

表面质量控制及检测

脉冲参数对 NiW 基带表面电化学抛光质量的影响

李曼, 蒲明华, 宋铭洋

(西南交通大学 超导与新能源研究开发中心, 成都 610031)

摘要: 目的 研究提高 NiW 合金基带表面质量的脉冲电化学最佳抛光工艺。方法 以磷酸为主要抛光酸剂, 以甘油为缓冲剂配置抛光液, 采用脉冲电化学抛光技术, 研究电流密度、脉冲频率、脉冲占空比对 NiW 基带的表面抛光效果的影响。通过扫描电镜和原子力显微镜对抛光后的基带表面微观形貌进行表征, 获得最佳脉冲电化学抛光工艺。结果 最佳工艺为: 平均电流密度 25 A/dm^2 , 脉冲频率毫秒级(1000 Hz 以上), 脉冲占空比 1:4, 抛光时间 10 min。扫描电镜结果表明, 抛光后的基带表面平整致密, 轧制和热处理产生的条纹、晶界等缺陷都被消除, 在此抛光工艺下, 可以有效降低 NiW 基带表面粗糙度, 提高基带表面质量。原子力显微镜测试 $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ 范围内的表面平均粗糙度为几个纳米, 表明抛光基带表面非常平滑, 达到镜面效果。结论 最佳抛光工艺下, 可以显著改善 NiW 基带的表面质量, 获得好的基带表面状态, 满足涂层导体对金属基带材料表面质量的要求。

关键词: 涂层导体; Ni-5% W 基带; 脉冲电流; 电化学抛光; 磷酸; 平均粗糙度

中图分类号: TG175 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)08-0115-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.08.021

Effects of Pulse Parameters on Electrochemical Polishing Quality of the Surface of NiW Substrate

LI Man, PU Ming-hua, SONG Ming-yang

(Superconductivity and New Energy R&D Center, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

ABSTRACT: Objective To develop an optimal pulse electrochemical polishing technology to improve the surface quality of Ni5% W alloy substrate. **Methods** Using environment friendly phosphoric acid and glycerol buffer additives as the polishing system. Pulse electrochemical polishing technique was used to study the influences of pulse parameters, namely current density, pulse frequency and pulse duty cycle on the surface polishing effects of NiW substrate. The microstructure of the polished substrate surface was characterized by scanning electron microscope and atomic force microscope. The best pulse electrochemical polishing process

收稿日期: 2015-04-03; 修订日期: 2015-05-11

Received: 2015-04-03; Revised: 2015-05-11

作者简介: 李曼(1989—), 女, 武汉人, 硕士研究生, 主要研究金属基带表面电化学改性。

Biography: LI Man(1989—), Female, from Wuhan, Master graduate student, Research focus: improvement of metal substrate surface quality by electrochemical method.

通讯作者: 蒲明华(1965—), 男, 四川人, 博士, 教授, 主要从事高温超导材料和涂层导体研究。

Corresponding author: PU Ming-hua(1965—), Male, from Sichuan, Ph. D., Professor, Research focus: high-temperature superconducting materials and coated conductors.

was obtained according to the test results. **Results** The best pulse electrochemical polishing process conditions were as following: $J_m = 25 \text{ A/dm}^2$, $f = 1000 \text{ Hz}$, duty cycle 1:4, $t = 10 \text{ min}$. The SEM test results showed that the baseband surface was smooth and compact after polishing. Rolling and heat treatment defects such as streaks and grain boundary were eliminated. The surface roughness of NiW substrate was effectively reduced and the surface quality was improved by the optimized polishing process. The AFM tests results showed that the average surface roughness was a few nanometers within the $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ range, showing that the polished substrate surface was very smooth, reaching mirror state. **Conclusion** The optimal polishing process could significantly improve the surface quality of the substrate and achieve good substrate surface state. It could meet the requirements of coated conductor on the surface quality of metal substrate materials.

KEY WORDS: coated conductor; Ni-5% W alloy substrate; pulse current; electrochemical polishing; phosphoric acid; average surface roughness

以 YBCO 为代表的第二代高温超导材料具有较高的临界电流密度和不可逆线, 在能源、电力、军事、医疗、通讯等方面具有广阔的应用前景^[1], 而涂层导体为实现这一前景提供了良好的途径。Ni-5%W(5% 为质量分数, 下同) 合金具有比其他 Ni 合金更好的轧制性能和更低的磁性, 成为 YBCO 高温超导涂层导体基带的首选材料之一^[2]。目前金属基带的制备技术主要是两大类: 离子束辅助沉积技术 (IBAD) 和轧制辅助双轴织构技术 (RABiTS)^[3]。金属基带要为缓冲层的生长提供良好的表面^[4-6], 因此影响隔离层和 YBCO 超导层的后续生长^[7-8]。NiW 基带在制备过程中产生的各种表面缺陷以及表面粗糙度、清洁度等会严重影响涂层导体的性能^[9-11], 因此通过表面处理技术来提高基带表面质量是必要的。传统的抛光技术^[12-15]都存在一定的局限性, 脉冲电化学抛光, 是在传统电化学抛光技术上发展起来的新型抛光技术^[16], 利用非线性电解液、抛光件阳极与阴极之间保持较小的加工间隙的表面抛光方法。脉冲电源所产生的短时方波脉冲电流如图 1 所示。脉冲抛光的效果与脉冲参数密切相关, 因此本文考察脉冲参数对于 NiW 基带抛光效果的影响, 最终确定 NiW 基带脉冲电化学抛光的最佳工艺条件。

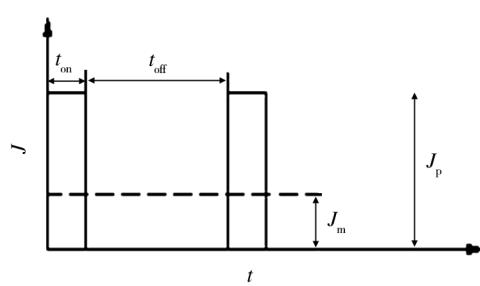


图 1 方波脉冲波形图

Fig. 1 Square pulse waveform

1 实验

实验自制简易装置示意图如图 2 所示, 采用磷酸系抛光液^[17-18], 具体抛光工艺如下: 磷酸 60 mL, 甘油 0.6 mL, 温度 30~50 °C, 电流密度 25~30 A/dm², 时间 10 min。实验中, 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢为阴极, 待抛光的 NiW 基带为阳极, 阴极与阳极面积比为 1:1, 阴阳极间距 10 mm, 抛光电源为 SMD-10 型数控脉冲电源。

NiW 基带在长期放置中表面会吸附各种有机和无机污物, 分别用无机溶液和有机试剂去除基带表面的污物。抛光后用 JSM-840 扫描电镜及原子力显微镜观察基带表面形貌和表面粗糙度。

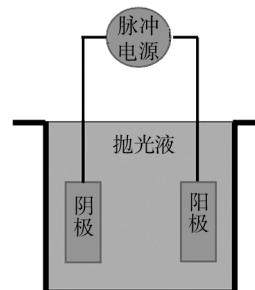


图 2 脉冲抛光装置

Fig. 2 Pulse polishing device

2 结果与讨论

2.1 抛光电流对抛光质量的影响

NiW 基带在不同电流密度抛光后, 放大 3000 倍的表面 SEM 形貌如图 3 所示, 其中脉冲宽度为 0.1 ms, 脉宽间隔为 0.4 ms。用相同大小的电流密度抛光时, 脉冲抛光效果明显优于直流抛光效果, 而且脉冲抛光可以在更小的电流密度下获得更好的抛光效果。

因为直流抛光时电流一直作用在阳极上,抛光生成的产物无法及时扩散转移,所以抛光过的基带上有一层电解产物,如图3a和图3b所示,抛光质量不好。由于脉冲电源产生的是非线性的波形,相同电流时,脉冲能产生较直流更高的电压,在非常短的时间会引起高度不均匀的阳极电流,使基带表面强烈的溶解而被整平。另外,脉冲电压产生的冲击力能够使抛光生成的阳极产物穿透粘稠的抛光液形成扩散,有利于基带表面的进一步抛光和整平。脉冲电流密度过低,达不到抛光的效果,并且抛光生成的溶解物容易滞留覆盖在基带表面形成一层膜,如图3g和图3h所示。电流密度超过 $30\text{ A}/\text{dm}^2$ 时,抛光液的温度明显升高,析出气体更加剧烈,电解速度过快,电解液的老化加快,不利于电解液的循环利用;过大的电流并未明显提高抛

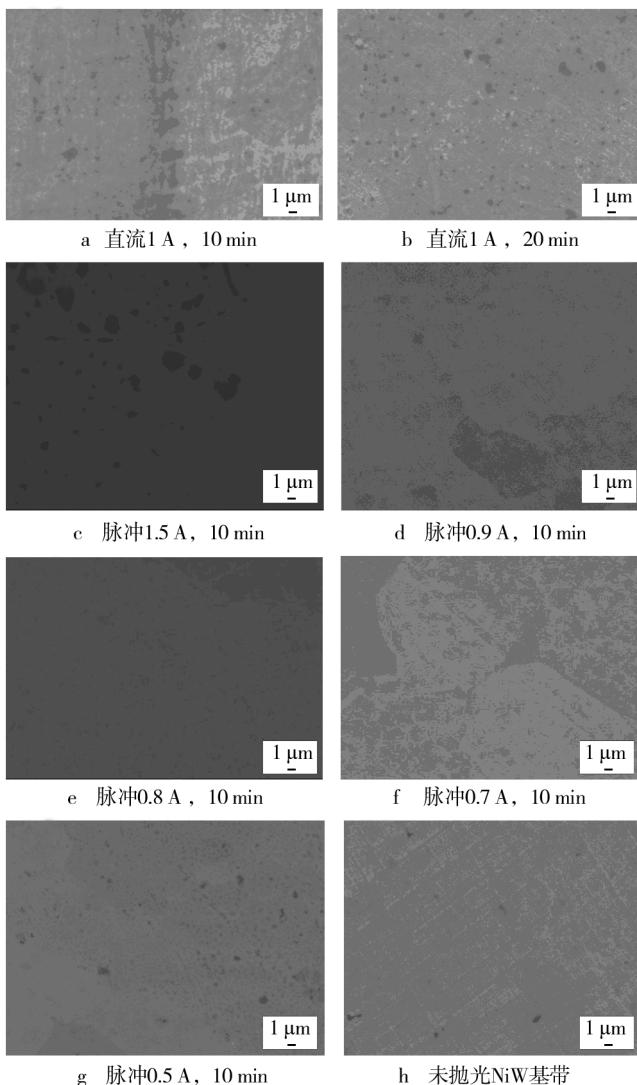


图3 不同电流密度抛光基带表面SEM形貌

Fig. 3 SEM morphologies of substrates treated by electrochemical polishing with different current density

光质量,反而导致浪费,因此选择合适的电流密度为 $25\text{ A}/\text{dm}^2$ 。

2.2 脉冲频率对抛光质量的影响

保持脉冲平均电流密度为 $25\text{ A}/\text{dm}^2$,脉冲占空比为1:4,研究脉冲频率分别为2000,1000,500,100Hz时,对基带抛光效果的影响。不同脉冲频率作用下抛光基带的表面SEM形貌如图4所示。在脉冲平均电流密度及脉冲占空比一定的情况下,微秒脉冲(1000 Hz与2000 Hz)的抛光效果优于毫秒脉冲(500 Hz与100 Hz)。随着脉冲频率的降低,基带表面的抛光效果变差,这是因为在占空比一定时,脉冲频率越低,抛光区的电解液流速减弱,电解液更新频率变慢,气泡/压力波冲击作用弱,电解产物迁移的速度降低,如图4d所示。频率低时,NiW基带表面有一层电解产物附着,阻碍了基带表面的进一步抛光和整平,从而导致加工效果下降。图4c的抛光基带上有明显的条状痕迹,在该频率下电解产生的气泡具有特殊的逸出方式,导致气泡沿基带表面向外运动而使基带产生划痕。

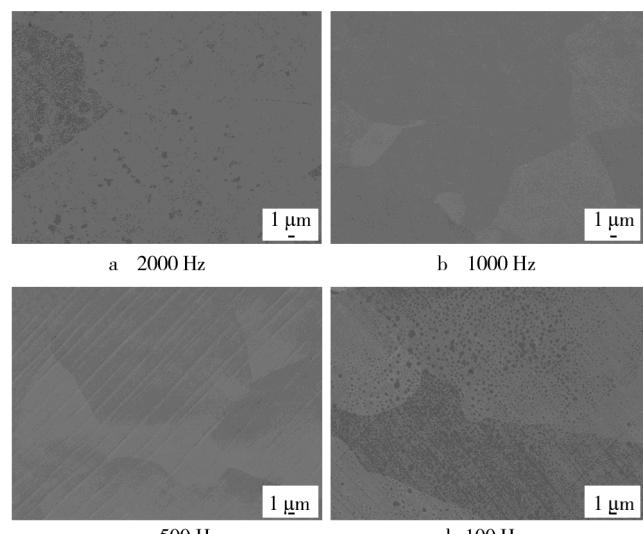


图4 不同脉冲频率作用下抛光基带的SEM表面形貌

Fig. 4 SEM morphologies of substrates treated by electrochemical polishing with different pulse frequency

2.3 脉冲占空比对抛光质量的影响

保持脉冲平均电流密度为 $25\text{ A}/\text{dm}^2$,脉冲频率为2000 Hz,不同脉冲占空比作用下抛光基带的表面形貌如图5所示。在脉冲峰值电流密度及脉冲频率一定的情况下,随着脉冲占空比的减小(即脉冲工作时间缩短,间歇时间延长),NiW基带的表面抛光质量

有所提高,抛光速度则明显降低。脉冲间歇增大,使得电解液湍流作用增强,更有利于抛光区电解产物的排出和电解液的更新,从而导致抛光表面质量在一定程度上提高。但脉冲间歇时间增大的同时,平均抛光电流密度变小,电解反应速率随之降低,抛光效率也下降。占空比较大时,抛光速率升高,由于脉冲间歇时间较短,电解液的周期更新时间变长,更新频率变慢,表面的电解产物难于排除,基带表面有一层附着物,如图5c和图5d所示。因此,选择脉冲占空比时要兼顾抛光效率和抛光质量,实验中选择1:4作为最佳的占空比。

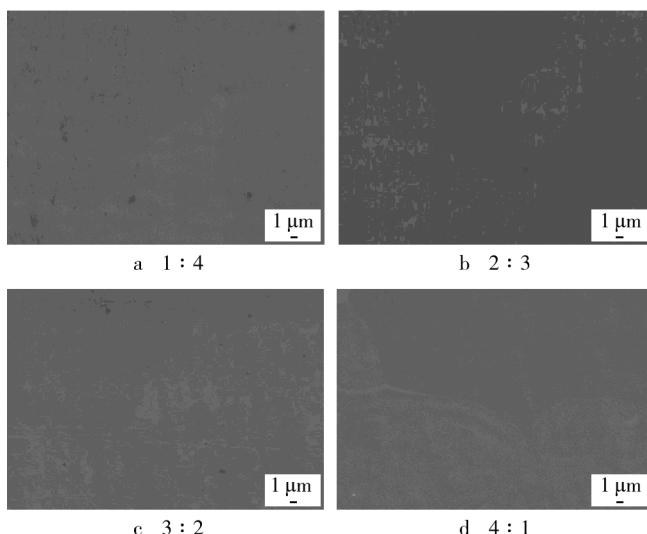


图5 不同脉冲占空比作用下抛光基带表面SEM形貌

Fig. 5 SEM morphologies of substrates treated by electrochemical polishing with different pulse duty

2.4 抛光时间和温度对抛光质量的影响

实验采用磷酸加少量甘油的抛光液,在合适的电流密度下,在合适的抛光时间内,抛光质量与抛光时间成正比。超过这一范围,会使基带过度溶解而导致浪费,本工艺采用脉冲电流密度为 $25\text{ A}/\text{dm}^2$,脉冲占空比为1:4,抛光时间为10 min即能达到抛光要求。抛光温度会影响抛光溶液中离子的扩散速度,对基带表面的抛光速率有明显影响。随着抛光的进行,抛光液的温度会逐渐升高,温度过高会加速抛光液沸腾,气泡在剧烈逸出的情况下会对抛光表面产生不利影响,因此温度不宜过高。另外,把电流控制在合适的范围也能防止抛光液温度过高。如果抛光液温度过高,亦可以采取降温措施。

图6是平均电流密度为 $25\text{ A}/\text{dm}^2$,脉冲占空比为1:4,脉冲频率为1000 Hz时,在抛光NiW基带上

随机选取的两个 $4\text{ μm}\times 4\text{ μm}$ 区域的AFM照片。由图可知,抛光后的基带表面平整光滑,抛光后基带上随机选取的两个区域的平均粗糙度分别为4 nm和6 nm,说明在此工艺下可以将基带的表面粗糙度降至几个纳米,可以满足涂层导体的要求。

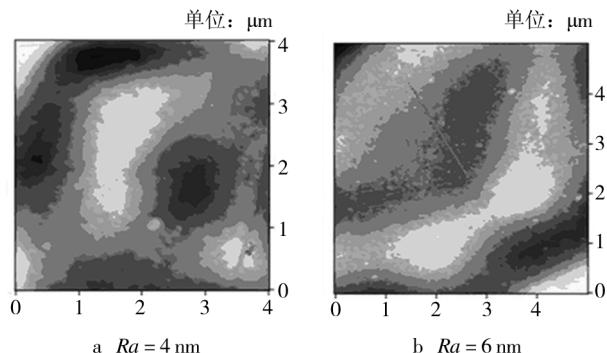


图6 抛光NiW基带 $4\text{ μm}\times 4\text{ μm}$ 的AFM一维线扫描照片

Fig. 6 AFM one-dimensional line scan morphologies of NiW substrates in $4\text{ μm}\times 4\text{ μm}$ range

3 结论

相同抛光电流密度下,脉冲抛光效果明显优于直流。在电流密度为 $25\text{ A}/\text{dm}^2$,脉冲占空比为1:4,脉冲频率为毫秒级的最佳抛光参数下,可以获得纳米级表面粗糙度的基带表面。

参考文献

- [1] SUN E Y, GOYAL A, NORTON D P, et al. High-resolution Transmission Electron Microscopy/Analytical Electron Microscopy Characterization of Epitaxial Oxide Multilayers Fabricated by Laser Ablation on Biaxially Textured Ni[J]. Physica C Superconductivity, 1999, 321:29—38.
- [2] GOYAL A, REN S X, SPECHT E D, et al. Texture Formation and Grainboundary Networks in Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates and in Epitaxial YBCO Films on Such Substrates [J]. Micron, 1999, 30:463.
- [3] 赵跃,索红莉,刘敏,等.涂层导体金属基带的研究进展[J].中国有色金属学报,2008(3):457—464.
ZHAO Yue, SUO Hong-li, LIU Min, et al. The Research Progress of Coating Metal Conductor Baseband [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008(3):457—464.
- [4] BOERDE, REGER N, FERNANDEZ G R L, et al. Biaxially Textured Ni-alloy Tapes as Substrates for Buffer and YBCO Film Growth [J]. Physical C, 2001, 38:351.
- [5] BOER D E, SARMA V, REGER N, et al. Strengthening of Biaxially Textured Ni-alloys as Substrates for YBCO Tape

- Conductors [J]. *Physica C*, 2002, 39: 372—376.
- [6] CLICKNER C C, EKIN J W, CHEGGOUR N, et al. Mechanical Properties of Pure Ni and Ni-alloy Substrate Materials for Y-Ba-Cu-O Coated Superconductors [J]. *Cryogenics*, 2006, 46: 432.
- [7] 张永军,张平祥,李成山,等.涂层导体用金属基带研究进展[J].稀有金属材料与工程,2009(5):935—940.
ZHANG Yong-jun, ZHANG Ping-xiang, LI Cheng-shan, et al. Research Progress of Metal Substrates for Coated Conductor [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009 (5): 935—940.
- [8] GOYAL A, NORTON D P, BUDAI J D, et al. High Critical Current Density Superconducting Tapes by Epitaxial Deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Thick Films on Biaxially Textured Metals [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69: 1795.
- [9] EICKEMEYER J, SELBMANN D, OPITZ R, et al. Highly Cube Textured Ni-W-RABiTS Tapes for YBCO Coated Conductors [J]. *Physica C Superconductivity & Its Applications*, 2002, 372(12): 814—817.
- [10] CHRISTEN D K, HE Q, BUDAI J D, et al. Deposition of Bi-axially-oriented Metal and Oxide Buffer-layer Films on Textured Ni Tapes: New Substrates for High-current, High-temperature Superconductors [J]. *Physica C Superconductivity*, 1997, 275(1): 155—161.
- [11] DATTA M, UNDOLT D. Electrochemical Machining under Pulsed Current Conditions [J]. *Electrochimica Acta*, 1981, 26(7): 89—907.
- [12] 李青.电抛光[J].表面技术,1994,23(2):53—55.
LI Qing. Electropolishing [J]. *Surface Technology*, 1994, 23 (2): 53—55.
- [13] 杜炳志,漆红兰.电化学抛光技术新进展[J].表面技术,2007,32(6):56—58.
DU Bing-zhi, QI Hong-lan. Development of Electrochemical Polishing Technology [J]. *Surface Technology*, 2007, 32 (6): 56—58.
- [14] 张素银,杜凯,谌加军,等.电解抛光技术研究进展[J].电镀与涂饰,2007(2):48—50.
ZHANG Su-yin, DU Kai, SHEN Jia-jun, et al. Research Progress of Electropolishing Technology [J]. *Eletroplating and Fishing*, 2007(2): 48—50.
- [15] 李异.电化学抛光技术及应用[J].材料保护,2001(5):54.
LI Yi. Electropolishing Technology and Its Application [J]. *Materials Protection*, 2001(5): 54.
- [16] 安军,李洪友,王晓明,等.脉冲电化学光整加工工艺的基础实验研究[J].表面技术,2003,32(1):22—24.
AN Jun, LI Hong-you, WANG Xiao-ming, et al. BaSiC Experiment Research of Pulse Electrochemical Finishing Process [J]. *Surface Technology*, 2003, 32(1): 22—24.
- [17] 杜炳志.超导材料NiW合金基带电化学抛光工艺研究[D].西安:陕西师范大学,2007.
DU Bing-zhi. *Electrochemical Polishing Process Conditions for NiW Alloy Substrate in Superconductivity Materials* [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2007.
- [18] 王雪,李成山,于泽铭,等. NiW合金基带电化学抛光过程研究[J].稀有金属材料与工程,2012,41(6):1075—1079.
WANG Xue, LI Cheng-shan, YU Ze-ming, et al. Electropolishing Process Research of NiW Alloy Substrates [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41 (6): 1075—1079.

(上接第96页)

- YE Chao-xi. Experimental Fouling Investigation with Modified Surface of Electroless Ni-P Coating [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [17] 徐秀清,魏丹,俞莹滢,等. Cl^- 浓度对含盐污水中10#碳钢腐蚀行为的影响[J].表面技术,2013,42(4):59—61.
XU Xiu-qing, WEI Dan, YU Ying-ying, et al. Influence of Cl^- Concentration on the Corrosion Behavior of 10# Carbon Steel in Saline Wastewater [J]. *Surface Technology*, 2013, 42(4): 59—61.
- [18] HU J Y, CAO S A, YIN L, et al. Study on the Corrosion Behavior of Q235A Carbon Steel in RO Product Water of Seawater [J]. *Anti-corrosion Methods and Materials*, 2012, 59: 305—310.
- [19] 胡家元,曹顺安,谢建丽.锈层对海水淡化一级反渗透产水中碳钢腐蚀行为的影响[J].物理化学学报,2012,28 (5):1153—1162.

- HU Jia-yuan, CAO Shun-an, XIE Jian-li. Effect of Rust Layer on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in Reverse Osmosis Product Water [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(5): 1153—1162.
- [20] 谢建丽,金凯峰,蒋晓斌,等.带锈碳钢在稀NaCl溶液中的腐蚀行为[J].表面技术,2014,43(2):55—59.
XIE Jian-li, JIN Kai-feng, JIANG Xiao-bin, et al. Corrosion Behavior of Rusted Carbon Steel in Diluted NaCl solution [J]. *Surface Technology*, 2014, 43(2): 55—59.
- [21] 陈海燕,林振龙,陈丕茂,等.紫铜在海洋微生物作用下的电化学腐蚀行为[J].材料工程,2014(7):22—27.
CHEN Hai-yan, LIN Zhen-long, CHEN Pi-mao, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of Copper in Marine Microbial Medium [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014 (7): 22—27.