

Fe 杂质对高纯铝箔再结晶组织 及比电容的影响^①

张新明 孟 亚 周卓平

周鸿章

(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083) (西南铝加工厂, 重庆 631326)

摘 要 对不同杂质含量的高纯铝锭按特定生产工艺得到高压阳极软态光箔和腐蚀箔。采用 X 射线衍射法测得板面晶面衍射强度, 蚀坑法显示晶粒取向形貌, 采用极图、取向分布函数(ODF)研究晶粒取向及其分布情况。研究了铝箔再结晶组织随 Fe 等杂质含量的变化, 分析了 Fe 杂质元素对铝箔再结晶行为的影响。借助扫描电镜观察箔材腐蚀坑形貌, 并分析沿不均匀的亮区、暗区成分的分布。研究结果表明: 铝箔的再结晶组织主要由立方组织{100}〈001〉及 R 组织{124}〈211〉构成, 两者的相对强弱随 Fe 等杂质含量有规律地变化。铝箔的比电容随立方组织的增加而增加。铝箔的再结晶行为及腐蚀性能受 Fe 等杂质含量与分布的控制。这些研究结果为探索高压阳极电容铝箔的最佳 Fe 等杂质含量范围、制定最佳生产工艺, 获得高比例的立方组织(> 88%)和高比电容(> 1.0 μF/cm², 375 V)提供了理论依据和实验资料。

关键词 电容铝箔 高纯铝 立方组织 再结晶 比电容

中图法分类号 TG335 TG146.2

现代电子工业发展对电容器提出了大容量、耐高压、体积小等苛刻要求。为此, 在生产高压阳极铝电解电容器时, 工业上常采用高立方组织含量的高纯铝箔和特殊的选择浸蚀技术以提高其单位体积的比电容。

由于铝晶体化学性能的各向异性, 不同组织将产生不同的浸蚀形貌。具有立方取向的晶粒浸蚀后表面均匀整齐, 浸蚀深度大, 铝箔表面积增加最多。因此, 增加铝箔内的立方组织含量是提高高压阳极电容铝箔电容量的关键因素^[1]。

研究表明^[2-6], Fe 杂质元素强烈影响工业纯铝的再结晶行为, 控制立方组织的形成和发展; Fe 对高纯铝再结晶行为影响的研究, 一般仅限于实验室的小试样上^[7,8], 缺乏系统性。本文对 4 组不同杂质含量的大铝锭(约重 8 t), 结合工厂大生产工艺, 经熔铸→均匀化→热轧

→中间退火→冷轧→成品退火等工序后, 得到软态光箔, 比较系统地研究了不同 Fe 杂质元素($1\sim 4\times 10^{-5}$)对高压阳极铝箔再结晶组织和比电容的影响规律, 并对实验结果进行了分析和讨论。

1 实验方法

4 种不同成分的高纯铝锭, 其成分及编号如表 1 所示。

用半连续铸造并铣面后得到的 465 mm 厚锭坯在 610 ℃/13 h 均匀化, 经热轧和中间退火, 最终冷轧成 0.104 mm 厚的箔材。真空退火后按工厂条件进行腐蚀、化成, 测定比电容。用 SEM(KYKY AMARY 1000B 附 EDAX)观察腐蚀面形貌并分析表面不均匀区成分。取软态光箔在 D-500 组织自动测试仪上测定板面

① 收稿日期: 1997-12-12; 修回日期: 1998-03-10 张新明, 男, 53 岁, 教授

晶面衍射强度, 用 Horta 公式^[9] 计算{ 200} 的几率密度 f_{200} 。在 D-5 000 织构自动测量仪上测绘{ 111}, { 220}, { 200} 不完整极图, 测试电压 $U=40\text{ kV}$, 管电流 $I=25\text{ mA}$, Cu 靶辐射, 极图测量范围 $\alpha=0\sim70^\circ$, $\beta=0\sim360^\circ$, 并利用邦厄(Bunge) 级数展开法计算取向分布函数(ODF)^[10]。在金相显微镜下观测不同取向晶粒的蚀坑形貌及其分布情况, 如(图 1) 所示。

2 实验结果及讨论

2.1 Fe 含量对立方织构和比电容的影响

由表 2 可以看出, 在 Fe 杂质含量小于 10^{-5} 时, 样品 A 的板面(200) 衍射强度最强,

但随着 Fe 含量少量增加, 其它晶面的衍射强度增加, (200) 面衍射强度急剧降低。

由于铝箔中各个晶粒有各自的位向, 其(100) 晶面腐蚀形貌具有晶体学特征。当(100) 面与箔面平行时, 蚀坑呈正方形, (110) 面呈矩

表 1 样品化学成分

Table 1 Chemical compositions of the studied samples(10^{-6})

No.	Al	Fe	Si	Cu	Mg	Mn	The others
A	Rest	8	15	20	15	—	< 10
B	Rest	12	16	22	15	11	< 10
C	Rest	26	16	25	15	—	< 10
D	Rest	34	19	28	16	—	< 10

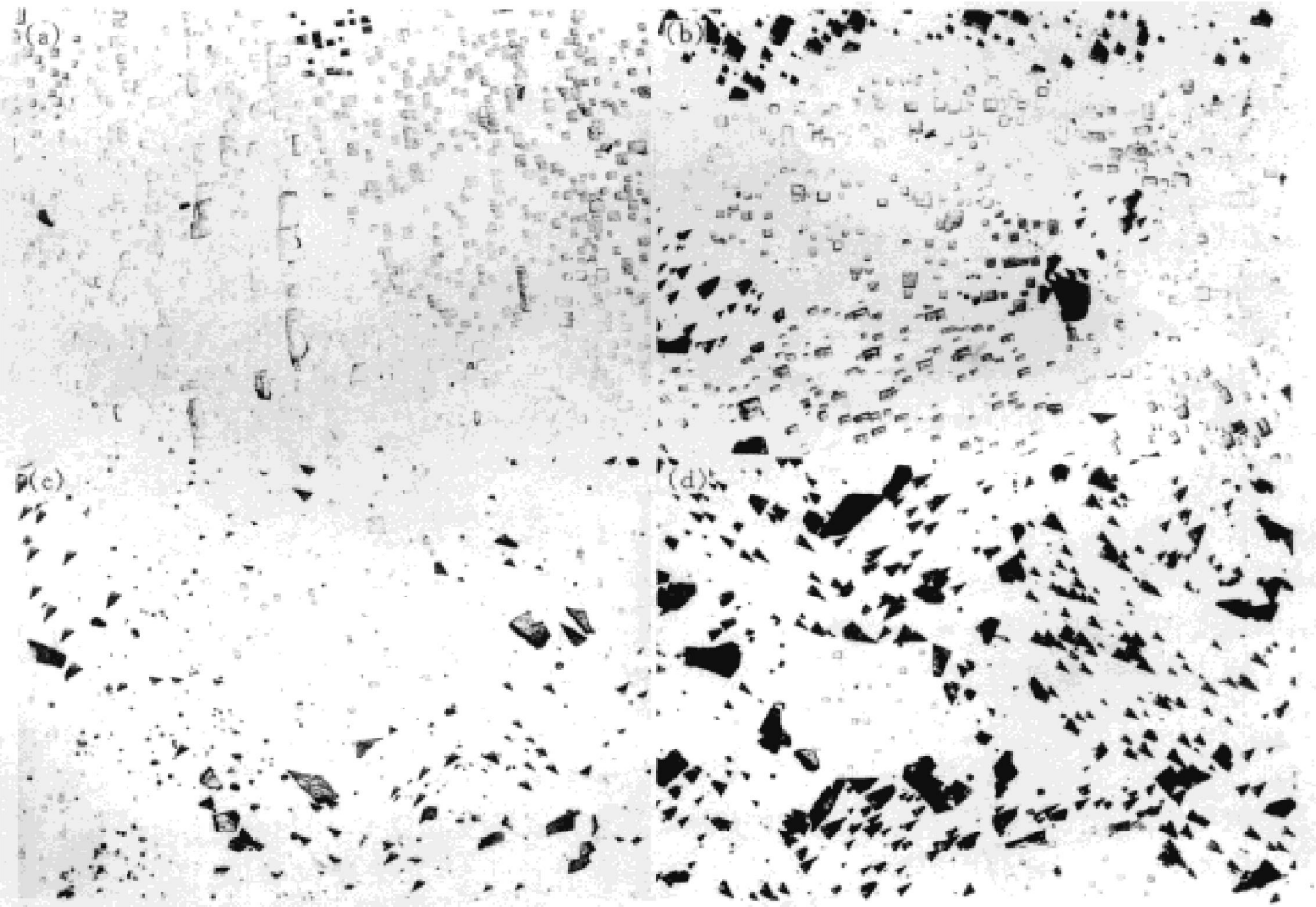


图 1 蚀坑法金相照片 ($\times 37.5$)

Fig. 1 Morphology of etched pits in the foils ($\times 37.5$)

(a) —Sample A; (b) —Sample B; (c) —Sample C; (d) —Sample D

表 2 样品板面晶面衍射强度

Table 2 Diffraction intensities of crystal rolling planes

Samples	HKL						$f_{200}/\%$
	(111)	(200)	(220)	(311)	(331)	(420)	
A	127	267 156	—	—	—	—	99. 97
B	119	158 884	—	—	—	—	99. 95
C	117	188 407	—	980	169	—	94. 02
D	210	466 95	76	—	—	219	92. 26

形, 而其它(HKL)面一般呈三角形。由图 1 可明显看出, 随 Fe 含量的增加, 具有正方形蚀坑的立方取向晶粒大大减少, 而表征 R 取向(124)[$2\bar{1}1$]的三角形蚀坑逐渐趋于主导地位, 样品的不均匀性也增加, 样品 C 的不均匀性比样品 A, B 的大。

表 3 表示了软态光箔进行选择性腐蚀化成后所测试的比电容值。由表 3 可见, 样品 A 的比电容值最大, 而样品 D 的比电容值最小。

图 2 为 A, B, C, D 四种软箔样品的{111}极图。由图可见, 成品箔中的立方织构随 Fe, Si 等杂质含量的增加而减弱, 而 R 织构增强。图 3 为软箔样品 A 的 ODF 图, 表现为很强的立方织构。采用织构组分分析法原理^[11]计算织构体积含量表明, 样品 A 约含 88% 的立方织构。

由以上结果可见, 极图、ODF 的检测结果与晶面衍射法、蚀坑法的检测结果吻合得比较好; 但晶面衍射法方便、简单, 蚀坑法直观、廉价, 二者都是铝箔材料织构检测的迅速有效手段。

4 种铝箔样品织构的差异无疑是由于铝箔中杂质含量不同导致的。研究表明, Fe 是影响立方织构的关键杂质元素^[7]。Fe 在铝中的溶解度很低, 至共晶温度($655\text{ }^{\circ}\text{C}$), 最大固溶度也已达 0.040% (质量分数, %)。图 4 为低含量 Fe 在 Al 中的溶解度曲线。由图可知, 随温度降低, 铁在铝中的溶解度急剧降低, 在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 几乎降为零。根据温度不同, Fe 可以溶解在铝中, 也可偏聚或以 FeAl_6 , FeAl_3 等形成颗粒析出^[13]。研究表明^[1], 对铝箔进行低温真空退火时, 一般析出先于再结晶, 而高温

退火时, 再结晶先于析出。中温时, 杂质 Fe 往往以饱和均质固溶态存在。这里高、中、低温的划分与铁含量有关, 如图 5 所示。若 Fe 以饱和固溶态和微细析出物形式存在, 则不连续再结晶受到极大阻碍, 以致铝箔基本上可能只形成强的 R 织构(124)[$2\bar{1}1$], 其位向与轧制 S 织构(123)[634]基本一致。随着含铁量的降

表 3 试样检测电容(测试电压 375 V)

Table 3 Capacitances of the foils($U = 375\text{V}$)

No.	Specific capacitance/($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)
A	0. 96~ 1. 02
B	0. 87~ 0. 98
C	0. 92~ 0. 95
D	0. 91~ 0. 95

Level: 1 2 4 7 11 16 21 27 36 48

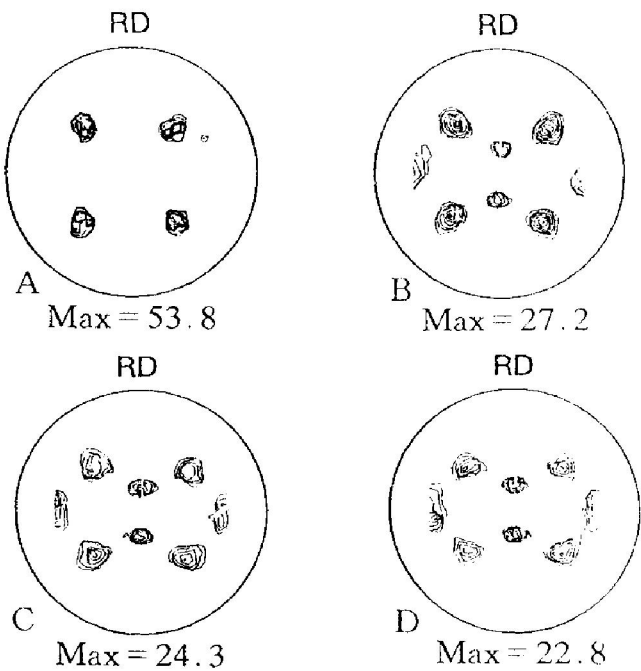


图 2 各样品的{111}极图

Fig. 2 {111}-pole figures for samples A, B, C, D

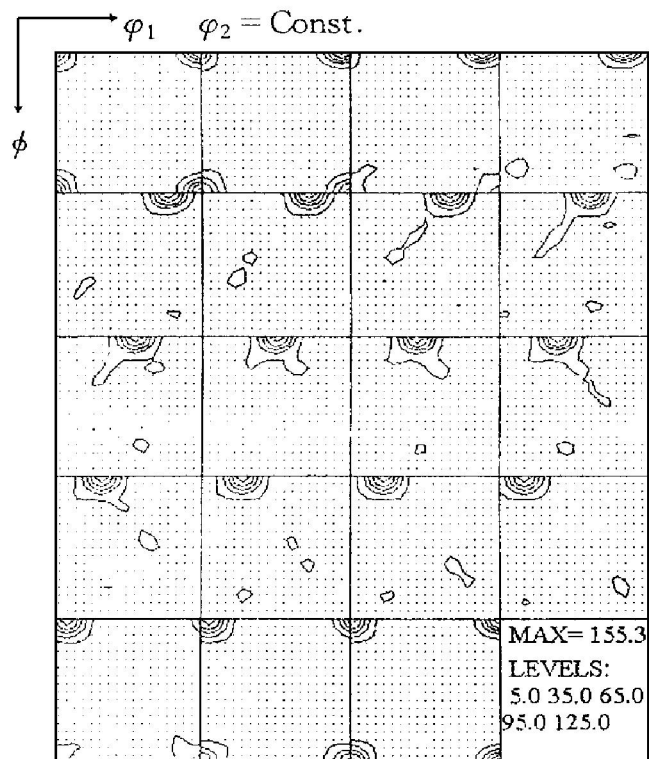


图3 样品A的ODF图

Fig. 3 ODF for sample A

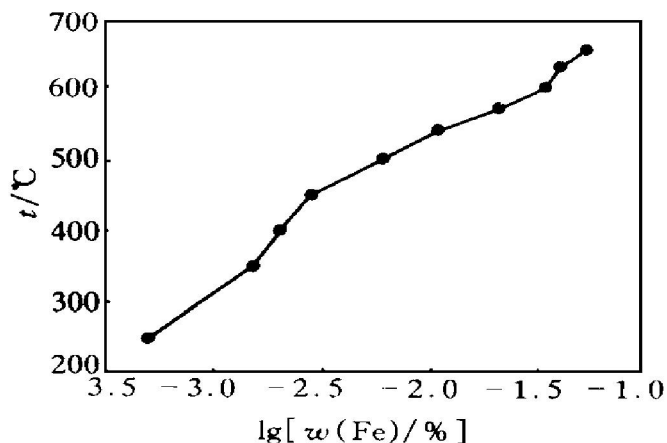


图4 Fe在Al中的固溶度

Fig. 4 Solvus of Fe in aluminium

低, 这种阻碍作用减小, 立方织构增强。而当含铁量很低或退火温度高时, 如试样A在540℃高温退火, Fe在Al中以不饱和固溶态存在, 对再结晶的影响大大减弱, 因而得到了极强的立方织构。

2.2 扫描电镜观察及EDAX能谱分析

对样品A与C在扫描电镜下观察其板面的腐蚀形貌, 如图6所示。

由图6可见, 试样A的腐蚀表面均匀整齐

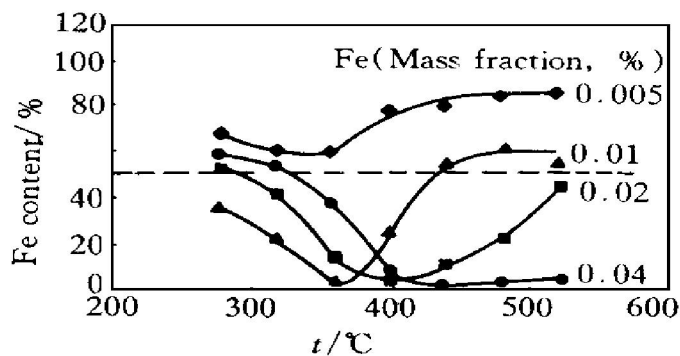
图5 Fe含量及退火温度与立方织构的关系($\varepsilon = 95\%$)^[11]

Fig. 5 Volume fractions of cube texture as a function of annealing temperature and Fe content

(图6(a)), 而试样C则出现明显的粗大晶粒, 宏观上可以区分为亮区(图6(b)中B区)和暗区(图6(b)中A区)。

能谱分析表明, 对于试样A, 在各个部分作微区成分分析, 几乎都只检测到100%的Al, 说明其Fe, Si等杂质含量很低且均匀分布, 并且已低于仪器分辨率。试样C的平均铁浓度应为0.0026%, 但在亮区(图6(b)中B区)没有检测到Fe的存在, 而暗区(图6(b)中A区)中的铁含量却高达0.3%, 同时还有0.7%的氯离子残留。显然, 组织上的不均匀性是由于成分不均匀引起的。这种表面腐蚀不均势必引起铝箔电容量的下降(如表3所示)和力学性能的降低。本试验中样品C, D中出现的不均匀性可能与预热时间过短有关。

3 结论

(1) 在高纯铝箔的再结晶织构中, 立方织构是主要织构, 其体积含量主要受Fe杂质含量控制; Fe含量增加, 立方织构变弱。本研究已在样品A中获得88%的立方织构(体积数)。

(2) 高纯铝箔的另一再结晶织构为R织构(124)[211], 也受Fe杂质控制, 可由基体的不连续再结晶(高温和低温)以及连续再结晶(中温)产生。连续再结晶温度则与Fe含量

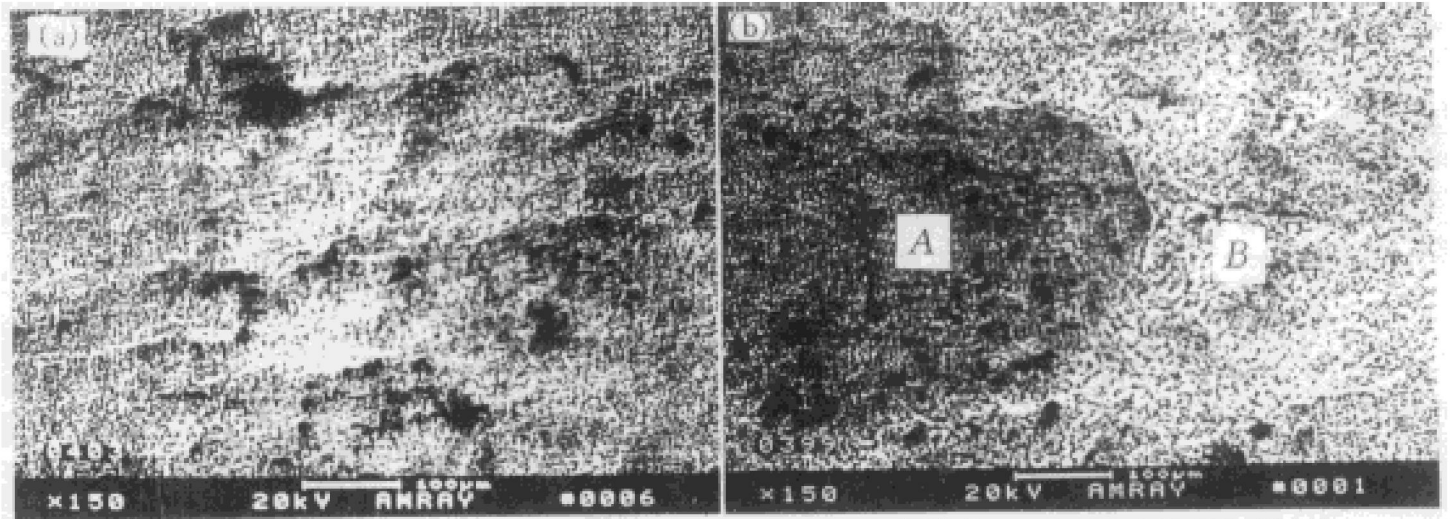


图6 板面腐蚀坑形貌 SEM 照片

Fig. 6 Morphology of etched pits in the rolling plane

(a) —Sample A; (b) —Sample C

有一定的关系。

(3) 杂质原子在基体中的分布,特别是Fe的不均匀分布,导致铝箔的晶粒粗大、腐蚀不均、电性能恶化。在本文的实验条件下,随着Fe含量的增加,铝箔的晶粒变粗,不均匀性增加。

(4) 在研究高纯铝箔立方再结晶组织的简单情况下,板面(200)衍射线的强弱、正方形蚀坑的多寡与极图、ODF的显示结果基本一致。

REFERENCES

- 1 Gottstein G. Rekristallisation Metallischer Werkstoffe Deutsche Gesellschaft für Metallkunde E. V. 1984.
- 2 Shen Xingsu(沈行素), Wu Qi(吴琦) and Jiang Jianxin(蒋建新). Electron Compon Mater(电子元件与材料), 1995, 14(2): 1.
- 3 Grewen J and Heimendahl M V. Z Metallkde, 1968, 59: 236.
- 4 Hirsch J and Lücke K. Acta Metall, 1985, 33(10): 1927.
- 5 Harumi Kosuge. J Japn Inst Light Met, 1988, 38(4): 238.
- 6 Ito K, Lücke K *et al.* Z Metallkde, 1976, 67: 338.
- 7 Ito K, Musick R and Lücke K. Acta Metall, 1983, 31(2): 2137.
- 8 Suzuki T, Arai K *et al.* Metallurgical Transaction A, 1985, 16A: 27.
- 9 Li Shutang(李树棠). Elements of X-ray Diffraction (金属X射线衍射学基础). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990.
- 10 Bunge H J. Texture Analysis in Materials Science. Butterworths, London, 1982.
- 11 Lücke K, Pospiech J, Virnich K H *et al.* Acta Metall, 1981, 29: 167.
- 12 Ito K, Abe H and Lücke K. J Japan Inst Light Met, 1982, 32: 235.

EFFECTS OF Fe IMPURITY ON RECRYSTALLIZATION TEXTURES AND SPECIFIC CAPACITANCES OF HIGH PURE ALUMINIUM FOILS

Zhang Xinming, Meng Ya and Zhou Zhuoping

Department of Materials Science and Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

Zhou Hongzhang

Southwestern Aluminium Fabrication Plant, Chongqing 631326, P. R. China

ABSTRACT High pure aluminium ($> 99.99\%$) foils were investigated for the effects of Fe impurity ($(1 \sim 4) \times 10^{-5}$) on the recrystallization textures by means of X-ray diffraction, pits-etching. The pole figures were measured and ODF's were also calculated by Bunge method^[10]. The specific capacitances of the studied foils were determined as well. It was shown that with decreasing of Fe content cube texture in the foils increases, while R texture decreases, the specific capacitance of the foils increases with cube texture. By systematic investigation of the influence of Fe content on the recrystallization textures, it was derived that cube texture dominated (≥ 88 volume fraction) and the microstructure was homogeneous much more if the contents of the element Fe were smaller than the limit (about 10^{-5}), which would be caused by Fe content for from equilibrium saturation and no precipitates formed during the recrystallization annealing. It was also showed that the inhomogeneities of compositions and microstructure in the foils often occurred if the segregation of Fe came into being before the recrystallization.

Key words capacitor aluminium foil high pure aluminium cube texture recrystallization specific capacitance

(编辑 朱忠国)