



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107059108 A

(43)申请公布日 2017. 08. 18

(21)申请号 201710050996.0

(22)申请日 2017.01.20

(71)申请人 上海材料研究所

地址 200437 上海市虹口区邯郸路99号

(72)发明人 张超 王飞 范立坤 刘凯

(74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司

31225

代理人 褚明伟

(51)Int.Cl.

G25F 3/16(2006.01)

B24B 1/00(2006.01)

B24B 29/02(2006.01)

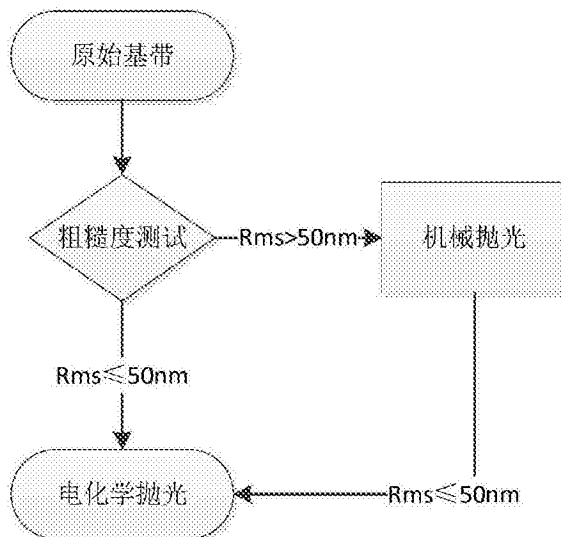
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

## (54)发明名称

一种高温超导带材用哈氏合金基带的复合表面处理方法

## (57)摘要

本发明涉及一种高温超导带材用哈氏合金基带的复合表面处理方法,该方法用以降低哈氏合金基带的表面粗糙度,使哈氏合金基带均方根表面粗糙度小于1纳米,该复方法包括两个处理阶段,第一阶段采用机械抛光方法,使哈氏合金基带的表面粗糙度降低至50纳米以下;第二阶段对机械抛光后的合金基带进行电化学抛光处理,使哈氏合金基带的均方根表面粗糙度进一步降至低于1纳米,满足第二代高温超导体对基带表面粗糙度的要求。与现有技术相比,本发明的表面处理方法简单高效,对原始基带的表面粗糙度要求不高,适合哈氏合金基带的批量化抛光生产,具备实现公里级基带连续抛光作业的能力,可为第二代高温超导用合金基带的国产化供应提供解决方案。



1. 一种高温超导带材用哈氏合金基带的复合表面处理方法, 该复合表面处理方法用以降低哈氏合金基带的表面粗糙度, 使哈氏合金基带均方根表面粗糙度小于1纳米, 其特征在于,

该复合表面处理方法包括两个处理阶段, 第一阶段采用机械抛光方法, 使哈氏合金基带的表面粗糙度降低至50纳米以下; 第二阶段对机械抛光后的合金基带进行电化学抛光处理, 使哈氏合金基带的均方根表面粗糙度进一步降至低于1纳米, 满足第二代高温超导体对基带表面粗糙度的要求。

2. 根据权利要求1所述的一种高温超导带材用哈氏合金基带的复合表面处理方法, 其特征在于, 第一阶段的机械抛光方法采用粗抛和精抛两个抛光单元。

3. 根据权利要求2所述的一种高温超导带材用哈氏合金基带的复合表面处理方法, 其特征在于,

粗抛单元抛光液的各组分质量份配比范围为: 研磨颗粒11~500g、次亚磷酸或次亚磷酸盐1~50g、表面活性剂50~500mg、加水至1L;

精抛单元抛光液各组分质量份配比范围为: 研磨颗粒1~300g、水溶性含氮聚合物0.1~30g、加水至1L。

4. 根据权利要求3所述的一种高温超导带材用哈氏合金基带的复合表面处理方法, 其特征在于, 粗抛单元抛光液中研磨颗粒粒径为200nm, 精抛单元抛光液中研磨颗粒粒径为30nm;

粗抛单元抛光液中表面活性剂为PEG400。

5. 根据权利要求3所述的一种高温超导带材用哈氏合金基带的复合表面处理方法, 其特征在于, 调节粗抛单元抛光液的pH值为9~14, 调节精抛单元抛光液pH值范围为8~12。

6. 根据权利要求2所述的一种高温超导带材用哈氏合金基带的复合表面处理方法, 其特征在于, 粗抛单元的抛光轮的旋转方向与哈氏合金基带前进的方向相反, 精抛单元的抛光轮的旋转方向与哈氏合金基带前进的方向相同。

7. 根据权利要求1所述的一种高温超导带材用哈氏合金基带的复合表面处理方法, 其特征在于, 第二阶段的电化学抛光处理使用的电化学抛光液的成分与重量份为:

体积分数 80%-85%的浓磷酸      75-85,

体积分数 95%-98%的浓硫酸      10-20,

甘油      1-5,

丁二酮肟粉      5-10。

8. 根据权利要求1所述的一种高温超导带材用哈氏合金基带的复合表面处理方法, 其特征在于, 第二阶段的电化学抛光处理的工艺条件为:

控制抛光电流密度为15-40A·cm<sup>-2</sup>, 抛光时间为30-90s, 电化学抛光液用真空泵打入抛光池, 控制抛光液温度为50-60℃, 阳极与阴极之间的间距为10-30mm, 抛光完毕, 使用碳酸钠溶液中和并在无水乙醇和去离子水中进行超声清洗。

9. 根据权利要求1所述的一种高温超导带材用哈氏合金基带的复合表面处理方法, 其特征在于, 第二阶段的电化学抛光处理工艺采用卷对卷工艺模式, 包括步骤: 放卷、粗洗、漂洗、电抛、漂洗、中和、漂洗、精洗、烘干、收卷。

10. 根据权利要求1所述的一种高温超导带材用哈氏合金基带的复合表面处理方法,其特征在於,所述的哈氏合金基带为C-276哈氏合金。

## 一种高温超导带材用哈氏合金基带的复合表面处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高温超导材料的制备领域,尤其是涉及一种高温超导用哈氏合金基带的复合表面处理方法。

### 背景技术

[0002] BSCCO (bismuth strontium calcium copper oxide, 铋锶钙铜氧化物, 为一种Bi系高温超导材料) 一般被称为第一代高温超导体。为了与BSCCO相区别, 人们把YBCO (Yttrium Barium Copper Oxide, 氧化钇钡铜, 为一种Y系高温超导材料) 称为第二代高温超导体或根据其制备工艺称为第二代涂层导体。近年来, 美、日、德等技术发达国家都将第二代涂层导体的实用化研究作为21世纪超导材料研究和发展的热点, 并取得了一系列突破性进展。

[0003] 与Bi系高温超导材料相比, Y系超导体的钉扎力更强, 超导临界电流密度要比Bi系高出两个数量级, 在液氮温度 (77K) 下具有高达7T的不可逆场 (Bi系在相同条件下的不可逆场仅有0.2T), 因此, Y系比Bi系具有更好的磁场特性。采用廉价的金属基带, 使得制备Y系超导体的成本低于Bi系超导体, 规模化制备性价比 (价格/ $K A \cdot m$ ) 甚至可以低于金属铜导线, 具有极高的应用价值和广阔的市场前景。

[0004] 由于YBCO超导层是硬、脆的氧化物, 晶体流动变形性差, 难以通过粉末装管拉拔工艺或者先涂敷再进行后处理的方法实现高性能长带的制备, 必须将超导材料沉积在柔性的金属基带上, 所以, 涂层导体的最底层为金属基带层。目前用于制备第二代高温超导带材的金属基带主要有C-276哈氏合金, 不锈钢和镍-钨合金。金属基带的厚度在50-100微米之间, 宽度在1-10厘米之间。为了避免超导层与金属基带层之间的互扩散, 并提供具有高临界电流密度 ( $J_c$ ) 的YBCO双轴织构生长所需的模板, 需要在超导层与金属基带层之间加入过渡层。过渡层的作用不仅是阻止基带与超导层之间的互扩散, 还要将基带的双轴织构顺延至超导层。

[0005] 基带织构以及表面状况的好坏是制备涂层导体的关键。目前主要有三种工艺路线来制备这样的基带: 轧制辅助双轴织构基带 (rolling-assisted biaxially textured substrates, RABiTS) 技术、倾斜衬底沉积 (inclined substrate deposition, ISD) 技术、离子束辅助沉积 (ion-beam-assisted deposition, IBAD) 技术。

[0006] RABiTS技术是由Oak Ridge国家实验室发明的, 即在一定的形变速率下使金属材料经受轧制的变形作用, 总变形量一般为原材料厚度的95%, 并且通常以每次轧制10%的变形量经多道轧制完成, 每道轧制后要经过退火处理, 轧制完成后还要进行再结晶处理, 以获得理想的{001}<100>织构。RABiTS法制备双轴织构的金属基带的工艺流程简单, 但制备过程中连续的形变热处理操作使得其制造成本难以下降, 已逐渐被日益成熟的IBAD技术所取代。

[0007] IBAD技术与ISD技术类似, 都是在无织构的金属基带上沉积一层具有立方织构的MgO种子层。但是MgO织构的好坏严重依赖基底的光滑度。研究表明, 采用IBAD工艺制备具有

双轴定向生长结构的MgO薄膜晶体的首要条件是必须采用均方根表面粗糙度(RMS)小于1纳米(原子力显微镜扫描面积为 $5 \times 5$ 平方微米)的衬底。然而,由于受到轧机精度、轧辊光洁度及轧制环境清洁度的限制,目前市售的高规格金属基带的表面粗糙度大约在75纳米左右,更一般的则大于100纳米,远远不能满足高温超导带材功能层制备的要求。

[0008] 2003年以前,主要采用连续化机械抛光方法来提高金属基带的表面质量。传统的机械抛光不能有效去除样品表面的变形层,即使经过反复的研磨,也会出现再次变形的可能,即伴随着消除严重变形层又有形成新的变形层的可能。此外,机械抛光方法的抛光速度慢,而且抛光后的表面质量很难达到要求。美国专利US7811972中阐述了一种机械抛光方法。采用粗抛和精抛的两步处理,可以得到表面粗糙度 $RMS < 1$ 纳米的金属基带。但由于抛光速度只有5m/h,远远低于后续的IBAD工艺(镀膜速度 $> 100$ m/h)和MOCVD工艺(镀膜速度 $> 60$ m/h),不适合大规模生产应用。

[0009] 电化学抛光也称电解抛光,在电化学抛光工艺中,将被抛光金属工件作为阳极,不溶性金属板作为阴极,两极同时浸入到电解槽中,通以直流电而产生有选择性的阳极溶解,从而达到工件表面光亮度增大的效果。电化学抛光可以非常有效的去除表面的氧化层和应力层。与传统的机械抛光相比,电化学抛光具有生产效率高、成本低廉和均匀性好等优点。电解液的成分与被抛光金属部件的化学组分相关,需要进行大量的试验,才能找到理想的抛光参数和合适的电解液。另外,使用电化学抛光对金属基带的原始表面粗糙度也有一定要求。美国专利US7,169,286中描述了电化学抛光的方法。实践证明,原始金属基带的表面粗糙度必须低于50纳米,才能有效地获得 $RMS < 1$ 纳米的金属基带。

[0010] 金属有机沉积(Metal Organic Deposition,MOD)工艺,是通过在原始金属基带表面涂布金属有机溶液,干燥后在金属基带表面沉积金属氧化物薄膜,使表面粗糙度达到制备要求。为了达到表面粗糙度 $RMS < 1$ 纳米的水平,往往需要进行多次沉积。例如,为了使表面粗糙度从30纳米下降到1纳米往往就需要20至30次以上的薄膜沉积,大大影响了生产效率。

[0011] 如上所述,现有涂层导体用超导基带表面粗糙度的处理工艺中,或工艺处理时间长,单位时间产能低下,无法满足后续超导材料的制备需求;或工艺稳定性差,工艺的精确度得不到保证,影响超导材料的制备良率,是影响高温超导基带批量生产的关键因素。国产哈氏合金基带受轧制水平限制,表面粗糙度一般在200纳米左右,不能满足电化学抛光工艺对输入基带原始表面粗糙度的要求。

## 发明内容

[0012] 目前,第二代高温超导带材用哈氏合金基带的最后一道表面平整工艺大都采用电化学抛光工艺处理,为了满足电化学抛光工艺对输入基带表面粗糙度的要求,本发明提供一种高温超导带材用哈氏合金基带的复合表面处理方法。

[0013] 本发明采用机械抛光工艺,选用合适的抛光液配比和抛光参数组合,可快速完成对基带表面粗糙度的预处理,达到电化学抛光工艺对原始基带表面粗糙度的要求。

[0014] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0015] 一种高温超导带材用哈氏合金基带的复合表面处理方法,该复合表面处理方法用以降低哈氏合金基带的表面粗糙度,使哈氏合金基带均方根表面粗糙度小于1纳米,该复合

表面处理方法包括两个处理阶段,第一阶段采用机械抛光方法,使哈氏合金基带的表面粗糙度降低至50纳米以下;第二阶段对机械抛光后的合金基带进行电化学抛光处理,使哈氏合金基带的均方根表面粗糙度进一步降至低于1纳米,满足第二代高温超导体对基带表面粗糙度的要求。

[0016] 第一阶段的机械抛光方法采用粗抛和精抛两个抛光单元。

[0017] 粗抛和精抛选用的抛光液均为氧化铝抛光液,但配方组成不同。

[0018] 粗抛单元抛光液各组份质量份配比范围为:研磨颗粒11~500g、次亚磷酸或次亚磷酸盐1~50g、表面活性剂50~500mg、加水至1L;精抛单元抛光液制备方法是将各组分混合到去离子水中。

[0019] 精抛单元抛光液各组份质量份配比范围为:研磨颗粒1~300g、水溶性含氮聚合物0.1~30g、加水至1L。粗抛单元抛光液制备方法是将各组分混合到去离子水中。

[0020] 粗抛单元抛光液中研磨颗粒粒径为200nm,精抛单元抛光液中研磨颗粒粒径为30nm;粗抛单元抛光液中表面活性剂优选为PEG400。

[0021] 用碱性pH调节剂(如KOH)和酸性pH调节剂(如HNO<sub>3</sub>)调节粗抛单元抛光液的pH值为9~14,较佳地为10~12。用碱性pH调节剂(如KOH)和酸性pH调节剂(如HNO<sub>3</sub>)调节精抛单元抛光液pH值范围为8~12。

[0022] 本发明粗抛和精抛选用的抛光液中氧化铝具有很高的硬度(莫氏硬度9.1),不宜破碎且颗粒均匀,具有良好的磨削性能。

[0023] 本发明粗抛和精抛选用的抛光液的pH值对抛光元件表面粗糙度有较明显的影响。抛光过程中,当保持抛光液处于微碱状态时,抛光元件表面具有较小的粗糙度。

[0024] 粗抛单元的抛光轮的旋转方向与哈氏合金基带前进的方向相反,精抛单元的抛光轮的旋转方向与哈氏合金基带前进的方向相同。抛光轮的旋转方向可以抵消抛光轮对薄带的作用力,保证整个抛光系统稳定运行。

[0025] 粗抛单元的抛光轮与精抛单元的抛光轮均为羊毛材质的短毛类毛毡轮。

[0026] 本发明在机械抛光过程中机械抛光工艺采用常规工艺即可,优选的机械抛光的工艺条件如下:

[0027] 1、精抛单元的抛光工艺条件:

[0028] 抛光轮转速:600~1000r/min

[0029] 抛光轮直径:100~150mm

[0030] 抛光液流量:10~30mL/min

[0031] 外加压力:8kg

[0032] 基带走线速度:20~40m/h。

[0033] 2、粗抛单元的抛光工艺条件:

[0034] 抛光轮转速:400~800r/min

[0035] 抛光轮直径:100~150mm

[0036] 抛光液流量:10~30mL/min

[0037] 外加压力:5kg

[0038] 基带走线速度:20~40m/h。

[0039] 第二阶段的电化学抛光处理使用的电化学抛光液的成分与重量份为:

	体积分数 80%-85%的浓磷酸	75-85,
[0040]	体积分数 95%-98%的浓硫酸	10-20,
	甘油	1-5,
	丁二酮肟粉	5-10。

[0041] 目前从理论上还不能确定某种金属或合金最适宜的抛光液组成和比例,大多采用反复试验来确定合适的抛光液成分。本发明通过大量实验确定了以硫酸-磷酸及添加剂体系作为电解抛光液,改善了哈氏合金C276基带的表面质量,取得了较好的抛光效果。

[0042] 第二阶段的电化学抛光处理的工艺条件为:控制抛光电流密度为 $15-40\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,抛光时间为30-90s,电化学抛光液用真空泵打入抛光池,控制抛光液温度为50-60℃,阳极与阴极之间的间距为10-30mm,抛光完毕,使用0.5mol/L的碳酸钠溶液中和并在无水乙醇和去离子水中进行超声清洗。

[0043] 第二阶段的电化学抛光处理工艺采用卷对卷工艺模式,包括步骤:放卷、粗洗、漂洗、电抛、漂洗、中和、漂洗、精洗、烘干、收卷。以上步骤为常规步骤,工艺条件根据实际情况调整。

[0044] 本发明所述的哈氏合金基带优选为C-276哈氏合金。

[0045] 与现有技术相比,本发明所配制的机械抛光液和电化学抛光液均不需要搅拌,通过机械抛光和电化学抛光复合使用的方法,可快速完成金属基带的表面平整要求,使得金属基带的表面粗糙度降低至1纳米以下,满足涂层导体用金属基带的使用要求。

## 附图说明

[0046] 图1是本发明的表面处理方法的流程示意图;

[0047] 图2是本发明的第一阶段机械抛光工艺的结构图;

[0048] 图3是本发明的第二阶段电化学抛光工艺的流程示意图。

## 具体实施方式

[0049] 本发明提出的一种尤其适用于第二代高温超导材料用哈氏合金基带的复合表面处理方法,能够将金属基带的表面粗糙度降低至1纳米以下。该复合表面处理方法针对目前市场上供应的原始金属基带,通过两个阶段的表面平整工艺,分别在第一阶段采用机械抛光工艺将哈氏合金基带的表面粗糙度降至50纳米以下,第二阶段以电化学抛光工艺作为表面平整处理手段,使得金属基带的表面粗糙度进一步降低至1纳米以下。

[0050] 所述第一阶段的表面平整处理工艺为机械抛光工艺,其目的是将哈氏合金基带的表面粗糙度降至50纳米以下,因此相比较原本1纳米的苛刻要求,可降低或适当修改第一阶段中采用的表面平整处理技术的工艺要求,以提高整个工艺效率。

[0051] 所述第二阶段的表面平整处理工艺,采用电化学抛光方法,能够稳定地将哈氏合金基带表面粗糙度降低至1纳米以下。

[0052] 下面结合附图对本发明的具体实施方式做详细说明。

[0053] 附图1是本发明的表面处理方法的流程示意图。如图1所示,该方法包括以下步骤:

[0054] 对原始未经过任何表面处理的哈氏合金基带(可以承受900℃高温的合金材料),

进行表面粗糙度测量。一般选用表面粗糙度测量仪或原子力显微镜 (AFM) 等测量手段进行。测量的目的在于,对于不同表面粗糙度的原始金属基带,选择对应的表面平整工艺参数。

[0055] 根据上述测量结果,对于原始表面粗糙度低于50纳米的金属基带,可以缩短第一阶段机械抛光工艺的处理时间或者直接跳过此阶段;对于表面粗糙度在50纳米以上的金属基带,选择机械抛光工艺和电化学抛光工艺联用的工艺路线进行表面平整处理。

[0056] 下面再以两个具体实施例对本发明做进一步说明

[0057] 实施例1

[0058] 选取的原始金属基带是C-276哈氏合金基带,宽度为10毫米,厚度为100微米,长度为100米。经AFM测定,基带表面均方根粗糙度 $Rms = 45$ 纳米,故,跳过第一阶段机械抛光过程,直接选择第二阶段的电化学抛光工艺为表面平整处理工艺。该电化学抛光工艺的步骤如表1所示:

[0059] 表1电化学抛光工艺的步骤

[0060]

放料	粗洗	漂洗	电化学抛光	漂洗	中和	漂洗	精洗	烘干	收料
----	----	----	-------	----	----	----	----	----	----

[0061] 首先,选用卷对卷 (Reel to Reel) 工艺模式,布置整个电化学工艺的机台,在图3所示的放料卷20和收料卷27之间,设置了预清洗机台21、电解抛光机台22、清洗机台23、中和机台24、精细机台25和干燥机台26。

[0062] 预清洗机台21采用碱溶液以及热水对原始金属基带实施预清洗,以去除原始金属基带上可能存在的自然氧化物及其他杂质。

[0063] 电解抛光机台22采用配制好的电化学抛光液,使金属基带浸没于该电化学抛光液中,然后以该金属基带为阳极、以铅板为阴极接入抛光电压。电化学抛光液的成分由体积分数80%–85%的浓磷酸、体积分数95%–98%的浓硫酸、甘油和丁二酮肟粉组成。其重量份数分别为:浓磷酸:85份;浓硫酸:15份;甘油:3份;丁二酮肟粉:8份。控制抛光电流密度为 $20A \cdot cm^{-2}$ ,抛光时间为45s。抛光液用真空泵打入抛光池,控制抛光液温度为 $55^{\circ}C$ 。阳极与阴极之间的间距为20mm。抛光完毕,使用0.5mol/L的碳酸钠溶液中和并在无水乙醇和去离子水中进行超声清洗。

[0064] 电解抛光完成后金属基带连续进入清洗机台23、中和机台24、精细机台25中,以去除抛光过程中可能存在的抛光液残余物质。

[0065] 最后将金属基带导入干燥机台26中进行干燥处理,并通过收料卷27收料,完成第二阶段的表面平整处理工艺。

[0066] 第二阶段表面处理工艺完成后,金属基带的表面粗糙度经AFM测定,其粗糙度值 $Ra < 1$ 纳米。

[0067] 实施例2

[0068] 选取的原始金属基带是C-276哈氏合金基带,宽度为10mm,厚度为0.1mm,长度为100m。表面粗糙度 $Ra = 176$ 纳米。

[0069] 本实施例第一阶段采用机械抛光工艺对基带表面进行平整处理,见附图2。基带10穿过导轮11和导轮12,在上部轮13的作用力下,通过机械抛光轮14进行抛光,抛光液通过喷嘴15加入到机械抛光轮14中。只要合理调节机械抛光轮14的转速,上部轮13的作用力,抛光液的组成和加入量,以及基带10的运行速度后,一次抛光可以达到的表面粗糙度低于50纳



米。

[0070] 粗抛单元抛光液的原料配比如下(质量份)：

[0071]

三氧化二铝(200nm)	次亚磷酸钾	表面活性剂(PEG400)	去离子水
40	0.1	200mg/kg	加至100

[0072] 精抛单元抛光液的原料配比如下(质量份)：

[0073]

三氧化二铝(30nm)	聚丙烯酰胺(相对分子质量200000)	去离子水
8	2	加至100

[0074] 然后实施第二阶段的表面平整处理,本实施例采用与实施例1相同的第二阶段处理工艺,在此不再赘述。第二阶段表面处理工艺完成后,金属基带的表面粗糙度经AFM测定,其粗糙度值 $Ra < 1$ 纳米。

[0075] 相比于现有技术,本发明的复合表面处理方法降低了对金属基带的表面粗糙度要求,避免了单独使用机械抛光工艺效率低,效果差的不良现象,为涂层导体用哈氏合金基带的规模化供应提供了一种解决方案。

[0076] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

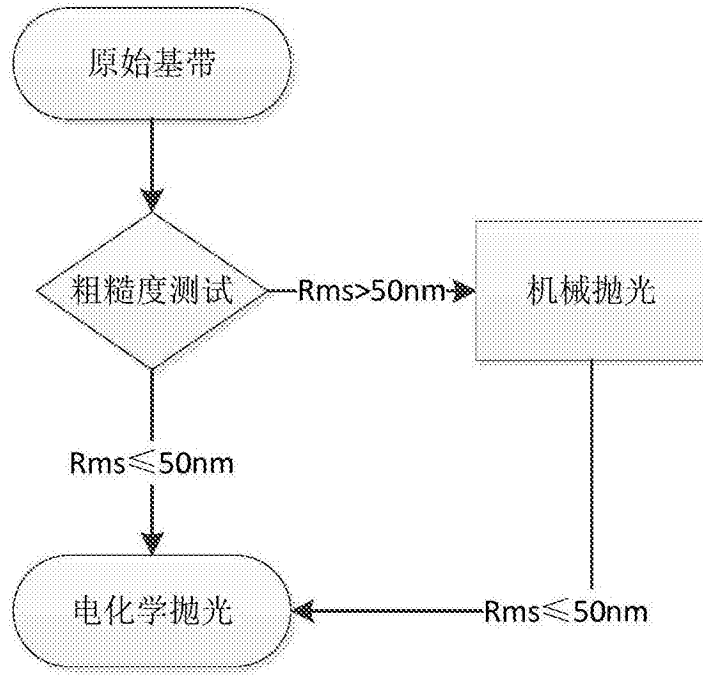


图1

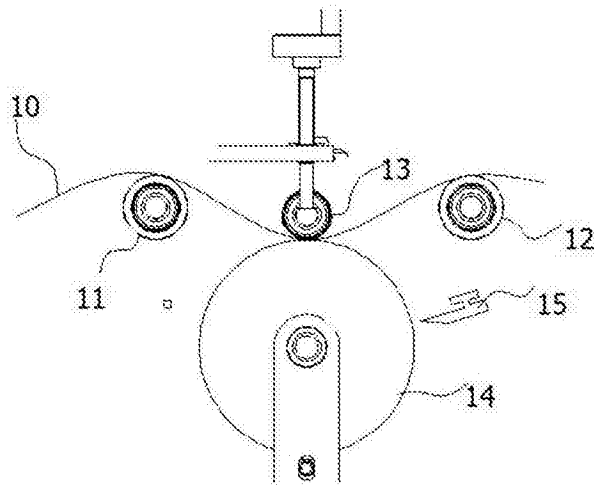


图2

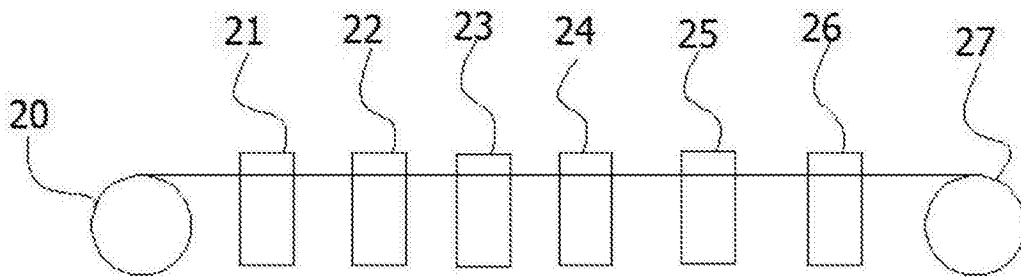


图3