

团 体 标 准

T/TMAC ×××—202X

第二代高温超导带材电镀铜表面处理技术规范

Technical specification for surface treatment of
electroplated copper on second-generation high-
temperature superconducting tapes

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

已授权的专利证明材料为专利证书复印件或扉页，已公开但尚未授权的专利申请证明材料为专利公开通知书复印件或扉页，未公开的专利申请的证明材料为专利申请号和申请日期。

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

中国技术市场协会 发布

中国技术市场协会（TMAC）是科技领域内国家一级社团，以宣传和促进科技创新，推动科技成果转移转化，规范交易行为，维护技术市场运行秩序为使命。为满足市场需要，做大做强科技服务业，依据《中华人民共和国标准化法》《团体标准管理规定》，中国技术市场协会有序开展标准化工作。本团体成员和相关领域组织及个人，均可提出修订 TMAC 标准的建议并参与有关工作。TMAC 标准按《中国技术市场协会团体标准管理办法》《中国技术市场协会团体标准工作程序》制定和管理。TMAC 标准草案经向社会公开征求意见，并得到参加审定会议多数专家、成员的同意，方可予以发布。

在本文件实施过程中，如发现需要修改或补充之处，请将意见和有关资料反馈至中国技术市场协会，以便修订时参考。

本作品著作权归中国技术市场协会所有。除了用于国家法律或事先得到中国技术市场协会正式授权或许可外，不许以任何形式复制本文件。第三方机构依据本文件开展认证、评价业务，须向中国技术市场协会提出申请并取得授权。

中国技术市场协会地址：北京市海淀区复兴路甲 23 号城乡华懋大厦 12 层 1217。

邮政编码：100036 电话：010-68270447 传真：010-68270453

网址：www.ctm.org.cn 电子信箱：136162004@qq.com

目 次

前 言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 工艺流程与系统构成 1

 4.1 工艺流程 1

 4.2 各阶段功能说明 2

5 技术要求 3

 5.1 原材料要求 3

 5.2 电镀液技术要求 3

 5.3 电镀工艺参数 4

 5.4 镀层质量要求 4

 5.5 质量控制要求 5

 5.6 超导性能保护要求 5

6 试验方法 5

 6.1 试验条件 5

 6.2 镀层厚度测量 5

 6.3 厚度均匀性评价 5

 6.4 表面粗糙度测量 6

 6.5 镀层纯度测定 6

 6.6 结合力试验 6

 6.7 孔隙率试验 6

 6.8 弯曲性能试验 6

 6.9 外观检验 6

 6.10 抗高温氧化性试验 7

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国技术市场协会提出并归口。

本文件起草单位：中国科学院赣江创新研究院、东莞市迈斯纳材料科技有限公司、北京中研博采技术服务有限公司。

本文件主要起草人：黄丰、惠杨蜀秦、乐志斌、夏卫彬。

第二代高温超导带材电镀铜表面处理技术规范

1 范围

本文件规定了第二代高温超导带材电镀铜表面处理技术的工艺流程与系统构成、技术要求、试验方法等内容。

本文件适用于以稀土钡铜氧化物（ReBCO）为超导层的第二代高温超导带材的电镀铜表面处理，其他类型高温超导带材的电镀铜处理可参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 534 工业硫酸

GB/T 5121.1 铜及铜合金化学分析方法 第1部分：铜含量的测定

GB/T 5121.28 铜及铜合金化学分析方法 第28部分：铬、铁、锰、钴、镍、锌、砷、硒、银、镉、锡、锑、碲、铅和铋含量的测定 电感耦合等离子体质谱法

GB/T 5270 金属基体上的金属覆盖层 电沉积和化学沉积层 附着强度试验方法评述

GB/T 6462 金属和氧化物覆盖层 厚度测量 显微镜法

GB/T 10125 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验

GB/T 12609 电沉积金属覆盖层和相关精饰 计数检验抽样程序

GB/T 16921 金属覆盖层 覆盖层厚度测量 X射线光谱法

HG/T 3592 电镀用硫酸铜

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 第二代高温超导带材 second generation high temperature superconducting tape

以ReBCO（稀土钡铜氧化物）为超导层、采用涂层导体技术制备的高温超导带材，具有高的上临界磁场和优异的载流能力。

4 工艺流程与系统构成

4.1 工艺流程

第二代高温超导带材电镀铜表面处理的通用工艺流程如图1所示。该流程采用“物理气相沉积+电化学镀铜”的复合工艺，首先通过物理气相沉积形成基础铜层以封闭银层缺陷，再通过电化学镀铜达到目标厚度。

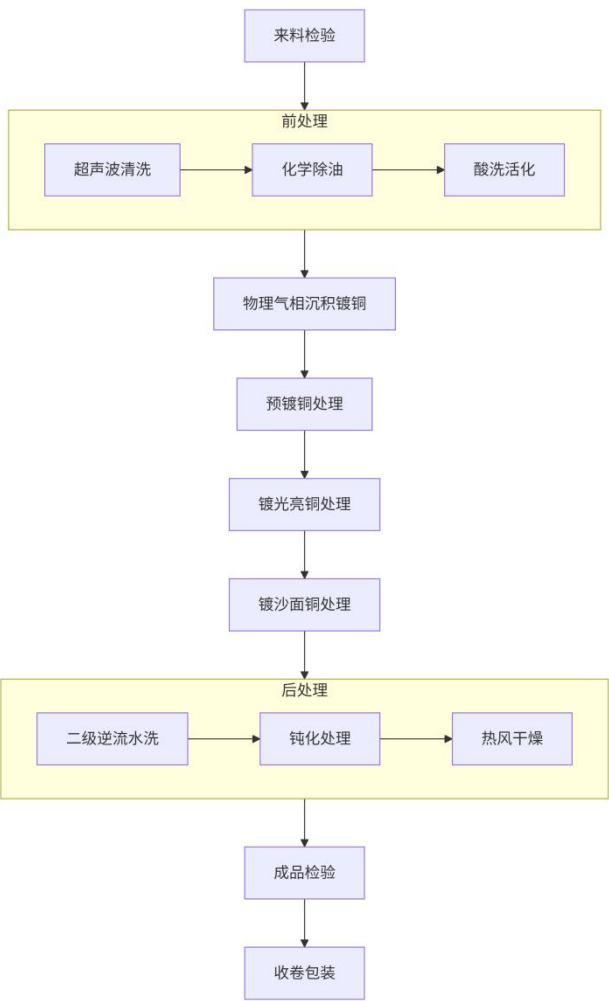


图1 第二代高温超导带材电镀铜表面处理工艺流程图

4.2 各阶段功能说明

4.2.1 来料检验阶段

应对带材表面银层质量进行检验，确认无大于10 μm的孔洞缺陷，测量带材宽度（标称值±0.1mm）、厚度（标称值±2 μm），并记录批次信息。

4.2.2 前处理阶段

应具备以下功能：

- a) 去除带材表面油污、氧化物及附着的颗粒物；
- b) 活化银层表面，提高镀层结合力；
- c) 保证带材表面清洁度达到水膜连续30s不破裂的要求。

4.2.3 物理气相沉积镀铜阶段

应具备以下功能：

- a) 在银层表面沉积0.5 μm~1.5 μm致密铜层，封闭银层原有针孔缺陷；
- b) 避免电镀液直接接触超导层造成腐蚀；
- c) 控制沉积温度在150℃以下，防止超导层性能退化。

4.2.4 预镀铜处理阶段

应具备以下功能：

- a) 在沉积铜层表面形成高致密性铜种子层；
- b) 消除表面微观缺陷，提高后续镀层均匀性。

4.2.5 镀光亮铜处理阶段

应具备以下功能：

- a) 快速增加铜层厚度至目标厚度的60%~80%；
- b) 获得平整光滑的铜层表面；
- c) 控制内应力，防止带材翘曲变形。

4.2.6 镀沙面铜处理阶段

应具备以下功能：

- a) 在最外层形成具有一定粗糙度的沙面结构；
- b) 提高绕制线圈时的层间摩擦系数；
- c) 改善后续焊接或封装性能。

4.2.7 后处理阶段

应具备以下功能：

- a) 彻底清洗带材表面残留电镀液；
- b) 在铜层表面形成防氧化钝化膜；
- c) 完全干燥带材防止储存期间氧化。

4.3 设备系统构成

电镀铜生产系统应由以下单元构成：

- a) 放卷单元：具备恒张力控制功能，张力精度±0.5N；
- b) 前处理单元：包括超声波清洗槽、化学除油槽、酸洗活化槽，各槽体应独立控温；
- c) 物理气相沉积单元：采用磁控溅射方式，配备纯铜靶材（纯度≥99.99%）；
- d) 电镀单元：包括预镀铜槽、光亮铜槽、沙面铜槽，各槽体应配备独立的整流电源、循环过滤系统及温控系统；
- e) 后处理单元：包括多级逆流水洗槽、钝化槽、热风干燥箱；
- f) 收卷单元：具备恒张力控制及自动纠偏功能；
- g) 控制系统：可编程逻辑控制器（PLC）集中控制，可实时监测并记录电流密度、电压、温度、线速度等工艺参数。

5 技术要求

5.1 原材料要求

带材来料及电镀液、阳极材料的技术要求应符合表1的规定。

表1 原材料技术要求

项目	技术要求	检测方法
带材宽度	4.0mm±0.1mm / 6.0mm±0.1mm / 12.0mm±0.1mm	千分尺
带材厚度（镀铜前）	65 μm~100 μm	GB/T 6462
银层厚度	超导面：1.5 μm~2.5 μm；背 面：0.8 μm~1.2 μm	GB/T 16921
银层最大孔洞直径	≤5 μm	光学显微镜
铜阳极纯度	≥99.95%	GB/T 5121.1
硫酸铜纯度	≥98.0%	HG/T 3592
硫酸纯度	≥98.0%	GB/T 534
纯水电阻率	≥10MΩ·cm（25℃）	电阻率仪

5.2 电镀液技术要求

电镀液的组成及工艺条件应符合表2的规定。

表2 电镀液组成及工艺条件

槽液类型	组分/参数	技术指标
预镀铜液	硫酸铜 (CuSO ₄ · 5H ₂ O)	80g/L~120g/L
	硫酸 (H ₂ SO ₄)	180g/L~220g/L
	氯离子 (Cl ⁻)	60mg/L~100mg/L
	预镀酸铜添加剂	3mL/L~8mL/L
	温度	25℃~35℃
光亮铜液	硫酸铜 (CuSO ₄ · 5H ₂ O)	60g/L~100g/L
	硫酸 (H ₂ SO ₄)	170g/L~210g/L
	氯离子 (Cl ⁻)	40mg/L~80mg/L
	光亮酸铜添加剂	5mL/L~10mL/L
	温度	22℃~28℃
沙面铜液	硫酸铜 (CuSO ₄ · 5H ₂ O)	180g/L~220g/L
	硫酸 (H ₂ SO ₄)	30g/L~50g/L
	氯离子 (Cl ⁻)	20mg/L~50mg/L
	沙面添加剂	1mL/L~3mL/L
	温度	28℃~38℃

5.3 电镀工艺参数

电镀工艺参数应符合表3的规定。

表3 电镀工艺参数

工艺步骤	电流密度 (A/dm ²)	处理时间 (s)	温度 (℃)	备注
前处理-超声波清洗	—	30~60	40~50	去离子水
前处理-化学除油	—	60~120	50~60	碱性除油剂
前处理-酸洗活化	—	10~30	20~30	5%稀硫酸
物理气相沉积镀铜	—	—	≤150	真空度≤5×10 ⁻³ Pa
预镀铜	6~20	1~5	25~35	高速电镀
镀光亮铜	0.5~3.5	60~300	22~28	—
镀沙面铜	3~8	10~60	28~38	—
钝化处理	—	30~60	20~30	苯并三氮唑0.1%~0.3%
热风干燥	—	60~120	60~80	热风循环

5.4 镀层质量要求

电镀铜层的质量要求应符合表4的规定。

表4 镀层质量要求

项目	技术要求	对应的试验方法
总镀铜厚度 (单面)	15 μm±3 μm / 30 μm±5 μm / 50 μm±8 μm	6.2
厚度均匀性 (同截面)	端部与中部厚度差≤5 μm (宽度方向)	6.3
厚度均匀性 (纵向)	任意10mm范围内极差≤3 μm	6.3
两侧端部厚度差	≤1 μm	6.3
表面粗糙度 (光亮铜层)	Ra≤0.2 μm	6.4
表面粗糙度 (沙面铜层)	50nm<Ra≤200nm	6.4
镀层纯度	铜含量≥99.9%	6.5
结合力 (划格法)	无剥落	6.6
结合力 (弯折法)	无起皮、无分层	6.6
孔隙率 (镀后)	最大孔径≤2 μm, 无贯穿性孔洞	6.7
弯曲直径	≤6mm (镀层无开裂)	6.8

表面缺陷	无颗粒、无针孔、无起泡、无划伤， 试验后镀层剥落面积≤5%	6.9
外观色泽	均匀紫红色或玫瑰红色	6.9
抗高温氧化性	在150℃下保持30min，无变色	6.10

5.5 质量控制要求

- 5.5.1 电镀过程中应连续监测并记录以下参数：电流密度、槽液温度、线速度、张力。
- 5.5.2 电镀液成分应每8h分析一次，成分偏差超出表2规定范围时应及时调整。
- 5.5.3 电镀液应连续循环过滤，过滤精度≤5 μ m。
- 5.5.4 铜阳极应采用含磷铜板（磷含量0.03%~0.07%），阳极袋应定期清洗或更换。

5.6 超导性能保护要求

- 5.6.1 临界电流保持率
电镀铜处理后，带材的临界电流 I_c 不应发生显著退化。对于标称宽度 $\geq 10\text{ mm}$ 的带材，电镀后 I_c 值相对于电镀前的保持率应不低于 97%；对于窄带（ $<10\text{ mm}$ ），保持率应不低于 95%。
- 5.6.2 过程温度限制
为防止REBCO层热退化，电镀过程中带材本体的最高温度应严格控制在 80℃ 以下。
- 5.6.3 氢脆风险控制
应避免使用强还原性、强络合性 or 高析氢倾向的电镀工艺。若采用酸性镀铜工艺，槽液中应维持适量的氯离子和有机添加剂，抑制吸附氢的产生。
- 5.6.4 验证要求
供方应每批次随机抽取样品，或在带材头尾预留测试段，按 GB/T 41640-2022 验证 I_c 保持率。

6 试验方法

6.1 试验条件

- 除另有规定外，试验应在下列条件下进行：
- a) 环境温度：23℃±5℃；
 - b) 相对湿度：≤70%；
 - c) 试样应在试验环境中放置至少2h。

6.2 镀层厚度测量

镀层厚度应按以下方法之一进行测量，方法间的对应关系见表5。

表5 镀层厚度测量方法

方法	适用条件	参考标准	测量程序
金相显微镜法 (仲裁法)	各种厚度范围	GB/T 6462	1. 沿带材横截面制样，镶嵌后研磨抛光至镜面 2. 使用金相显微镜（精度0.1 μ m）在500×~1000×下测量 3. 测量点包括：宽度方向中心点、距两侧边缘1mm处 4. 每点测量3次，取算术平均值
X射线光谱法	≥3 μ m镀层	GB/T 16921	1. 校准仪器使用标准厚度块 2. 测量点分布同金相法 3. 测量时间≥30s/点

6.3 厚度均匀性评价

- 6.3.1 同截面厚度差：按6.2方法测得同截面三个测量点（中心及两侧）的最大厚度与最小厚度之差。
- 6.3.2 纵向厚度极差：沿带材长度方向每隔2m取一个测试点，共取6个点，按6.2方法测量中心点厚度，极差=最大厚度值-最小厚度值。
- 6.3.3 两侧端部厚度差：按6.2方法测得带材两侧距边缘1mm处的厚度，计算差值的绝对值。

6.4 表面粗糙度测量

6.4.1 测量条件应符合表6的规定。

表6 表面粗糙度测量条件

项目	光亮铜层	沙面铜层
测量仪器	触针式轮廓仪或光学轮廓仪	触针式轮廓仪或光学轮廓仪
取样长度Lr	0.25mm	0.8mm
评定长度Ln	1.25mm（5倍取样长度）	4.0mm（5倍取样长度）
触针针尖半径	≤5 μm	≤5 μm
测量力	≤4mN	≤4mN

6.4.2 测量程序：

- a) 沿带材纵向（平行于运动方向）测量3处，每处测量3次；
- b) 记录Ra值（轮廓算术平均偏差），沙面铜层同时记录Rz值（轮廓最大高度）；
- c) 取所有测量值的算术平均值作为最终结果。

6.5 镀层纯度测定

6.5.1 总则

电镀铜层纯度以杂质总量控制，应满足铜含量（质量分数）≥ 99.9%，即杂质元素总质量分数 ≤ 0.1%，按GB/T 5121.28规定的方法测定铜层中铜含量，杂质元素（包括Fe、Pb、Zn、As等）的总质量分数不应超过0.1%。

6.5.2 试样制备

从待测带材上截取代表性试样（总长度不小于100 mm），用稀硝酸（1+1）或适当方式溶下表层铜（避免带入基底金属污染），定容至容量瓶中，基质匹配至约1 g/L~5 g/L铜基体浓度。全过程使用满足GB/T 6682要求的一级水或更高纯度的试剂，防止引入外来杂质。

6.5.3 测定方法

杂质元素（Fe、Pb、Zn、As、Ag、Cd、Sn、Sb、Bi等）的测定按GB/T 5121.28-2021执行，采用电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS），以¹¹⁵In等适宜元素作内标校正铜基体效应，必要时应启用碰撞/反应池模式消除多原子离子干扰（如Fe的ArO⁺干扰等）。

6.5.4 结果计算

杂质总量 Σ (杂质) = Σ w_i
铜含量 (%) = 100% - Σ (杂质)
判定：Σ (杂质) ≤ 0.10%（即铜含量 ≥ 99.9%）为合格。

6.6 结合力试验

6.6.1 划格法：按GB/T 5270的规定执行。使用刀片在镀铜层表面划出1mm×1mm方格阵列（共100格），划痕应穿透镀层至银层，用专用胶带粘贴后撕离，观察镀层剥落情况。

6.6.2 弯折法：将带材试样（长度 ≥ 100mm）沿直径6mm的圆柱体弯折180°，在体视显微镜（20×~50×）下观察弯折处镀层，应无起皮、分层或开裂现象。

6.7 孔隙率试验

6.7.1 贴滤纸法：将浸渍特定试剂的滤纸贴附在镀层表面，根据显色反应斑点评价孔隙状态。

6.7.2 光学显微镜法：使用金相显微镜在500×下观察带材正反表面，统计单位面积（1mm²）内孔径 > 1 μm的孔洞数量，并测量最大孔径。

6.8 弯曲性能试验

将带材试样（长度 ≥ 100mm）依次在不同直径的心轴（Φ4mm、Φ5mm、Φ6mm、Φ8mm）上紧密缠绕一周，在显微镜（100×）下观察外侧镀层，记录无裂纹出现的最小弯曲直径。

6.9 外观检验

6.9.1 检验条件：在自然散射光或标准光源（照度 $\geq 300\text{ lx}$ ）下，距试样约300mm处用正常视力目视检查。

6.9.2 检验项目：观察镀层色泽是否均匀，有无针孔、麻点、起泡、剥落、烧焦、树枝状结晶等缺陷。

6.10 抗高温氧化性试验

将带材试样置于恒温干燥箱中，在 $(150\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下保温30min，取出冷却至室温后观察表面色泽变化，镀层不应出现明显变色（允许轻微淡黄）。
