

材料科学与工程著作系列
HEP Series in Materials Science and Engineering



电容器铝箔加工 的材料学原理

Principles on Fabrication of
Aluminum Foils for
Electrolytic Capacitors

毛卫民 何业东 著



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

毛卫民 何业东 著

电容器铝箔加工 的材料学原理

Principles on Fabrication of
Aluminum Foils for
Electrolytic Capacitors

DIANRONGQI LÜBO JIAGONG DE CALIAOXUE YUANLI



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

图书在版编目(CIP)数据

电容器铝箔加工的材料学原理/毛卫民,何业东著.

—北京:高等教育出版社,2012.5

(材料科学与工程著作系列)

ISBN 978-7-04-034805-7

I. ①电… II. ①毛…②何… III. ①铝-金属箔-
材料科学 IV. ①TG146.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第061728号

策划编辑 刘剑波 责任编辑 焦建虹 封面设计 王凌波 版式设计 杜微言
插图绘制 尹莉 责任校对 窦丽娜 责任印制 朱学忠

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社址	北京市西城区德外大街4号	网址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印刷	涿州市星河印刷有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
开本	787mm×1092mm 1/16		http://www.landaco.com.cn
印张	20	版次	2012年5月第1版
字数	360千字	印次	2012年5月第1次印刷
购书热线	010-58581118	定价	49.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物料号 34805-00

前 言

常见的铝加工制品所使用的材料大多是基于铝及其合金的强度、塑性、韧性、比强度、高温蠕变、抗疲劳性等力学性能,因此属于结构材料。利用铝合金较低电阻率所制作的导电材料主要并不是利用其力学性能,因此属于功能材料。电容器铝箔则主要是利用铝及其氧化物特有介电特性的工程材料,因此也属于功能材料。现有大量的与铝加工过程相关的理论和技术主要满足了发展结构材料的需要,但在一些方面并没有充分顾及功能铝基材料发展的需求。在很多情况下并不能简单、直接地把现有关于铝的材料学理论用于阐述电容器铝箔的相关原理,也不能直接地把现有铝加工技术及相关的生产工艺用于加工电容器铝箔。对比发现,针对作为功能材料的电容器铝箔的理论研究和技术开发相对还显得比较薄弱。为了改善这种状况,需要很好地理解和掌握电容器铝箔的性能要求、加工过程需要控制的目标以及电容器铝箔与结构铝材的关键区别。

另一方面,理论研究和生产实践证明电容器铝箔的生产加工涉及许多不同于结构铝材的理论和特有生产技术,相关原理比较复杂,相关产品的技术含量很高。从原料制备、生产加工过程和市场销售等多个角度观察的结果显示,电容器铝箔产品具有很高的附加值。用于生产、制作铝电解电容器的铝箔是现代电子信息产业不可缺少的重要功能材料。在铝加工制品中,虽然电容器铝箔只占据了一小部分,但是由于其高技术含量、高附加值的特性,受到了人们越来越广泛的关注。同时,其相对薄弱的理论基础也引起了材料研究领域越来越多的兴趣和科研投入。

20世纪八九十年代,由于工艺和装备技术水平的局限,国内电容器铝箔产业的发展持续处于低迷状态。国内相关企业为改变这种技术局限进行了多种不懈的努力。这里特别要提出推动国内电容器铝箔产业早期发展的两位与作者相关的重要人物——陈德庆先生和张英千先生。上海无线电元件二十一厂原厂长陈德庆先生,作为一个地方企业的领导而长期关注国家电容器铝箔产业整体发展的前景。陈先生不仅坚持独立自主地开展技术开发,在引进、吸收、改造、技术再创新的道路上取得了成功,而且不断尝试组织国内各方面技术力量开展合作开发研究,以建立

前言

国内独特的电容器铝箔生产技术和产业链。陈先生于20世纪80年代末鼓励我们进入国内电容器铝箔技术开发领域,为我们的研究提供了初期的指导和参考。同时,新疆众和股份有限公司原总经理张英千先生所领导的企业成功完成了高纯原铝的技术开发和产业化发展。张先生分析了国内铝加工行业的发展前景和电容器铝箔产业的困境,发现电容器铝箔对铝原料及加工过程始终有保持高纯度的要求,如果忽视这一特点就会极大妨碍电容器铝箔产业的发展。张先生根据自身企业的优势果断决定建立国内第一个专业生产电容器铝箔光箔的生产线并取得巨大成功,迅速成为国内电容器铝箔光箔的主要生产企业,从而摆脱了国内电容器铝箔产业的长期低迷状态。张先生非常重视企业技术的可持续发展,自20世纪90年代初以来与我们在生产技术开发和电容器铝箔技术人才培养上开展了多方面的长期合作,为我们能够在国内电容器铝箔产业发展上贡献力量提供了平台和条件。陈先生和张先生各方面的探索和努力在后续国内电容器铝箔产业的快速发展上发挥了积极的推动作用。这里我们特别感谢两位先生对国内电容器铝箔产业发展所做的突出贡献,同时也特别感谢两位先生在我们所从事电容器铝箔基础研究和技术开发上所给予的帮助和支持。

我们自20世纪80年代中期开始系统地研究铝及其合金的材料学原理、电容器铝箔的生产加工技术和各种电容器铝箔产品的开发,获得了一些粗浅的经验、成果和认识。我们根据这些科研的经验和体会,参考一些书刊资料,撰写本书以奉献给广大专业读者。本书第1、2、4、5、6章由毛卫民撰写,第3、7章由何业东撰写。本书着重结合电容器铝箔加工的各个环节介绍与之相关的材料学原理,并不过多地探讨更深层次的材料学理论。希望本书能伴随着电容器铝箔加工工业的发展,为相关的科学研究提供一定的借鉴和启发,也希望能为生产企业电容器铝箔的新品种研制、相关加工新技术的发展以及生产工艺的开发和制定提供一定的参考。由于我们的认识水平十分有限,书中谬误在所难免,恳请读者给予指正。

感谢二十年来北京科技大学历届投入电解电容器铝箔研究的研究生对相关科技发展所做的贡献。感谢北京科技大学杨平教授为本书提供了部分附图。还特别感谢原国家经济贸易委员会、国家自然科学基金、教育部、科学技术部、国家专利局、新疆维吾尔自治区科学技术委员会、北京市自然科学基金、北京市科学技术委员会以及上海、新疆、北京、辽宁、江苏、广东、广西、山西、内蒙古、青海、河南等地大批电容器铝箔加工企业长期以来对我们相关科研工作的关心、支持、合作、资助和奖励。

作者

2011年12月20日

目 录

第 1 章 铝电解电容器及其技术原理	1
1.1 铝电解电容器的原理	1
1.1.1 铝电解电容器及其基本结构	1
1.1.2 阴极与阳极的电容参数关系及电容器铝箔	2
1.1.3 电容器铝箔高比电容化原理	3
1.2 电容器铝箔的基本加工工序简述	6
1.2.1 铝电解电容器的基本生产流程	6
1.2.2 高纯铝的传统生产方式	7
1.2.3 光箔的加工	8
1.2.4 铝箔的腐蚀与化成加工	9
1.3 国内电容器铝箔加工技术的发展	11
1.3.1 初期发展阶段	11
1.3.2 快速发展阶段	12
1.3.3 新的挑战	13
参考文献	15
第 2 章 电容器铝箔加工的金属学基础	17
2.1 铝的基本结构特点	17
2.1.1 铝的基本特性	17
2.1.2 晶体结构	18
2.1.3 晶向与晶面	19
2.1.4 铝晶体的旋转对称性	21
2.2 铝晶体的取向与多晶体织构	23
2.2.1 取向与织构的定义	23
2.2.2 极射赤面投影图	27
2.2.3 取向分布函数	31
2.2.4 $\{100\}$ 织构占有率的计算	34
2.3 铝中的位错	35
2.3.1 位错的概念与类型	35
2.3.2 位错应力场和位错能量	37

2.3.3	铝中位错的滑移	41
2.3.4	位错受力	43
2.3.5	位错的增殖	47
2.3.6	铝箔表面的位错状态和正应力场	48
2.4	铝中的其他缺陷	51
2.4.1	空位	51
2.4.2	晶界的结构	54
2.4.3	表面结构	58
2.4.4	表面氧化膜对铝箔位错的影响	59
2.5	铝基固溶体	60
2.5.1	铝基固溶体的类型	60
2.5.2	固溶元素的平衡偏析	64
2.5.3	固溶元素的非平衡偏析	67
2.5.4	多晶固溶体中晶界的迁移	68
	参考文献	74
第3章	铝的腐蚀与氧化原理	76
3.1	金属电化学腐蚀基础	76
3.1.1	金属腐蚀电池	76
3.1.2	金属腐蚀热力学	80
3.1.3	金属电化学腐蚀动力学	83
3.1.3.1	腐蚀电池的电极过程	83
3.1.3.2	腐蚀电池动力学的基本原理	87
3.1.4	金属的钝化	93
3.2	铝的电化学腐蚀原理	96
3.2.1	铝的均匀腐蚀	97
3.2.2	铝的小孔腐蚀	98
3.2.2.1	金属小孔腐蚀的基本规律	98
3.2.2.2	铝表面小孔的萌生	100
3.2.2.3	铝的小孔腐蚀动力学	106
3.2.3	铝的电偶腐蚀	113
3.2.3.1	电偶电流和电偶腐蚀效应	113
3.2.3.2	电偶腐蚀的影响因素	114
3.2.3.3	铝箔腐蚀加工中的电偶腐蚀	115
3.2.4	铝合金的晶间腐蚀	115
3.3	铝的氧化原理	116

3.3.1	铝在空气中的氧化热力学	117
3.3.1.1	选择氧化对铝氧化膜结构与成分的影响	117
3.3.1.2	氧化铝的晶体结构	119
3.3.2	铝氧化动力学	120
3.3.3	铝在水中的氧化	123
3.3.4	铝的阳极氧化	125
3.3.4.1	生成壁垒型阳极氧化膜	126
3.3.4.2	多孔型氧化膜的阳极氧化	128
3.3.4.3	微弧阳极氧化	130
	参考文献	130
第4章	电容器铝箔加工过程中组织结构的演变	132
4.1	半连续铸造组织	132
4.1.1	半连续铸造的基本过程	132
4.1.2	半连续铸坯凝固组织的形成	133
4.1.3	柱状晶区的选择生长及凝固织构	135
4.2	冷轧变形组织	136
4.2.1	铝的冷轧变形组织的特点	136
4.2.2	冷轧变形过程中滑移系的开动	138
4.2.3	冷轧变形过程中的多系滑移和晶粒取向的变化	139
4.2.4	冷轧织构的形成过程	141
4.2.5	冷轧织构的理论计算	143
4.2.6	轧制变形过程中取向变化的轨迹及胞状亚结构	148
4.2.7	初始织构对冷轧织构的影响	151
4.2.8	不均匀冷轧织构的形成	153
4.3	再结晶组织	156
4.3.1	纯铝再结晶的基本过程	156
4.3.2	冷轧纯铝的回复	158
4.3.3	再结晶的形核	159
4.3.4	再结晶的晶界迁移速度	162
4.3.5	再结晶动力学	163
4.3.6	连续再结晶	165
4.3.7	再结晶晶粒的定向形核	166
4.3.8	再结晶晶粒的选择生长	171
4.3.9	再结晶驱动力对组织的影响	175
4.3.10	再结晶完成后的晶粒长大	177

4.4	热轧加工组织	179
4.4.1	动态回复与动态再结晶	180
4.4.2	纯铝的热轧变形行为	181
4.4.3	热轧变形后的微观组织	183
4.5	高压阳极铝箔的立方织构	185
4.5.1	立方取向晶粒的来源	185
4.5.2	立方取向亚结构在冷轧变形过程中的稳定性	186
4.5.3	立方取向晶粒的形核与再结晶生长	188
4.6	影响阳极铝箔织构的重要因素	189
4.6.1	初始织构和冷轧变形量的影响	190
4.6.2	冷轧不均匀变形的影响	191
4.6.3	再结晶退火工艺控制	193
4.6.4	微量元素的影响	197
	参考文献	199
第5章	电容器光箔的组织结构与表面质量	204
5.1	组织结构与腐蚀行为	205
5.1.1	低压阳极铝箔微观组织与晶体缺陷腐蚀行为	205
5.1.2	低压阳极铝箔的不均匀腐蚀结构	208
5.1.3	平均晶粒尺寸的影响	209
5.2	不同晶体学指数铝箔表面的腐蚀结构	213
5.2.1	位错在铝箔表面的稳定结构	213
5.2.2	铝箔表面不同晶体学指数时位错露头周围的应力场	214
5.2.3	纯铝单晶体不同晶体学指数表面的腐蚀发孔行为	217
5.2.4	表面晶体学指数对阳极铝箔腐蚀发孔行为的影响	219
5.3	电容器铝箔的织构控制	221
5.3.1	高压阳极铝箔的晶体学定向腐蚀及织构控制	221
5.3.2	低压阳极铝箔的织构控制	224
5.3.3	冷变形状态的组织与织构	225
5.4	微量元素的作用及控制	226
5.4.1	电解电容器铝箔中的微量元素及其分布	226
5.4.2	微量元素与晶体缺陷的交互作用	228
5.4.3	微量元素对腐蚀性能的影响	230
5.4.4	影响微量元素初始分布的工艺因素及控制	231
5.4.5	成品退火工艺对微量元素表面分布的影响	234
5.5	表面状态的影响及其控制	239

5.5.1	表面起伏条痕对腐蚀发孔的影响	239
5.5.2	阳极铝箔表面轧制条痕的影响及其控制	242
5.5.3	铝箔退火过程中表面氧化膜的形成	244
5.5.4	铝箔表面的油污	246
	参考文献	247
第6章	电容器光箔加工技术的更新与发展	251
6.1	偏析法生产高纯铝	251
6.1.1	纯铝凝固时形成杂质元素偏析的动态过程	251
6.1.2	纯铝的定向提纯技术	253
6.1.3	高纯铝的分步提纯	254
6.1.4	区域熔炼法	255
6.2	阳极铝箔连续退火技术	257
6.2.1	传统的真空退火技术及其特点	257
6.2.2	连续退火技术的特点	258
6.2.3	连续退火设备的基本设计	259
6.3	无铅高压阳极铝箔技术	261
6.3.1	铅对高压阳极铝箔表面发孔的重要作用	261
6.3.2	无铅化的必要性和可能性	262
6.3.3	微量锡对高压阳极铝箔立方织构的影响	263
6.3.4	微量锡对高压阳极铝箔腐蚀发孔的影响	264
	参考文献	266
第7章	电容器铝箔的腐蚀与化成	268
7.1	低压阳极铝箔的腐蚀	268
7.1.1	低压阳极铝箔交流腐蚀的基本原理	268
7.1.2	影响低压阳极铝箔交流腐蚀的因素	269
7.2	中高压阳极铝箔的腐蚀	270
7.2.1	影响中高压阳极铝箔腐蚀技术发展的因素	270
7.2.2	发孔预处理的原理及技术途径	273
7.2.2.1	控制铝箔表面蚀孔随机分布方式的预处理	273
7.2.2.2	控制铝箔表面有序发孔的预处理	274
7.2.3	发孔的原理及技术途径	278
7.2.3.1	铝箔的二次发孔现象	279
7.2.3.2	控制隧道孔的生长过程	281
7.2.3.3	控制隧道孔长度的一致性	286
7.2.3.4	控制隧道孔的孔径与锥度	287

目录

7.2.3.5	在主隧道孔上形成枝孔	288
7.2.3.6	不施加电源的发孔处理	291
7.2.4	扩孔的原理及技术途径	292
7.3	负极铝箔的腐蚀	298
7.3.1	微电池腐蚀原理及技术途径	298
7.3.2	除铜的原理及技术途径	298
7.3.3	除氯离子的原理及技术途径	299
7.4	电容器铝箔的化成	300
7.4.1	低压铝箔的化成	300
7.4.2	高压铝箔的化成	301
7.4.3	化成工艺的发展	304
	参考文献	307

第 1 章

铝电解电容器及其技术原理

1.1 铝电解电容器的原理

1.1.1 铝电解电容器及其基本结构

接近并相互绝缘的两片互相平行的介电物质组合在一起可以储存一定量的电荷和电能,利用这一原理制备出能容纳电荷的电子元件称为电容器。电容器是电子设备中大量使用的电子元件之一,广泛应用于隔绝直流电路、耦合电路、旁路电路、滤波电路、调谐回路、能量转换、电路控制等电子电路中。随着电子工业的发展,电器产品不断向高性能、小型化、集成化发展。电容器是现代电器产品中必不可少的元件。它尺寸较大,且不能被直接植入大规模集成电路中,因此大容量电容器的小型化,即高比电容化成为高技术电器产品发展的关键环节之一。

用一定厚度的某种介电材料可制造出带有正、负极性的电解电容器。图1.1示意性地给出了厚度为 d_c 的阴极介电材料(-)和厚度为 d_a 的阳极介电材料(+)串接而成的平板电容器结构。

平板电容器的电容量公式为

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d} \quad (1.1)$$

其中, C 表示电容量, ε_0 和 ε_r 分别表示真空介电常数和介电材料的相对介电常数, S 和 d 分别表示介电材料的对峙面积和介电材料各自的厚度。

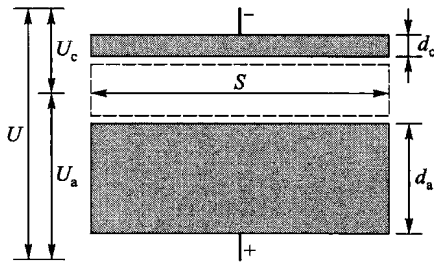


图 1.1 由阴极介电材料和阳极介电材料(如厚度分别为 d_c 、 d_a 的氧化铝膜)构成电解电容器的侧面示意图

用做电解电容器的介电材料应该有尽可能高的相对介电常数;性能优良的电容器用介电材料还应该具备以下优点:介电强度(单位厚度可承受的工作电压)高,以便在高电压下不被击穿;损耗角低,以降低工作能耗和温升。另一方面,相关材料还应价格低廉,以便广泛而大量地使用。氧化铝的相对介电常数比较高,且对频率不敏感,为 $9 \sim 10^{[1-4]}$ 。氧化铝在 1 MHz 时的介电损耗(损耗角 δ 的正切值 $\tan\delta$)低于 4×10^{-4} ,本征介电损耗约为 $10^{-5[2-4]}$ 。含有一定气孔率的普通氧化铝,其介电强度可高于 $12 \text{ kV/mm}^{[1-4]}$,工业制备氧化铝的介电强度可达到 $30 \sim 40 \text{ kV/mm}$ 或更高的水平^[2-4]。另一方面,氧化铝价格低廉,且制作铝电容器的工艺也比较成熟,因此铝电容器成为目前使用最广泛的电容器元件。

1.1.2 阴极与阳极的电容参数关系及电容器铝箔

由图 1.1 可以看出,如果该电容器整体承受的工作电压为 U ,则阴极氧化铝膜和阳极氧化铝膜承受的电压分别为 U_c 和 U_a ,且有:

$$U = U_c + U_a \quad (1.2)$$

具有电容特性的阴极氧化铝膜和阳极氧化铝膜实际上形成了互相串联的关系。根据电容器的串联电路原理和式(1.1),阴极氧化铝膜电容 C_c 和阳极氧化铝膜电容 C_a 与总电容 C 及电压有如下关系:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_c} + \frac{1}{C_a} \quad (1.3)$$

$$\frac{U_c}{U_a} = \frac{C_a}{C_c} = \frac{d_c}{d_a} \quad (1.4)$$

在图 1.1 所示的阴极上通常只是一层非常薄的氧化铝膜。由式(1.1)可知,在 d_c 很小的情况下阴极氧化铝膜电容 C_c 会非常高,进而使式(1.3)右侧第一项的值接近 0;因此图 1.1 所示电容器容量的高低主要取决于阳极氧化铝膜电容 C_a 。另一方面,对比式(1.2)和式(1.4)可以发现,工作电压 U 由阴极氧化

铝膜和阳极氧化铝膜分别承担,且两者所承受的电压 U_c 和 U_a 分别与其电容 C_c 和 C_a 成反比。由此可见,阴极氧化铝膜电容 C_c 非常高时,阴极氧化铝膜实际所承受的工作电压很低;电容器的工作电压主要由阳极氧化铝膜承担。

可以用通过浸入某种电解质而制成的电解纸把阴极和阳极隔离开,然后把互相平行的阴极氧化铝膜、电解纸、阳极氧化铝膜卷绕成圆柱状,即可制成电容器元件。通常要求电解质具有低的交流介电损耗和高的直流电阻。图 1.2 给出了铝电解电容器的卷绕示意图^[5],阴极氧化铝膜、电解纸、阳极氧化铝膜卷绕后放入金属外壳中,再分别把阴极氧化铝膜和阳极氧化铝膜用导电引线引出,即制成了可以使用的铝电解电容器产品。

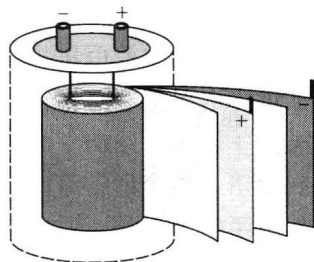


图 1.2 铝电解电容器及其卷绕示意图
(影线区:电解纸;虚线:金属外壳)

铝电解电容器的结构特点决定了阳极氧化铝膜应具备尽可能大的电容量和尽可能高的耐压能力;夹入的电解纸可取代阴极氧化铝膜而成为与阳极氧化铝膜对峙的阴极,因此实际上主要是阳极氧化铝膜承担了铝电解电容器的介电功能。由此可见,阳极氧化膜的制作水平决定了铝电解电容器的技术质量水平^[6]。

目前,人们尚很难以非常经济的手段用氧化铝直接而大规模地制作铝电解电容器。通常首先借助成形加工的方式生产出一定厚度的金属铝箔,称为光箔;然后对铝箔表面进行特定控制的氧化处理以大面积地获得一定厚度的、连续的、可承受一定电压的氧化铝膜,用以制作铝电解电容器。图 1.2 所示的阳极氧化铝膜和阴极氧化铝膜实际上是附着在金属铝箔上的氧化铝膜。金属铝箔经氧化处理后,未被氧化的铝箔基体起着承载氧化铝膜和导电体的作用。

1.1.3 电容器铝箔高比电容化原理

由式(1.1)电容量的公式可以看出,当介电材料确定为氧化铝后, ϵ_0 和 ϵ_r 都是常数。如果想要提高电容器的容量,就需要提高图 1.1 所示氧化铝膜的对峙面积 S 或降低氧化铝膜的厚度 d 。设计电容器时并不能随意降低氧化铝膜的厚度 d ,因为氧化铝膜需要有一定的介电强度,即承受一定电压而不被击穿的能力。当电解电容器的工作电压确定后,氧化膜厚度的下限就确定了,这时只有通过增加介电薄膜的面积才能够获得高的电容量。然而简单地增加面积虽然可以增加电容量,但也同时会增加电容器的体积,因此并不符合电器产品小型化发展的要求。

人们通过探索和研究发现,借助特殊的电化学腐蚀技术可以在铝箔表面腐

蚀出大量一定尺寸的隧道或密布的细小孔坑,使同样铝箔面积上可生成的氧化铝膜的表面积大幅度提高;由此可以明显增加铝电解电容器的比电容,即单位铝箔面积的电容容量。如上所述,需要在铝箔表面生成氧化铝膜以用做介电材料;氧化膜的厚度与工作电压密切相关,电压高,则所需氧化膜的厚度增加。因此,根据电容器的不同的工作电压,铝箔表面所腐蚀出的隧道或孔坑的尺寸也有所不同。高比电容电解电容器铝箔可以分为阴极铝箔、高压阳极铝箔和低压阳极铝箔三大类^[6]。图 1.3 给出了高比电容电解电容器铝箔表面腐蚀后的侧面结构示意图。在铝箔上制作出隧道或孔坑可以在不增加甚至减少铝箔重量的前提下极大地增加铝箔的表面积,为大幅度地提高氧化铝介电薄膜的面积提供了前提。阴极铝箔的工作电压最低,而要求的比电容最高,因此阴极铝箔表面的孔坑最为细密。高压阳极铝箔的工作电压最高,需要比较粗大的腐蚀隧道以容纳较厚的氧化铝膜,低压阳极铝箔的工作电压介于阴极铝箔和高压阳极铝箔之间,需要略粗大、稀疏的腐蚀孔坑。

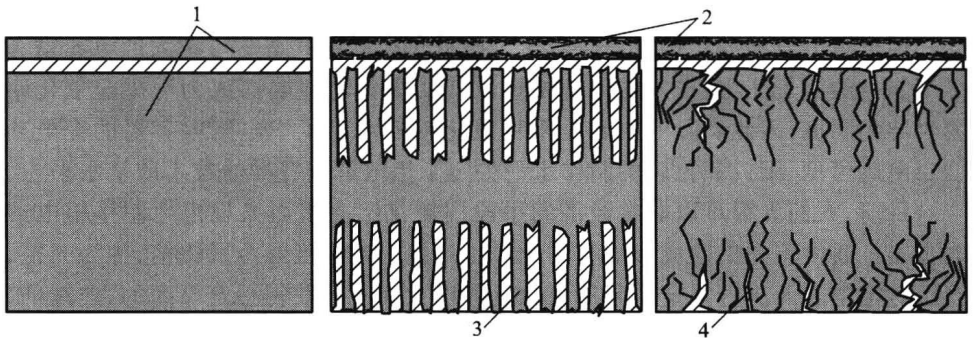


图 1.3 高比电容电解电容器铝箔腐蚀侧面结构示意图

(1—未腐蚀铝箔, 2—阴极铝箔及细密的腐蚀孔坑, 3—高压阳极铝箔及粗大的腐蚀隧道, 4—低压阳极铝箔及略粗疏的腐蚀孔坑;影线区:电解质)

借助特定腐蚀技术使铝箔表面产生腐蚀隧道或孔坑后,需要对隧道壁或孔坑壁作氧化处理,称为化成,以形成氧化铝介电薄膜。腐蚀和化成加工后的铝箔分别称为腐蚀箔和化成箔。阴极铝箔的工作电压非常低。通常可以把工作电压在 150 V 以下的阳极铝箔称为低压阳极铝箔^[7]。随着耐压值的升高,所制成腐蚀孔坑的尺寸会逐渐增大,以便制作较厚的氧化铝膜,进而在氧化膜不堵塞孔坑的条件下制成耐压能力较高的氧化铝膜。工作电压确定后,氧化铝膜的厚度 d 也就确定了。图 1.4 给出了表达这一关系的示意图。制作耐压值在 350 V 以上的高压阳极铝箔时,所需的腐蚀孔坑的尺寸会明显加大。这时常规的低压铝箔腐蚀的方法已经不足以实现均匀分布的大尺寸腐蚀孔坑,因而需要对高压阳极

铝箔采用隧道腐蚀技术,以获得垂直于铝箔表面的粗大直隧道结构^[8]。

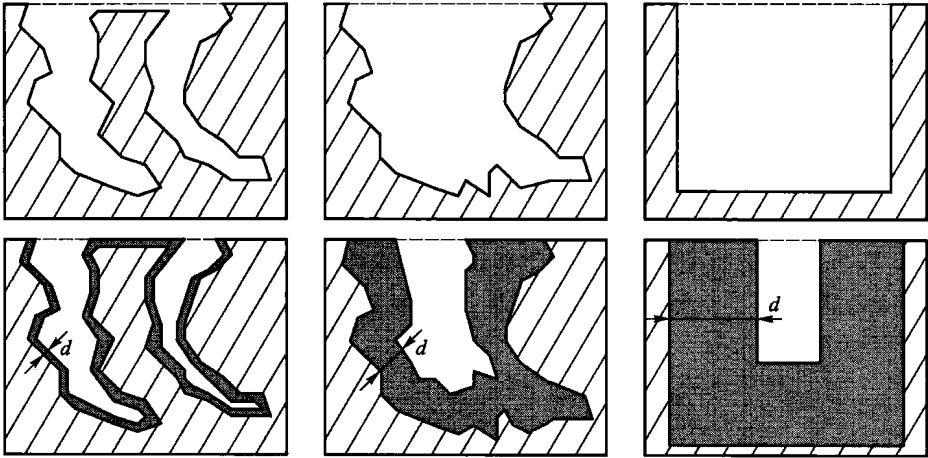


图 1.4 铝箔腐蚀结构(上)、其内氧化膜(下)与耐压关系示意图

(左:耐压值偏低的薄氧化膜铝箔;中:耐压值偏高的厚氧化膜铝箔;
右:耐高压、隧道壁厚的氧化膜铝箔。深色区:氧化铝膜;影线区:铝基体)

可以从图 1.4 看出,随着耐压值的升高以及腐蚀孔坑或隧道尺寸的变大,不仅铝箔表面孔坑和隧道密度减少,而且铝箔总表面积提高的幅度,即腐蚀孔坑壁总面积提高的幅度也会下降。工作电压与腐蚀孔坑的这种关系导致随铝箔耐压值的升高,铝箔可实现的最高比电容呈下降的趋势。图 1.5 示意性地给出了阳极铝箔耐压值与可实现最高比电容大致的关系。当然,在耐压值相同的条件下,

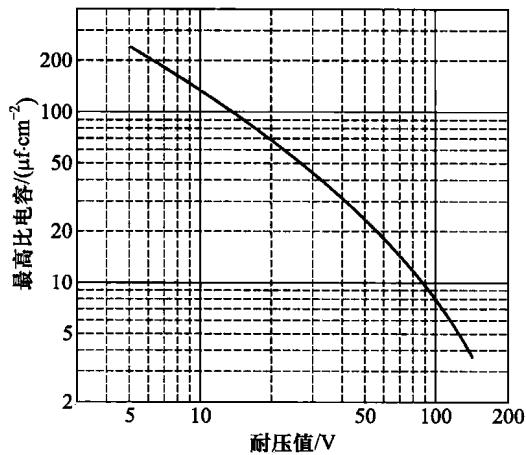


图 1.5 阳极铝箔的耐压值与最高比电容的关系示意图

通过调整铝箔内部组织结构和腐蚀工艺仍可以进一步提高铝箔的比电容。阴极铝箔的比电容通常为 $500 \mu\text{f}/\text{cm}^2$ 以上。低压阳极铝箔的比电容为 $10 \sim 100 \mu\text{f}/\text{cm}^2$, 高压阳极铝箔的比电容一般小于 $1 \mu\text{f}/\text{cm}^2$ [6]。

目前报道的工业氧化铝的介电强度可达到 $50 \text{ kV}/\text{mm}$ 以上 [3]。然而, 氧化铝的介电强度也与氧化铝膜的厚度密切相关; 氧化铝膜的厚度越低, 则介电强度越高。图 1.6 给出了人们观察到的氧化铝膜的厚度与其介电强度和击穿电压的大致关系 [9]。随氧化铝膜厚度的降低, 其击穿电压 (氧化铝膜厚度 \times 介电强度) 也在下降; 但可以推断出, 当氧化铝膜的厚度降低到微米以下的水平时, 其介电强度会达到数百千伏每毫米的水平; 因此电解电容器铝箔表面的氧化膜厚度通常都不会超过 $1 \mu\text{m}$ 。

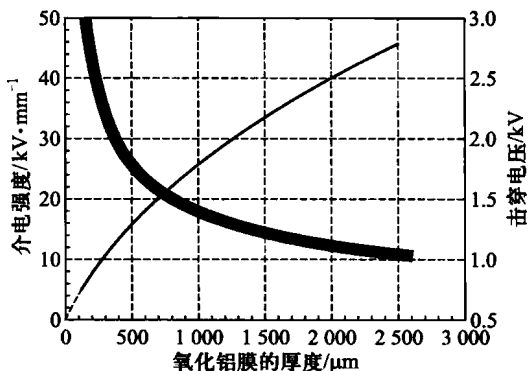


图 1.6 多晶氧化铝膜的厚度对介电强度(粗线)和击穿电压(细线)的影响趋势示意图 (50 Hz)

1.2 电容器铝箔的基本加工工序简述

1.2.1 铝电解电容器的基本生产流程

通常需要大量采用高纯铝制造电解电容器铝箔, 这里指占电解电容器铝箔主体的阳极铝箔。从最初的氧化铝原料到最终生产出可以绕制铝电解电容器的化成箔, 相关生产流程主要包括高纯铝生产、光箔生产、腐蚀化成箔生产三个阶段。高纯铝生产的基本流程包括 [10]: 对铝土矿作溶出、分解和煅烧加工以获得氧化铝原料, 借助电解法生产原铝 ($>99\% \text{ Al}$), 利用三层液法或偏析法生产高纯铝 ($>99.99\% \text{ Al}$)。在电解电容器铝箔生产行业把原铝也统称为普通铝, 高纯铝也称为精制铝。光箔生产的基本流程包括: 高纯铝的溶解、配料和半连续铸造,