

微量稀土 Y 对高纯铝织构的影响

蒋红辉¹, 刘楚明², 袁湘军¹, 苏杰¹

(1.北京军医学院 医学工程系, 北京 100071; 2.中南大学 材料系, 长沙 410083)

摘 要: 采用晶体取向分布函数(ODF)法研究和分析了在高纯铝中加入微量稀土 Y 对冷轧形变织构和再结晶立方织构的影响。结果表明:在高纯铝中添加微量 Y,可提高铝箔中再结晶立方结构的成分,当 $w(Y)$ 为 0.001 5% 时,立方织构很强;但 Y 添加量的变化不改变冷轧织构类型。作用机理是微量稀土 Y 与高纯铝中杂质元素可形成 $FeYAl_3$ 、 Fe_2YAl_6 、 Fe_4YAl_8 、 Si_2YAl_2 、 Si_4YAl_4 及 Cu_4YAl_8 等化合物,这些化合物的形成能净化基体,退火时有效消除了杂质元素,特别是 Fe 对立方晶核形成和长大的阻碍作用,从而可提高再结晶立方织构成分。

关键词: 高纯铝; 冷轧织构; 立方织构; 晶体取向分布函数

中图分类号: TG113.2

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2003)04-0504-04

衡量电容铝箔质量好坏的关键性能指标之一是高比电容,而比电容的大小直接受高纯铝箔中立方织构的影响。因此,对于制作电解电容器的铝箔而言,关键技术在于如何提高铝箔中立方织构的比例。Engler^[1]等人的研究表明,高纯铝箔的退火织构主要由再结晶立方织构和 R 织构组成。影响高纯铝箔内再结晶立方织构的因素,除了微量元素的种类及组成外,还有轧制工艺、热处理工艺,如均匀化退火、热轧温度、中间退火、冷轧变形量及成品退火等。第 2 相粒子是影响立方织构成分的关键因素,因为 Fe、Si 形成的第 2 相粒子提高了基体铝的再结晶温度,退火时抑制了立方取向晶核的形成,Fe、Si 形成的第 2 相粒子在退火时阻碍亚晶的长大,也抑制具有立方取向晶核的择优生长,从而导致再结晶退火后立方织构成分的降低。国内外众多研究表明^[1,2],Fe 是高纯铝中影响立方织构形成和发展的最有害的杂质元素。作者研究了在高纯铝中添加微量稀土 Y,对高纯铝冷轧织构和再结晶立方织构的影响,探明了提高立方织构成分的途径以及在微量稀土元素作用下高纯铝立方织构的形成规律。

1 样品制备及织构检测

1.1 试样制备

将 4 组高纯铝在真空中频感应炉中熔炼,熔炼时加入 0~0.005 0% 不同质量分数的微量稀土元素 Y,在氧化锌涂层铁模中铸成 19 mm × 100 mm × 150 mm 的长方体锭,其化学成分如表 1 所示。

表1 高纯铝锭的化学成分

样号	$w(Fe)$	$w(Si)$	$w(Cu)$	$w(Mg)$	$w(Mn)$	$w(Y)$	$w(Al)$
1	0.003 7	0.000 7	0.002 6	0.001 8	<0.001 0	0	余量
2	0.003 5	0.000 7	0.002 7	0.001 6	<0.001 0	0.001 5	余量
3	0.003 7	0.001 1	0.002 9	0.002 2	<0.001 0	0.003 0	余量
4	0.003 9	0.001 9	0.004 6	0.002 9	<0.001 0	0.005 0	余量

4 组铸锭均在箱式电阻炉中进行 610 °C/10 h 均匀化,然后在 520 °C 下热轧至 4.5 mm,终轧温度 290 °C

收稿日期: 2003-03-04.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971067); 国家“973”重点基础研究发展规划基金资助项目(G1999064908).

作者简介: 蒋红辉(1975-),女,湖南浏阳人,助教,硕士.

左右,热轧板经 190 °C / 1 h + 500 °C / 2 h 中间退火,冷轧至成品厚 0.11 mm,最后在真空炉中进行 230 °C / 3 h + 420 °C / 2 h + 500 °C / 2.5 h 成品退火.

1.2 结构检测

结构检测在德国亚琛(Aachen)工业大学 Lü-2 型全自动 X 射线衍射仪上进行. 采用 Schulz 反射法测定 {111}、{220}、{200}、{311} 4 个不完整极图,极图测量范围为 $\alpha = 0 \sim 85^\circ$, $\beta = 0 \sim 360^\circ$, 测试电压 $U = 35 \text{ kV}$, 管电流 $I = 30 \text{ mA}$, Cu 靶辐射. 利用 Bunge 级数展开法^[3]计算晶体取向分布函数 (orientation distribution function, ODF) ($l_{\max} = 22$). 为了消除鬼峰效应,采用高斯正态分布函数模型^[4]计算真 ODF ($l_{\max} = 23$). 取向分布函数是用一个三维取向空间来表达晶体的取向分布. 用 3 个互相独立的角度 ($\varphi_1, \varphi, \varphi_2$) 来确定晶体的三维取向空间,因此,若用 $g = (\varphi_1, \varphi, \varphi_2)$ 表示空间某一取向,则可用取向分布函数 (ODF) $f(g)$ 来表示空间取向 g 上的取向分布密度. 为了形象直观地表示材料中晶体的取向分布,常采用截面图形,即垂直于取向空间内的某一欧拉角坐标轴,从取向空间中截取若干等间距的取向面 (一般从 0° 开始以 5° 为间隔),然后在各取向面上绘出取向密度等值线. 对于 FCC 金属,通常以恒 φ_2 截面图 (即垂直于 φ_2 方向的截面) 表示. 面心立方金属各晶粒的取向总是倾向于聚集在取向空间内不同的取向线附近. α -取向线表示 $\varphi_1 = 0 \sim 90^\circ$, $\varphi = 45^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$ (或 90°), α 取向线上的重要取向有高斯取向 $G(0^\circ, 45^\circ, 0$ 或 $90^\circ)$ 即 $\{011\} \langle 100 \rangle$ 和黄铜取向 $Bs(35^\circ, 45^\circ, 0$ 或 $90^\circ)$ 即 $\{011\} \langle 21\bar{1} \rangle$. β -取向线表示的是 $\varphi_2 = 45 \sim 90^\circ$ 之间的主要取向,其 φ_1 和 φ 值不很确定,随不同金属及不同变形条件略有变动. β -取向线上的重要取向有黄铜 Bs 取向, S 取向 ($59^\circ, 37^\circ, 63^\circ$) 即 $\{123\} \langle 634 \rangle$ 和铜取向 $Cu(90^\circ, 35^\circ, 45^\circ)$ 即 $\{112\} \langle 11\bar{1} \rangle$ 等. 另外, R 取向 ($57^\circ, 29^\circ, 63^\circ$) 即 $\{124\} \langle 21\bar{1} \rangle$ 也在取向线附近.

2 实验结果

图 1 为 $w(Y)$ 分别为 0, 0.001 5%, 0.003 0% 及 0.005 0% 的 0.11 mm 厚各冷轧铝箔的 ODF 图, 图 2 是相应的晶体取向线分析. 由图 1 可见, 各试样冷轧形变织构类型都相似, 都为面心立方金属轧制织构, 即由 Bs、Cu 及 S 织构组分组成. 但 Y 的添加量不同则各织构组分强度不同, 4 组试样比较而言, 无 Y 试样的 S 织构组分很强, 而 Cu 织构弱; 加 Y 试样的 Cu 织构组分都比较强, 但在 $w(Y) = 0.003 0\%$ 的试样及 $w(Y) = 0.005 0\%$ 的试样中 Bs 织构组分也较强, 还含有少量的 G 织构组分, 如图 2 所示.

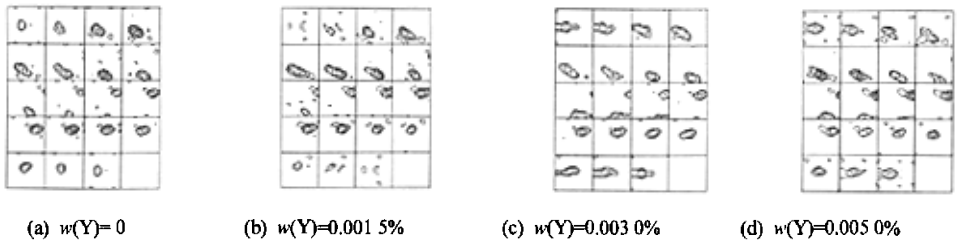


图1 0.11 mm厚冷轧铝箔的ODF图

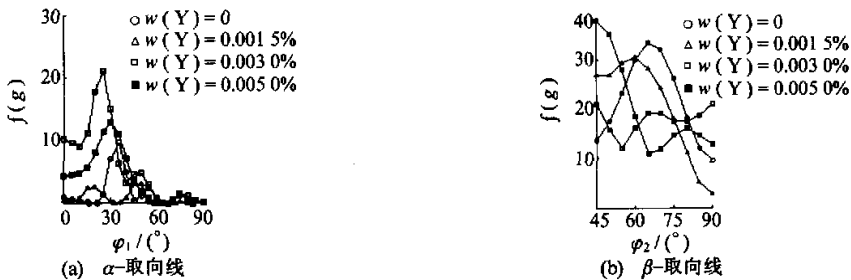


图2 0.11 mm厚冷轧铝箔晶体取向线分析

图3为成品退火后软态箔的ODF图。由图3可知,各试样再结晶结构主要是由较强的立方结构和较弱的R结构组成;添加微量Y,提高了铝箔立方结构组分。但Y的加入量不同则立方结构组分强度明显不同,当 $w(Y)$ 为0.001 5%时,立方结构的取向密度 $f(g)$ 最大, $f(g) = 87.44$,R结构最弱。随着 $w(Y)$ 的继续增加,立方结构取向密度反而减小,如图3(c)中 $f(g) = 80.64$,而图3(d)中 $f(g) = 68.14$ 。

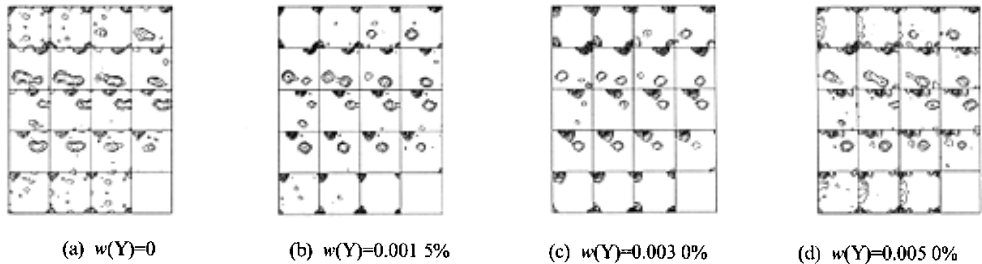


图3 0.11mm厚软态铝箔的ODF图

3 分析及讨论

有文献分析表明,立方结构的强弱取决于基体中Fe的质量分数及存在状态^[5],当基体中Fe的质量分数大于其溶解度时,立方结构的发展将受到限制,R结构得到发展;若Fe得到充分析出,Fe在基体中的浓度将大大降低,R结构的发展将受到限制,而使立方结构得到充分发展。Fe的存在状态除了受Fe本身质量分数以及工艺条件,如:热轧温度、中间退火制度、冷轧变形量及成品退火制度等的影响外,还受与其他微量元素的相互作用的影响。

根据Al-Y系相图^[6]可知,Y在铝中的溶解度极小,在共晶温度910 K时,最大溶解度只有0.17%,900 K时下降到0.15%,800 K时只有0.08%,室温下近似为0。在Al-Y二元系中,稀土Y与Al形成 Al_3Y 化合物,但由于高纯铝中Fe、Si、Cu等多种杂质,Y与这些杂质可形成 $FeYAl_3$ 、 Fe_2YAl_6 、 Fe_4YAl_8 、 Si_1YAl_2 、 Si_2YAl_2 、 Cu_4YAl_8 、 Mn_4YAl_8 等多种化合物^[6],这些含Fe、Si等化合物的形成能净化基体,退火时有效消除了杂质元素特别是Fe对立方晶核形成和长大的阻碍作用,从而可使立方结构成分提高。

由图1、2可以看出,冷轧形变结构主要由Bs、Cu及S结构组分组成,微量稀土Y的加入没有改变结构类型。研究表明^[7],冷轧形变结构直接影响着再结晶立方结构的形成和发展。加Y后的Cu取向密度均大于未加Y的Cu取向密度,退火时Cu结构有利于再结晶立方结构的形成。再结晶退火时立方晶核在Cu取向变形基体的过渡带内优先形核^[8],为强的再结晶立方结构的发展提供了良好的条件。

从图2冷轧结构的晶体取向线上可看出,无Y试样及 $w(Y) = 0.003 0\%$ 、 $0.005 0\%$ 的试样中Bs结构取向密度较大。分析表明^[9],Bs结构退火时易发生回复,从而阻碍了立方结构的形成和发展。而 $w(Y) = 0.001 5\%$ 的试样 α -取向线上的Bs取向密度最小,因而对立方结构形成的抑制作用最弱。

以上分析可知,添加微量的稀土Y,有利于再结晶立方结构的加强。但再结晶退火后各试样立方结构的强度并不与稀土加入量成正比,同一冷轧变形程度下 $w(Y) = 0.001 5\%$ 的试样立方结构最强,如图3所示,当稀土加入量超过一定量时,立方结构反而减弱。因此,微量元素的添加量要适量,一般要求杂质与添加元素总量控制在 $w = 0.010\%$ 以下。否则,稀土量过多,对晶界迁移阻碍作用增加,退火时降低大角度晶界迁移速度,延缓了再结晶,使得立方结构减弱。而且微量元素过多也会对电容铝箔的力学性能、腐蚀性能等产生不良影响。本实验 $w(Y) = 0.001 5\%$ 时获得最强的立方结构。

4 结论

1) 在高纯铝中添加微量稀土Y,可提高退火后铝箔中再结晶立方结构的成分。但微量Y添加量的变化不改变冷轧结构类型。2) $w(Y) = 0.001 5\%$ 时,成品退火后铝箔立方结构最强,R结构最弱。3) 立方

织构的强度取决于基体中杂质元素 Fe 的浓度,这又与稀土添加量有关。

参考文献:

- [1] ENGLER O, MOO-YOUNG H. Evolution of cube texture in high purity aluminum capacitor foils by continuous recrystallization and subsequent grain growth[J]. Materials Science and Engineering, 1999, A271: 371-381.
- [2] SUZUKI T, ARAIK, SHIGA M, et al. Impurity effect on cube texture in pure aluminum foils[J]. Metallurgical Transactions A, 1985, 16A(1): 27-36.
- [3] BUNGE H J. Mathematische Methoden der Texturanalyse[M]. Berlin: Akademie Verlag, 1969.
- [4] LÜCKE K, POSPIECH M J, VIRNICH K H, et al. On the problem of the reproduction of true orientation distribution from pole figures[J]. Acta Metall. 1981, 29: 167-185.
- [5] 沈行素, 吴琦, 蒋建新. Fe, Si 杂质含量对电解电容顺低电压阳极铝静电容量的影响 [J]. 电子元件与材料, 1995, 14(2): 1-7.
- [6] 张伟成, 张淑荣, 侯爱芹. 稀土在铝合金中的行为[M]. 北京: 国防工业出版社, 1992.
- [7] KAMIGO T, ADACHIHARA H, FUKUTOMI H, et al. Development of cube texture in aluminum single crystals if a stable orientation[J]. Acta Metall. 1992, 40(4): 693-698.
- [8] HJELLEN J, ØRSUND R, NES E. On the origin of recrystallization textures in aluminum[J]. Acta Metall. 1991, 39(7): 1377-1404.
- [9] HIRSCH J, MAO W M, LÜCKE K. Modulation of rolling and recrystallization textures of aluminium by variation of starting texture[A]. Proceeding Aluminium Technology 86[C]. London: The Institute of Metals, 1986. 303-309.

Effect of Rare Earth Y on the Textures of High Purity Aluminum

JIANG Hong-hui¹, LIU Chu-ming², YUAN Xiang-jun¹, SU Jie¹

(1. Department of Medical Engineering, Beijing Martial Medical College, Beijing 100071, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effect of adding trace rare earth (Yttrium) on cold rolling texture and recrystallization texture of high purity aluminum is investigated and analyzed in detail by means of crystal orientation distribution functions (ODF). The experimental results show that the adding of trace yttrium has not changed the type of cold rolling texture. However, the cube recrystallization texture can be strengthened with the increasing of the content of element Y. The cube texture is the strongest when $w(Y)$ is 0.0015%. The rare element Y may combine with the other impurities to form metallic compounds, such as $FeYAl_6$, Fe_6YAl_6 , Fe_4YAl_6 , Si_1YAl_2 , Si_2YAl_2 and Cu_4YAl_6 . When the precipitation of these particles in the matrix is nearly completed and the Fe concentration in the matrix become low, the cube recrystallization texture develops well.

Keywords: high-purity aluminum; cold rolling texture; cube texture; crystal orientation distribution function