



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114974725 B

(45) 授权公告日 2023.02.28

(21) 申请号 202210563859.8
 (22) 申请日 2022.05.23
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 114974725 A
 (43) 申请公布日 2022.08.30
 (73) 专利权人 上海超导科技股份有限公司
 地址 201207 上海市浦东新区自由贸易试
 验区芳春路400号1幢3层301-15室
 (72) 发明人 朱佳敏 高中赫 赵跃 苏广磊
 张超 陈思侃 甄水亮 王臻郅
 丁逸珺
 (74) 专利代理机构 上海锻创知识产权代理有限
 公司 31448
 专利代理师 韩冰

(51) Int.Cl.
 H01B 12/06 (2006.01)
 H01B 13/00 (2006.01)
 G25F 3/16 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 107059108 A, 2017.08.18
 CN 106992112 A, 2017.07.28
 JP 2008200773 A, 2008.09.04
 审查员 徐晨琛

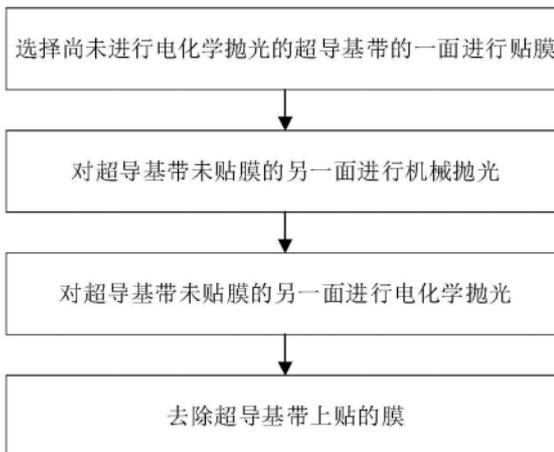
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

批量化超导基带的抛光方法、超导基带

(57) 摘要

本发明提供了一种批量化超导基带的抛光方法、超导基带,选择尚未进行电化学抛光的超导基带的一面进行贴膜;对超导基带未贴膜的另
 一面进行机械抛光;去除超导基带上贴的膜。相比传统的电化学抛光工艺,本发明大幅的提高了
 生产效率。本发明制备的超导基带没有料痕、最终超导带材电流沿宽度方向上与长度方向一致,
 可以用来做Rooble电缆。本发明实现了单面电抛,省了一半以上耗材、电抛液寿命提高了2-10
 倍。本发明制备的超导基带相对厚度一致,在后续线圈应用中,对饼式线圈,体积匝数的控制较
 为容易。



1. 一种批量化超导基带的抛光方法,其特征在于,包括步骤:

S1、选择尚未进行电化学抛光的超导基带的一面进行贴膜;

S3、对超导基带未贴膜的另一面进行电化学抛光;

S4、去除超导基带上贴的膜;

所述电化学抛光的电抛液工作温度为30-80℃,将超导基带作为阴极,在超导基带未贴膜的一面与阳极之间设置有屏蔽板,所述屏蔽板遮挡在超导基带的端部与阳极之间;

阴阳极面积比为(1-3):1,阴极与阳极正面距离8-36mm,屏蔽板与超导基带的距离0-8mm,屏蔽板垂直投影至超导带材上覆盖超导带材端部1-4mm。

2. 根据权利要求1所述的批量化超导基带的抛光方法,其特征在于,在步骤S1和步骤S3之间还包括:

S2、对超导基带未贴膜的另一面进行机械抛光,直至粗糙度达到5nm@50×50μm。

3. 根据权利要求2所述的批量化超导基带的抛光方法,其特征在于,所述步骤S2还包括,对机械抛光后的超导基带进行分切。

4. 根据权利要求3所述的批量化超导基带的抛光方法,其特征在于,所述分切的方式为无胶垫分切,分切速度为50-500m/h,刀片材质为高速钢,硬度达洛氏硬度HRC62-66。

5. 根据权利要求1所述的批量化超导基带的抛光方法,其特征在于,所述电化学抛光是从0.8-5nm@50×50μm的粗糙度抛到0.4-0.7nm@1×1μm的粗糙度。

6. 根据权利要求1所述的批量化超导基带的抛光方法,其特征在于,所述电化学抛光的电抛液成分为:

98%浓硫酸	10-30%
85%浓磷酸	70-90%
柠檬酸	0.5-3%
甘油	0.5-3%。

7. 根据权利要求1所述的批量化超导基带的抛光方法,其特征在于,电化学抛光的设备为卷对卷电化学抛光装置,抛光过程包括:放料、带材前洗、电化学抛光、带材后洗、烘干、带材厚度及缺陷在线检测和收料。

8. 根据权利要求1所述的批量化超导基带的抛光方法,其特征在于,去除超导基带上贴的膜所用的设备包括:

收料机构、放料机构、定位导轮组以及撕膜机构,所述定位导轮组设置在所述收料机构与所述放料机构之间,所述撕膜机构设置于所述定位导轮组下方。

9. 一种超导基带,其特征在于,采用权利要求1-8任一项所述的批量化超导基带的抛光方法制备得到。

10. 一种超导带材,其特征在于,包括权利要求9所述的超导基带,在所述超导基带上依次制备缓冲层、超导层和保护层。

批量化超导基带的抛光方法、超导基带

技术领域

[0001] 本发明涉及超导材料领域,具体地,涉及一种批量化超导基带的抛光方法、超导基带。

背景技术

[0002] 1911年荷兰莱顿(Leiden)大学的卡末林·昂纳斯教授在实验室首次发现超导现象以来,超导材料及其应用一直是当代科学技术最活跃的前沿研究领域之一。在过去的十几年间,以第二代高温超导带材为代表的高温超导电力和磁体设备的研究飞速发展,在超导储能、超导电机、超导电缆、超导限流器、超导变压器、超导磁悬浮、核磁共振等领域取得显著成果。

[0003] 以REBCO(RE为稀土元素)为材料的第二代超导带材,也被称为涂层导体,因其具有相比铋系带材更强的载流能力、更高的磁场性能和更低的材料成本,在医疗、军事、能源等众多领域具备更广更佳的应用前景。第二代超导带材,由于其作为超导载流核心的REBCO本身硬且脆,所以一般是在镍基合金基底上采用多层覆膜的工艺生产,所以又被称为涂层导体。第二代超导带材一般由基带、缓冲层(过渡层)、超导层以及保护层组成。金属基底的作用是为带材提供优良的机械性能。过渡层的作用一方面防止超导层与金属基底发生元素间的相互扩散,另一方面最上方的过渡层需为超导层的外延生长提供好的模板,提高REBCO晶粒排列质量。制备超导性能优良的涂层导体,需要超导层具有一致的双轴织构。双轴织构是指晶粒在a/b轴和c轴(c轴垂直于a/b面)两个方向均有着近乎一致的排列。由于REBCO薄膜在a/b轴方向的排列程度(面内织构)相对较难实现,而面内织构较差会严重降低超导性能。因此需要REBCO超导薄膜在已经具有双轴织构和匹配晶格的过渡层上外延生长。制备实现双轴织构有两种主流的技术路线,一种是轧制辅助双轴织构基带技术,另一种为离子束辅助沉积技术。REBCO超导层制备的常见技术分为多种,有脉冲激光沉积、金属有机物化学气相沉积、反应共蒸发等。

[0004] 保护层主要是用来保护超导膜层,一般在超导带材正反表面用磁控溅射或蒸镀的方式镀0.5~5 μm 的银层,为了追求更低的材料成本,超导面的银层通常设置在1~2 μm ,非超导面的银层通常设置在0.5~1 μm 。被随后根据具体应用对带材宽度的需求,将10~12mm带材,分切成2~8mm。最后进行镀铜或后续的封装加强处理。后续封装的带材镀铜厚度可以是1~10 μm 。镀铜加强的带材,单面镀铜的厚度在10~30 μm ,双面则达到了20~60 μm 。

[0005] 由于超导层的晶粒需要排列整齐才能形成较好的临界电流性能,因此对缓冲层形成的织构有一定的要求。采用IBAD工艺制备具有双轴织构的MgO薄膜的好坏,与前道表面的均方根表面粗糙度(RMS)有直接关系。因此需要对基带哈氏合金表面的粗糙度提出具体的要求。

[0006] 目前量产超导稳定工艺对于哈氏合金基带表面粗糙度的要求为0.6-0.8nm(原子力显微镜扫描面积为1 \times 1平方微米)。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50纳米左右。行业通常需要电化学

抛光来处理。

[0007] 目前第二代高温超导带材已经进入了量产化阶段,一条生产线每年可以做出数百公里的超导带材。然而面对应用的需求,这些量远远不够。例如一台紧凑型聚变中间样机,需要数万公里的材料,对材料端扩产的压力日趋显现。在以数量级新增产能是,不得不考虑,原材料加工方式的优化。

[0008] 哈氏合金基带受轧制水平限制,粗扎后表面粗糙度一般在200纳米左右,精轧后表面粗糙度一般在30-50纳米左右。精轧的成本比粗扎的成本要高很多。

[0009] 抛光的方式主要有两种:连续机械抛光和连续电化学抛光。

[0010] 连续化机械抛光的好处在于原料表面粗糙程度的接受范围较大,一般从20-500纳米都能接受。连续化机械抛光的弱点在于:1、抛光速度慢,速度比超导带材生产速度小1个数量级;2、经过机械抛光有再次形变的可能;3、所能够抛到的极限粗糙度在1-2nm还是不能满足超导带材生产对哈氏合金的要求。

[0011] 连续电化学抛光的好处,能够跑到的极限粗糙度在0.2-0.5纳米,满足超导带材生产对哈氏合金的要求。连续电化学抛光的坏处:1、需要不断频繁的更换电抛液,2、需要更频繁的更换电极,重新镀被消耗的铂;3、每次更换都需要重新调整工艺;4、电抛的能力会随电抛液的新旧产生变化;5、由于电场不均衡,电抛出来的带材截面不是严格矩形,在后续超导带材绕制磁体应用中产生很大的问题。

[0012] 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。

[0013] 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。

发明内容

[0014] 针对现有技术中的缺陷,本发明的目的是提供一种批量化超导基带的抛光方法、超导基带。

[0015] 根据本发明提供一种批量化超导基带的抛光方法,包括步骤:

[0016] S1、选择尚未进行电化学抛光的超导基带的一面进行贴膜;

[0017] S3、对超导基带未贴膜的另一面进行电化学抛光;

[0018] S4、去除超导基带上贴的膜。

[0019] 优选地,在步骤S1和步骤S3之间还包括:

[0020] S2、对超导基带未贴膜的另一面进行机械抛光,直至粗糙度达到 $5\text{nm}@50\times 50\mu\text{m}$ 。

[0021] 优选地,所述步骤S2还包括,对机械抛光后的超导基带进行分切。

[0022] 优选地,所述分切的方式为无胶垫分切,分切速度为50-500m/h,刀片材质为高速钢,硬度达洛氏硬度HRC62-66。

[0023] 优选地,所述电化学抛光是从 $0.8-5\text{nm}@50\times 50\mu\text{m}$ 的粗糙度抛到 $0.4-0.7\text{nm}@1\times 1\mu\text{m}$ 的粗糙度。

[0024] 优选地,所述电化学抛光的电抛液成分为:

[0025] 98%浓硫酸 10-30%

[0026] 85%浓磷酸 70-90%

[0027] 柠檬酸 0.5-3%

[0028] 甘油 0.5-3%。

[0029] 优选地,所述电化学抛光的电抛液工作温度为30-80℃,将超导基带作为阴极,在超导基带未贴膜的一面与阳极之间设置有屏蔽板,所述屏蔽板遮挡在超导基带的端部与阳极之间;

[0030] 阴阳极面积比为(1-3):1,阴极与阳极正面距离8-36mm,屏蔽板与超导基带的距离0-8mm,屏蔽板垂直投影至超导带材上覆盖超导带材端部1-4mm。

[0031] 优选地,电化学抛光的设备为卷对卷电化学抛光装置,抛光过程包括:放料、带材前洗、电化学抛光、带材后洗、烘干、带材厚度及缺陷在线检测和收料。

[0032] 优选地,去除超导基带上贴的膜所用的设备包括:

[0033] 收料机构、放料机构、定位导轮组以及撕膜机构,所述定位导轮组设置在所述收料机构与所述放料机构之间,所述撕膜机构设置于所述定位导轮组下方。

[0034] 根据本发明提供一种超导基带,采用所述的批量化超导基带的抛光方法制备得到。

[0035] 根据本发明提供一种超导带材,包括所述的超导基带,在所述超导基带上依次制备缓冲层、超导层和保护层。

[0036] 与现有技术相比,本发明具有如下的有益效果:

[0037] 1、相比传统的电化学抛光工艺,本发明大幅的提高了生产效率。

[0038] 2、本发明制备的超导基带没有料痕、最终超导带材电流沿宽度方向上与长度方向一致,可以用来做Rooble电缆。

[0039] 3、本发明实现了单面电抛,省了一半以上耗材、电抛液寿命提高了2-10倍。

[0040] 4、本发明制备的超导基带相对厚度一致,在后续线圈应用中,对饼式线圈,体积匝数的控制较为容易。

附图说明

[0041] 通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述,本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显:

[0042] 图1为本发明的工作流程图;

[0043] 图2为本发明电化学抛光的示意图;

[0044] 图3为本发明去膜的示意图。

具体实施方式

[0045] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变化和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0046] 实施例1

[0047] 如图1所示,本实施例提供一种批量化超导基带的抛光方法,包括步骤:

[0048] S1:对尚未进行电化学抛光的基带选择表面问题较少一面进行贴膜,形成双层结构。膜是耐酸材质,可以是PE、PP材质,一面带胶,厚度20-120 μm 。

[0049] S2:对尚未进行电化学抛光且已经贴膜的基带进行机械抛光,把表面粗糙度进一步降低至5nm@50 \times 50 μm 以内。同时,由于在基带上贴了膜,可以避免基带在机械抛光过程中被抛光设备的旋转而导致的弯曲褶皱现象。在机械抛光的收卷过程中,超导基带的贴膜面在卷的内侧进行收卷,通过所贴的膜增加了基带间的摩擦力,避免了收料不稳定需要人工干预。

[0050] S3:对机抛后有贴膜的基带通过无胶垫的方式进行分切。分切的方式为无胶垫分切,分切速度为50-500m/h,刀片材质为高速钢,硬度达洛氏硬度HRC62-66。

[0051] S4:对分切后有贴膜的基带通过电抛设备进行单面电化学抛光,从0.8-5nm@50 \times 50 μm 的粗糙度抛到0.4-0.7nm@1 \times 1 μm 的粗糙度(传统是从20-80nm@1 \times 1 μm 的粗糙度抛到0.4-0.7nm@1 \times 1 μm 的粗糙度)。电化学抛光后,在带材宽度方向上,两侧边缘部分与中间厚度差 $<5\%$ 。

[0052] 电化学抛光的设备为卷对卷电化学抛光装置,抛光过程包括:放料、带材前洗、电化学抛光、带材后洗、烘干、带材厚度及缺陷在线检测和收料。

[0053] 其中,电化学抛光的电抛液工作温度为30-80 $^{\circ}\text{C}$,如图2所示,将超导基带作为阴极,在超导基带未贴膜的一面与阳极之间设置有屏蔽板,屏蔽板遮挡在超导基带的端部与阳极之间。阴阳极面积比为(1-3):1,阴极与阳极正面距离8-36mm,屏蔽板与超导基带的距离0-8mm,屏蔽板垂直投影至超导带材上覆盖超导带材端部1-4mm。屏蔽作用是使朝代基带两端避免出现骨头形状,使基带整体平整,端部保持正方。

[0054] 电化学抛光的电流为45-135A,电化学抛光的电抛液成分为:

[0055] 98%浓硫酸 10-30%

[0056] 85%浓磷酸 70-90%

[0057] 柠檬酸 0.5-3%

[0058] 甘油 0.5-3%。

[0059] 由于超导基带为单侧电化学抛光,因此可以同时并行设置两条超导基带进行电化学抛光(两个超导基带的膜所在面相对),走带速度在80-180m/h。带材前洗先浸洗后喷淋,其中浸洗过程中使用超声波装置,超声波频率为40KHz,带材停留时间30-90s,水温控制在40-50 $^{\circ}\text{C}$,前后洗用水为超纯水,使基带表面脏污基本去除干净。前洗、工作槽(电化学抛光槽)、后洗在尾端都有干净压缩空气进行吹气,压缩空气压力0.85-1Mpa,烘干温度在100-500 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0060] S5:采用相应的去膜设备对单面电化学抛光后的带材撕去其背面的贴膜。如图3所示,设备包括:

[0061] 收料机构、放料机构、定位导轮组以及撕膜机构,定位导轮组设置在收料机构与放料机构之间,撕膜机构设置于定位导轮组下方。收料机构、放料机构和撕膜机构在本实施例中均为棍的形式实现。收料棍和放料棍进行正常的收放料,而撕膜棍在定位导轮组下方收取超导基带上的膜,撕膜棍的转速与收放料棍的转速相同。

[0062] 实施例2

[0063] 本实施例提供了本一种超导基带,采用实施例1所述的批量化超导基带的抛光方法制备得到。

[0064] 在本申请的描述中,需要理解的是,术语“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“顶”、“底”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本申请和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本申请的限制。

[0065] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是,本发明并不局限于上述特定实施方式,本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变化或修改,这并不影响本发明的实质内容。在不冲突的情况下,本申请的实施例和实施例中的特征可以任意相互组合。

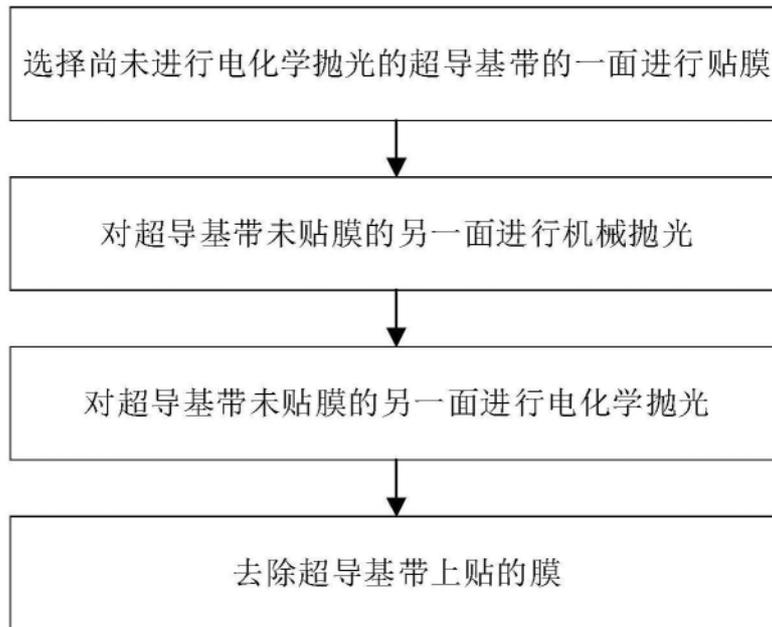


图1

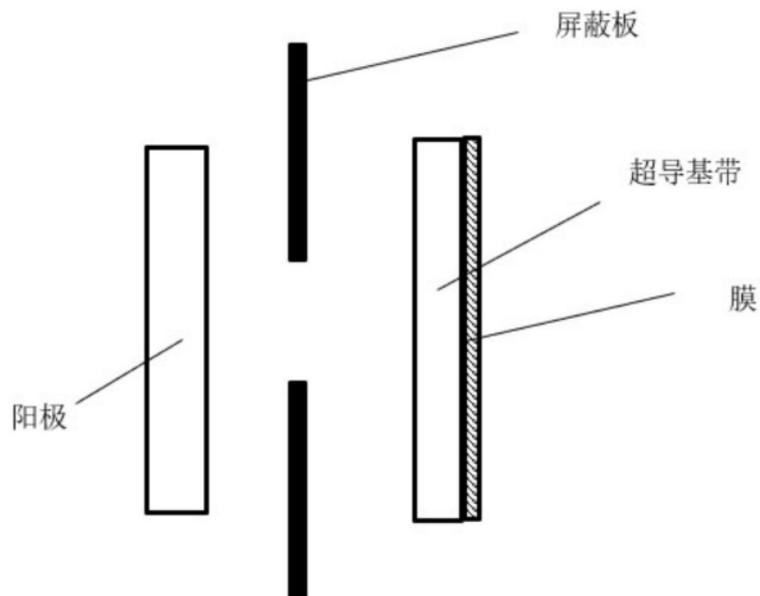


图2

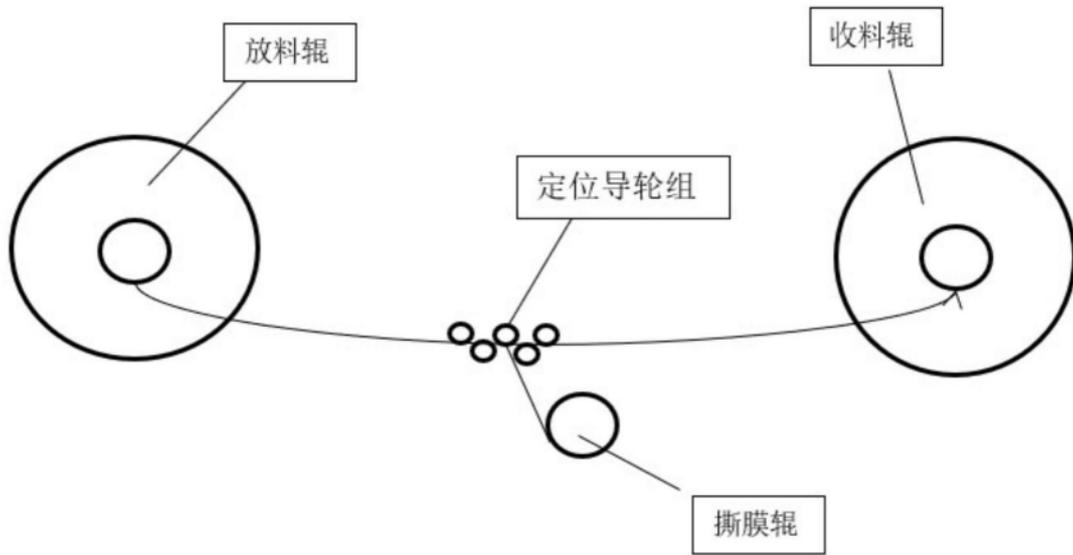


图3