

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H01G 9/055

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94194250.3

[45]授权公告日 1999 年 11 月 10 日

[11]授权公告号 CN 1046370C

[22]申请日 94.11.29 [24]颁证日 99.8.21

[21]申请号 94194250.3

[30]优先权

[32]93.12.1 [33]FR [31]93/14620

[86]国际申请 PCT/FR94/01383 94.11.29

[87]国际公布 WO95/15573 法 95.6.8

[85]进入国家阶段日期 96.5.22

[73]专利权人 皮奇尼·何纳吕公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 切纳尔·布鲁诺

[56]参考文献

JP 平 4-231440 1992. 8.20 C22F1/04

JP 昭 60-63359 1985. 4.11 C22F1/04

审查员 刘名华

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

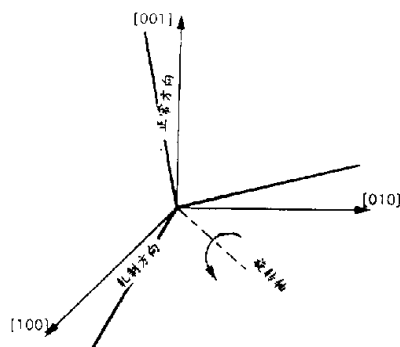
代理人 冯赓宜

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 专用于高性能电解电容器阳极的铝箔

[57]摘要

本发明涉及一种专用作电解电容器阳极的精铝箔。根据本发明的箔的特征在于其取向相对于理想取向偏转 10°至 20°的晶粒数少于 20%。在蚀刻和成形处理后,根据本发明的箔的性能优于使用旧工艺制成的箔。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种专用于高性能电解电容器阳极的铝箔,所述铝箔的依据常规光学技术所测得的晶体结构百分比等于或大于 85%,所述铝箔的特征在于:其取向相对于理想取向偏转 10° 至 20° 的晶粒数少于 20%,其中晶粒取向系依据 *EBSD* 技术(*Electron Back Scattering Diffraction*)测得。

说明书

专用于高性能电解电容器阳极的铝箔

本发明涉及专用于高性能电解电容器阳极的铝箔，更具体地说涉及用作中、高压电解电容器阳极的铝箔。

专用作电解电容器阳极的精铝箔可自厚度为几百毫米的铝锭获得。这些铝锭连续地经过热轧、冷轧及中间退火处理直至最终厚度为0.1毫米。最后的铝带再经过一次再结晶热处理。

在第二步中，在铝带上进行用于扩大外表面面积的电化学蚀刻处理(蚀刻)和用于形成一层氧化物阻挡层的阳极处理(成形)。

众所周知，由于铝带在蚀刻和成形处理之前具有高百分比的取向为 $\{100\}<100>$ (立方结构，也称晶体结构)的晶粒的金相结构，铝带具有高电容。

数项专利涉及用于增大箔上的具有这类取向的晶粒的百分比的处理过程(所谓轧制和热处理的过程)，通常这个百分比称为晶体结构百分比。

FR2113782 法国专利也涉及一项工艺过程，它包括：

1. 冷加工率(定义为厚度变化值与最终厚度值之比)为1000%的冷轧处理。

2. 在最少时间和最多时间的范围内进行从180℃的温度到350℃的温度的中间退火处理，其中最少时间从350℃的5秒变化到

180°的 5 小时,最多时间从 350°的 3 分钟变化到 180°的 150 小时。

3. 变形率(定义为厚度变化值与最终厚度值之比)在 5%与 35%之间的冷加工。

专利号为 JP—60—63360/85 的日本专利申请涉及一个其特征为两部分热轧处理的过程:第一部分在与铸锭方向垂直的方向内进行,第二部分在铸锭方向内进行。

用于确定晶体结构百分比的测量方法以下述原则为基础,样本进行化学腐蚀,一面镜子与箔平行地放置着,即可运用眼睛或图象分析仪确定已抛光的样本表面的百分比。这类方法在日本专利号 JP—60—63360/85 申请中有所描述。

然而,如果 20 多年来我们已知晶体结构可提高电容,如果我们已确定了一些提高晶体结构百分比的处理过程,但我们仍不能掌握工业处理的全部过程。

虽然有高的晶体结构百分比,但工业铝箔上所作电容测试偶然也会给出差的结果。

另一方面,当测试结果不是异常低时,在工业铝箔上获得的电容结果达到电解电容器领域内数年来的最高水平。

申请者确定的目的为提供一种经过蚀刻后可获得稳定的可再生产的提高的电容的精铝箔。

本发明的目的为一种专用作电解电容器阳极的精铝箔,其特征在于:少于 20%的晶粒具有相对于理想取向偏转 10°至 20°的取向。

当密勒指数(100)的结晶面平行于箔平面及密勒指数[010]的晶向保持与箔的轧制方向平行时,该晶粒具有理想取向。

当密勒指数(100)的结晶面和密勒指数[010]的晶向不是分别地

平,依据常规光学技术进行测试,肯定需要高的晶体结构的百分比,但这还不够。

申请者确定的目的为提供一种经过蚀刻后可获得稳定的可再生生产的提高的电容的精铝箔。

本发明目的是提供专用于高性能电解电容器阳极的铝箔,具有等于或大于 85% 的晶体结构百分比,该百分比系依据常规光学技术而测得,该精铝箔的特征在于:其取向相对于理想取向偏转 10° 至 20° 的晶粒数少于 20%,而晶粒取向系依据 EBSD 技术(*Electron Back Scattering Diffraction*)测试得到。

当密勒指数(100)的结晶面平行于箔平面及密勒指数[010]的晶向保持与箔的轧制方向平行时,该晶粒具有理想取向。

当密勒指数(100)的结晶面和密勒指数[010]的晶向不是分别地平行于箔平面和轧制方向时,晶粒取向偏离理想取向。此偏转量可由测出的相对于理想取向的晶粒结晶网的旋转角度表达(见图 1)。

用于电容器中的箔表面上的晶粒的个体取向可在电子扫描显微镜上借助于 EBSO 技术(*Electron Back Scattering Diffraction*)进行测试。在每个被分析的晶粒上一次电子与样本相互作用而形成一层 Kikuchi 网。此网具有晶粒的晶向特性。此技术可用于精确地测试($\pm 1^{\circ}$)很大数量的晶粒的取向。由于统计学的原因,希望至少分析 250 个晶粒。

对正常生产出的大量样本的观察表明,只有极少数晶粒具有 20° 至 40° 的偏转量。偏转量超过 40° 以上时,晶粒保持着轧制变形取向。偏转量小于 10° 以下时,围绕随机方向产生旋转,而当大于 10° 时,系统地围绕靠近轧制方向或横方向的轴产生旋转。

铝箔样本(500mm×1000mm);

四个样本 A1 至 A4 系从四个常规生产的不同带卷上采样所得。这些带卷在旧的工艺条件进行轧制而得:

—冷加工率(定义为厚度变化值与最终厚度值之比)为 1500% 的冷轧处理;

—在 200℃ 下 2 小时的中间退火处理;

—25% 的冷轧处理;

—在 580℃ 下 10 小时的再结晶化的中间退火处理。

四个另外的样本 B1 至 B4 系从另外四个使用特殊轧制方式的带卷上采样所得:

—调整热轧处理工艺,以便减少可产生偏转取向的晶粒的再结晶晶种(控制变形温度和轧制期间的等待时间);

—在限制性曳引的特殊条件下实现两次冷轧处理;

—其它工艺步骤类同于所参考的方式。

8 个样本经采样后被置于比例为 3/3/1 的 $HCl/HNO_3/HF$ 溶液中,此溶液需用 30% 的水进行稀释,浸渍时间为 30 秒,浸渍温度为 30℃。使用常规的镜子方法可确定它们中每个样本上的晶体结构百分比。

随后,用 *ESBD* 技术对此 8 个被采样的样本进行检验。在它们中的每个样本上可确定相对于晶粒取向的乱取向的分布,尤其是相对于理想取向偏转 10° 至 20° 的晶粒的百分比数。

最后,此 8 个样本在用下列方式处理后同样地测试电容:

在 85℃ 温度下每片箔叶浸渍在含有 5% 盐酸 HCl 和 9% 三氯化铝 $AlCl_3$ 的水溶液中。在电流密度为 $10A/dm^2$ 的直流作用下进行蚀

刻共 800 秒钟。然后在 90℃ 温度和 400V 电压下, 在 7% 硼酸 H_3BO_3 和氨水 NH_4OH 的水溶液中形成氧化物。

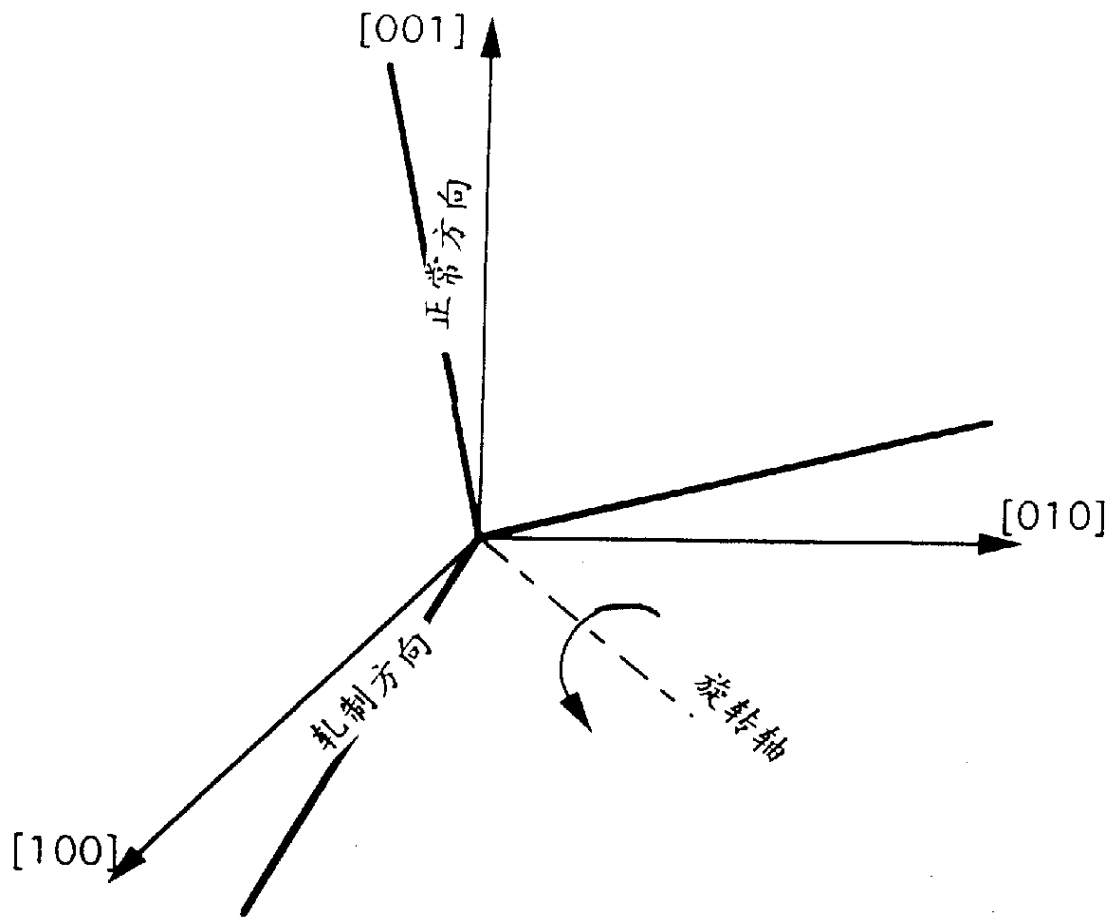
获得的结果归纳于表 1 中。

具体地验证了: 具有标准晶体结构百分比(由常规的光学技术所测得) 的样本 A1、A3 和 A4 表现出比 B 组样本更少的电容。这个电容上的缺陷是由于相对于理想取向偏转 10° 至 20° 的晶粒的高体积百分率(高于 20%)所造成的。

表 1

	晶体结构百分比 (常规测试)	偏转 10° 至 20° 晶粒百分比数 (EBSD 测试)	电容量 μF/cm ²
A1	90	22	6,5
A2	75	30	5,9
A3	93	23	6,6
A4	92	30	6,1
B1	90	15	6,8
B2	92	10	7,0
B3	85	5	7,0
B4	96	10	7,2

说明书附图



(2)