武¹, 王存胜², 王 福¹, 左 良¹, 王治国³

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006; 2. 沈阳飞机工业集团有限公司, 沈阳 110034;
3. 东北轻合金有限责任公司, 哈尔滨 150060)

[摘 要] 采用电场和常规退火以及织构分析(ODF 分析)技术, 对高纯铝箔再结晶组织的形成及演变规律进行了研究, 结果表明电场作为一种重要的势能场对金属的微观结构具有一定的影响。电场退火可以显著地降低高纯铝箔的再结晶温度, 平均降低了 50~70 °C, 扩大了形成强立方织构的再结晶温度范围, 提高了再结晶立方织构的强度, 但未改变其再结晶组织的形成机制及演变规律。

[关键词] 高纯铝箔; 织构; 电场退火

[中图分类号] TG 335; TG 146.2

[文献标识码] A

科研工作者不断地致力于铝电容的核心材料高纯铝箔的研究^[1, 2], 以满足现代电子工业发展对电容器提出的大容量、耐高压、体积小等要求。高纯铝箔的再结晶立方织构是决定铝电容具有高性能的根本要素, 国产电容铝箔的比电容之所以比一些发达国家低一倍^[3], 差别的主要原因之一在于高纯铝箔的再结晶立方织构。因此探讨和研究高纯铝箔中的立方织构形成与发展的规律, 探寻其控制技术有着重要意义。

电场作为一种重要的势能场对金属的微观结构具有一定的影响^[4], 作者研究了电场作用下金属的再结晶过程以及再结晶组织演变规律, 不但可以加深对再结晶组织形成和电场作用机制的理解, 而且可以为再结晶组织的控制提供一条技术途径。

1 实验

用哈尔滨东北轻合金有限公司生产的纯度为 99.99%, 变形量为 98% 的高纯铝箔进行电场退火、常规退火下织构测试分析。截取一组尺寸为 20 mm × 20 mm 的试样在电场和非电场下进行退火, 退火温度为 250~600 °C, 每间隔 50 °C 取 1 个最终退火温度。保温时间为 1 h, 加热速度为 5 °C/min, 电场强度为 3 kV/cm, 样品在加热和保温过程通氮气防止氧化。退火后的样品进行织构测试, 织构的测定在 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪上完成, 按 Schulz

背反射法进行, 管电压为 35 kV, 管电流为 20 mA, 采用 Cu 靶 K_α 辐射测量 {111}, {200} 和 {220} 3 张不完整极图, 扫描按同心圆步进方式进行, α 由 0~70°, β 由 0~360°, 测量步长为 5°。采用二步法计算 ODF^[5]。

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

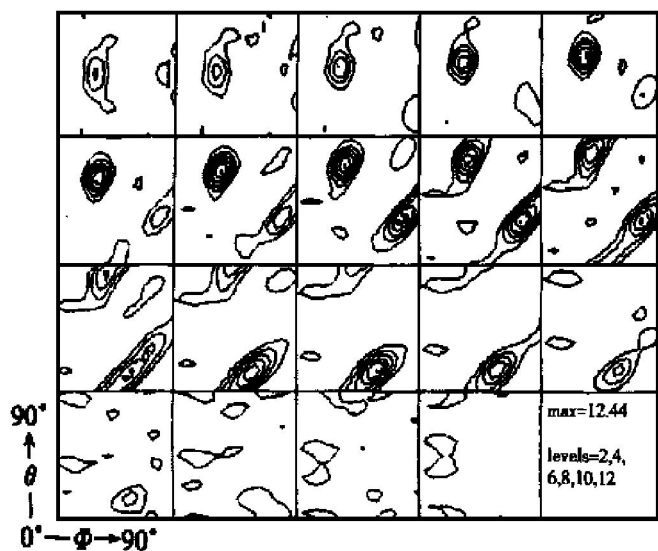
有研究者将日本箔和国产箔的蚀坑形貌进行了对比分析^[3], 从显微观察蚀坑的形状可以看出日本电容铝箔的腐蚀坑都呈正方形, 大小适中, 数量不多, 国产电容铝箔的蚀坑呈正方形, 长方形及其它不规则形状, 大小不一, 且数量很多。这反映了国产铝箔晶粒位向差变动很大, 不仅 {100} 晶面平行于轧面腐蚀后得到正方形蚀坑, 而且还有一些晶面如 {110}, {111} 等也平行于轧面而得到矩形, 梯形等其它形状的蚀坑, 同时晶粒大小不均, 表面缺陷较多; 而日本铝箔几乎全部以 {100} 晶面平行于轧面。这种晶体学蚀坑的差异使国产箔的比电容显著降低。

图 1 所示为冷轧高纯铝的 ODF 恒 Ψ 截面图。可以看出冷轧织构为典型的“铜式”织构特征, 而 $G = \{011\} \langle 100 \rangle$, $B = \{011\} \langle 211 \rangle$, $S = \{123\} \langle 624 \rangle$ 型织构组分则非常弱, 但几乎不存在立方织构。

图 2 所示为 500 °C 和 600 °C 电场及常规退火的 ODF 恒 Ψ 截面图。可以看出 500 °C 时常规 (图 2

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064908-1)
[作者简介] 蒋奇武(1967-), 男, 博士研究生。

[收稿日期] 2000-11-03; [修订日期] 2001-01-02

图 1 高纯铝冷轧恒 Ψ ODF 截面图Fig. 1 Constant Ψ sections of ODF of cold-rolled high-purity aluminum

(a) 及电场(图 2(b))退火均已发生完全再结晶, 且均为强的再结晶的立方织构(电场退火 $\max=45.2$, 常规退火 $\max=34.9$) 和较弱的退火 R/S (电场退火 $\max=10$, 常规退火 $\max=5$) 织构组分; 由 600 °C 的 ODF 恒 Ψ 截面图可见, 常规(图 2(c)) 及电场(图 2(d)) 及退火仍为较强的立方织构, 但随着温度提高, 再结晶立方织构强度开始减弱, 电场退火除含有常规退火的 R/S ($\max=3$) 织构组分外, 还出现了 Goss $\{011\} \langle 100 \rangle$ ($\max=3$) 织构组分, 但都很弱。

图 3 所示为非电场退火和电场退火试样立方织构强度随温度变化规律。由图可知: 在 250~500 °C 电场退火立方织构强度随着退火温度增加而增强, 并在 500 °C 达最大强度, 取向密度为 45.2。500 °C 以后, 随退火温度的增加而减弱; 而对于非电场退火在 250~550 °C, 立方织构强度随着退火温度增加而增强, 并在 550 °C 达最大强度, 取向密度为 34.9。550 °C 以后, 随退火温度的增加而减弱。图中还可以看出升温时, 电场退火的立方织构强度始终高于非电场退火, 而对于达到最高强度后, 立方织构开始减弱时, 非电场退火和电场退火的立方织构强度相差不多。值得注意的是电场退火形成强的立方织构(取向密度为 40 以上)的温度范围为 450~560 °C(间隔大于 100 °C); 而非电场退火形成强的立方织构(取向密度为 40 以上)的温度为 525~575 °C(间隔小于 50 °C)。由此可以得出: 电场退火降低了立方织构再结晶温度, 促进立方织构的形成且使形成强的立方织构的再结晶温度范围变宽。

2.2 分析与讨论

图 4 所示为立方晶体主要晶面的典型蚀坑形状示意图^[6]: 铝箔腐蚀之后得到了正方形, 矩形, 三角形等形状蚀坑^[2], 当晶粒取向分别为 $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ 面平行于轧面时, 蚀坑的体积和表面积依次为: a^3 , $a^3/2$, $a^3/6$; $5a^2$, $3a^2$, $1.5a^2$ 。

Dunn^[7]指出: 由于铝的 $\{100\}$ 晶面能量较高而易腐蚀, 其次是 $\{110\}$, 因而 $\{100\}$ 织构越多, $\{100\}$ 晶面腐蚀的表面积越大, 因而 $\{100\}$ 织构含量的提高最有利于提高比电容的有效腐蚀面积, 从而提高比电容, 所以 $\{100\}$ 织构达到一定的含量是保证比电容的基本条件。日本箔的比电容为 0.62, 而国产箔为 0.35^[3], 二者的差异正是由于其核心材料铝箔的晶体取向差异以及材料本身的缺陷造成的。

从高纯铝箔的冷轧织构分析得知, 冷轧后并无立方织构产生即使形变基体中存在少量的立方亚晶, 这些立方亚晶通过 $40^\circ \langle 111 \rangle$ 微观择优长大, 其数量也不足以产生强的再结晶立方织构, 如果说存在一定数量的立方晶粒定向形核, 最大的可能是这些立方晶粒起源于 S 取向形变带中或 S 取向形变带与其它取向形变带之间, 并向 S 取向基体生长。这是因为从晶粒形核的临界半径公式^[8]:

$$R_c = 2\gamma/P_d \quad (1)$$

式中 γ 平均晶界能, P_d 为再结晶驱动力。 P_d 越大越有利于形核。 S 取向亚晶较一般取向的亚晶有高的平均储能^[9], 同时立方晶粒与 S 取向基体具有较好的 $40^\circ \langle 111 \rangle$ 取向关系($\sum 7$ 重位晶界, 通常认为 $\sum$ 晶界较一般晶界具有低的晶界能^[9]), 故立方晶粒在 S 取向周围形核并优先长入 S 取向, 无论从能量上还是从位向上均是有利的。

Hutchinson^[10] 在研究形变带形核时指出, 剪切带作为形变带的一种, 再结晶晶核也易于在剪切带上形成, 且晶核的取向为随机的, 而冷轧织构包括强度较高的 C 和 S 织构组分, 分析认为 C 织构组分晶粒易于形成剪切带, 其形成的晶粒是无规的, 而在 S 取向的形变带上存在立方取向晶核的“选择形核”。其结果在所形成的晶核中有相当一部分为立方取向的晶核, 这些立方取向的晶核在随后的生长过程中, 由于立方取向晶核与 S 取向基体存在 $40^\circ \langle 111 \rangle$ 取向关系, 立方取向的晶粒优先长入 S 取向形变基体中, 使得立方 $\{001\} \langle 100 \rangle$ 晶粒的生长速度高于其它取向的晶粒的生长速度, 在相同的时间内, 立方取向的晶粒的尺寸大于其它取向的晶粒尺寸, 进而在后继的长大过程中, 由于尺寸上的优势, 立方晶粒可以吞并其它取向的小尺寸晶粒而长

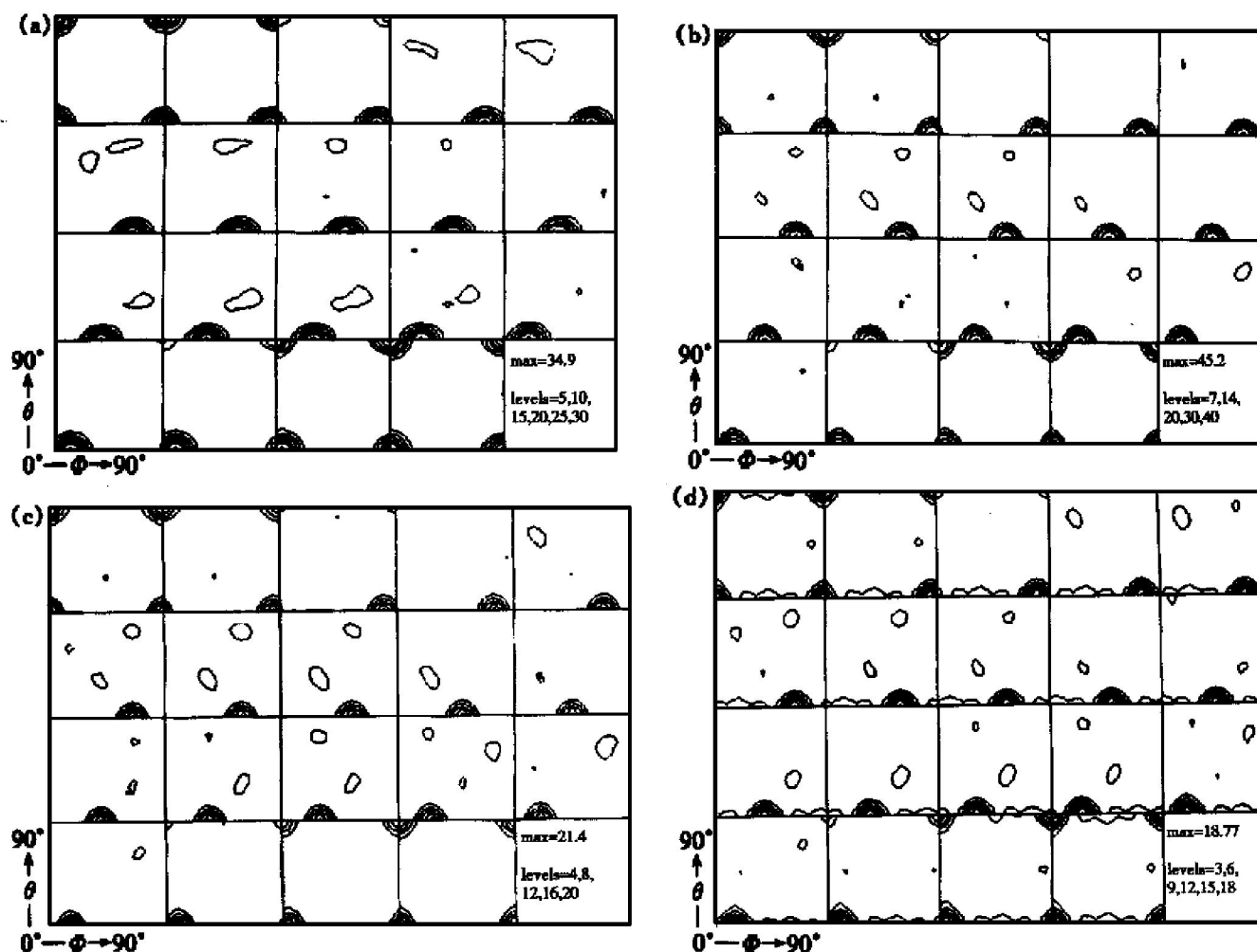


图 2 高纯铝电场及常规退火保温 1 h 恒 Ψ ODF 截面图

Fig. 2 Constant Ψ sections of ODF of high-purity aluminum annealed at elevated temperature for 1 h with and without electric field

(a) —At 500 °C, without electric field; (b) —At 500 °C, with 3 kV/cm electric field;
(c) —At 600 °C, without electric field; (d) —At 600 °C, with 3 kV/cm electric field

大, 从而产生强的立方织构。Duggan 和 Lee^[9] 也观察到了再结晶初期立方晶核主要向 S 取向基体生长, 而很少向 C , B 和 G 取向基体生长。

金属的电子理论认为, 空位具有负电性, 晶格缺陷能实质上是由于负电荷的薄层对正电荷的屏蔽效应引起的静电能^[11]。显然, 这种屏障作用越大, 缺陷所具有的能量也就越大。各种晶格缺陷, 特别是位错及位错缠结区和晶界等缺陷处相当于空位密集区, 在实验中, 样品作为正极, 一方面电场具有削弱屏蔽效应的作用, 从而降低静电能, 进而降低再结晶的驱动力; 另一方面, 电场具有促进空位向表面的定向迁移及促进位错滑移和攀移的作用^[12], 使得位错密度降低, 从而使再结晶驱动力降低。晶界能对再结晶及晶粒的长大过程有重要的影响, 一般认为, 晶界能随温度的提高而降低^[13], 550 °C 之前, 电场对晶界能降低程度相对于 550 °C 以后驱动

力降低程度要小得多, 因而由式 (1) 决定的晶核形成临界半径 R_c 增大, 再结晶被抑制。此外由于晶界能的降低, 阻碍了亚晶合并, 这也是再结晶被抑制的原因。前述各种因素综合作用的结果导致再结晶被抑制。

织构测试结果表明, 电场退火并未改变冷轧高纯铝箔再结晶织构的形成机制, 其最终的再结晶织构仍为强的立方织构。依据上述的分析, 550 °C 之前, 由于电场降低位错的可动性和晶界能, 抑制了其它取向亚晶的多边化过程及随后的聚合 (或合并), 即抑制了其它取向晶核的形成; 再者其它取向的再结晶晶核在形成过程中必然涉及到大角度晶界的迁移, 由于电场降低了晶界能, 进而抑制了其它取向的再结晶晶核的形成和长大。尽管电场对立方取向亚晶的合并具有一定的抑制作用, 但由于立方亚晶自身的位错密度较低, 多边化过程比较容易

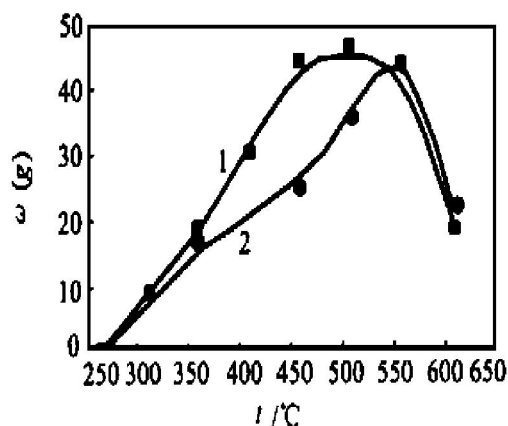


图 3 立方织构取向密度 $\omega(g)$ 随退火温度的变化

Fig. 3 Variation of orientation density of cubic texture with annealing temperature

1—With 3 kV/cm electric field; 2—Without electric field

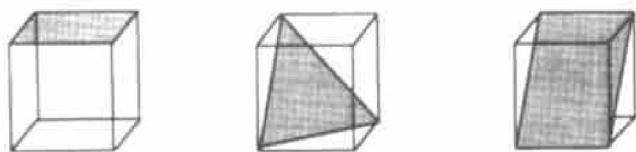


图 4 立方晶体主要晶面的典型蚀坑形状示意图

Fig. 4 Illustration of typical pit etchings of major planes in cubic crystal

(a) $\{100\}$; (b) $\{111\}$; (c) $\{110\}$

进行, 且尺寸较大, 因而, 立方取向晶核在形成过程中相对其它取向晶核而言受电场的影响要小, 相应地提高了立方取向晶核的形核率, 从而使得立方织构增强。在 550 °C 以后的微区选择生长过程中, 尽管电场降低了立方取向晶核与其它取向晶核生长速度差 ($\Delta G = 0.6 M \gamma_R / R$), 由于其它取向晶核在尺寸和能量上的优势, 使其在微区选择生长过程中相对立方取向的晶核具有较高的生长速度, 使得电场作用下其它取向晶核高的形核率的优势得以展示并保持至再结晶结束, 因而立方织构强度稍微降低。

3 结论

电场退火并没有改变高纯铝箔再结晶组织的形成机制, 但提高了立方织构的强度, 并显著地降低了再结晶温度, 平均降低了 50~ 70 °C, 扩大了形成

强立方织构的再结晶温度范围。

[REFERENCES]

- [1] YAN Kang-ping (阎康平), LUO Chun-hui (罗春晖), TU Ming-jing (涂铭旌). 电流对高纯铝箔交流电侵蚀的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1999, 9(3): 582- 585.
- [2] ZHANG Xin-ming (张新明), MENG Ya (孟 亚), ZHOU Zhuo-ping (周卓平), et al. Fe 杂质对高纯铝箔再结晶织构及比电容的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1999, 9(1): 19- 23.
- [3] CHAO Fu-rong (曹富荣), DUAN Ri-hu (段日瑚), WU Qing-ling (吴庆龄). 国产及进口高压电容器铝箔的电子显微研究 [J]. Electron Compon Mater (电子元件与材料), 1996, 4: 52.
- [4] Sprecher A F, Mannan S L, Conrad H. On the mechanisms for the electroplastic effect in metals [J]. Acta Metall, 1986, 34: 1145.
- [5] LIANG Zhi-de (梁志德), XU Jia-zhen (徐家桢), WANG Fu (王 福). Determination of ODF Polycrystalline Materials from Incomplete Pole Figures [C]. Proc ICOTOM6, Tokyo, 1981. 1259.
- [6] Baker J B, Betty B B, Moore H F. Creep and fracture tests on single crystals of lead [J]. Trans AIME, 1938, 128: 118.
- [7] Dunn C G, Bolon R B, et al. A scanning electron microscope study of etched aluminum foil for electrolytic capacitors [J]. Electro Chem Soc, 1971, 118: 381.
- [8] Vatne H E, Daaland O, Nes E. Materials Science Forum, 1994, 157- 162: 1087.
- [9] Duggan B J, Lee C S. Deformation banding original grain size and recrystallization in FCC intermediate to high sfc metals [J]. Scripta Metall Mater, 1992, 27: 1503.
- [10] Hutchinson B. Nucleation of recrystallization [J]. Scripta Metall Mater, 1992, 27: 1471.
- [11] Balluffi R W. Grain boundary structure and kinetics [J]. Milwaukee Am Soc Metals, 1979.
- [12] Hao An-lu, Conrad H. Influence of an electric charge during quench aging of a low-carbon steel [J]. Appl Phys Lett, 1991, 59(15): 1847- 1849.
- [13] CUI Guo-wen (崔国文). Surface and Interface (表面与界面) [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1990. 124.

Recrystallization textures of high-purity aluminum foil annealed with an electric field

JIANG Qi-wu¹, WANG Cun-sheng², WANG Fu¹, ZUO Liang¹, WANG Zhi-guo³

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University,

Shenyang 110006, P. R. China;

2. Shenyang Airplane Manufacturing Industry (Group) Co. Ltd.,

Shenyang 110034, P. R. China;

3. Northeasten Light Alloy Co. Ltd., Harbin 150060, P. R. China)

[Abstract] By means of ODF analysis, the formation and development of the recrystallization textures of a high-purity aluminum foil annealed with an electric field were investigated. Results showed that the electrical field, an important potential field, has some effects on microstructures of the metal. Annealed with an electric field, the recrystallization temperature of the foil can be lowered drastically by the average of 50 to 70 °C and the temperature range at which high cube texture formed is enlarged. The cube texture peak versus annealing temperature is broadened and its strength enhanced. But its formation mechanism remained the same.

[Key words] high-purity aluminum foil; texture; annealing with an electric field

(编辑 黄劲松)