

均匀化退火对纯铝系负极箔坯料显微组织的影响

赵红亮¹, 吴迪¹, 翁康荣¹, 胡冠奇²

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 登电集团铝加工有限公司, 河南 登封 452477)

摘要: 铸轧纯铝系负极箔坯料存在粗大且分布不均匀的第二相, 均匀化退火对坯料中第二相尺寸和分布有重要影响. 通过均匀化退火实验研究了退火温度和保温时间对纯铝系负极箔冷轧坯料中第二相尺寸和分布的影响. 结果表明: 在保温时间为 10 h 时, 随着退火温度升高, 弯曲带状 FeAl 共晶相逐渐溶解球化, 条状 β (FeAlSi) 相分解为短棒状, 当温度升高至 550 ℃ 时, 针状相 FeAl₃ 开始析出; 在退火温度为 520 ℃ 时, 随退火时间的延长, 粗大第二相的比例不断减小, 而后趋于稳定; 冷轧变形率为 38.5% 的铸轧纯铝系负极箔冷轧坯料经 520 ℃ 保温 10 h 退火后可获得较均匀的组织.

关键词: 铸轧; 负极箔; 均匀化退火; 显微组织; FeAl₃ 相

中图分类号: U463.1 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.201510047

0 引言

铝电解电容器具有价格低、比容高的特点, 广泛应用于电子领域. 铝电解电容器用电子箔, 要求铝箔腐蚀后具有较大的比表面积, 以利于储存电能^[1-2]. 纯铝系合金箔因具有成本低, 电学性能好的优点作为电容器负极箔材料已得到市场的认可^[3-4], 但纯铝系合金中含 Fe、Si 等杂质元素, 存在粗大第二相化合物和晶粒大小不均匀等问题, 粗大第二相粒子或晶界附近位错密度增大, 易引起箔的不均匀腐蚀^[5-7]. 生产中采用电解铝液直接铸轧生产纯铝系负极箔坯料具有短流程、低能耗的优点, 但铸轧冷速大, 晶粒沿纵向大小不一, 在铸轧板中心层易形成形貌不规则的第二相, 且成分分布不均匀, 从而直接影响负极箔的腐蚀.

热处理可有效控制铝箔坯料中第二相尺寸、形貌及分布^[8], 改善组织的均匀性, 不仅有利于进一步加工, 而且能保证成品箔均匀腐蚀. 笔者以纯铝系负极箔冷轧坯料作为研究对象, 研究了均匀化退火温度和保温时间对坯料中第二相尺寸、形貌和分布的影响规律, 尽可能减小第二相的尺寸, 使组织均匀, 提高负极箔的腐蚀性能.

1 实验材料及方法

厚度 6.5 mm 的纯铝系铸轧板冷轧为 4.0 mm 厚度板材, 变形率 38.5%, 对冷轧板进行均匀化退火实验, 温度分别为: 460、490、520 和 550 ℃; 保温时间分别为 6、8、10 和 12 h. 本实验采用纯铝系合金的化学成分见表 1. 对退火前后的试样经人工研磨、机械抛光后电解抛光, 电解抛光液为高氯酸 + 酒精(体积比 1:9). 试样经电解抛光后在 DMM-220C 型金相显微镜上进行显微组织和第二相分布观察, 用 Image-Pro Plus 软件分析第二相的尺寸.

表 1 合金化学成分

Tab. 1 Chemical composition of alloy						%
Al	Fe	Si	Cu	Mn	Ti	其他
99.2	0.24	0.04	0.19	—	0.038	<0.01

2 结果与讨论

2.1 均匀化退火对冷轧板坯显微组织的影响

图 1 为 38.5% 变形率的纯铝系负极箔冷轧板纵断面表层和中心层的显微组织, 从图中可以看出冷轧板表层第二相化合物呈细小颗粒状, 而中心层含有较多条状相和粗大弯曲带状相. 由于

收稿日期:2015-10-26; 修订日期:2015-11-27
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51174177)
作者简介:赵红亮(1972—), 男, 河南项城人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事新型铝、镁合金研究, E-mail: zhlwkr@zzu.edu.cn.
引用本文:赵红亮, 吴迪, 翁康荣, 等. 均匀化退火对纯铝系负极箔坯料显微组织的影响[J]. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37(2): 42-45.

铸轧时坯料表层与中心层凝固速度、过冷度的不同造成第二相析出不同,表层过冷度大,凝固速度大,Fe、Si 等合金元素更多地固溶于基体,析出第二相较细小;随着凝固向中心层推进,凝固速度降低,合金元素更多地被推到固液界面处,以粗大第二相的形式析出,经 38.5% 冷轧变形率后,第二相沿轧制方向分布,中心区域的第二相虽发生破碎,但尺寸仍大于表层区域,显微组织呈现不均匀性。

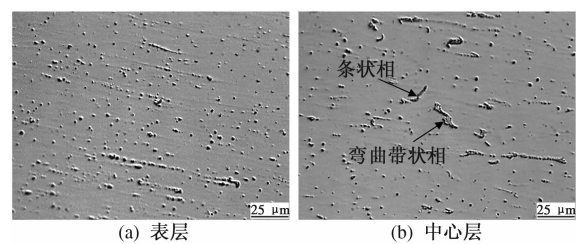


图 1 38.5% 变形率冷轧板坯的显微组织
Fig.1 Microstructure of cold rolling plate under 38.5% deformation

利用 Image - Pro Plus 软件对冷轧板中心层第二相尺寸分布进行统计,其中尺寸在 6 μm 以上第二相所占比例为 52%, 2 ~ 6 μm 的第二相占 38%, 如图 2 所示,这反映了冷轧板中第二相尺寸大小分布不均匀。

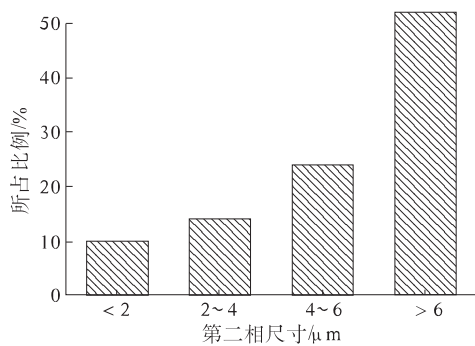


图 2 冷轧板中心层第二相尺寸分布
Fig.2 Size distribution of secondary phase at center layer of cold rolling plate

38.5% 变形率的冷轧板经 460、490、520 和 550 $^{\circ}\text{C}$ 分别退火 6、8、10 和 12 h,图 3 为退火后的显微组织。均匀化退火温度在 490 $^{\circ}\text{C}$ 时,保温 12 h 后基体中仍存在部分粗大第二相,如图 3 (a) 所示。对第二相尺寸进行统计,尺寸在 6 μm 以上的第二相所占比例为 44%, 2 ~ 6 μm 的第二相占 42%; 退火温度 550 $^{\circ}\text{C}$ 保温 6 h 时,基体中已出现尺寸较大的针状相,如图 3 (b) 所示,此时尺寸在 6 μm 以上的第二相所占比例为 26%, 2 ~ 6 μm 的第二相占 57%, 可见均匀化退火能够一定程度改

变第二相尺寸分布,结合生产实际,若均匀化退火温度在 490 $^{\circ}\text{C}$ 以下,则均匀化所需时间较长,生产效率低;当退火温度为 550 $^{\circ}\text{C}$,退火 6 h 后针状相即迅速长大,考虑到实际批量生产与设备要求,冷轧铝带卷外层与内层升温速率不同,时间太短难以保证内外层同时达到均匀化,因此保温时间不易太短。为研究均匀化温度对冷轧板显微组织的影响,兼顾生产效率和生产可行性选保温时间 10 h 的坯料为研究对象。

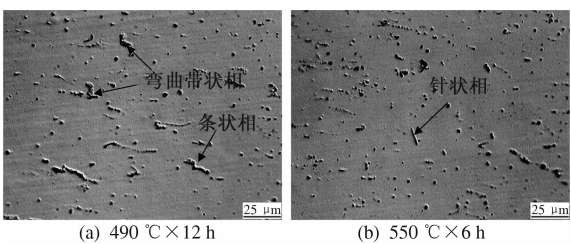


图 3 38.5% 变形率冷轧板坯均匀化退火后的显微组织
Fig.3 Microstructure of cold rolling plate under 38.5% deformation after homogenized annealing by different processes

2.2 退火温度对纯铝系负极箔冷轧板坯显微组织的影响

图 4 为变形率 38.5% 的冷轧板坯在 460 ~ 550 $^{\circ}\text{C}$ 之间退火 10 h 后的显微组织;图 5 为对应各温度下第二相尺寸统计结果。从图 4、5 中可以看出,随着退火温度升高,中心层弯曲带状相逐渐转化为细小的颗粒相,条状相分解为短棒状,第二相尺寸大小分布也不断变化。据文献[9 ~ 11]可知,1xxx 铝合金中主要的相有:平衡相 α (FeAl-Si)、 FeAl_3 、亚稳相 β (FeAlSi) 和共晶相 FeAl,其中 α (FeAlSi) 相呈颗粒状;FeAl 共晶相呈弯曲带状; β (FeAlSi) 呈条状或棒状;而 FeAl_3 相为针状。

从图 4 (a) 可以看到,纯铝系负极箔冷轧板坯在 460 $^{\circ}\text{C}$ 均匀化退火时,冷轧坯料中心层仍有条状 β (FeAlSi) 相和弯曲带状 FeAl 共晶相存在,这说明弯曲带状 FeAl 共晶相没有完全溶解球化, β (FeAlSi) 相也分解不完全,此时根据第二相尺寸统计结果可知,尺寸大于 6 μm 的第二相所占比例最大,为 48%。退火温度在 490 $^{\circ}\text{C}$ 时,基体中颗粒相增多,发生共晶 FeAl 相向平衡相 α (FeAlSi) 转变^[12],尺寸大于 6 μm 的第二相比比例有所降低,为 45%,但由于温度过低,原子扩散速率较慢,基体中仍然存在较大体积的共晶相, β (FeAlSi) 相尺寸变化不大,如图 4 (b) 所示。当退火温度在 520 $^{\circ}\text{C}$ 时,共晶相 FeAl 完全溶解,条状 β (FeAlSi) 分

解为短棒状,尺寸在 6 μm 以上的第二相所占比例仅为 15%,2 ~ 6 μm 的第二相占 72%,第二相尺寸分布集中,以颗粒状和短棒状为主,如图 4(c).继续升温至 550 $^{\circ}\text{C}$,颗粒状相细化,基体中开始析出针状相,大于 6 μm 的第二相所占比例有所增加,说明颗粒状 $\alpha(\text{FeAlSi})$ 开始向针状 FeAl_3 相转化,如图 4(d).针状相 FeAl_3 在后续铝箔加工中容易造成应力集中等缺陷,影响负极箔的腐蚀性能,经均匀化退火,粗大的第二相溶解或分解,同时避免粗大针状相 FeAl_3 出现,使第二相尺寸分布集中,变形率为 38.5% 的冷轧板均匀化退火温度选择在 520 $^{\circ}\text{C}$ 为宜.

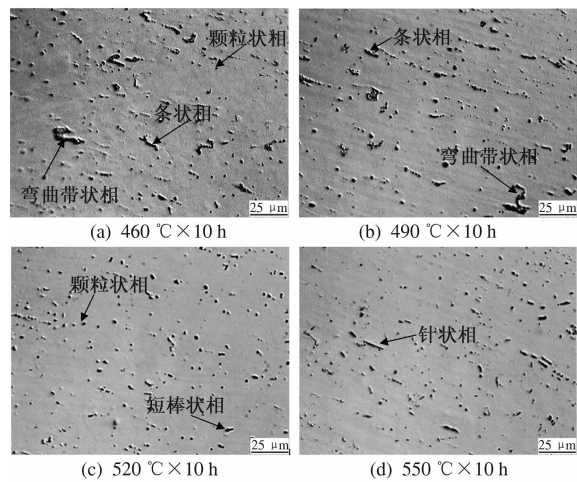


图 4 变形率 38.5% 的冷轧板坯不同温度退火后的显微组织

Fig. 4 Microstructure of cold rolling plate under 38.5% deformation after different homogenization annealing temperature

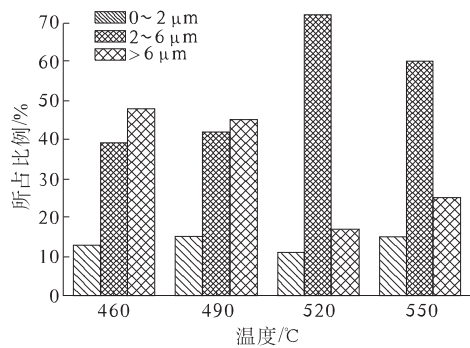


图 5 不同退火温度下第二相尺寸分布

Fig. 5 Size distribution of secondary phase at different annealing temperature

2.3 保温时间对纯铝系负极箔冷轧板坯显微组织的影响

图 6 为 38.5% 变形率的负极箔冷轧板坯在 520 $^{\circ}\text{C}$ 退火 6 ~ 12 h 后的显微组织;图 7 为对应各

保温时间下第二相尺寸分布统计.从图 6 可以看出,保温时间为 6 h 时,坯料中心层条状 $\beta(\text{FeAlSi})$ 相和弯曲带状 FeAl 共晶相轮廓变清晰,但并没有明显分解的迹象.根据第二相尺寸统计结果,尺寸大于 6 μm 的第二相所占比例为 46%,2 ~ 6 μm 的第二相占 39%,第二相大小不一,组织均匀性较差,如图 6(a).这主要是由于时间太短,元素得不到充分扩散.当保温时间为 8 h 时,弯曲带状 FeAl_3 共晶相开始溶解球化,条状 $\beta(\text{FeAlSi})$ 相已完全分解为短棒状 $\beta(\text{FeAlSi})$,如图 6(b).尺寸大于 6 μm 的第二相所占比例有所下降,为 35%.保温时间为 10 h 时,弯曲带状 FeAl_3 相完全溶解,颗粒相增多,同时基体中出现少量短棒状相,此时尺寸在 2 ~ 6 μm 的第二相所占比例最大,为 72%,第二相均匀分布,如图 6(c).继续延长退火时间至 12 h,基体中第二相以颗粒状相和短棒状相为主,第二相的尺寸分布无明显变化.粗大第二相消失,细小的短棒状相和颗粒相尺寸分布集中,有利于负极箔的均匀腐蚀,变形率为 38.5% 冷轧板在 520 $^{\circ}\text{C}$ 均匀化退火时选择 10 h 为宜.

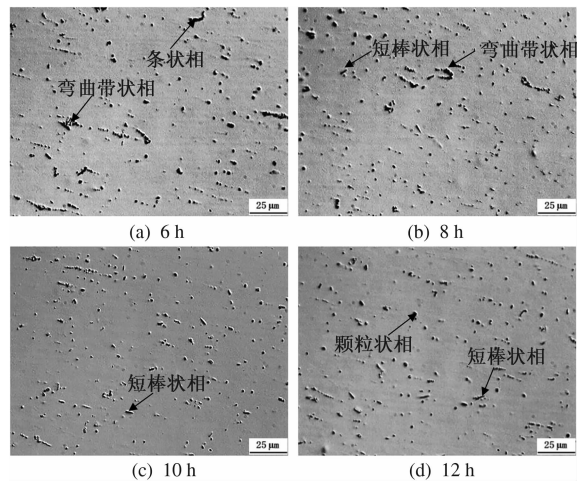


图 6 变形率 38.5% 的负极箔冷轧板坯 520 $^{\circ}\text{C}$ 退火保温不同时间后的显微组织

Fig. 6 Microstructure of cold rolling plate under 38.5% deformation after different homogenization annealing time at 520 $^{\circ}\text{C}$

3 结论

(1) 铸轧纯铝系负极箔冷轧坯料均匀化退火时,保温 10 h 的情况下,随着退火温度升高,粗大的弯曲带状 FeAl_3 相逐渐溶解球化,颗粒状相增多,条状相 $\beta(\text{FeAlSi})$ 分解为短棒状;当退火温度升高至 550 $^{\circ}\text{C}$ 时,基体中析出针状 FeAl_3 相,易在后续的冷轧过程中引起应力集中等缺陷,影响负极箔的腐蚀性能.

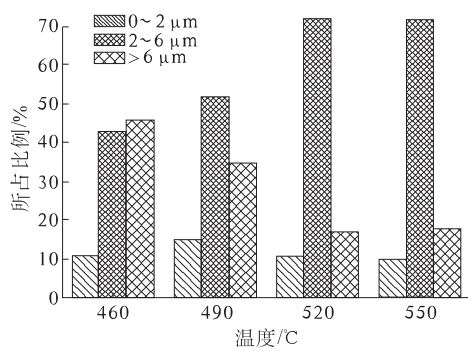


图 7 不同保温时间下第二相尺寸分布
Fig.7 Size distribution of secondary phase at different holding time

(2)冷轧坯料在 520 ℃退火时,随着保温时间延长,粗大第二相的比例不断减少;当保温时间超过 10 h 后,基体中第二相的尺寸分布无明显变化。

(3)冷轧变形率为 38.5% 的铸轧纯铝系负极箔冷轧坯料最佳均匀化退火工艺为 520 ℃保温 10 h。

参考文献:

[1] 陈宏才. 浅析电解电容器用电子铝箔的消费与生产[J]. 有色金属加工, 2012, 41(4): 6-9.

[2] PENG N, LIANG L B, HE Y D, et al. Effect of tunnel structure on the specific capacitance of etched aluminum foil [J]. International journal of minerals met-

allurgy and materials, 2014, 21(10): 974-979.

[3] 玉日泉. 铝电解电容器用阴极铝箔腐蚀工艺研究[D]. 长沙: 中南大学冶金与环境学院, 2013.

[4] 蔡健,王百红,梁慧强,等. 电解铝液生产电解电容器负极箔的关键技术[J]. 轻合金加工技术, 2004, 32(9): 17-21.

[5] 肖亚庆,张新明,靳丽,等. 微观组织对电解电容器铝箔比电容的影响[J]. 材料导报, 2003, 17(6): 80-83.

[6] OSAWA N, FUKUOKA K. Pit nucleation behavior of aluminium foil for electrolytic capacitors during early stage of DC etching [J]. Corrosion science, 2000, 42(3): 585-597.

[7] 朱弘源. 3003 铝合金阴极箔热处理工艺及腐蚀机理的研究[D]. 长沙: 中南大学机电工程学院, 2013.

[8] 张静,潘复生. 铝箔生产中铝箔毛料的组织控制[J]. 材料导报, 2006, 20(5): 1-5.

[9] BIROL Y. Interannealing twin-roll cast al-fe-si strips without homogenization [J]. Journal of materials science, 2009, 31(24): 6645-6652.

[10] 赵红亮,朱帅,李怀武,等. 高温均匀化退火对 1235 双零箔毛料显微组织的影响[J]. 郑州大学学报(工学版), 2013, 34(2): 37-39.

[11] 潘复生,张静,汤爱涛,等. 铝箔材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 45-46.

[12] 刘峰,唐建国,祁小红,等. AA1235 铸轧板的第二相与高温中间退火时的相转变研究[J]. 热加工工艺, 2013, 42(2): 140-144.

Influence of Homogenization Annealing on Microstructure of Pure Aluminum Cathode Foil Stock

ZHAO Hongliang¹, WU Di¹, WENG Kangrong¹, HU Guanqi²

(1. College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China;
2. Dengdian Group Aluminum Processing Co. Ltd., Dengfeng 452477, China)

Abstract: Coarse and non-uniform secondary phase are located in the cast-rolling cathode foil stock of pure aluminum. The size and distribution of the secondary phase are significantly influenced by homogenization annealing. Effects of temperature and holding time on the secondary phase size and distribution of the cathode foil stock were investigated with the method of homogenization annealing experiments. The result shows: When holding time is 10 h, with the increase of annealing temperature, the strip Fe-Al eutectic phase are gradually dissolved and spheroidal, while the stripy β (FeAlSi) phase are converted into small rod-shaped compounds. Till it's up to 550 ℃, the needle-like FeAl₃ phase grow in the matrix; When the temperature is 520 ℃, with the increase of holding time, the proportion of the coarse secondary phase is decreased and reached a steady level at last. Finally, at 520 ℃/10 h, the microstructure of 38.5% deformation cathode foil stock is desirable.

Key words: cast-rolling; cathode foil; homogenization annealing; microstructure; FeAl₃ phase