

文章编号: 1004-0609(2003)02-0423-05

高温退火对阴极铝箔腐蚀性能的影响^①

靳 丽, 张新明, 唐建国, 游江海, 周卓平

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用扫描电子显微镜、透射电镜分析和腐蚀量试验, 研究了高温退火对铝箔第二相形貌及分布和对阴极箔腐蚀性能的影响。结果表明: 3003 合金中第二相粒子呈条状时, 其周围基体中的位错密度分布不均, 尖角部位位错密度高, 成为优先腐蚀的区域, 导致阴极箔腐蚀形貌不均, 易发生剥落腐蚀; 第二相粒子呈球状且弥散分布时, 阴极箔的腐蚀均匀性好, 无剥落腐蚀; 在 630 ℃ 高温下退火, 第二相发生溶解, 并在空冷时重新析出, 重新析出的第二相数目减少, 形状细小且弥散分布在基体中, 从而提高了铝箔的抗腐蚀性能和腐蚀均匀性。630 ℃ 退火 4 h 为最佳工艺。

关键词: 阴极铝箔; 高温退火; 腐蚀性能

中图分类号: TG 335 TG146.2

文献标识码: A

铝电解电容器是由阳极和阴极(负极)铝箔卷绕而成, 阴极箔对电容器的比电容有很大影响。阴极箔通常采用化学腐蚀, 其腐蚀性能的好坏直接影响阴极箔的比电容^[1], 阴极用铝箔一般采用 3003 和 2301 铝合金, 化学腐蚀时合金中的铜元素可促使形成腐蚀核心, 超硬状态铝箔中的位错源(如位错密集的胞状结构)便是材料腐蚀的良好通道, 腐蚀形貌呈海绵状^[2]。阴极箔通过化学腐蚀可得到很高的比容^[3]。但是一般铝箔在腐蚀过程中容易出现剥落现象(即通常所说的“掉粉现象”), 严重时影响用户使用。对于剥蚀产生的机制, Ketchan 认为, 剥蚀与合金晶间腐蚀敏感性有关。当晶间腐蚀在扁平的、平行于表面晶粒的、有方向性的组织中进行时, 不溶性腐蚀产物的体积大于所消耗金属的体积, 从而产生“楔入效应”, 撑起上面没有腐蚀的金属, 引起分层剥落。对于含 Mn 的铝合金, Mn 从固溶体中析出, 降低了固溶度, 使该区域相对于基体来说是阳极, 形成阳极通道, 引起剥蚀^[4]。铝合金的腐蚀敏感性与点蚀敏感性形成对应关系, 点蚀敏感性又与金属间的结合能有关, 结合能越高, 合金越不容易产生点蚀, 其腐蚀敏感性就越低^[5]。

在 3003 合金中, 在室温下 Mn 在基体中的固溶度很低, 常以 MnAl₆ 相析出, 而 Fe 在 Al 中的固溶度更低, 但在 MnAl₆ 中的固溶度较高, 所以常以 (Mn, Fe)Al₆ 出现, 减轻了 Mn 的偏析而造成的晶粒大小

不均匀的现象。在含 Si 的情况下, MnAl₆ 相在均匀化处理时可以转变成 α -Al(Mn, Fe)Si 相^[6]。金属间化合物粒子的析出严重影响了合金的腐蚀性能, 第二相粒子越多, 合金的腐蚀敏感性越强^[7]。对于多相合金, 由于在电化学特性上的差异, 腐蚀时有一种相会被优先腐蚀, 同时合金的耐腐蚀性与其化学均匀性相关, 晶内偏析或化学成分偏析会使合金的腐蚀性降低^[8]。第二相在晶界的析出对合金的耐蚀性也有破坏作用^[9]。但有关阴极箔中第二相的形貌对腐蚀性影响的研究尚属鲜见。本文作者主要研究了经不同退火工艺后铝箔中第二相的形貌及其对铝箔腐蚀性能影响的规律。

1 实验

试样合金牌号及成分如表 1 所示。

表 1 合金成分表(Mass fraction, %)

Table 1 Chemical composition of alloy

Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Al
0.20	0.04	1.24	0.56	0.60	balance

试验阴极箔制备工艺为: 熔铸—均匀化—热轧—冷轧—中间退火—冷轧至 0.5 mm—高温退火—冷轧至 0.05 mm。对 0.5 mm 厚的铝带, 在空气炉中采用了 6 种不同的高温退火工艺: 610 ℃, 1 h; 610

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971007)

收稿日期: 2002-01-08 修订日期: 2002-03-22

作者简介: 靳 丽(1977-), 女, 硕士研究生。

通讯联系人: 张新明, 教授; 电话: +86-731-8830265; E-mail: Xmzhang@mail.csu.edu.cn

℃, 2 h; 630 ℃, 0.5 h; 630 ℃, 1 h; 630 ℃, 2 h; 630 ℃, 4 h, 随后均在空气中冷却。在 KYKY2800 和 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM), H800 透射电镜 (TEM) 上进行显微组织观察及能谱分析。阴极箔的腐蚀工艺为: 预处理 -0.1 mol/L NaOH , 35 ℃, 30 s; 腐蚀 $-1.0 \text{ mol/L HCl} + \text{AlCl}_3 (200 \text{ g/L})$, 35 ℃, 30 s。用分析天平测量腐蚀量。

2 结果与讨论

2.1 阴极铝箔腐蚀前后的显微组织

在 3003 合金中, 其铸态组织主要有 $\alpha\text{-Al}$ 相和枝晶间共晶体, 共晶体中含有粗大的金属间化合物粒子, 主要是 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Al}_6$ [10], 还有两种初生第二相粒子 $\beta\text{-(Mn, Fe)Al}_6$ 和 $\alpha\text{-Al(Mn, Fe)Si}$ 。

阴极铝箔不经高温退火冷轧到成品厚 (0.05mm), 微观组织如图 1(a) 所示。由图 1 可见其组织是 Al 基体和第二相粒子 (A 点所示)。对第二相作能谱分析, 结果如表 2 所示, 可知其第二相主要含 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Al}_6$ 。图 1(a) 表明国产铝箔中含有大量呈长条形的粗大第二相。该相腐蚀时出现了剥落腐蚀, 如图 1(b) 所示, 第二相周围长条形的大孔洞即是掉粉区域。

2.2 高温退火对第二相粒子形貌及分布的影响

合金中元素的热稳定性与它在基体中的溶解度和扩散速率有关, 一般铸态组织中都含有非平衡相, 宏观或微观析出相 [11]。在 3003 合金中, 其微观组织主要是 Al 基体和第二相粒子, 高温退火对第

二相的大小、形状、分布都有影响。实验箔经不同工艺高温退火并冷轧到 0.05 mm 厚, 其组织形貌如图 2 所示。

表 2 实验箔中第二相能谱分析

Table 2 EDS result for spot A in Fig. 1
(mass fraction, %)

Al	Fe	Mn	Si
80.29	9.64	10.08	—

由图 2 可知, 经 610 ℃, 2 h 退火并冷轧后 (图 2(a)), 与图 1(a) 比较, 第二相粒子形貌发生改变, 部分第二相粒子变为球状, 分布仍不均匀。在 630 ℃, 2 h 下退火 (图 2(b)), 原子扩散速率较快, 球形第二相粒子增多, 且分布比较弥散。延长加热时间 (630 ℃, 4 h) 后 (图 2(c)), 大部分第二相粒子呈球状, 很难发现粗大的第二相, 第二相总的数量减少。由 Al-Mn 相图可知, 在 630 ℃ 的高温下保温 4 h, 含 Mn 1.3% 的 3003 铝合金中第二相发生溶解, 并在空冷时重新析出, 重新析出的第二相细小且弥散分布在基体中。

2.3 第二相形貌及分布对阴极箔腐蚀的影响

对于 Al-Mn 合金, 当 Mn 溶于基体中形成固溶体时, 由于降低了金属间化合物与基体间的电位差, 从而提高基体的抗蚀性。但是对于 3003 合金, Mn 在基体中的固溶度很低, 常以 MnAl_6 等形式析出, 化学腐蚀时, 第二相周围铝基体的溶解容易造成第二相的脱落, 第二相数目越多, 脱落也就越多 [12]。由图 2 可知随着退火温度的升高和时间的延长, 铝箔中第二相的数目减少, 有利于提高铝箔的抗蚀性。

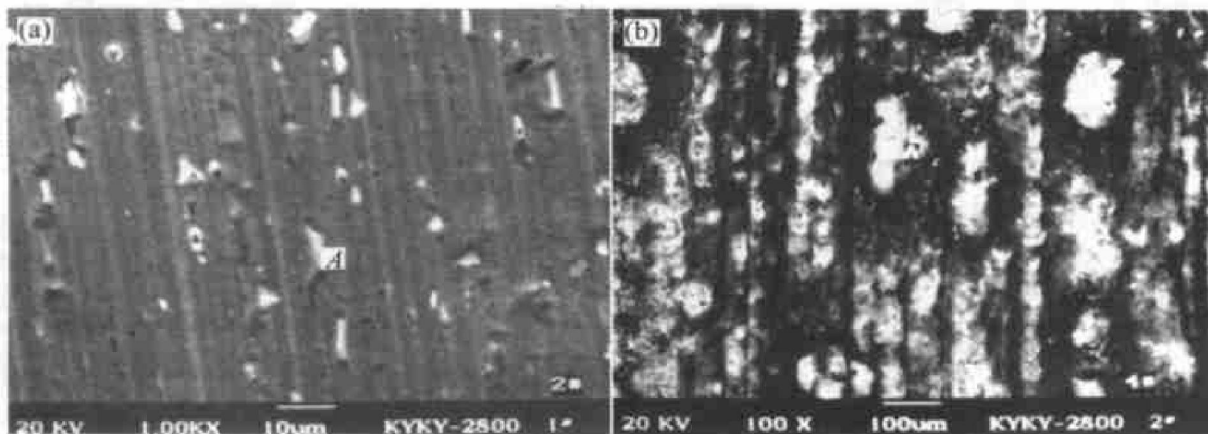


图 1 阴极铝箔的微观组织和腐蚀形貌

Fig. 1 SEM photographs of cathode aluminium foil before and after corrosion

(a) —Before corrosion; (b) —After corrosion

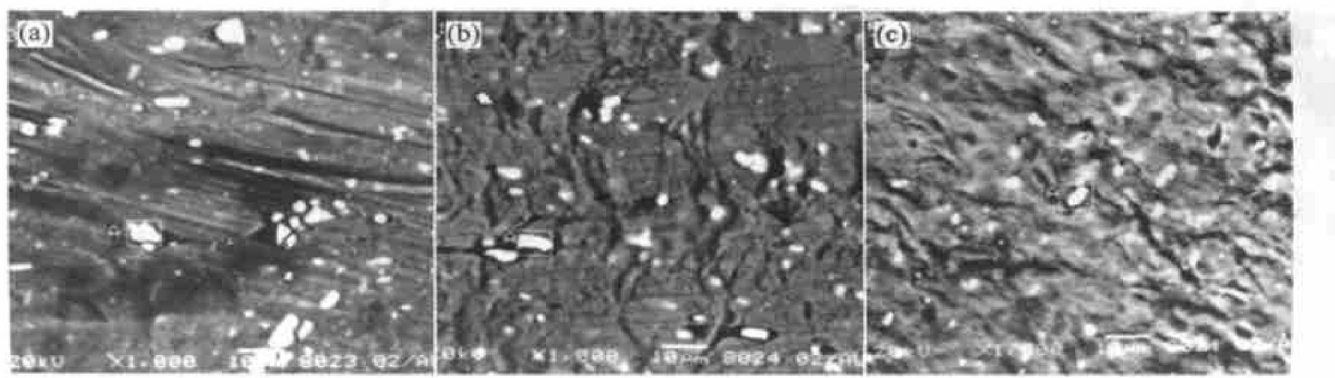


图 2 不同高温退火并冷轧至 0.05 mm 厚的阴极箔中的第二相形貌

Fig. 2 SEM photographs of second phase after annealing at different temperatures and times
(a) -610 °C, 2 h; (b) -630 °C, 2 h; (c) -630 °C, 4 h

未经高温退火的实验箔在 1.0 mol/L HCl 和 200 g/L AlCl₃ 的混合溶液中腐蚀较短的时间(10 s)后, 其腐蚀形貌如图 3 所示。由图 3 可见长条形第二相的尖角部位腐蚀最厉害, 但同样的时间内, 球形第二相周围基体还未开始腐蚀。基体从尖角部位开始腐蚀的原因主要是条形第二相周围基体的晶格发生变化, 基体畸变能量比球形第二相周围基体的能量高。同时, 铝箔在冷轧过程中, 在条形第二相的尖角周围的基体内易萌生微裂纹, 微裂纹对铝箔的抗腐蚀性也有明显的弱化作用, Richardson 等^[7]的研究也表明, 当金属暴露在富含阴离子的电解质中时, 在裂缝和晶体缺陷处的金属易溶解, 条形第二相的尖角部位容易造成晶体缺陷, 所以成为优先腐蚀的位置。

通过对未退火以及 630 °C, 4 h 退火后的实验箔进行 TEM 观察(如图 4 所示)可知, 未退火实验箔中第二相呈条状, 其尖角部位位错密度较高, 而经 630 °C, 4 h 退火后的试样中第二相粒子



图 3 未经高温退火的阴极箔腐蚀 10 s 后的形貌
Fig. 3 SEM photograph of unannealed foil after corrosion for 10 s

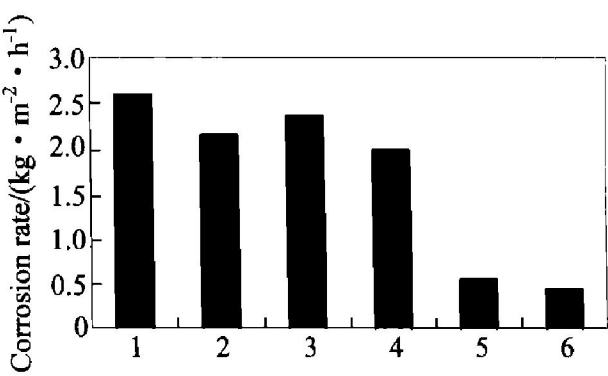


图 4 不同退火工艺的成品阴极箔腐蚀速率
Fig. 4 Corrosion rate of different cathode foils
1—Before annealing; 2—610 °C, 2 h;
3—630 °C, 0.5 h; 4—630 °C, 2 h;
5—630 °C, 4 h; 6—Japanese foil

的形状呈球状, 粒子周围位错密度没有明显差异。根据图 3 所示, 试样在化学腐蚀时优先腐蚀的位置是条状第二相的尖角部位。由此说明位错密度高的区域会优先腐蚀。同时因为第二相粒子比较大, 在大变形时, 粒子处的位错发生交互作用使合金基体的畸变增加^[13], 从而导致腐蚀敏感性增强。

对于未退火实验箔, 由于第二相形状不均, 条状第二相周围的基体优先腐蚀, 就会导致实验箔在条形第二相周围基体与球形第二相周围基体的腐蚀不一致, 如前所述形成了“楔入效应”, 优先腐蚀部位因而发生剥落腐蚀。如果第二相连续分布, 这种现象更加严重, 这可能是实验箔腐蚀时“掉粉”的原因。

利用质量损失法测铝箔的腐蚀速率^[14], 其结果如图 5 所示。由图可知, 经高温退火后, 腐蚀试样的质量损失趋于减少, 质量损失减少是因为金属抗腐蚀性增加了^[7]。高温退火后, 阴极箔的腐蚀速

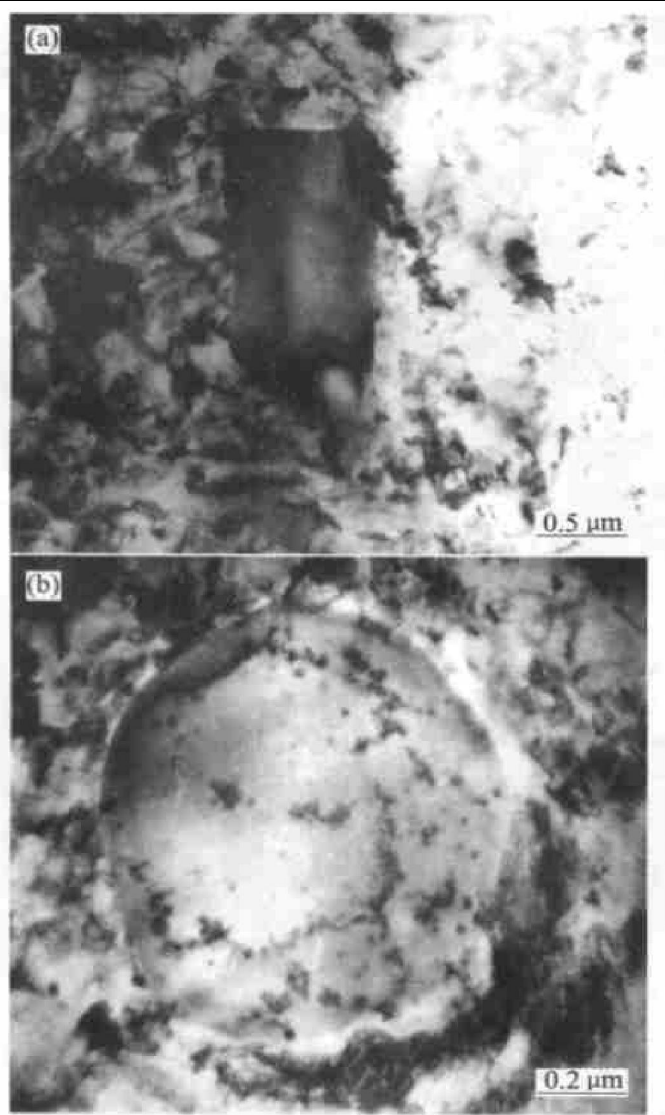


图 5 TEM 明场像中第二相及其位错分布

Fig. 5 TEM bright field images of cathode aluminium foil

(a) —Before annealing;
(b) —Annealed at 630 °C for 4 h

率减慢, 经 630 °C, 4 h 退火后的腐蚀性能接近于日本箔的。因此, 采用高温退火是一种改善铝箔中第二相的形状和分布, 从而提高抗腐蚀性能和形成均匀腐蚀的方法。本试验条件下 630 °C 退火 4 h 为最佳工艺。

3 结论

1) 3003 合金中第二相粒子的形状和分布对铝箔腐蚀性能有影响。第二相呈条状时, 其周围基体中的位错密度分布不均, 尖角部位位错密度高, 成为优先腐蚀的区域, 且腐蚀形貌不均, 易发生剥落腐蚀; 第二相粒子呈球状、细小且弥散分布时, 阴极箔的腐蚀均匀性好, 无剥落腐蚀。

2) 高温退火时, 原子扩散速率较快, 铝箔中第二相粒子呈球状, 且趋于弥散分布, 在 630 °C 的高温下退火, 第二相发生溶解, 并在空冷时重新析出。重新析出的第二相数目减少, 形状细小且弥散分布在基体中, 从而提高了铝箔的抗腐蚀性能和腐蚀均匀性。在本试验的条件下, 630 °C 退火 4 h 为最佳工艺。

REFERENCES

- [1] 陈平文. 铝电解电容器用国产电极箔发展概况[J]. 电子元件与材料, 1999, 18(6): 37-39.
CHEN Pirwen. The development of electronic foils for aluminium electrolytic capacitors in China[J]. Electron Compon Mater, 1999, 18(6): 37-39.
- [2] 高亢之. 电解电容器用铝箔概述[J]. 轻合金加工技术, 2001, 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.
- [3] 左尚志, 李 荻. 国内外铝合金剥蚀研究的现状[J]. 材料保护, 1994, 27(12): 23-26.
ZUO Shang-zhi, LI Di. The study activities for exfoliation corrosion of aluminium alloys [J]. Materials Protection, 1994, 27(12): 23-26.
- [4] 沈行素, 蒋建新, 李立新. 阴极箔化学腐蚀工艺研究[J]. 电子元件与材料, 1994, 13(3): 51-53.
SHEN Xing-su, JIANG Jian-xin, LI Li-xin. Studies on the chemical etching technology of cathode aluminium foil[J]. Electron Compon Mater, 1994, 13(3): 51-53.
- [5] Zhang X, Lo Russoet S, Zandolin S, et al. The pitting behavior of Al-3103 implanted with molybdenum[J]. Corrosion Science, 2001, 43: 85-97.
- [6] 王超群, 王 云, 陈洪育. 3004 合金析出状态及其与性能的关系[J]. 轻金属, 1990(11): 55-60.
WANG Chao-qun, WANG Yun, CHEN Hong-yu. The precipitates of AA3004 aluminium alloy and their correlated properties[J]. Light Metals, 1990(11): 55-60.
- [7] Lunder O, Nisancioglu K. The effect of alkaline-etch pretreatment on the pitting corrosion of wrought aluminium[J]. Corrosion Science, 1988, 44(7): 414-422.
- [8] 美国腐蚀工程学会编. 朱日彰译. 腐蚀与防护技术基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 258-275.
Society of American Corrosion Engineering ed. ZHU Ri-zhang transl. NACE Basic Corrosion Course[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987. 258-275.
- [9] Scamans G M, Holroyd N J H, Tuck C D S. The role of magnesium segregation in the intergranular stress corrosion

- cracking of aluminium alloys[J]. Corrosion Science, 1987, 27(4): 329 - 347.
- [10] 孙东立, 姜石峰, 高兴锡. 均匀化处理对 3004 铝合金显微组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 556 - 560.
- SUN Dong-li, JIANG Shi-feng, GAO Xing-xi. The effect of homogenization on the microstructure of AA3004 alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(3): 556 - 560.
- [11] Kattamis T Z, Storrs, Merchant H D, et al. Homogenization and coarsening in cast 3004 aluminium alloy[J]. Aluminium, 1989, 65(4), 367.
- [12] 齐公台, 郭稚弧, 张华民. 铝合金牺牲阳极金相组织与电化学性能关系研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9(3): 231 - 234.
- QI Gong-tai, GUO Zhi-hu, ZHANG Hua-min. Microstructure and electrochemical performance of aluminum alloys for sacrificial anode[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1997, 9(3): 231 - 234.
- [13] Martin J W, Doherty R D. Stability of Microstructure in Metallic Systems[M]. Cambridge Solid State Science Series, 1976. 96 - 101.
- [14] 中国腐蚀与防护学会, 金属腐蚀手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987. 146.
- Society of Chinese Corrosion and Protection. Metal Corrosion Handbook[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987. 146.
- [15] Yasuda M, Weinberg F, Tromans D. Pitting corrosion of Al-Cu bicrystals[J]. J Electrochem Soc, 1990, 137(12): 3716 - 3723.

Effect of high temperature annealing on corrosion property of cathode aluminium foils

JIN Li, ZHANG Xin-ming, TANG Jian-guo, YOU Jiang-hai, ZHOU Zhuo-ping
(School of Materials Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of high temperature annealing on the morphology and distribution of second phases and on the corrosion property of cathode aluminium foil were investigated by means of mass loss experiment, SEM and TEM. The results show that when the second phase particle has high aspect ratio, the dislocation density in the sharp corner region is very high, so the corrosion of the matrix near this region is preferential and the denudation will take place easily; when the second phase particle is spherical and is distributed dispersedly, the corrosion of cathode aluminium foil is uniform and the denudation will not take place. While the foil is annealed at high temperature, the second phases have small aspect ratio and distribute dispersedly. Therefore, the corrosion resistance and the corrosion uniformity of cathode aluminium foil can be improved by annealing at 630 °C for 4 h.

Key Words: electrolytic capacitor cathode foils; annealing; corrosion property

(编辑 龙怀中)