

文章编号: 1004 - 0609(2003) 05 - 1057 - 04

微量 Mg 对高压电子铝箔腐蚀结构的影响^①

毛卫民, 杨 宏, 余永宁, 冯惠平, 徐 进

(北京科技大学 材料学系, 北京 100083)

摘 要: 采用立方织构定量检测以及扫描电子显微镜下观察腐蚀结构等手段, 对比了不同微量 Mg 元素含量的高压电解电容器阳极铝箔在织构和腐蚀结构上的差别, 研究了 Mg 含量对高压电解电容器阳极铝箔比电容的影响。分析表明: Mg 含量从 0.000 1% 提高到 0.001 4% 时, Mg 会更多富集于铝箔表面, 促使腐蚀形成的氧化膜中出现含 Mg 的复合氧化物微小颗粒, 进而引起腐蚀隧道的侧向发展; 频繁的侧向发展可导致表层腐蚀组织剥落, 进而使铝箔在 500 V 的比电容从 $7.3 \times 10^{-3} \text{ F/m}^2$ 降低到 $4.3 \times 10^{-3} \text{ F/m}^2$ 。

关键词: 电解电容器; 铝箔; 腐蚀; 镁

中图分类号: TG 166.3

文献标识码: A

利用电化学腐蚀的方法可以大幅度增加铝箔的表面积, 进而制作出高比电容的铝电解电容器。人们对铝箔的电化学腐蚀的机理已进行了长期的研究^[1-4], 其中微量元素的影响也是人们关注的焦点^[5-7]。Mg 通常是高纯电解电容器用铝箔中残存的微量元素, 目前还没有明确阐述高压阳极铝箔中微量 Mg 对隧道腐蚀过程影响的报道^[5]。

1 实验

选用市场上两种不同 Mg 含量的国产高压阳极箔试样 Mg1 和 Mg14, 其化学成分如表 1 所示。按高压箔加工工艺在生产现场作冷轧加工和最终退火^[8, 9]。测定退火箔的{111}, {200}, {220}不完整极图, 并采用正态组分拟合法^[10]定量计算退火箔的立方织构占有率。采用 17.5% H₂SO₄+ 4.5% HCl 腐蚀溶液对铝箔作表面电化学腐蚀, 并以 8% 硼酸水溶液为介质测定腐蚀箔的比电容。采用扫描

电子显微镜观察两种腐蚀箔的侧面腐蚀形貌, 并测定其晶粒尺寸。

2 结果

图 1 给出了试样 Mg1 和 Mg14 退火织构的{111}极图。两种退火箔最终都获得了很强的立方织构(见表 2), 二者差别并不明显。晶粒检测两铝箔表面的晶粒尺寸均处于 150~ 250 μm 范围, 没有明显差别。表 2 还给出了两个退火箔试样腐蚀后的实测比电容值。可以看出比电容水平有明显差别, 含 Mg 较高的铝箔对应着较低的比电容。

表 2 试样立方织构体积分数和
500 V 比电容的定量检测值

Table 2 Volume fraction of cube texture and
specific capacity at 500 V

Sample	Volume fraction of cube texture/ %	Specific capacity* / ($10^{-3} \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$)
Mg1	95	7.3
Mg14	93	4.3

* —Test at 500 V。

表 1 生产现场获取的铝箔试样化学成分

Table 1 Chemical composition of
aluminum foil products

Sample	$w(\text{Fe}) / 10^{-6}$	$w(\text{Si}) / 10^{-6}$	$w(\text{Cu}) / 10^{-6}$	$w(\text{Mg}) / 10^{-6}$	$w(\text{Al}) / \%$
Mg1	7	10~ 11	42~ 46	1	> 99.992
Mg14	9	11	41~ 42	14~ 15	> 99.991

图 2 给出了两种试样腐蚀初期的侧面结构。图 2(a) 显示了试样 Mg1 中较为正常的高压阳极铝箔的隧道腐蚀结构, 铝箔表面的隧道口及向铝箔内部延伸的隧道孔的分布都比较均匀; 图 2(b) 则显示出试样 Mg14 中不均匀的腐蚀结构。当腐蚀电流增

① 基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(2002014); 北京市科委科技合同资助项目(9550310400)

收稿日期: 2002 - 10 - 22; 修订日期: 2002 - 12 - 16

作者简介: 毛卫民(1950 -), 男, 博士, 教授。

通讯联系人: 毛卫民, 北京海淀区学院路 30 号; 电话: 010 - 62333600; E-mail: wmmao@mater.ustb.edu.cn

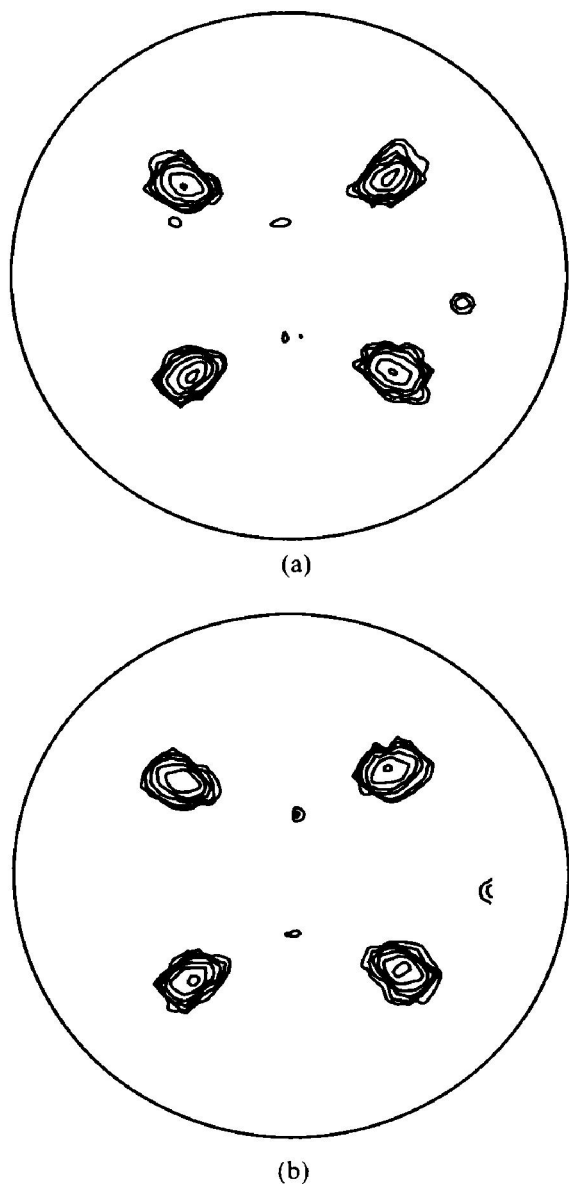


图 1 两种现场退火箔的{111}极图
(极密度水平: 1, 2, 4, 8, 16, 32)

Fig. 1 {111} pole figures of two industrially annealed aluminum foils

(Density levels: 1, 2, 4, 8, 16, 32)

(a) —Sample Mg1, 95% cube texture;
(b) —Sample Mg14, 93% cube texture

大时, 隧道腐蚀不能够均匀地向铝箔内部延伸, 而只能在局部地区向内延伸, 腐蚀进行到一定程度后, 腐蚀孔不能有效延伸, 而隧道口附近则发生剥落现象(图 2(b)), 造成了较大的表面起伏。同时铝箔呈现局部减薄现象。

观察试样 Mg1 和 Mg14 的表面局部腐蚀结构(图 3)可以发现: 试样 Mg1 中的隧道孔密集而均匀(图 3(a)); 试样 Mg14 的隧道孔较稀疏, 尤其可以看到许多明显的横向腐蚀通道(图 3(b)), 这是造成表面剥落的直接原因。

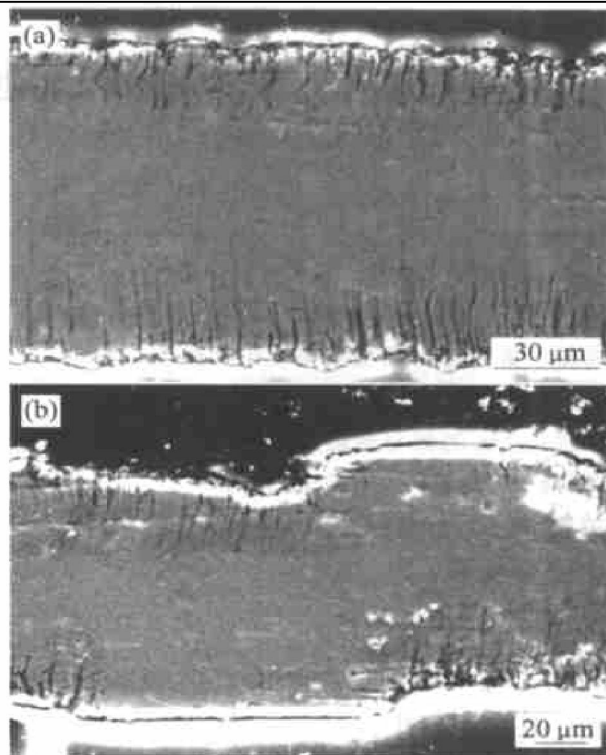


图 2 铝箔侧面整体的腐蚀结构

Fig. 2 Whole corrosion structures on side section of aluminum foils

(a) —Sample Mg1; (b) —Sample Mg14

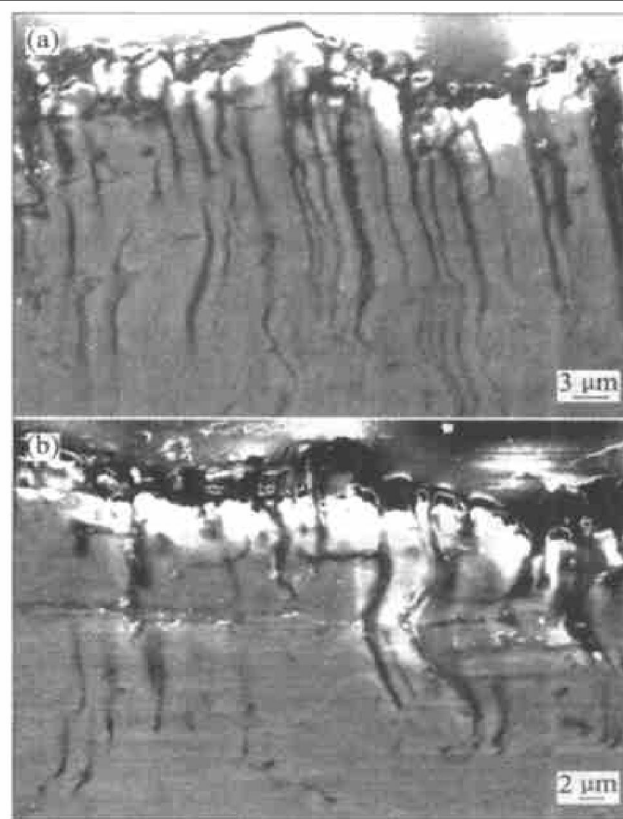


图 3 铝箔侧面局部的腐蚀结构

Fig. 3 Local corrosion structures on side section of aluminum foils

(a) —Sample Mg1; (b) —Sample Mg14

3 讨论

在隧道腐蚀过程中,隧道的侧面因形成氧化膜而被钝化;同时平滑的隧道顶面以一定速度溶解腐蚀,使隧道不断向铝箔内延伸^[11]。由于氧化铝膜与铝基体的弹性匹配特性,铝箔腐蚀所形成的隧道壁只能是较稳定的 $\{100\}$ 面^[2]。因此高的立方织构含量是高压阳极铝箔获得高比电容的前提。表 2 所示的国产实验铝箔试样已有足够高的立方织构,因此具备了这一前提条件。然而高立方织构条件下如果腐蚀隧道产生侧向分支,则只会沿垂直于主隧道的其它 $\langle 100 \rangle$ 方向发展^[12],因为此时隧道壁仍能保持为稳定的 $\{100\}$ 面,所以应该关注促进这种不利腐蚀现象出现的因素。

本研究所选取的铝箔的立方织构体积分数和化学成分差别不大(表 1 和 2,图 1),加工和腐蚀条件也一致,能够发现的最显著差别是 Mg 含量的不同(表 1)。微量的 Mg 通常会固溶于铝基体内。铝箔经腐蚀后其表面成分发生了很大变化,因此采用目前常规的分析手段已很难检测出如此微量的 Mg 的分布状态。试样 Mg14 中的 Mg 含量比试样 Mg1 的高了一个数量级(表 1)。Arai 等^[5]的实验研究表明,表面或界面能效应会使 Mg 原子明显富集于铝箔表面,从而可能进一步加大两试样的 Mg 含量差,并对表面腐蚀行为造成重大影响。

Al-Mg 二元相图表明,表 1 所涉及的微量 Mg 只会固溶于铝箔内。陈等^[13]指出, Mg 的存在易使隧道腐蚀形成的氧化膜中形成 MgAl_2O_4 复合氧化物颗粒。由于电极电位的不同,腐蚀通道侧壁氧化膜中的这种颗粒容易成为新的腐蚀起点,增加腐蚀通道的分岔数量。对于低压阳极铝箔的腐蚀,这种分岔效应会推动表面积的增长,在一定程度上有利于比电容的提高。然而对于以 $\langle 100 \rangle$ 为腐蚀方向的高压阳极铝箔,腐蚀隧道侧壁氧化膜中的这种颗粒所造成的新腐蚀起点会引起垂直于隧道壁的侧向腐蚀(图 3)。当高压铝箔表面的 Mg 含量较高时,侧向腐蚀发生的频率大,侧向腐蚀孔发达;而侧向孔发展严重时,会导致表层腐蚀组织的剥落。

图 4(a) 给出了高压阳极铝箔表层正常腐蚀结构的示意图。可以看出,经隧道腐蚀后表面积得到大幅度增加,从而有效地提高了铝箔的比电容。如果在腐蚀过程中发生了上述剥落过程,则铝箔呈现了减薄的趋势,其表面积不能得到有效提高,因此比电容的提高会受到很大制约(表 2)。

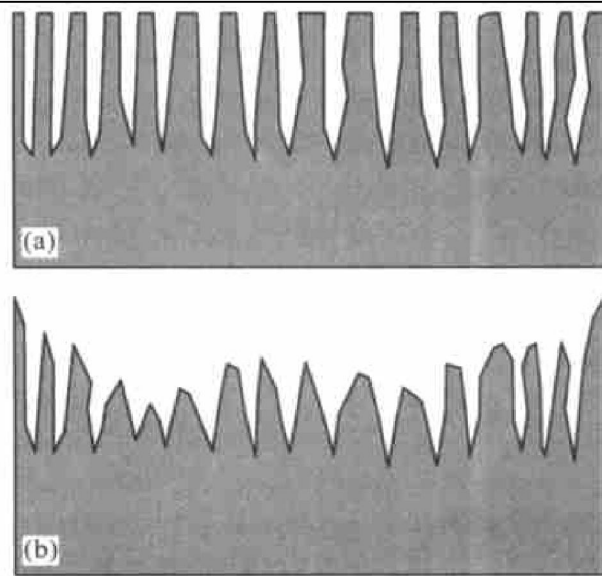


图 4 高压阳极铝箔表层腐蚀结构示意图

Fig. 4 Schematic diagrams of surface corrosion structures of aluminum anode foil for high voltage usage

(a) —Normal corrosion structure;

(b) —Thinned corrosion structure

4 结语

高压电解电容器阳极铝箔中微量的 Mg 会富集于铝箔表面,较高的 Mg 含量增强了这种富集。Mg 的存在会引起腐蚀隧道侧壁氧化膜中生成含 Mg 的复合氧化物微小颗粒。该微区与周围氧化膜的电极电位存在差异,可造成腐蚀隧道的侧向发展,并促使表层部分腐蚀组织剥落,因而阻碍了比电容的有效提高。

REFERENCES

- [1] Asawa N, Fukuoka K, Tanabe Z. The etching behavior of pit initiation and tunnel growth of aluminum foil for electrolytic capacitors during early stage of DC etching [J]. Technical Reports of Somitomo Light Metals, 1991, 32 (2): 124 - 131.
- [2] Jeong J, Choi C H, Lee D Y. A model for the $\langle 100 \rangle$ crystallographic tunnel etching of aluminum [J]. J Mater Sci, 1996, 31: 5811 - 5815.
- [3] Matsusaka K, Osono H, Kino T. Corrosion of ultra-high purity aluminum in hydrochloric acid [J]. Mater Trans, JIM, 2000, 41(1): 203 - 209.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Lin W, Tu G C, Lin C F, et al. The effect of lead impurity on the DC-etching behavior of aluminum foil for electrolytic capacitor usage [J]. Corrosion Science, 1996, 38(6): 889 - 907.
- [7] Lin W, Tu G C, Lin C F, et al. The effect of indium impurity on the DC-etching behavior of aluminum foil for electrolytic capacitor usage [J]. Corrosion Science, 1997, 39(9): 1531 - 1543.
- [8] 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.
- [9] MAO Wei-min. Texture in inhomogeneously rolled aluminum sheet [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1992, 2(1): 98 - 103.
- [10] 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.
- [11] Zhou Y, Hebert K R. A mathematical model for the initiation of aluminum etch tunnels[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(9): 3100 - 3109.
- [12] Makino E, Yajima T, Shibata T, et al. In-situ observations of growing pits during tunnel etching of aluminum[J]. Mater Trans, JIM, 1993, 34(9): 796 - 800.
- [13] 陈国光, 曹婉真. 电解电容器[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1993. 81 - 106.
- CHEN Guo-guang, CAO Wan-zhen. Electrolytic Capacitor[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1993. 81 - 106.

Influence of trace Mg on corrosion structure of high voltage aluminum foil

MAO Wei-min, YANG Hong, YU Yong-ning, FENG Hui-ping, XU Jin

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

Abstract: The cube texture and corrosion structure of aluminum anode foil for high voltage electrolytic capacitor containing trace Mg were investigated based on quantitative cube texture analysis and microstructure observation under scanning electron microscope. The effect of Mg content on specific capacity of the foils was also studied. It is deduced that the difference on corrosion structure is related to the content of trace Mg. When Mg content is increased from 0.000 1% to 0.001 4%, Mg will concentrate severely on the surface layer and will lead to the formation of oxide particles containing Mg. The complex oxide particles can result in development of etching tunnel in side directions. The surface corrosion layer will flake off and the specific capacity of the foils at 500 V will be reduced from $7.3 \times 10^{-3} \text{ F/m}^2$ to $4.3 \times 10^{-3} \text{ F/m}^2$, if the frequency of the side development of etching tunnel is high enough.

Key words: electrolytic capacitor; aluminum foil; corrosion; Mg

(编辑 杨 兵)