

# 电沉积微/纳米晶镍板微观表征与 冷轧变形微观组织的演化

夏天东, 郭龙帮, 张 涵, 乔及森

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室 有色金属合金及加工教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

**摘 要:** 以某公司生产的电沉积镍板为对象, 研究了该材料的力学性能; 同时为了深入探讨该金属的力学行为特别是塑性变形机制, 对其进行了不同程度的冷轧变形, 观察了其微观组织的演化。结果表明, 该电沉积镍存在宽晶, 尺寸为 0.5~1.5  $\mu\text{m}$ , 并有大量生长孪晶; 抗拉强度在 385~461 MPa 之间, 在垂直无始极片方向达到了最低值 (385 MPa); 在水平有始极片方向达到了最高值 (461 MPa), 且断口具有典型的塑性韧窝状形貌, 说明试样塑性良好。电沉积镍冷轧变形达到 90% 时, 晶粒尺寸明显减小; 随着变形程度增加, 硬度逐渐增大, 出现了加工硬化。轧制过程导致本来取向随机的晶粒在某些晶面和晶向出现择优取向, 当轧制变形达到 98% 时, 晶面织构系数  $TC_{(220)}=76.4\%$ , 出现了 (220) 面的变形织构。

**关键词:** 微/纳米镍; 力学行为; 冷轧; 加工硬化; 织构

**中图分类号:** TG146.1<sup>+</sup>5; TG339

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)06-1975-07

电沉积镍具有优异的力学性能、耐腐蚀性能、电学性能、磁学性能以及催化性能, 在金属微/纳米材料制备中占有重要的位置, 已得到了日益广泛的研究与应用<sup>[1-5]</sup>。虽然电沉积镍具有优良特性并能够满足工业化应用要求, 但并不能直接应用于产品, 需要加工成板材、箔材等才能广泛应用于电子、化工等领域<sup>[6]</sup>。众多学者对电沉积纳米镍的塑性变形机制做了许多研究工作, 比如, 在纳米金属镍中发现了变形孪晶和层错<sup>[7,8]</sup>, 模拟了晶界滑移与晶粒旋转的变形机制<sup>[9]</sup>。但是, 大多数研究<sup>[10,11]</sup>对纳米金属镍塑性变形采用的都是在高温条件下单向等轴载荷的变形方式, 关于电沉积微/纳米镍室温下的轧制变形却研究较少。

本研究针对某公司电沉积的微/纳米晶镍板坯料, 对其样品进行显微结构分析, 测定了原始坯料与轧制板材的力学性能, 获得了大变形条件下大块体电沉积镍板的塑性大变形力学行为与微观组织的相关性, 为微/纳米镍板的轧制提供理论依据。

## 1 实 验

采用某公司电沉积镍板成品作为轧制原始坯料, 原始坯料化学成分如表 1 所示。

原始坯料为悬挂式沉积成型, 选取尺寸为 300 mm  $\times$  150 mm  $\times$  13 mm 部分板材作为研究对象, 所切取的

试样如图 1 所示, X 向为垂直于重力方向, Y 向为平行于重力方向。

采用 WDW-100D 电子万能材料试验机对试样进

表 1 电沉积镍板的化学成分

Table 1 Chemical composition of electroplating nickel plate ( $\omega/\%$ )

C	Si	Mn	P	S	Co	Ni
0.0063	0.0473	0.027	<0.010	0.0010	<0.010	Bal.

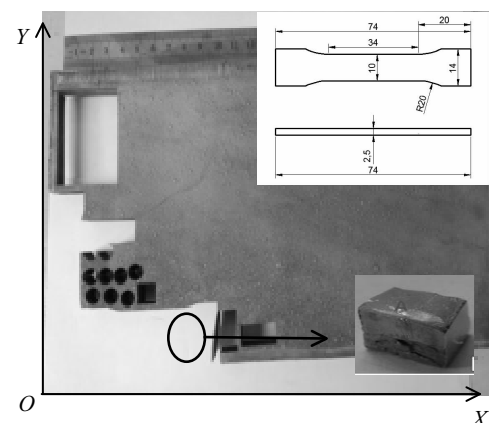


图 1 原始坯料及试样图

Fig.1 Original plate and sample

收稿日期: 2018-06-28

作者简介: 夏天东, 男, 1965 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2976933, E-mail: xiatd@lut.edu.cn

行室温下的单向拉伸试验，加载速度 1 mm/min。把原始坯料放入二辊冷轧机中进行多道次轧制，轧制压下量 2 mm，轧辊速度 0.2~0.6 m/s，中间无退火处理。用 FEG-450 热场发射扫描电子显微镜(SEM)观察拉伸试样断口形貌；采用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对材料进行相组成和晶体取向特征分析；用 FEI Nova Nano SEM 430 场发射扫描电镜观察分析试样的二次电子像和电子背散射像 (EBSD)，加速电压为 15 kV；用 JEM-2010 型场发射透射电子显微镜对实验试样的微观结构进行观察，电子加速电压为 200 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电沉积镍微观组织特征分析

图 2 是电沉积镍低倍扫描电子显微镜下的截面形貌。SEM 照片中显示中间为始极片，厚度为 1 mm，两侧为沉积层，沉积层与始极片结合均匀、致密。

图 3 所示为电沉积镍的 XRD 图谱。其中 A 为沉积样品的正面，B、C 为沉积材料的侧面。XRD 分析

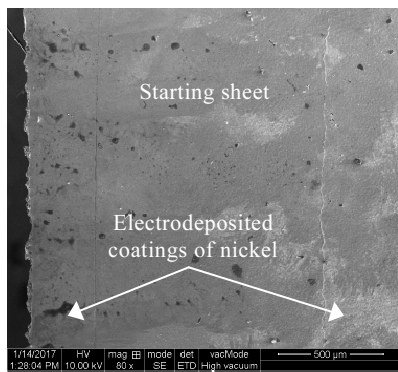


图 2 电沉积镍板横剖面 SEM 形貌

Fig.2 SEM image of a cross-section of the electrolytic nickel plate

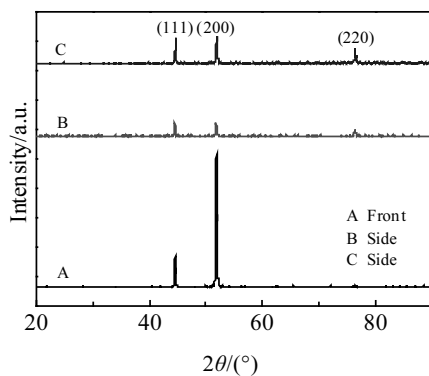


图 3 电沉积镍的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the electrolytic nickel

谱线表明，在(200)面出现衍射强峰，说明电沉积过程中受到电场和电解液浓度梯度影响，晶粒出现择优生长。其快速生长面最终退化为点，而较慢生长面得到保留，最终形成较明显的生长织构<sup>[12,13]</sup>。

图 4a 所示为电沉积镍晶粒的 EBSD 轮廓图，箭头方向为晶粒沉积方向。由图可见，晶粒大小分布范围较宽且不均匀，始极片附近晶粒较小，随着电沉积的持续进行，晶粒逐渐长大且出现大量生长孪晶。究其原因，镍离子在始极片表面放电和冷却后会沉积在始极片表面，镍的形核速度大于晶体的生长速度，在始极片表面形成细小的等轴晶粒。此时电沉积镍中晶粒的长大模式为“核生长型模式”，故镍在阴极表面形成大量的与基体取向无关的晶核。当这些晶核长大相遇后便会停止生长，形成等轴晶。等轴晶区形成后，开始生长柱状晶并逐步成为快速生长形式，生长方向与基体法线平行的柱状晶晶粒能获得足够的生长空间而不断长大。但是，这些优先生长的柱状晶二次枝晶受到相邻柱状晶的阻挡，而不能侧向生长。图 4b 所示为电沉积镍晶粒数量分数随晶粒尺寸变化的统计分布图。晶粒尺寸分布范围在 0.5~1.5 μm 之间，约占据整个晶粒数量的 75%。该电沉积镍为微/纳晶材料。

对电沉积微/纳晶镍样品微观结构进行 TEM 表

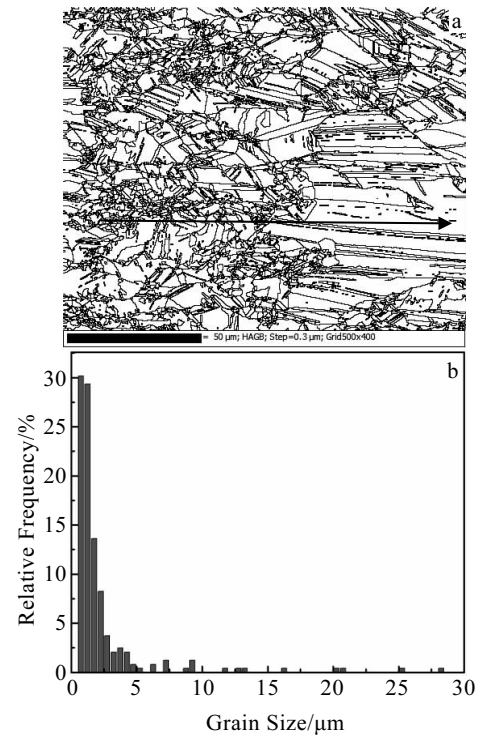


图 4 电沉积镍晶界轮廓图及晶粒尺寸分布图

Fig.4 Grain boundary contour map (a) and the grain size distribution (b) of the electrolytic nickel

征，如图 5a 所示。可以观察到有大量生长孪晶，宽度 200~ 400 nm。生长取向一致的孪晶相互平行，致密排列形成板条状。大量取向不同的孪晶板条相互交错成 V 字型分布，相邻 2 个晶粒的转角为 70.35°。由此形成的孪晶界平直而清晰，只在较宽的晶体板条中分布有少量的位错。结合 EBSD 晶界分析，发现孪晶界中  $\Sigma 3$  晶界含量较高<sup>[14]</sup>。通过对衍射花样的晶面间距进行标定，得到 (111)、(200)、(220) 这 3 个主要晶面，说明电沉积制备的纳米镍仍为面心立方结构，如图 5b 所示。

### 2.2 拉伸性能

分无始极片和包含始极片 2 种情况，分别从水平（图 1X 向）和垂直方向（图 1Y 向）取样对电沉积镍进行拉伸试验，试样标记为水平含有始极片（X1）、水平无始极片（X2）、垂直含有始极片（Y1）和垂直无始极片（Y2），每种情况进行 3 次试验。图 6 为电沉积微/纳晶镍的应力-应变曲线图。4 种情况下抗拉强度各不相同，强度按照 X1、X2、Y1、Y2 的顺序依次降低，4 种情况下电沉积镍的抗拉强度数值及其他力学性能参数见表 2。

从表 2 可以看出，电沉积微/纳晶镍抗拉强度在 385~461 MPa 之间，符合电解镍国家标准强度规定。

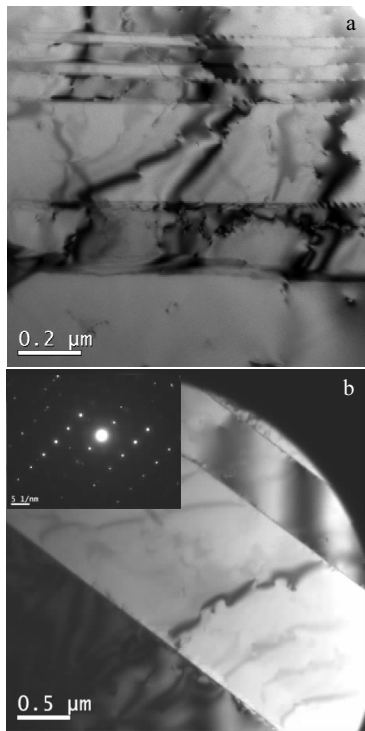


图 5 电沉积镍的 TEM 明场像

Fig.5 TEM bright field image of the electrolytic nickel: (a) twins; (b) twin boundary and SAED pattern

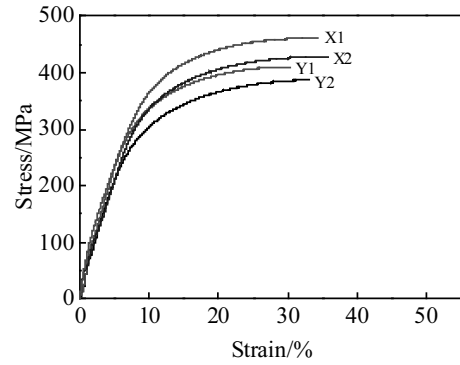


图 6 电沉积镍的应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of the electrolytic nickel

表 2 电沉积镍的拉伸力学性能

Table 2 Tensile properties of the electrolytic nickel				
Sample	$R_m$ /MPa	$\bar{R}_m$ /MPa	$\delta$ /%	$\bar{\delta}$ /%
X1	461		17.2	
	440	445	17.6	17.4
	435		17.4	
X2	428		20.3	
	420	423	19.8	20.3
	422		20.8	
Y1	415		14.7	
	410	412	16.1	15.3
	412		15.2	
Y2	395		18.4	
	400	393	18.3	18.4
	385		18.5	

Y2 方向平均抗拉强度为 393 MPa，最低为 385 MPa；X1 方向平均抗拉强度为 445 MPa，最高达到 461 MPa；X2 方向的断裂伸长率平均为 20.3%，是 4 个方向中伸长率最大的；Y1 方向的断裂伸长率平均为 15.3%，是伸长率最小的。总体来说，水平方向的抗拉强度高于垂直方向，而不含始极片拉伸试样的断裂伸长率较高。由于电解液浓度不均匀引起沉积层组织的不均匀，导致垂直方向抗拉强度较低。水平方向的断裂伸长率明显比垂直方向的高，这也是由于垂直方向的电解液有浓度差造成的<sup>[15]</sup>，含有始极片的断裂伸长率明显比不含始极片的低，这是由始极片和沉积镍的组织差别造成的。

图 7 为拉伸试样断口形貌图。从图 7a 观察到，拉伸断口上有大量的韧窝，并且韧窝尺寸远大于晶粒尺寸。这是由于变形过程中位错运动比较容易发生引起晶粒集体运动，因此产生韧性断裂。无论从试样的宏观变形行为，还是从试样断口的微观区域观察中，都可以明显地看出塑性变形，由此可知，该材料具有良好的塑性。而从图 7b 可知，始极片与沉积层结合界面在拉伸过程中受到巨大拉应力的作用而分开，但始极

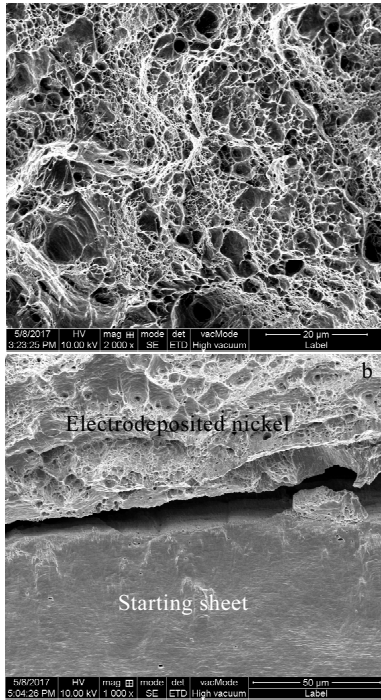


图 7 电沉积镍的拉伸断口形貌

Fig.7 Fracture morphologies of the electrolytic nickel:  
(a) Y2 and (b) X1

片组织明显比沉积层致密、均匀且表现出韧窝被拉长，表面平整，其具有更好的韧性，进一步说明含有始极片强度比较高。

2.3 冷轧变形硬度与微观组织演化

将沉积镍层从始极片剥离下来进行冷轧实验，变形程度分别为 0%，30%、50%、70%、85%、90%，最后将 90%的样品叠轧到 98%（此为轧机压下极限），共 7 组不同变形量轧制试样。

对前 6 组试样进行硬度测试，如表 3。可见，随着变形程度增加，硬度值由最初的约 73 HRB 逐渐增大到 97 HRB 以上，说明在轧制过程中发生了明显的加工硬化现象。在变形量达到 85%以后，由于试样很薄，约 0.8 mm，硬度试验出现误差，硬度值在持续减小。

图 8 为电沉积镍在不同轧制变形量下的 X 射线衍射图谱。原始试样的 (200) 面峰值最高，(220) 面最低。随着轧制进行，晶面峰值逐渐发生变化，表现为 (200) 面的衍射强度逐渐降低，而 (220) 面的衍射强度逐渐上升，(111) 面的衍射强度随着轧制程度的变化有所降低。

根据 XRD 检测数据结果，以电沉积镍 (hkl) 晶面的织构系数 TC(texture coefficient)来表征电沉积镍

表 3 不同变形量试样的洛氏硬度值

Table 3 Rockwell hardness value of the different deformed electrolytic nickel

$\xi/\%$	HRB	$\xi/\%$	HRB	$\xi/\%$	HRB
0	71.6	50	90.0	85	78.1
	72.2		90.2		80.7
	75.3		90.4		82.3
30	80.6	70	97.3	90	62.0
	81.4		97.5		62.8
	83.1		97.7		63.0

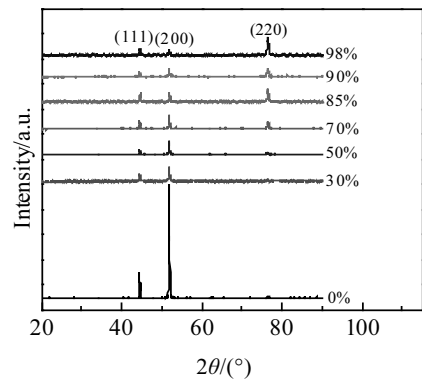


图 8 不同冷轧变形量试样的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of different deformed electrolytic nickel

晶面的择优取向水平：

$$TC_{hkl} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\sum_{i=1}^n I_{i(hkl)} / I_{0(hkl)}} \quad (1)$$

式中， $I_{(hkl)}$ 为(hkl)晶面 XRD 谱线的实测衍射强度， $I_{0(hkl)}$ 代表相对强度，此处为 PDF (04-0850) 卡片中无择优取向的镍 (hkl) 晶面的 X 射线衍射相对强度。将不同变形量电沉积镍各个晶面的衍射峰数据，与标准镍样品相对应的晶面衍射峰数据代入计算公式 (1) 进行计算，7 组试样的相对衍射强度数值和 TC 结果如表 4 所示。当每个晶面的 TC 值接近的时候，表现为各向同性，没有形成择优取向；当每个晶面的 TC 值相差很大时，表现为某一晶面存在择优取向这一现象。轧制过程会导致某些本来取向随机的晶粒在某些晶面和晶向出现择优，而轧制的变形程度越大，这种择优现象越明显，称之为轧制织构。

由表 4 可知，电沉积镍随着轧制变形程度的增加，晶面织构系数  $TC_{(111)}$ 和  $TC_{(200)}$ 均呈下降趋势，而  $TC_{(220)}$ 持续增大，在压下量达 98%时，其  $TC_{(220)}$ 高达 76.4%。说明冷轧大变形改变了电沉积镍原始组织的晶粒取向，并且绝大多数晶粒出现了 (220) 面织构。

表 4 不同变形量电沉积镍的衍射强度及择优取向系数  
Table 4 Diffraction intensity and coefficient of preferred orientation of the different deformed electrolytic nickel

$\xi/\%$	Diffracted intensity/cps			TC/%		
	(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)
Ni(PDF#04)	100	42	21	—	—	—
0	2767	11600	333	8.7	86.3	5.0
30	923	1560	307	15.1	60.9	24
50	610	1415	305	11.2	62.1	26.7
70	985	1585	855	11.15	42.74	46.1
85	1115	1100	1470	10	24.4	65.6
90	715	1095	1040	8	31	59.8
98	870	880	2070	6.7	16	76.4

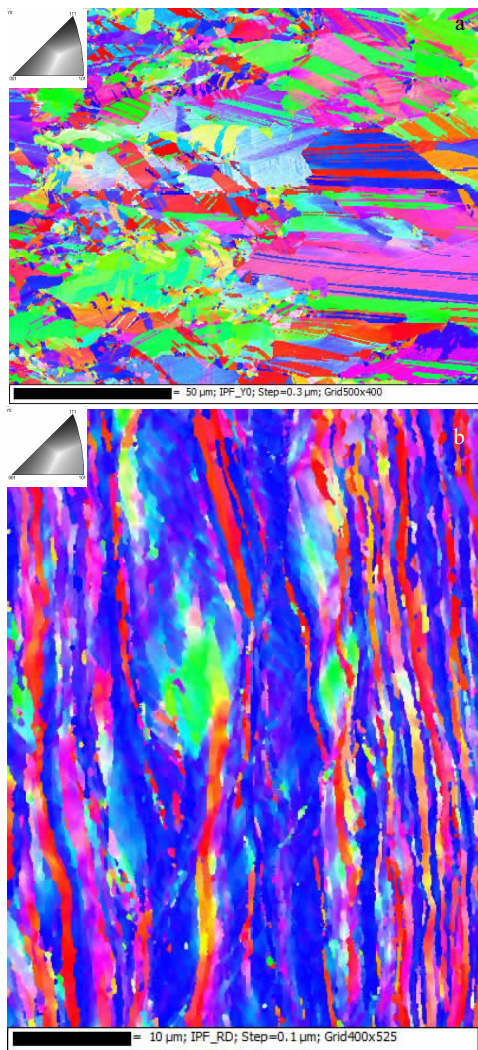


图 9 电沉积镍 EBSD 图

Fig.9 EBSD images for electrolytic nickel (a) and the sample with rolling degree of 90% (b)

对原始电沉积镍及重点选取轧制程度 90%的电沉积镍试样进行 EBSD 观察,图 9a 为电沉积镍 EBSD 图,图 9b 为冷轧变形程度 90%的 RD 面 EBSD 图。由图 9a 可见,镍在电沉积过程中,晶粒最初在始极片上以自由态、无规则的方式沉积。随着沉积时间的延长,晶粒尺寸开始随机变大,甚至出现大量的板条状晶粒组织,表现出择优生长。由图 9b 可见,在外力作用下各个晶粒沿滑移面和滑移方向转动。当变形量很大时,板条状大晶粒被压碎,各晶粒难以分辨。同时各晶粒的取向大致趋于一致,从而破坏了多晶体中各晶粒取向的无序性,出现变形织构。轧制过程中,变形量逐渐增大,板条状大晶粒被压碎,生长孪晶大部分消失;晶粒沿轧制主应变方向逐渐伸长,变为扁平形或长条形;当变形量足够大时,出现了明显的纤维组织。经受大变形后,所有晶粒都参与轧制变形,变得更加细小均匀,冷轧织构明显。

图 10 是轧制变形 90%时晶粒尺寸分布图。可以看出,轧制变形达到 90%之后,晶粒尺寸明显减小,晶粒尺寸大部分在 200~600 nm 之间,约占整个晶粒数量的 52%;尺寸在 0.6~1.5  $\mu\text{m}$  之间的晶粒约占整个晶粒数量的 30%。随着冷轧变形量的增加,晶粒尺寸明显减小,1.5  $\mu\text{m}$  以下的晶粒占总晶粒数量的 82%以上,轧制过程中的大塑性变形使电沉积镍组织得到细化。

金属经过大变形之后,显微组织最显著的变化特点是形成了位错界面,位错界面分为几何必须界面(geometrically necessary boundary, GNB)和附生位错界面(incidental dislocation boundary, IDB),在较小形变量情况下,位错界面主要是小角度晶界;而在变形量较大的情况下,晶体内部的大角度晶界随着晶粒的破碎及转动,逐渐变为小角度晶界<sup>[16]</sup>。因此,角度晶界密

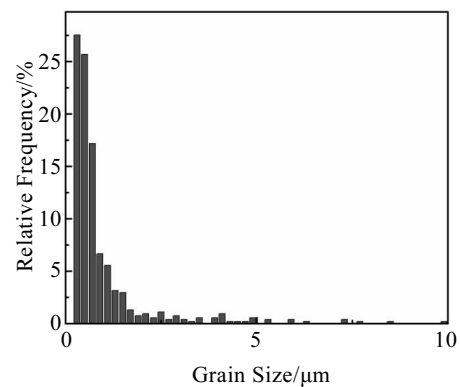


图 10 轧制变形 90%时试样晶粒尺寸分布图

Fig.10 Grain size distribution of the rolled electrolytic nickel with rolling degree of 90%

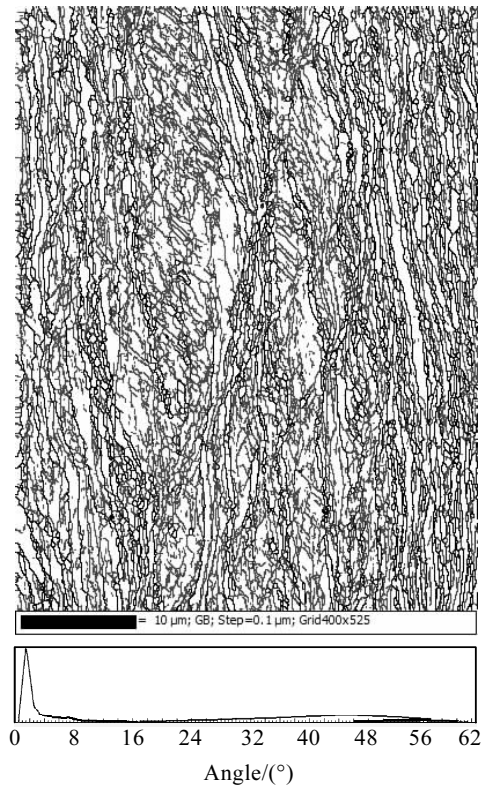


图 11 轧制变形程度 90% 的电沉积镍晶界角度分布图

Fig.11 Angle of grain boundary distribution of rolled electrolytic nickel with rolling degree of 90%

度的变化及其分布能够反映微区应变程度及其分布。图 11 是轧制变形程度 90% 的电沉积镍晶界角度分布图。由图可知，电沉积镍在经过大变形后，组织中晶界角度几乎都变成了小角度晶界，在轧制过程中大塑性变形使电沉积镍晶粒得到明显细化。

### 3 结 论

1) 该工艺生产的电沉积微/纳米镍坯沿着板厚分为 3 层：中间为始极片，厚度为 1 mm，两侧为沉积层，沉积层与始极片结合均匀、致密。该电沉积镍的晶粒尺寸分布跨度较大，分布在 0.5~1.5 μm 的晶粒约占总晶粒数量的 75%；存在大量的生长孪晶，宽度为 200~400 nm。电沉积制备的纳米镍仍为面心立方结构，在 (111)、(200)、(220) 3 个晶面择优生长。

2) 电沉积微/纳米镍的抗拉强度在 385~461 MPa 之间。其拉伸试样断口具有典型的塑性韧窝状形貌，说明试样塑性良好。

3) 电沉积镍经过多道次轧制，变形程度达到 90%

时，晶粒尺寸明显减小，分布在 200~600 nm 之间的晶粒约占 52%。随着变形程度的增加，材料的硬度值逐渐增大。原本取向随机的晶粒在轧制过程中逐渐出现择优分布，当轧制程度达到 98% 时， $TC_{(220)}=76.4\%$ ，出现了 (220) 面的变形织构。

### 参考文献 References

- [1] Li Xinqing(李鑫庆), Chen Diqin(陈迪勤), Yu Jingqin(余静琴). *Chemical Conversion Coating Technology and Application(化学转化膜技术及应用)*[M]. Beijing: China Machine Press, 2005: 69
- [2] Wang Wei(王伟), Li Qiang(李强), Yang Weicai(杨维才) *et al. Metal Heat Treatment(金属热处理)*[J], 2014, 39(1): 85
- [3] Bidault F, Brett D J L, Middleton P H *et al. Journal of Power Sources*[J], 2009, 187(1): 39
- [4] Duerr M, Gair S, Cruden A *et al. Journal of Power Sources*[J], 2007, 171(2): 1023
- [5] Hejze T, Besenhard J O, Kordesch K *et al. Journal of Power Sources*[J], 2008, 176(2): 490
- [6] Cao Yisheng(曹异生). *World Nonferrous Metals(世界有色金属)*[J], 2005, 10: 67
- [7] Wu X L, Zhu Y T, Chen M W *et al. Scripta Materialia*[J], 2006, 54(9): 1685
- [8] Swygenhoven H V, Derlet P M, Froseth A G. *Nature Materials* [J], 2004, 3: 399
- [9] Farkas D, Froseth A, Swygenhoven H V. *Scripta Materialia*[J], 2006, 55(8): 695
- [10] Brandstetter S, Zhang K, Escudro A *et al. Scripta Materialia* [J], 2008, 58(1): 61
- [11] Hughes D A, Hansen N. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(11): 2985
- [12] Chen Shurong(陈书荣), Xie Gang(谢刚), Cui Heng(崔衡) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2002, 12(4): 846
- [13] Wang Guifeng(王桂峰), Huang Yinhuai(黄因慧), Liu Zhidong(刘志东) *et al. Electroplating & Pollution Control(电镀与环保)*[J], 2007, 27(3): 14
- [14] Randle V. *Acta Mater*[J], 2004, 52: 4067
- [15] Zhang Jianmin(张建民), Xu Kewei(徐可为), Zhang Meirong(张美荣). *Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2003, 52(5): 1207
- [16] Murayama M, Howe J M, Hidaka H *et al. Science*[J], 2002, 295(5564): 2433



## Microstructures Characterization of Micro/Nanocrystalline Electrolytic Nickel Plates by Cold Rolling Deformation

Xia Tiandong, Guo Longbang, Zhang Han, Qiao Jisen

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals Materials, Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys and Processing of Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The mechanical performances and microstructures of the commercial electrolytic nickel plates were studied. In order to explore the mechanical behavior of metal in the plastic deformation, in particular, several cold rolling with different deformations were imposed on the electrolytic nickel plates. The results show that the micro/nanocrystallines with sizes of 0.5~1.5  $\mu\text{m}$  exist in the electrolytic nickel. At the same time, there are growth twins in the microstructures. The tensile strength of the nickel is from 385 MPa to 461 MPa, and in the vertical direction of the beginning-less product it reaches the lowest (385 MPa), and in parallel direction of the beginning product reaches the highest (461 MPa) and the fracture has a typical plastic dimple fracture morphology, which shows the electrolytic nickel has good plasticity and toughness. For the nickel by cold rolling with 90% deformation, the grain size decreases obviously. The hardness of the metal increases gradually with the increase of deformation, and the work hardening phenomenon exists in nickel metal. The cold rolling process causes the random original grain orientation to prefer to some selected orientations. When the cold rolling deformation reaches 98%, the texture coefficient of crystal face  $TC_{(220)}$  is equal to 76.4%, and a deformation texture appears in the (220).

**Key words:** micro/nano nickel; mechanical behavior; cold rolling; work hardening; texture

---

Corresponding author: Zhang Han, Candidate for Ph. D., Lecturer, School of Materials Science & Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2976933, E-mail: 16820173@qq.com