

铝电解电容在湿热环境下的贮存可靠性

刘慧丛 邢 阳 李卫平 朱立群

(北京航空航天大学材料科学与工程学院空天材料与服役教育部重点实验室,北京 100191)

文 摘 针对电子设备中的铝电解电容在贮存环境下的失效问题,通过对铝电解电容进行湿热贮存试验,考察了湿热环境引起的铝电解电容外观状态和电性能的变化,并对试验中出现的失效现象进行了分析。结果表明,铝电解电容在湿热环境下出现了引脚腐蚀和橡胶塞长霉的失效现象;环境温度对铝电解电容贮存可靠性有重要影响,温度超过 40℃ 引脚腐蚀速度会大大加快。温度在 30℃ 适宜霉菌生长,温度超过 30℃ 后没有长霉现象。阳极箔上的阳极氧化膜被腐蚀是铝电解电容在湿热环境下出现电容量和漏电流增大的原因。

关键词 铝电解电容,湿热环境,贮存试验,失效

Storage Reliability of Aluminum Electrolytic Capacitors in Hygrothermal Environment

Liu Huicong Xing Yang Li Weiping Zhu Liqun

(Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract In view of the failure problem of aluminum electrolytic capacitors in storage environment, electrolytic capacitors were investigated through humid heat test. The influence of hygrothermal environment on the surface state and electric performance of aluminum electrolytic capacitors was evaluated. And the failure phenomena were observed and analyzed. The results showed that corrosion of lead and molds of rubber plug occurred on aluminum electrolytic capacitors in hygrothermal environment. Temperature had great effect on the storage reliability of aluminum electrolytic capacitors. Corrosion rate of lead was accelerated when the temperature was higher than 40℃. The suitable temperature for molds growth was 30℃. No mold was found in the rubber plug when temperature was higher than 30℃. The capacity and leakage current of aluminum electrolytic capacitors increased with storage time, which was caused by the corrosion of aluminum oxide film on anode foil.

Key words Aluminum electrolytic capacitors, Hygrothermal environment, Storage test, Failure

1 引言

铝电解电容器因其容量大、价格低等优点被广泛应用于各种电子线路中^[1-2],其质量直接影响电路系统的性能。铝电解电容的电介质是一层很薄的氧化膜,并有衬垫纸和工作电解液存在^[3-4],长期贮存时会发生材料的物理化学变化,造成电容器质量下降甚至发生失效。在湿热环境下,铝电解电容可能会发生电解液泄漏,水汽也可能渗入电容芯子造成质量下降^[5-7]。有研究认为影响电容器贮存的环境因素主要是温度和湿度^[8]。因此,研究铝电解电容在湿热环境下的贮存可靠性有重要意义。

目前有关铝电解电容可靠性的研究大多是针对

使用过程中一定的温度环境进行的,如赵石华^[9]等进行了电子节能灯用高压铝电解电容器耐高温技术的研究,何敬华^[10]等研究了钽电解电容器的耐久性试验。而针对贮存过程中湿热环境中铝电解电容性能变化的研究还很少见。

本文针对铝电解电容进行湿热贮存实验,考察湿热环境引起的铝电解电容外观状态和电性能的变化,并对试验中出现的腐蚀、长霉等失效现象进行分析。

2 实验

选用 CD110 型(50 V、10 μF)铝电解电容进行湿热贮存。实验前测试样品的电性能,剔除不合格样品。室温下测量铝电解电容的初始电性能参数,观察

收稿日期:2009-07-25

基金项目:中国航天科技集团公司航天科技创新基金资助项目(CASC0504)

作者简介:刘慧丛,1975 出生,博士,主要从事材料的腐蚀与防护研究。E-mail: liuhc@buaa.edu.cn

其初始外观状态后放入湿热试验箱,在相对湿度为95%、温度分别为30、40、50、60℃条件下进行贮存试验。经过一定时间取出试样进行检测,包括:

(1)外观检查,用GE5型爱国者数码观测王检查铝电解电容外观;

(2)电性能参数检测,用UT39B型万用表和半导体参数测试仪测量铝电解电容的电容量和漏电流的变化;

(3)质量变化,用BS224S型精密天平(精度0.1mg)测量实验前后铝电解电容的质量变化;

(4)微观形貌观察和成分分析,用JSM-530型扫描电镜和LINK ISIS型能谱仪进行铝电解电容的腐蚀形貌观察和成分分析。

3 结果和讨论

3.1 铝电解电容在湿热环境下的外观变化

3.1.1 金属引脚腐蚀

湿热实验后发现铝电解电容的铝壳和外面包裹的聚氯乙烯膜外观上没有发生变化,而铝电解电容的金属引脚部分出现了腐蚀。该金属引脚以低碳钢为基

材,中间镀铜,表面镀层为锡铅合金。图1为金属引脚在湿热试验前后的腐蚀形貌,可以看出湿热试验之前引脚表面较平整,而试验后引脚表面出现了颗粒状的腐蚀产物,镀层出现小鼓泡和开裂现象。对腐蚀产物进行成分分析,结果表明其成分为O、Cu、Sn、Pb。

分析其腐蚀行为,金属引脚在生产及加工过程中镀层表面不可避免的存在着裂纹和针孔等缺陷(图2),在一定的温度和湿度下,由于金属表面的毛细管作用以及物理和化学吸附作用,水汽很容易在镀层表面的缺陷附近凝聚,形成水分子膜。这层水分子膜来源于大气,其中含有的微量酸、碱、盐等电解质能大大增加水的导电率。于是,在裂纹和针孔处,以含有杂质离子的水分子膜为电解液,引线上两种电极电位不同的金属可以构成腐蚀原电池。由于表面镀层上的Sn电极电位较低(约为-0.14V),在腐蚀时Sn优先腐蚀。如果缺陷处有Cu暴露,由于Cu电极电位较高(约0.34V),则会与Sn形成Sn-Cu原电池,以Sn为阳极,Cu为阴极,发生式(1)~(2)的反应,Sn不断溶解,在裂纹和针孔处生成腐蚀产物。



图1 湿热试验前后的金属引脚表面微观形貌

Fig.1 Morphologies of metal lead before and after humid heat test

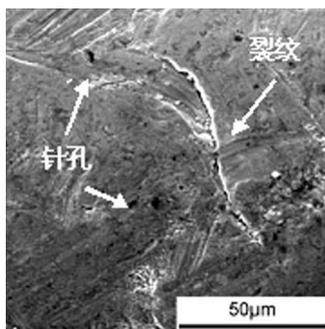


图2 金属引脚表面的裂纹和针孔

Fig.2 Cracks and micro-pores on metal lead surface

暴露时,由于Fe电极电位更低(约-0.44V),与Cu镀层又构成了Fe-Cu原电池,发生如式(3)~(4)的化学反应,基体被腐蚀。

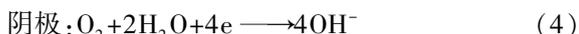
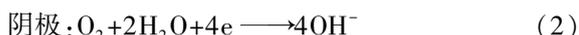


表1列出了95%相对湿度下贮存2400h后铝电解电容金属引脚的腐蚀情况。可以看出金属引脚的腐蚀随着温度的升高而腐蚀程度加重。从反应动力学来讲,温度是促进腐蚀反应的动力之一,一般温度每升高10℃,化学反应增加2~3倍,因而影响腐蚀速率的许多因素将随温度而变化。对于湿热环境中这种薄液膜下的金属腐蚀而言,温度在40℃以下对腐蚀反应速度影响不大,但在40℃以上腐蚀反应速度就很快。



如果镀层表面的裂纹和针孔较深,使基体低碳钢

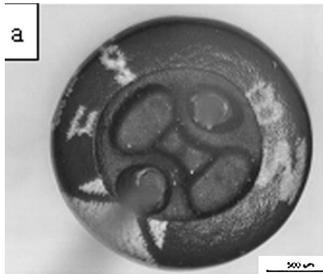
表1 95%相对湿度不同温度下贮存
2 400 h后铝电解电容引脚腐蚀情况

Tab.1 Corrosion of aluminum electrolytic capacitors leads in 95% relative humidity at different temperatures for 2 400 h

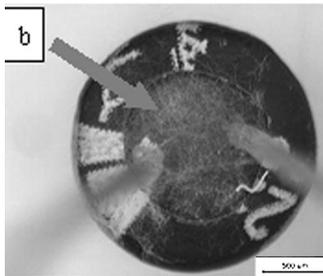
温度/℃	腐蚀情况
30	表面变暗,无腐蚀点
40	表面变暗,无腐蚀点
50	表面变暗,引脚根部有零星黑点,腐蚀面积<5%
60	表面变暗,有小块黑斑,个别电容腐蚀面积超过10%

3.1.2 霉菌生长

铝电解电容在30℃、95%相对湿度贮存2 400 h后,在橡胶栓处长出了蛛网状的霉菌,如图3所示。长霉污染会影响电子产品外观质量,导致绝缘性能下降,局部击穿和短路会改变精密仪器的频率阻抗特性;还会使电子产品或材料保护层脆化、开裂、起泡;另外霉菌分泌的各种有机酸和酶还会引起产品或材料结构变化,产生故障^[11]。



(a) 湿热实验前



(b) 湿热实验后

图3 30℃、95%相对湿度下贮存2 400 h铝电解电容橡胶栓处的霉菌

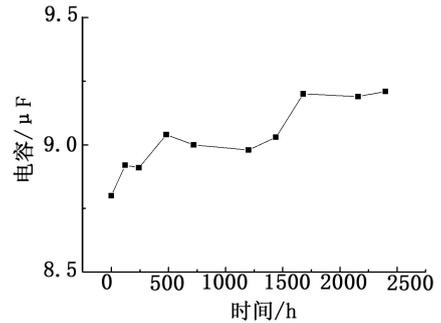
Fig.3 Morphologies of mold growing on rubber plug in 95% relative humidity at 30℃ for 2 400 h

霉菌生长的最适宜温度为20~30℃。在上述湿热贮存实验中,30℃、95%RH的环境条件给霉菌提供了适宜的生长环境,同时铝电解电容的橡胶栓处可能残存着少量溶解出的有机物或从电容中泄漏出的电解液,又给霉菌提供了必要的营养物质,霉菌便在橡胶栓处繁殖生长,出现了发霉现象。而当贮存温度高于40℃时,不再适合霉菌的生长,铝电解电容没有发现长霉的现象,说明温度对于霉菌生长有重要的影响。

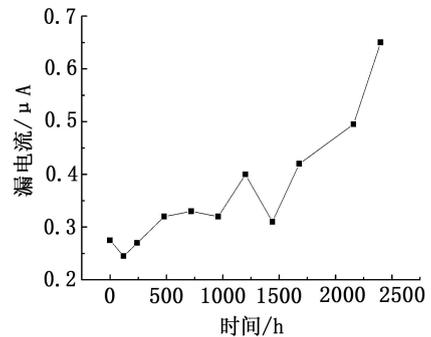
3.2 电性能变化

实验发现在不同温度下贮存的铝电解电容随贮

存时间的增加都出现了漏电流和电容量增大的现象。图4给出了60℃、95%相对湿度下铝电解电容量和漏电流与贮存时间的关系。可以看出,铝电解电容量和漏电流随贮存时间变化不断波动,但总体趋势在增大。文献[12-13]报道,铝电解电容在长期贮存下出现的大部分失效现象都是电容量减小、漏电流增大。而实验中铝电解电容的电容量和漏电流随贮存时间增加都出现了增大的现象。



(a) 电容量



(b) 漏电流

图4 电容量、漏电流与贮存时间关系图

Fig.4 Relationship between capacity and storage time

分析其原因,认为可能是由于阳极箔上铝氧化膜腐蚀造成的。在长期贮存下,由于电容器中的杂质金属离子能够与铝箔组成微电池;工作电解液中的水对铝氧化膜会发生水化侵蚀反应;而电解液中的溶质可能对铝氧化膜还有溶解破坏作用。这些作用都会造成阳极箔上铝氧化膜的侵蚀破坏,使氧化膜变薄。尤其是在湿热环境下,环境中的水汽能够扩散进电容器内部而加速铝氧化膜的腐蚀。图5为实验测得的湿热环境下电容器质量随时间的变化曲线,可以看出湿热环境下电容器的质量随着贮存时间增长不断增加,而且温度越高质量增加越多,证明了环境中的水汽能够进入电容器。阳极箔上铝氧化膜的这种破坏在通电条件下能够得到自我修复,但在贮存条件下由于没有外来电压修补氧化膜,因此暴露的缺陷越来越多,从而导致漏电流增大,同时氧化膜的减薄也造成了电容量的增大。贮存期愈长,氧化膜损伤的可能性愈大,因此漏电流和电容量都随着贮存时间的增长而增大。

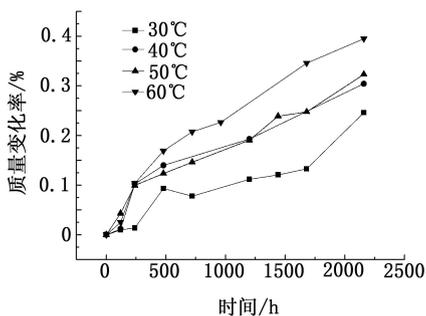


图5 95%相对湿度下铝电解电容质量变化率与贮存时间关系

Fig.5 Relationship between weight changing rate and storage time at 95% relative humidity

应该看到,随着贮存时间的增加,铝电解电容的组成材料及电解液等会逐渐发生变质或泄漏,这些破坏能够引起电容量的衰减。在目前的贮存阶段电容器内部发生的主要是阳极箔铝氧化膜的腐蚀破坏,电解液变质和泄漏等并不明显,但如果贮存时间继续延长,当其他因素引起的电容量的衰减超过由于铝氧化膜腐蚀带来的电容量增大时,预计就会出现电容量减小,漏电流增大的失效现象。

4 结论

- (1) 铝电解电容在湿热环境下长期贮存容易使电容量发生变化,金属引脚出现腐蚀,橡胶塞长霉。
- (2) 环境温度对铝电解电容贮存可靠性有重要影响。温度超过 40℃ 引脚腐蚀速率大大加快。温度在 30℃ 适宜霉菌生长,温度超过 30℃ 后没有长霉现象。
- (3) 贮存过程中阳极箔上的铝氧化膜被腐蚀造成了铝电解电容的电容量和漏电流增大。

参考文献

- [1] 徐向阳,丰磊. 铝电解电容器阳极腐蚀造成产品失效问题的探讨 [J]. 电子产品可靠性与环境试验,2001(5):22-26
- [2] 周平幸. 铝电解电容器在使用中需要注意的问题 [J]. 广播电视信息(下半月刊),2008(4):48-51
- [3] 韦春菜,董海青. 长期储藏和使用中铝电解电容器性能劣化机理. [J]. 电子元件与材料,1999,21(6):531-533
- [4] Geiculescu A C, Strange T F. A microstructural investigation of low-temperature crystalline alumina films grown on aluminum[J]. Thin Solid Films, 2003,426:160-171
- [5] 王新龙,车剑飞. 铝电解电容器中气体析出过程的研究 [J] 电子元件与材料,2001,20(4):21-23.
- [6] 朱立群,黄慧洁,赵波. 丁腈橡胶硫化胶在乙二醇中的加速老化失效及寿命预测[J]. 航空材料学报,2007,27(3):69-73
- [7] Venet P, Darnand H, Grellet G. Detection of faults of filter capacitors in a converter [J]. Paris, Proceedings of 1993 IEEE International Telecommunications Energy conference,1993, 2:229-234
- [8] 吴鸿兵,林震. 某电容器加速贮存寿命试验设计研究 [J]. 环境技术,2007(5):17-21.
- [9] 赵石华,胡勇,黄远彬. 电子节能灯用高压铝电解电容器耐高温技术的研究 [J]. 电子质量,2008(8):37-40.
- [10] 何敬华,连学东. 钽电解电容器的耐久性试验 [J]. 电子产品可靠性与环境试验,2008,26(5):52-54.
- [11] 夏越美,傅耘. 电子产品常用有机涂层防霉特性研究 [J]. 装备环境工程.2007,4(2):32-35
- [12] 马皓,王林国. 铝电解电容器退化分析与故障预诊断 [J]. 电力系统自动化,2005,29(15):68-72
- [13] 孙在利,孙海. 电解电容器的可靠性筛选及失效分析 [J]. 舰船电子工程,2005,25(4):144-148

(编辑 任涛)

新型多功能橡胶改性剂

新型多功能橡胶改性剂可同时提高橡胶的阻燃性、耐烧蚀性能、耐热性、耐油性、粘接性。

1 粉状类牌号有:TH-389、TH-390、TH-391、FBB-389、FBB-390、FBB-391、FBO-389、FBO-390、FBO-391 等。这些都是高分子量的硼酚醛树脂,难以溶解、熔融,以不连续状分散于橡胶中。

2 块状类牌号有:THC-400、FBB-400、FBO-400 等,敲碎后,炼胶时加入可熔融,与橡胶的混合性较好,但硫化时,可部分固化,可能影响橡胶的伸长率。

3 R 系列块状类的牌号有:R10、R20、R30……R100、RB10、RB20、RB30……RB100、RBB10、RBB20、RBB30……RBB100 等。这些 R 系列树脂中有丁腈橡胶成份,含有或多或少的不饱和键,在橡胶硫化时,发生共同硫化,这时硼酚醛链段键合到整个的橡胶硫化体系中,硼酚醛分散均匀,能充分发挥耐高温、耐烧蚀、洁净阻燃的功能。实践证明,也可提高拉伸强度、伸长率、粘接强度。不需添加阻燃剂,即可达到离火即灭的效果,且基本无烟或少烟,可明显提高橡胶的烧蚀性能,线烧蚀率可达负值。

4 GFB 共缩聚硼酚醛中,含有不同比例的不饱和和长碳链段,具有内增韧作用。同时由于这种分子内的不饱和和长碳链段与许多热塑性酚醛树脂结构相似,提高了相容性;当加入橡胶时,也可以和橡胶中的不饱和键一起硫化。因此可提高热塑性树脂和橡胶的阻燃性、耐热性等诸多功能,可达到不燃、无烟、洁净阻燃的效果。

以上多种方式可同时采用,也可采取一种或两种方式。

用以上改性剂生产的三元乙丙橡胶、丁腈橡胶烧蚀片已成功用于多个型号产品中。

愿与感兴趣的同仁合作,开辟具有独创性的新材料、新工艺!

公司地址:西安市电子二路国晟大厦 4010 号

网址:www.taihangchina.com 电话/传真:88758316 88219236

经理:张多太 手机:13991922363