

低压阳极铝箔表面状态对铝箔点蚀行为的影响

Influence of Surface State on the Pitting Corrosion Behaviors of Low Voltage Aluminum Anode Foil

蒋恒, 毛卫民, 杨平, 冯惠平

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

JIANG Heng, MAO Wei-min, YANG Ping, FENG Hui-ping

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

摘要: 采用二次离子质谱仪分析了微量元素在低压电解电容器用阳极冷轧铝箔表层的浓度分布。用扫描电子显微镜观察了冷轧箔 300 和 500 真空退火 1h 后的腐蚀形貌, 并检测了相应的比电容值。结果表明, 微量元素会不同程度地偏聚在铝箔表层, 并进一步富集于表层的位错、机械划痕等缺陷附近。300 退火 1h 可以促使铝箔中的微量元素向表面位错附近的富集, 但不足以实现向机械划痕区域的富集。500 退火 1h 不仅可以实现微量元素向机械划痕区域的富集, 而且还会降低缺陷区域平衡偏聚的浓度, 使铝箔表面微量元素的分布趋于均匀化。在铝箔的腐蚀过程中点蚀优先在表面缺陷与微量元素相结合的部位出现。表面均匀分布的微量元素会减小点蚀孔坑的大小, 并提高点蚀孔坑的密度和腐蚀箔的比电容。

关键词: 铝箔; 点蚀; 偏聚; 机械划痕

中图分类号: TG166.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2005) 02-0022-04

Abstract: The depth profile of microelements in cold rolled aluminum anode foil for low voltage electrolytic capacitor and its etching morphology after annealing at 300 and 500 for 1h were investigated based on secondary ion mass spectrometry analysis and microstructure observation under scanning electron microscope. The specific capacity of the etching foils was also measured. It showed that microelements may segregate to certain extent on the surface layer and be further enriched at foil defects such as dislocations, roll marks et al. The annealing treatment at 300 for 1h could prompt the enrichment of microelements at dislocations, but could not enrich the microelements along the roll marks. The annealing treatment at 500 for 1h could not only enrich the microelements along the roll marks, but also reduce the equilibrium segregation concentration of the microelements at the foil defects which distributed more uniformly on the surface. Etching pits were initiated preferably at the surface defects with higher microelements concentration during the etching process. The uniform distribution of microelements on the surface could reduce the size of the etching pits, increase the density of etching sites and enhance the specific capacity of etching foil.

Key words: aluminum foil; pitting corrosion; segregation; roll mark

对电解电容器铝箔进行电化学腐蚀是获得高比容铝电解电容器的关键技术之一。低压电解电容器铝箔需要借助交流腐蚀以形成高密度、均匀分布的微细蚀坑。研究表明^[1,2], 各种微量元素会不同程度地偏聚于铝箔表层, 即使是百万分之几的微量元素也能显著影响铝箔的点蚀行为。铝箔表层氧化膜中的微量元素也会破坏氧化膜的致密性, 并引发点蚀^[3]。微量元素在铝箔表层局部区域的富集还会造成点蚀孔坑在局部区域的聚集^[4,5]。通过适当的热处理及腐蚀前的预处理可使微量元素更均匀地分布于铝箔表层, 并获得均匀的腐蚀结构。

轧辊对铝箔的轧制加工不可避免地会在铝箔表面留下大量沿铝箔轧向平行分布的机械划痕^[4-6]。研究发现^[4,5,7], 在铝箔腐蚀过程中, 蚀孔会优先在划痕上萌生。通常认为^[4], 划痕附近为高应变区域, 对应着更多的缺陷位置及更高的杂质浓度, 在铝箔的腐蚀过程中划痕附近的氧化膜更容易遭到破坏并引发点蚀。

本工作分析了热处理对铝箔表面状态及铝箔点蚀行为的影响, 并讨论了微量元素在铝箔表面局部区域偏聚与蚀孔形貌的关系。

1 实验

选用市场可获得的低压阳极冷轧铝箔。箔厚 108 μm ，成分如表 1 所示。将冷轧试样分别在 300、500 真空加热 1h 后出炉空冷。

表 1 铝箔试样化学成分/ (质量分数/ 10^{-6})

Table 1 Chemical composition of aluminum foils/ (mass fraction/ 10^{-6})

Mg	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Al
1	47	1	1	6	29	35	10	Bal

利用 CAMECA IMS-6F 型二次离子质谱仪分析冷轧试样中微量元素 Mg, Si, Fe, Cu 在铝箔表层附近的分布。二次离子质谱仪采用一次离子源为 O_2^+ ，束流初始强度约为 450nA，束流终了强度约为 500nA，束斑尺寸约为 $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 。随后，用 Dekpak8 型台阶仪测量由一次离子束溅射试样而产生的方坑的深度，从而得到溅射时间与溅射深度的对应关系。

委托铝箔腐蚀企业将低压铝箔退火试样在工业电解腐蚀液中作交流电化学腐蚀。腐蚀溶液约含 20% 盐酸，溶液温度为 30，腐蚀电流约为 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 。在硼酸—硼砂形成液中测定腐蚀箔的比电容。结果如表 2 所示。用扫描电子显微镜观察了腐蚀箔的蚀孔形貌。

表 2 铝箔试样腐蚀后的比电容

Table 2 Specific capacity of aluminum foils after corrosion

Sample	Specific capacity/ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Testing voltage e/ V
300 annealed	58.0	22.5
500 annealed	67.2	22.3

2 结果分析

图 1 为冷轧试样微量元素 Mg, Si, Fe, Cu 在冷轧箔表层的分布图。由图 1 可以看到，在表面能的驱动下微量元素不同程度地偏聚于铝箔的表层^[7]。其中 Mg 的偏聚程度最大，箔表面 Mg 的浓度与基体中 Mg

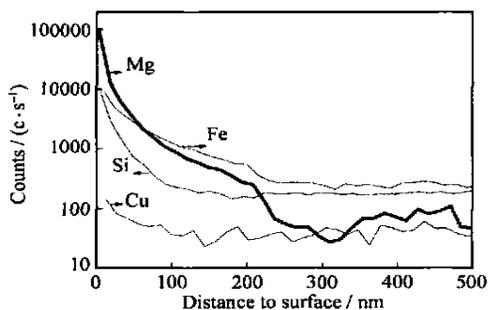


图 1 冷轧试样微量元素在箔表层浓度-深度剖面

Fig. 1 The depth profile of microelements in cold rolled foil

的浓度的比值高达 10^4 。Cu 的偏聚程度最小，箔表面 Cu 的浓度与基体中 Cu 的浓度的比值仅为 2~3。Si, Fe 的偏聚程度介于二者之间。

图 2 为反映各试样腐蚀形貌的扫描电子显微镜照片。对比图 2a 和图 2b 可以观察到，冷轧铝箔经 500 退火后形成了沿机械划痕连续分布的腐蚀孔坑结构，机械划痕间距约 $50\mu\text{m}$ (图 2b)；而 300 退火箔中的这种结构并不明显(图 2a)。细致观察腐蚀结构可以发现，500 退火箔表面的腐蚀孔坑分布比较均匀(图 2d)，而 300 退火箔表面则经常呈现腐蚀孔坑聚集的现象(图 2c)。高倍观察表明，500 退火箔表面的腐蚀孔坑尺寸比 300 退火箔的小而分布密度高(图 2e, f)。

3 讨论

在轧制过程中铝箔的比表面积不断增加，促使微量元素在铝箔表面的偏聚程度低于平衡偏聚浓度。铝箔表面的机械划痕产生于轧制加工，其附近为高比表面积和高应变区域^[5]。冷轧铝箔的退火处理不仅会使微量元素在表面能的驱动下向表面偏聚^[1, 2, 4, 5, 7-9]，而且也会促进其更多地向表面划痕附近富集。Lin^[4, 5]等人用二次离子质谱仪分析了铝箔表层微量元素 Pb, In 沿深度方向的浓度分布，并观察到 Pb, In 在机械划痕上的浓度高于机械划痕间的浓度。分析表明，离子电位高于 Al 离子的微量元素偏聚时会促进铝箔腐蚀过程中点蚀的萌生^[4, 5]。

参照原子扩散的频率因子 D_0 和扩散激活能 Q ，可按 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ 计算出扩散系数 D 。由此可以依据扩散距离 d 与扩散时间 t 的大致关系^[10]：

$$d = (6Dt)^{1/2} \tag{1}$$

估算出特定加热时间下原子的扩散距离。参考 Mg, Si, Fe, Cu 在 Al 基体中的扩散参数^[11]可以计算出这些微量元素在 300 和 500 加热 1h 后在铝基体中的扩散系数 D_{300} 和 D_{500} 及扩散距离 d_{300} 和 d_{500} 。计算结果如表 3 所示。

在铝箔缺陷能的驱动下，微量元素借助热激活过程向缺陷区域富集。因此，在特定条件下可以观察到铝箔表面的晶界、位错、机械划痕处的集中腐蚀现象。铝箔表面机械划痕的间距约为 $50\mu\text{m}$ (图 2b)。冷轧铝箔经退火处理后，其位错密度从 $10^{16} \sim 10^{18}/\text{m}^2$ 降低到 $10^{10} \sim 10^{14}/\text{m}^2$ 的水平^[11]；此时位错的平均间距约为 $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ ，远小于机械划痕的间距。因此，300 退火 1h 可使微量元素 Mg, Si, Fe, Cu 有足够的时间在铝箔表面借助扩散偏聚于位错、晶界附近(表 3)，但不足以在机械划痕处形成富集(表 3, 图 2a)。相比之下，500 退火 1h 可使扩散距离大幅增加(表 3)，进

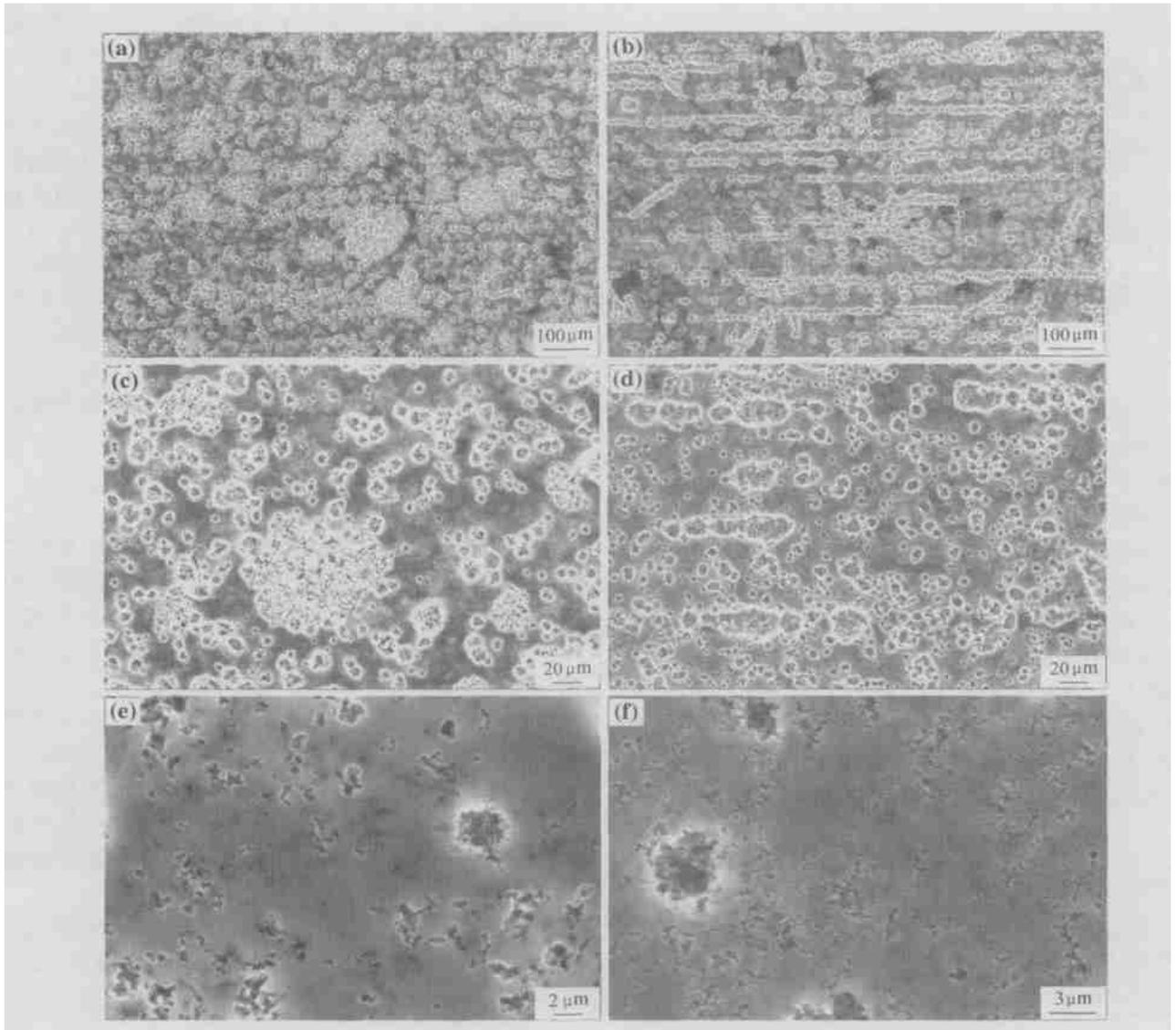


图2 退火铝箔腐蚀形貌 (a), (c), (e): 300 退火试样; (b), (d), (f): 500 退火试样

Fig.2 Corrosion structure observation of annealed foils

(a), (c), (e): 300 annealed sample; (b), (d), (f): 500 annealed sample

表3 Mg, Si, Fe, Cu在Al基体中扩散的相关参数

Table 3 The corresponding diffusion parameters of Mg, Si, Fe and Cu in the Al matrix

	$D_0 / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})^{[9]}$	$Q / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})^{[9]}$	$D_{300} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{500} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$d_{300} / \mu\text{m}$	$d_{500} / \mu\text{m}$
Mg	0.12	119.59	1.503×10^{-12}	1.044×10^{-9}	1.80	47.49
Si	0.9	127.3	2.234×10^{-12}	2.248×10^{-9}	2.19	69.68
Fe	0.12	135.0	5.918×10^{-14}	9.044×10^{-11}	0.358	13.98
Cu	1.3	146.598	5.618×10^{-14}	1.615×10^{-10}	0.349	18.67

而出现微量元素在机械划痕处显著聚集, 及铝箔表面腐蚀孔坑沿机械划痕集中的现象(图2b)。

根据元素偏聚的热力学原理, 可以推断各种微量元素在铝箔表面的平衡偏聚浓度。微量溶质在铝箔表面的偏聚浓度 x_b 可以简单表示为^[8]:

$$x_b = x_c \exp(-\Delta G/RT) \quad (2)$$

其中 $\Delta G < 0$ 为溶质处在铝箔表面与其在内层的吉布斯自由能之差, x_c 为溶质原子在箔内层的浓度。由式3可知, 随温度 T 的升高铝箔中微量元素在试样表面的平衡偏聚浓度 x_b 会降低。同理, 在较高的温度下微量元素在位错、晶界等晶体学缺陷附近的平衡偏聚浓度也会降低。微量元素在缺陷附近平衡偏聚浓度的降

低也意味着其在铝箔表面的相对分布更加均匀。

500 退火比 300 退火更容易引起微量元素较均匀化的分布,因而造成了铝箔表面腐蚀孔坑更均匀的分布(图 2c, d)。更细致的结构观察发现,500 退火造成微量元素的均匀化分布还可以使铝箔表面比 300 退火得到更加细小,且密度更高的腐蚀孔坑(图 2e, f)。例如,500 退火使微量元素在高缺陷密度区的偏聚不明显地高于低缺陷密度区,使得大量均匀散布的位错得以与微量元素结合,并经腐蚀处理成高密度的点蚀孔(图 2f)。同时点蚀孔密度的升高也会导致腐蚀电流在铝箔表面的分布更加均匀,并促使点蚀孔的尺寸在同样的整体腐蚀电流下更加细化(图 2e, f)。细、密的腐蚀孔能够更有效地提高铝箔腐蚀后的比表面积^[12],因而可以明显提高铝箔的比电容(表 2)。

由于铝活泼的化学性质,铝箔表面通常会形成一层致密的氧化膜。在特定的电化学腐蚀条件下,铝箔表面的氧化膜往往会在位错附近优先被穿透,进而发生点蚀。然而,机械划痕区也是容易因氧化膜被穿透而发生大量点蚀的位置(图 2b)。虽然在本研究所涉及的 500 退火的条件下,并没有观察到机械划痕区大量点蚀所造成的比电容明显下降的现象;但是观察到了机械划痕区点蚀孔坑的大量聚集(图 2b)。这种点蚀集中的现象不利于铝箔比电容的提高,因此有必要深入研究机械划痕区的形态及其对铝箔腐蚀性能和比电容的影响。

4 结论

(1) 微量元素不仅以不同的程度偏聚于铝箔表层,而且会在退火的热激活过程中以不同的幅度富集于铝箔表面的缺陷部位,并因此显著影响铝箔的点蚀行为。

(2) 在不考虑晶界影响的情况下,高的退火温度有利于微量元素的扩散和在铝箔表面位错附近的聚集。强烈的热激活过程会降低微量元素在缺陷附近偏聚的浓度,有利于微量元素在表面的均匀化分布,并造成较细、密的腐蚀孔坑,进而提高腐蚀箔的比表面积和比电容。

(3) 冷轧铝箔表面的机械划痕产生于退火之前,微量元素会在退火加热过程中向机械划痕区域富集。在充分的热力学条件下微量元素在机械划痕区的富集程度会明显高于其他部位,并导致腐蚀后在机械划痕附近出现腐蚀孔坑聚集的现象。

参考文献

[1] ARAIK, SUZUKIT, ATSUMIT. Effect of trace elements on etching of aluminum electrolytic capacitor foil[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132 (7): 1667- 1671.

[2] TSUBAKINO H, NOGAMI A, YAMANOIT. Segregation of lead in oxide film of high-purity aluminum containing 100×10^{-6} lead [J]. Applied Surface Science, 2002, 185: 298- 302.

[3] KEU ONG Y W. Electrochemical activation of aluminum by trace element lead [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 150 (11): B547- B551.

[4] 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.

[5] LIN W. 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.

[6] LE H R, SUTCLIFFE M P F. Analysis of surface roughness of cold-rolled aluminum foil [J]. Wear, 2000, 244: 71- 78.

[7] SCHERER J, MAGNUSSON O M, EBEL T, et al. Initial stages of the anodic etching of aluminum foils studied by atomic force microscopy [J]. Corrosion Science, 1999, 41: 35- 55.

[8] NOWOTON J. Interface Segregation and Related Processes in Materials [M]. Aedermannsdorf: Trans Tech Publications, 1991.

[9] WU X L, HEBERT K R. Development of surface of surface impurity segregation during dissolution of aluminum [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143 (1): 83- 91.

[10] 余永林. 金属学原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.

[11] MONDOLFO L F. Aluminum Alloys: Structure and Properties [M]. London: Butter worths, 1976.

[12] 毛卫民. 晶界对低压电解电容器铝箔腐蚀结构的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14 (1): 1- 5.

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划) 资助项目(2003AA32X170); 博士点基金资助项目(2004008010)

收稿日期: 2004-07-14; 修订日期: 2004-09-10

作者简介: 蒋恒(1980-), 男, 硕士研究生, 现从事电解电容器铝箔材料组织结构的研究, 联系地址: 北京科技大学 703 信箱(100083)。

* * * * *

(上接第 21 页)

chanical properties and wear resistance of plasma sprayed ceramics coatings [J]. Wear, 2001, 250: 569- 575.

[11] JORDAN E H, GELL M, SOHN Y H, GOBERMAN D. Fabrication and evaluation of plasma sprayed nanostructured alumina-titania coatings with superior properties [J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 301: 80- 89.

[12] LIN Xin-hua, ZENG Yi, ZHOU Xia-ming, DING Chuan-xian. Microstructure of alumina-3% titania coatings by plasma spraying with nanostructured powders [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 357: 228- 234.

收稿日期: 2004-07-16; 修订日期: 2004-12-01

作者简介: 邱英浩(1979-), 男, 在读硕士, 主要从事表面技术方向的研究, 联系地址: 天津市红桥区河北工业大学南院 579 信箱(300130)。