

大面积 EBSD 方法对电解镍板的研究

徐仰涛^{1,2,3}, 刘志健^{1,2}, 王超^{1,3}

(1. 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, 甘肃 兰州 730050)

(2. 镍钴资源综合利用国家重点实验室, 甘肃 金昌 737100)

(3. 兰州理工大学 白银新材料研究院, 甘肃 白银 730900)

摘要: 利用大面积电子背散射衍射(EBSD)拼接技术, 对电解镍板在生长方向上的晶粒形貌及尺寸、择优取向、晶界特征分布等随着沉积的变化进行了研究, 并通过 SEM 观察镍板的微观形貌。结果表明: 镍晶粒随着沉积的进行由细小的等轴晶粒转变为粗大的柱状晶, 尺寸呈微纳米级; 晶体取向在沉积初始没有强的择优取向, 最终转变为<001>取向; 沉积初期, 大角度晶界占比 80%以上, 随着沉积的进行, 大小晶界的比例在沉积层不同位置出现差异; 镍沉积层中大量相邻晶粒间以 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27$ 孪晶界为界, 其中 $\Sigma 3$ 晶界频率达到 65%以上。在始极片不同表面形成的镍沉积层长大方式不同, 细晶粒表面按照形核长大方式生长, 在自由生长的表面镍原子直接并入晶格, 没有经历形核过程。

关键词: EBSD; 电解镍; 微观组织; 取向演变; 晶界特征分布

中图分类号: TG146.1¹⁵

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)12-4372-09

镍因其优良的理化性质, 良好的力学性能和机械加工性能而成为一种重要的战略资源, 广泛应用于航天航空、能源电池、电子工业等领域^[1-3]。硫化镍阳极隔膜电解精炼方法是我国最主要的生产纯镍的工艺, 其原理如图 1 所示, 按这种方法生产的电解镍占我国镍总产量的 90%以上^[4]。纯镍类原料以往通常用于合金钢的生产, 但随着镍铁生产工艺技术以及产量的大量提升, 此类原料已不适用于钢铁生产, 电解镍的应用在向着电镀、高温合金等高端领域转变。黄章崎等^[5]在研究可溶性阳极对电镀镍性能的影响时, 发现当电镀时间达到一定阶段时, 阳极镍杂质会对镀液产生影响, 从而使镀层性能降低。可见在电镀行业中, 电沉积镍板引起关注的主要问题还是在其化学成分方面, 而电沉积镍相关标准中对电解镍微观组织结构无明确要求^[6], 因此对于电沉积镍板的微观组织结构研究并不多, 相较而言, 更多的研究侧重于厚度在微米级的镍镀层^[7-9]。Xia 等^[10]对电解镍板和轧制镍板的微观组织及力学性能进行了对比, 电沉积镍板相比轧制镍板晶粒尺寸更小, 在具有较高的强度硬度的同时, 有较好的塑性韧性, 更适用于镍箔、镍板带材的直接轧制, 从而省去传统镍箔生产工艺中重熔、热锻、热轧等工序。电沉积层的微观组织和结构对其力学性

能有较大的影响, 所以对于沉积层的生长机理研究具有较大的意义^[11]。电子背散射衍射 (electron backscattered diffraction, EBSD) 技术是扫描电子显微镜中电子束入射样品表面晶体内部, 发生散射成为背散射电子并形成菊池花样, 从而可以获取材料的晶粒形貌尺寸及晶体取向以及晶界等信息的方法^[12]。通过对电沉积层微观组织及结构的研究, 了解沉积过程中各因素的影响机制, 实现对电沉积层微观组织的可调控性从而能够极大的优化下游产业技术工艺。Alimadadi 等^[13]研究了在无添加剂瓦特液中镍沉积层组织和微观结构的演变过程, 通过控制 pH 值和电流密度得到<100>、<210>、<110>和<211>取向的组织, 利用 XRD、EBSD 等对 4 种不同取向的镀层微观结构进行研究, 得到沉积初期镀层生长由基体控制, 逐渐生长过渡为由阴极表面条件控制, 同时还推测沉积物的纳米晶体性质决定了其结构的演化。

本研究通过大面积 EBSD 方法^[14], 利用软件控制实现对大面积样品分区域检测并最终自动拼接成一个视场来研究电沉积镍板在生长方向上截面的微观组织结构, 对大样品区域进行检测, 在单一数据里可以兼顾样品的大区域和小细节, 以了解工业电解生产中镍板在沉积中的生长演变过程。

收稿日期: 2020-12-05

基金项目: 镍钴资源综合利用国家重点实验室基金

作者简介: 徐仰涛, 男, 1978 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: 0931-2973939, E-mail: xuyt@lut.edu.cn

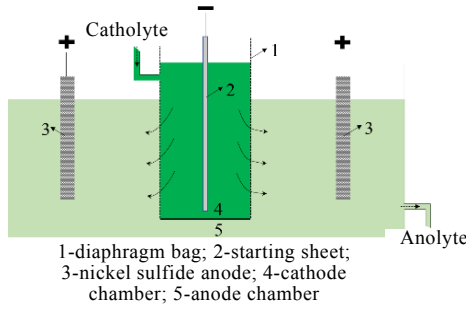


图 1 硫化镍阳极隔膜电解工艺示意图

Fig.1 Schematic diagram of nickel sulfide anode diaphragm electrolysis process

1 实验

试验样品取自国内某公司生产线电解镍板，沉积时间为 24 h，样品厚度 2.76~2.78 mm。图 2a 为样品检测示意图，镍在始极片(starting sheet，在工业生产中，始极片是利用钛板作为阴极电解得到的镍沉积层) 2 个表面沿着生长方向 (growth direction, GD) 沉积形成电解镍板。工业电解液主要成分如表 1 所示，pH 值 5.3，温度 60~65 °C，电流密度保持 220~230 A/m²。

EBSD 检测通过 Zeiss sigma300 型扫描电子显微镜配备 Oxford-SYMMERY 型 EBSD 探测器实现，加速电压 20 kV，扫描步长 0.5 μm，样品倾斜角度 70°。样品经过 400#~7000#砂纸打磨，利用碱性硅溶胶机械抛光 20 min，最后在 10 N 砝码下振动抛光 2 h。检测结果如图 2b 菊池带衬度图(band contrast, BC)所示，将检测面通过图中白线划分为 L 与 R 2 个部分，并通过 AZtecrcrystal 1.1 软件分析数据。扫描电子显微镜(SEM)样品用 400#~5000#砂纸打磨，在抛光机上利用 0.05 μm 铝粉机械抛磨至镜面，用超声清洗器清洗，最后在冰乙酸:盐酸=9:1 (体积比)的腐蚀液中电解腐蚀，腐蚀电压 15 V，电流 0.6~0.8 A，时间约 30 s。使用 JSM6700F 型场发射电子显微镜观察样品截面微观形貌。

晶粒尺寸、取向变化以及晶界特征分布分析按图 3 所示方式，在 L 部分中选取 3 部分 L-1、L-2、L-3，然后将它们按照图示各等分为 7 个区域 (每个区域大小约 97 μm×108 μm)，对应的在 R 部分选取 R-1、R-2、R-3，并将它们等分为 15 个区域(区域大小约 136 μm×108 μm)。取向分析为平行于生长方向上的变化。小角度晶界(low angle grain boundaries, LAGBs)定义为相邻晶粒间取向差角为 2°~15°，大角度晶界(high angle grain boundaries, HAGBs)为相邻晶粒间取向差角大于 15°的晶界。

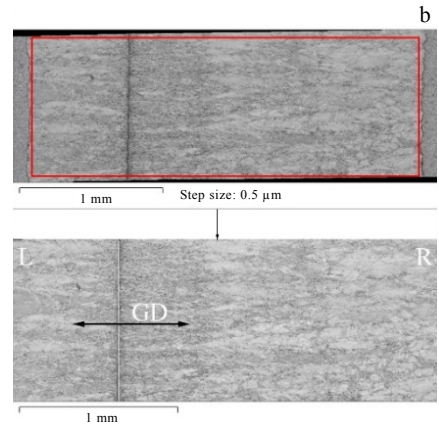
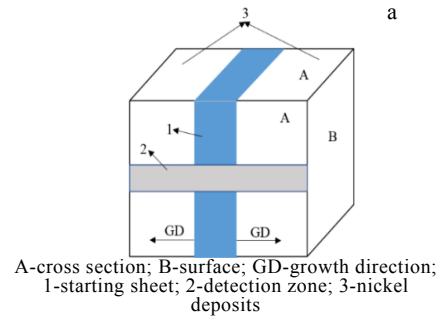


图 2 样品检测示意图及菊池带衬度图

Fig.2 Schematic diagram (a) and band contrast (b) of sample detection

表 1 工业电解液主要成分

Table 1 Main components of industrial electrolyte (g·L ⁻¹)						
Ni ²⁺	Cl ⁻	Na ⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	H ₃ BO ₃
75	70	40	0.003	0.004	0.020	5

2 结果与讨论

2.1 晶粒形貌及尺寸变化

图 4a 是电沉积镍板在扫描电子显微镜下的截面形貌，中间为始极片，平均厚度 1.3 mm。沉积层与始极片两界面有明显区别，左侧边界相对更平直，这是因为始极片在沉积完成后直接剥离、冲压成型后作为电解槽的阴极，它的一侧表面接触钛板而相对平滑，另一侧粗糙表面是经电解得到的自由沉积表面。图 4b、4c 是图 4a 中 B、C 位置的 SEM 形貌。可以看出始极片左侧有较明显的分界，且界线两侧镍沉积层组织相对细小；右侧界线表现不明显，部分始极片与镍沉积层之间没有界线，镍在始极片自由沉积表面延续了之前的生长，沉积层形貌呈现出连续的“层片状”。在相同条件下，左侧界线处晶粒细小，晶界偏多，更容易受到腐蚀。

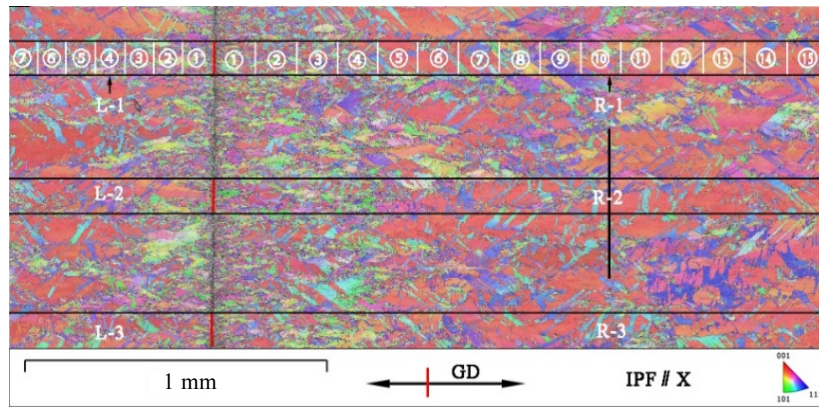


图 3 样品分析示意图

Fig.3 Analysis diagram of sample

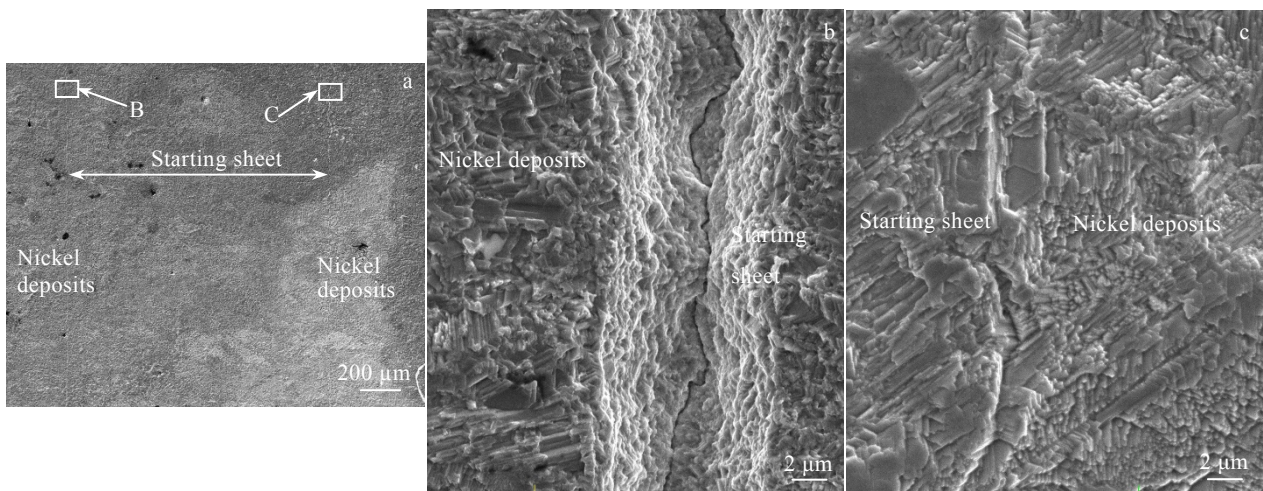


图 4 电沉积镍板截面 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphologies of cross section (a), area B (b) and area C (c) for electrodeposited nickel plate

图 5a 与 5b 分别为电解镍晶粒形貌以及尺寸变化图，左侧始极片与沉积层边界（红线）较明显，原因是此处晶粒比较细小，而选择步长为 $0.5 \mu\text{m}$ ，它们的菊池花样无法获得从而导致无法完全标定。右侧边界在检测过程中无法明显分辨出，这与 SEM 下观察到的结果一致。根据图 4a 确定图 5 中黑线为右侧边界。晶粒形态随着沉积过程的进行发生变化，L 部分在沉积初期晶粒呈细小等轴晶，随着沉积过程的进行，晶粒开始长大，逐渐转变为沿着生长方向延伸的柱状晶粒。在稳定生长阶段，晶粒主要由粗大的柱状晶以及夹杂在柱状晶之间的细晶粒组成。在 R 部分，始极片也具有同样的晶粒形貌变化规律，且小晶粒区域相比 L 部分更宽。电解开始后，当镍在始极片右侧表面开始沉积时，晶粒并不是从等轴晶开始生长，而是延续着始极片表面的形态生长，这与前面分析结果一致。前期在研究工业电解液体系中镍的电结晶行为^[15]时，发现

镍电结晶初始形核遵循由 Scharifker 和 Hills^[16]提出的扩散控制下的三维连续形核机制，随着沉积的进行，形核方式逐渐由连续形核机制转变为瞬时形核机制。在连续形核机制下，形核速度大于生长速度，晶核不断地在基体上形成，按照电沉积“岛状生长理论”^[17]，刚形成的晶核还未及长大，又会被新的晶核所覆盖，所以镍在刚沉积的时候会表现出细小的晶粒。当形核模式转变为瞬时形核时，形核速度变慢，晶核生长速度相对加快，晶粒形态由等轴晶转变为柱状晶。镍沉积层不同部位的晶粒尺寸在同等厚度时会略有差别，这是因为在工业电解槽中，不同部位沉积层与电解液形成界面处的工艺参数，如 Ni^{2+} 浓度、温度、电流密度等会有差异。此外，沉积层在通过任何一个检测面观察时，等轴晶都可以被认为是纳米晶，而柱状晶只有在表面观察时被认为是纳米晶。在沿着生长方向的截面观察时，沉积层柱状晶已不能被认为是纳米级晶粒。

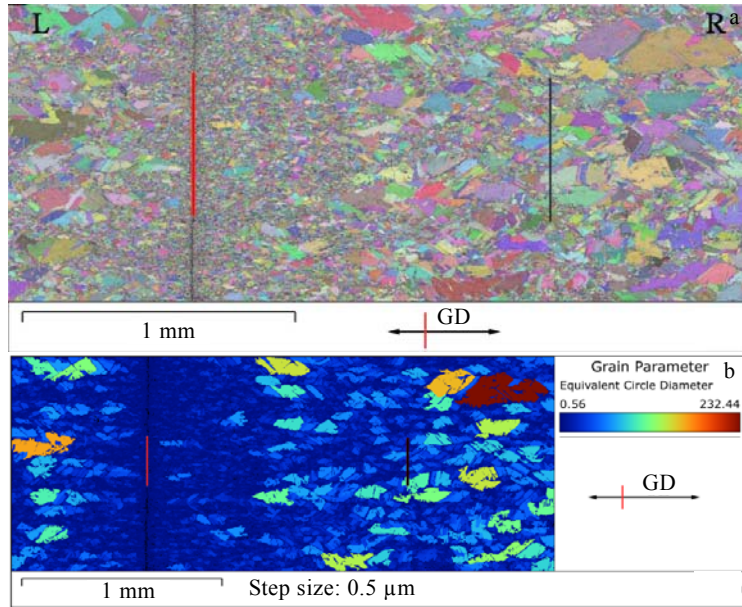


图 5 电解镍晶粒形貌及尺寸分布图

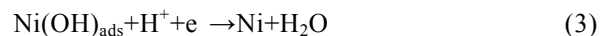
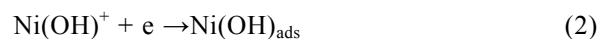
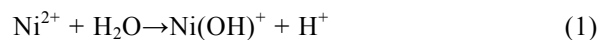
Fig.5 Grain morphology (a) and size distribution (b) of the electrolytic nickel

2.2 择优取向变化

图 6a 为 L 部分各个微区平行于生长方向上的反极图 (inverse pole figure, IPF), 从 L-1-①可以看出, 初期沉积层没有表现出强的择优取向, 在<003>方向上具有最大极密度值为 1.93, 此外在<103>、<112>向表现出较弱的取向。在 L-1-②中, 沉积层呈现出<001>取向, 但是极密度值仅为 3.74, 而且<103>、<112>向极密度值相对①已变小。镍沉积层不断变厚, <001>向择优程度变强, 在 L-1 中, 从区域③开始 (除⑥外) 该取向极密度值均达到 12 以上, 此外沉积层表现出一定的<212>取向, 且在区域⑥中相对变强。L-2 区域的沉积层取向由最初弱的、随机的取向演变为强的择优取向。L-2-①取向在<104>、<114>向相对集中, 区域 L-2-②在<104>向取向集中, 随着后续沉积进行, 择优取向逐渐演变为<001>, 同时表现出弱的<212>取向。L-3 区域相比前 2 个区域有所变化, 各微区没有表现出较强的择优取向, 从最初的<104>向到<003>向变化, 再到最后转变为<001>向。图 6b 是 R 部分 3 个区域的取向演化过程, 由 2.1 分析可知, ①~⑩是始极片区域, 后面为电解沉积层。R-1 的始极片区域刚开始即表现出弱的<001>取向, 且随着沉积进行逐渐增强。在 R-1-⑧中择优取向发生变化, 从<001>向转变为<103>向, 并伴有弱的<212>向, 沉积到区域 R-1-⑨, <103>向转为<104>向, <212>向转为<223>向。此后, <223>取向变弱, 并且<104>向逐渐偏转, 最终沉积层

取向转变为<001>向。R-2 最初表现为弱的<114>取向, 并随着沉积过程向<001>偏转, 最终为强的<001>择优取向。在 R-2-③~⑤出现了其它弱的取向, ③中表现出<212>、<323>取向, ④中出现了<101>取向, ⑤中出现了<114>取向。R-3 区域初始即表现出强的<001>取向, 但是在 R-3-③中择优取向变弱, 在<003>最大极密度值 2.48, 说明该区域取向随机。R-3-④中转变为弱的<104>取向, 并且在之后随着沉积的进行逐渐偏向为<001>择优取向。

表 2 为截面各区域的主要取向变化。如表 2 所示, 列出了各区域主要的取向变化。R 部分各区域中的微区①是 L 部分微区①形成的基底, 镍在沉积初期 (L 微区①) 晶粒取向会受到基底的影响, 表现出一定的外延关系。不同区域的沉积层择优取向在沉积过程中可能会受到区域环境条件 (电流密度、镍离子浓度等) 的影响而略有差异。对于沉积初期的纳米级晶粒, 晶粒应变能与界面能的最小化作用控制着不同取向晶粒的生长速度, 根据取向的几何选择理论^[18], 择优取向是由于不同晶面的生长速度不同所造成的。在无添加剂的电解液中, <001>取向的形成一般还认为与电沉积层自由生长模式有关^[19]。硫酸盐电解液体系中, 镍电沉积过程中发生如下 3 个主要反应:



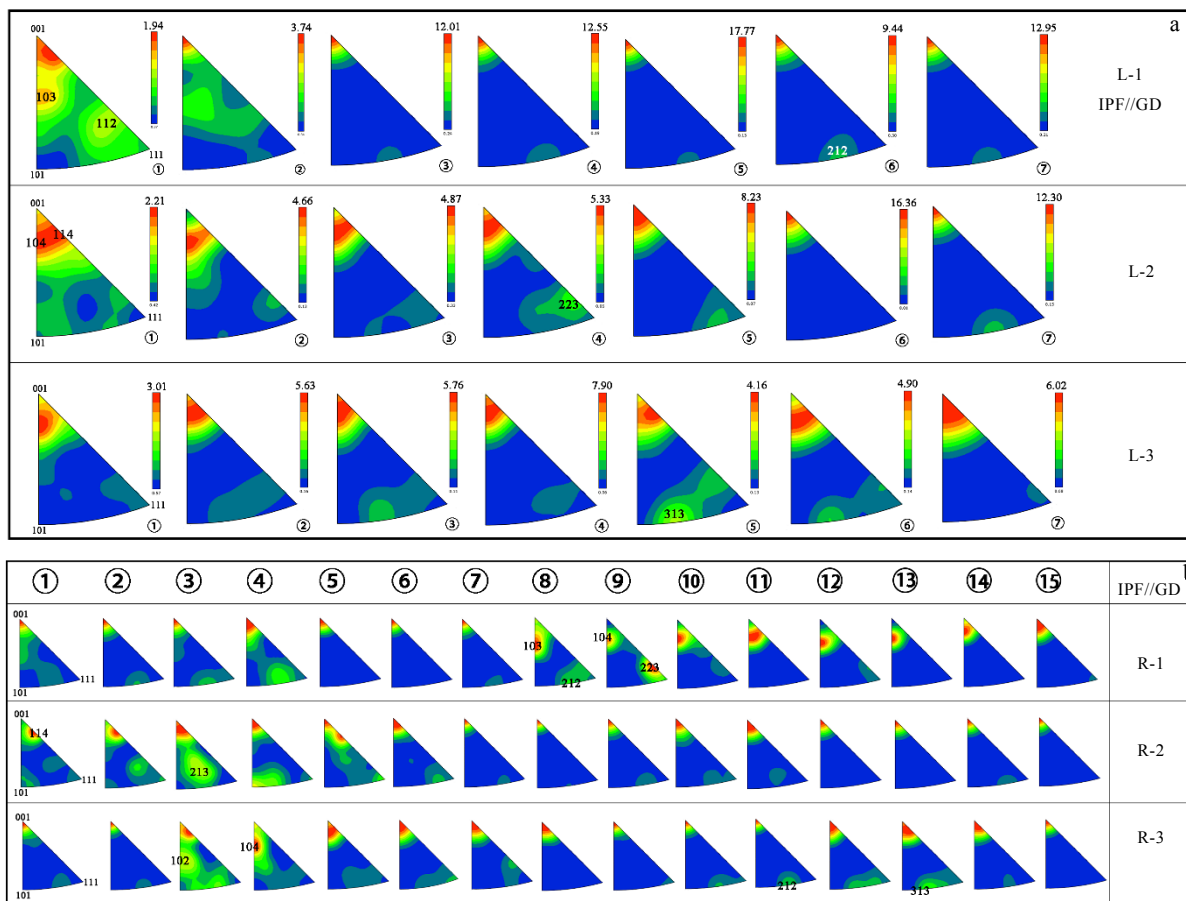


图 6 电解镍反极图

Fig.6 IPF distribution maps of the electrolytic nickel: (a) partition L and (b) partition R

镍电沉积的自由生长模式不会受到诸如氢原子， H_2 或者其它化学物质比如 $Ni(OH)_2$ 等的妨碍，但是在电结晶过程中的中间产物例如 $(NiOH)_{ads}$ 可能起到一定作用^[20]。对于中低层错能的面心立方金属，孪晶已被证明会对电沉积层的择优取向变化起到作用。在部分微区中出现 2 个不同的择优取向，是因为该区域存在大量的孪晶界。大量连续的孪晶界使得相邻晶粒的取向在 2 个特定取向之间转换，比如 $\langle 212 \rangle$ 与 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 104 \rangle$ 与 $\langle 223 \rangle$ 取向。沉积后期，晶粒逐渐增大，且当某一个晶粒与前一个晶粒不再是孪晶界隔开，取向受电解条件影响，生长速度更快的晶面占据优势，所以沉积层取向最终转为 $\langle 001 \rangle$ 。

2.3 晶界特征分布

图 7 为不同区域的大小角度晶界变化。从图 7a 可以看出，在 L-1、L-2 区域中大角度晶界所占比例几乎均在 80% 以上，大角度晶界的界面能远高于小角度晶界，因此越不稳定，这就解释了前面始极片左侧界面更易腐蚀的原因。随着沉积过程的进行，大小角度晶界占比没有明显变化趋势。L-3 区域在 ⑥、⑦ 处的

小角度晶界明显增加，在 L-3-⑦ 中占比甚至达到了 44.3%，小角度晶界均是由位错组成，说明在这 2 个微区中，位错密度增加。但在其他 2 个区域中未出现此情况，这也有可能是制样过程中产生的划痕导致的假象。在图 7b 中，大小角度晶界比例随着沉积的进行与 L 部分变化不同。R-1、R-2 都出现了“剪刀”形的变化趋势，大小角度晶界的比例差距随着镍的不断沉积在逐渐减小，都在 ⑬ 处达到了最值（小角度晶界比例超过了 50%）；R-3 区域的晶界分布变化近似于前 2 个区域，但变化趋势相对小，且大角度晶界始终占多数。

表 2 截面各区域的主要取向变化

Zone	Change of orientation
L-1	$\langle 103 \rangle + \langle 003 \rangle + \langle 112 \rangle \rightarrow \langle 001 \rangle + \langle 212 \rangle \rightarrow \langle 001 \rangle$
L-2	$\langle 003 \rangle + \langle 114 \rangle \rightarrow \langle 104 \rangle + \langle 223 \rangle + \langle 114 \rangle \rightarrow \langle 001 \rangle$
L-3	$\langle 104 \rangle \rightarrow \langle 104 \rangle + \langle 003 \rangle + \langle 313 \rangle \rightarrow \langle 001 \rangle$
R-1	$\langle 001 \rangle \rightarrow \langle 103 \rangle + \langle 212 \rangle \rightarrow \langle 104 \rangle + \langle 223 \rangle \rightarrow \langle 001 \rangle$
R-2	$\langle 114 \rangle \rightarrow \langle 114 \rangle + \langle 323 \rangle \rightarrow \langle 104 \rangle + \langle 003 \rangle + \langle 213 \rangle \rightarrow \langle 001 \rangle$
R-3	$\langle 001 \rangle \rightarrow \langle 003 \rangle + \langle 102 \rangle \rightarrow \langle 104 \rangle + \langle 003 \rangle \rightarrow \langle 001 \rangle$

镍在不同基体上沉积的时候，在靠近基体的地方大角度晶界都占了较大比例。由 2.1 分析可知，沉积初期镍遵循连续形核机制，即存在多晶核生长，不同结晶核心生长的晶粒相遇时就会形成晶界，由 2.2 分析可知，镍沉积层在微区①中都没有表现出强的择优取向，因此多晶核生长形成的晶界多为大角度晶界^[21]。在始极片两侧，不同晶界的比例变化趋势不同，L 部分 3 个区域大小角度晶界比例基本保持不变，而 R 部分小角度晶界呈现逐渐增多的趋势。在研究过程中发现，小角度晶界比例增加的各微区都呈现出一个特点，即区域内晶粒尺寸增大，大晶粒内包含亚晶界较多，而 R 部分包括了始极片的生长过程，其中大晶粒所占比例更高。小角度晶界的晶界能主要来自位错的能量，小角度晶界上的位错密度随着取向差增大而增加，小角度晶界能 γ 与取向差 θ 之间存在关系^[22]：

$$\gamma = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}\theta(A - \ln\theta) \quad (\theta < 15^\circ) \quad (4)$$

式中， G 为切变模量， ν 为泊松比， b 为伯氏矢量，均为常数； A 为积分常数，取决于位错中心的原子错排能。小角度晶界的晶界能量随着取向差增大而增大。

图 8 为 L、R 部分的晶界取向差角分布图。在图 8a 中，相邻晶粒间的取向差角与随机晶粒间取向差角的分布差异较大，前面分析可知，电沉积层出现了 $\langle 001 \rangle$ 择优取向，导致了 2 种取向差角的差异。在 $2^\circ \sim 10^\circ$ 、 $35^\circ \sim 42^\circ$ 、 $57^\circ \sim 42^\circ$ 范围内，相邻晶粒间的取向差角相对频率较高，其中在 59° 左右相对频率达到 50%。小角度晶界主要集中在 $2^\circ \sim 10^\circ$ 之间，且随着取向差角增大，相对频率减小。小角度晶界晶粒间取向差增大，晶界能升高，晶界越不稳定，所以 $2^\circ \sim 15^\circ$ 范围内的取向差角相对频率逐渐减小。在图 8b 中， $2^\circ \sim 10^\circ$ 范围内晶界取向差角分布分散，在 $35^\circ \sim 42^\circ$ 范围内，取向差角集中分布在 $\langle 101 \rangle$ 轴， $57^\circ \sim 42^\circ$ 取向差角集中分布在 $\langle 111 \rangle$ 轴。图 8c 显示了电解镍板两部分重合位置点阵(CSL)晶界分布。可以看出 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27$ 晶界频率相对较高，其中 $\Sigma 3$ 晶界在 L 和 R 中频率达到了 66.3%、68.4%，这与图 8b 中的结果具有一致性。 $\Sigma 3$ 晶界表示晶粒间有 $\langle 111 \rangle / 60^\circ$ 取向关系， $\Sigma 9$ 晶界表示 $\langle 110 \rangle / 38.94^\circ$ ， $\Sigma 27a$ 表示 $\langle 110 \rangle / 31.58^\circ$ ， $\Sigma 27b$ 表示 $\langle 210 \rangle / 35.42^\circ$ ，一般认为 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27$ 等重合位置点阵晶界为孪晶界。电解镍沉积层中大量相邻晶粒间可以通过一定的晶轴旋转相应角度重合，可见在电解镍板中有大量的生长孪晶出现，夏天东等^[23]也发现了相似的结果。Humphreys 和 Ferry^[24]提出高能量的自由表面对于高密度孪晶的出现具有重要的作用，在电沉积过程中，固液界面可以看作一种高能量的自由

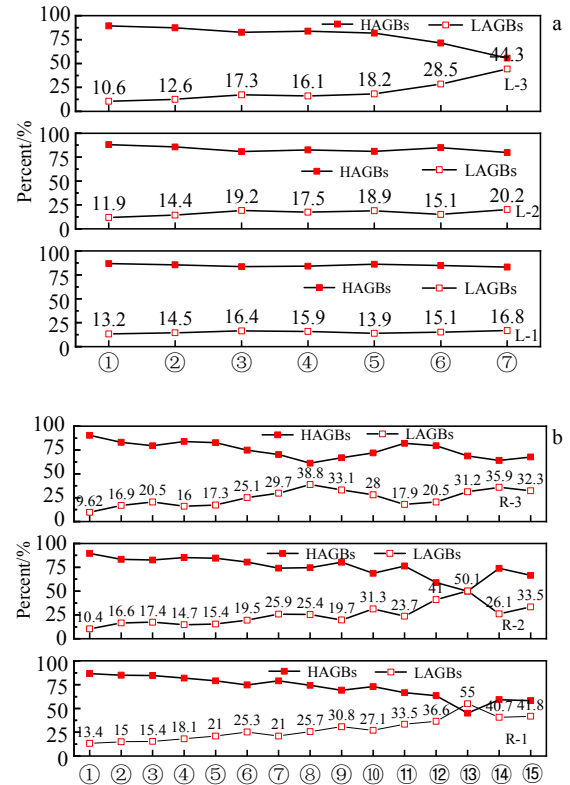


图 7 大小角度晶界比例变化图

Fig.7 Change in the ratio of high/low angle grain boundaries: (a) partition L and (b) partition R

表面，而电沉积层总是在固液界面形成，因此电沉积镍层中的高密度孪晶是因为沉积层与电解液接触的高能量界面有关。 $\Sigma 3$ 晶界能量相比一般随机晶界较低，杂质偏析少，迁移率较高 ($\Sigma 1$ 和 $\Sigma 3$ 除外)。 Σ 值越小，表示 2 个晶粒点阵的相符阵点的密度高，晶界上越多的原子为 2 个晶粒所有，原子排列的畸变程度越低，晶界能相应越小。根据前期研究^[25]，电沉积过程中 $\Sigma 3^n$ (n 为任意正整数) 晶界会发生再激发反应，如式(5)所示^[26]：

$$\Sigma 3^n + \Sigma 3^{n+1} = \Sigma 3 \quad (5)$$

$\Sigma 3^n$ ($n > 1$) 晶界迁移率较高，容易发生式(5)的反应，且 $\Sigma 3$ 晶界的晶界能更低，因此 $\Sigma 3$ 晶界更易产生，所以镍电沉积层中 $\Sigma 3$ 晶界相对频率最高。这验证了 2.2 中沉积层在部分微区会出现 2 个择优的取向，大量 $\Sigma 3$ 晶界的存在对沉积层的取向产生影响。

电解过程中镍沉积层的生长模型如图 9 所示。图 9a 演示了镍离子在始极片表面附近还原为镍原子，镍原子在始极片不同表面沉积形成晶粒的 2 种方式。方式 I 是镍原子在始极片左侧表面沉积形成晶粒的方式。由图 5 可以看出在始极片左侧晶粒细小，晶粒生

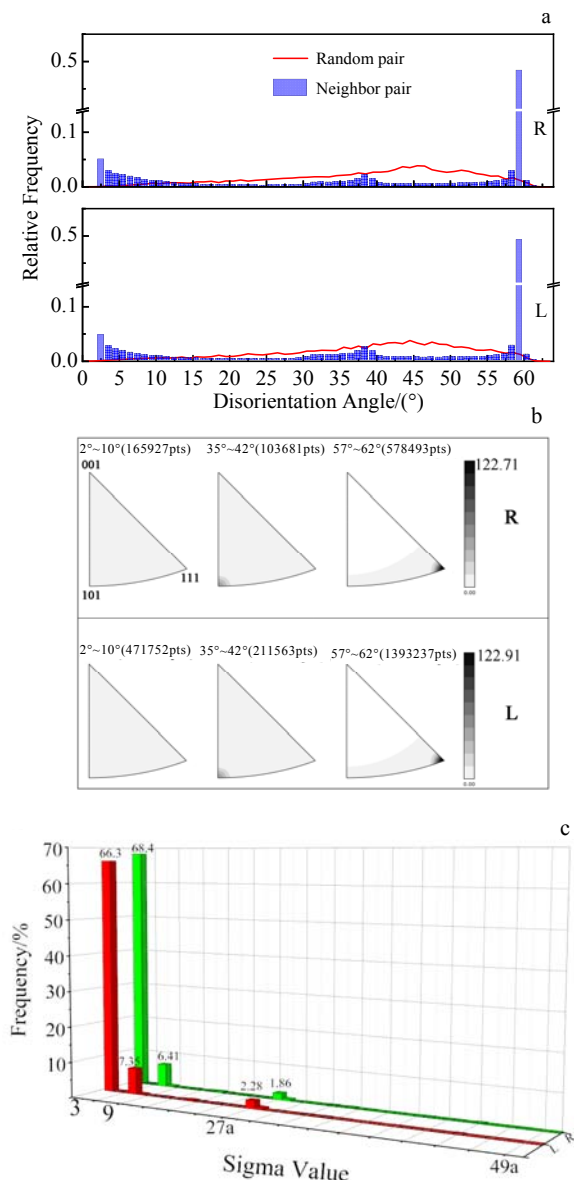


图 8 镍沉积层取向差角/轴及 CSL 晶界分布

Fig.8 Distribution of misorientation angle/axis and CSL grain boundary of nickel deposits: (a) GB disorientation distribution; (b) disorientation axis distribution; (c) CSL boundary distribution

长完整且晶体没有强的择优取向。镍原子沉积时，首先需要形成稳定的晶核，同时会有新的晶界产生。从能量角度来看，形成晶核使得体系自由能降低，但是新的晶核会产生界面，增加体系自由能，只有当体系总自由能变化小于零时，新的晶胚才能稳定存在，这两个互相矛盾的过程促使晶粒的稳定形成。

方式 II 是镍原子在自由生长的表面上形成晶粒的模型，对应始极片右侧边界区域的生长。始极片的自

由生长表面并不全是完整的晶面，存在大量的位错和晶体台阶等缺陷，镍原子在缺陷处并入晶格，所需能量较低且状态稳定^[27]。因此，沉积过程中镍原子可以在始极片右侧表面上延续生长，且不需要形成新的晶核。Rahimi 等人^[28]就发现电沉积镍沉积层过程中镍原子会依靠在台阶上，沉积层按照螺旋位错生长的方式长大。

图 9b 为工业生产中电解镍板的形成过程，镍沉积层在基底两边同时开始生长，但是长大方式不同。

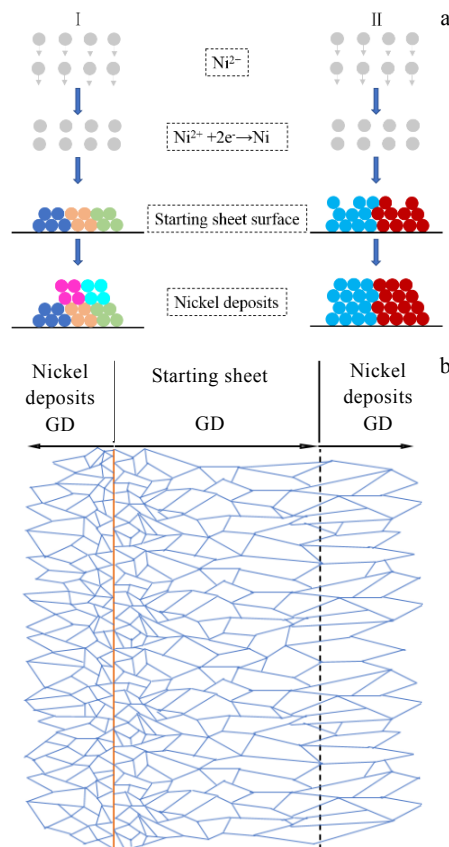


图 9 工业电解生产中电沉积镍生长模型

Fig.9 Growth model of electrodeposited nickel in industrial electrolysis production: (a) grain formation model on different surfaces of the substrate; (b) growth model of nickel deposits

3 结 论

1) 镍沉积层微观形貌呈现“层片状”，在生长截面上晶粒随着沉积过程由等轴晶粒转变为柱状晶粒，且晶粒尺寸在逐渐增大，总体晶粒尺寸表现为微纳米级。

2) 工业生产条件下，基体取向对沉积初期镍沉积

层的取向产生外延影响,之后取向受到沉积条件影响。在无任何添加剂的工业电解液中,镍沉积层的生长取向趋于<001>向。

3) 镍电沉积过程中,产生了大量的生长孪晶,重合位置点阵晶界中 $\Sigma 3$ 晶界频率达到 65%以上,其次为 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27$ 晶界。 $\Sigma 3$ 等孪晶界对沉积层的取向演化产生影响。

4) 工业生产中,不同的基体表面状态对沉积初期晶粒形成产生影响。在始极片细晶粒表面,沉积经历了形核长大过程,在自由沉积生长的表面镍原子直接并入晶格,延续已有表面的生长且没有形成新的晶核。

参考文献 References

- [1] Volkov A M, Karyagin D A, Letnikov M N *et al.* *Metallurgist*[J], 2020, 64(3): 362
- [2] Burmistrov I, Gorshkov N, Kovyneva N *et al.* *Renewable Energy*[J], 2020, 157: 1
- [3] Ke X, Zhang Z X, Cheng Y F *et al.* *Science China Materials*[J], 2018, 61(3): 353
- [4] He Huanhua(何焕华), Cai Qiaofang(蔡乔方). *Nickel and Cobalt Metallurgy in China*(中国镍钴合金)[M]. Beijing: Metallurgical Press, 2009: 559
- [5] Huang Zhangqi(黄章崎), Shi Haiming(石海明), Zhu Huiwen(朱惠文) *et al.* *Plating & Finishing*(电镀与精饰)[J], 2020, 42(6): 1
- [6] GB/T 6516-2010[S].
- [7] King M K, Mahapatra M K. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2020, 29: 7555
- [8] Lv Biao(吕 镖), Wang Xiaohu(汪笑鹤), Hu Zhenfeng(胡振峰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(2): 271
- [9] Shen L D, Fan M Z, Qiu M B *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 483: 706
- [10] Xia Tiandong, Zhang Xiaoyu, Xu Yangtao *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(11): 3133
- [11] Shibata A, Noda H, Sone M *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2010, 518(18): 5153
- [12] Yang Ping(杨 平). *Electron Backscatter Diffraction Technique and Application*(电子背散射衍射技术及其应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007
- [13] Alimadadi H, Fanta A B, Kasama T *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2016, 299: 1
- [14] Yang Xiaopeng(杨小鹏), Jiang H, Ubhi H S *et al.* *The 10th National Academic Conference on Materials Science and Image Technology and Innovation Forum for University-Local-Enterprise Industry-University-Research Cooperation*(第十届全国材料科学与图像科技学术会议暨校地企产学研合作创新论坛)[C]. Luoyang: Materials Science Branch of Chinese Society of Stereology, 2016: 33
- [15] Xu Y T, Huang K, Zhu Z X *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 370: 1
- [16] Scharifker B, Hills G. *Electrochimica Acta*[J], 1983, 28: 879
- [17] Watanabe(渡边辙). *Nano Plating*(纳米电镀)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 74
- [18] Zhou Shaomin(周绍民). *Electrodeposition of Metals -Principles and Research Methods*(金属电沉积—原理与研究方法)[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987: 267
- [19] Reddy A K N, Rajagopalan S K. *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 1963, 6: 141
- [20] Alimadadi H, Fanta A B, Somers M A J *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 254: 207
- [21] Jie Wanqi(介万奇). *Principle and Technology of Crystal Growth*(晶体生长原理与技术)[M]. Beijing: Science Press, 2010: 645
- [22] Qi Yanfei(齐艳飞), Wang Bo(王 波), Zhou Jingyi(周景一) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2016, 37(9): 172
- [23] Xia Tiandong(夏天东), Guo Longbang(郭龙帮), Zhang Han(张 涵) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(6): 1975
- [24] Humphreys F J, Ferry M. *Scripta Materialia*[J], 1996, 35(1): 99
- [25] Xu Yangtao, Dai Yujie, Zhang Wei *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2017, 330: 170
- [26] Randle V. *Acta Materialia*[J], 1999, 47: 4187
- [27] Tang Changbin(唐长斌), Xue Juanqin(薛娟琴). *Metallurgical Electrochemistry*(冶金电化学)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013: 252
- [28] Rahimi E, Davoodi A, Rashid A R K. *Materials Letters*[J], 2018, 210: 341

Research on Industrial Electrolytic Nickel Plate by Large Area EBSD Method

Xu Yangtao^{1,2,3}, Liu Zhijian^{1,2}, Wang Chao^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metal,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory for Comprehensive Utilization of Nickel and Cobalt Resources, Jinchang 737100, China)

(3. Baiyin Novel Materials Research Institute, Lanzhou University of Technology, Baiyin 730900, China)

Abstract: The crystal grain morphology and size, preferred orientation, and grain boundary feature distribution of the electrolytic nickel plate in the growth direction were studied by large-area electron backscattered diffraction (EBSD) splicing technology, and the microstructure of the nickel plate was observed by SEM. The results show that the nickel crystal grains change from small equiaxed crystal grains to coarse columnar crystals with the size of micro-nano scale as the deposition progresses; the crystal orientation does not have a strong preferred orientation at the beginning of the deposition, and finally changes to the $\langle 001 \rangle$ orientation. In the initial stage of deposition, the large-angle grain boundaries account for more than 80%; as the deposition progresses, the proportions of large and small grain boundaries vary in different positions of the deposition layer; a large number of adjacent grains in the nickel deposition layer are separated by $\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$ twin boundaries, and the $\Sigma 3$ grain boundary frequency reaches more than 65%. The nickel deposition layer formed on the different surfaces of the starting sheet grows in different ways. The surface of the fine grains grows in the nucleation and growth way, and the nickel atoms on the free-growing surface are directly incorporated into the crystal lattice without undergoing the nucleation process.

Key words: EBSD; electrolytic nickel; microstructure; orientation evolution; grain boundary characteristic distribution

Corresponding author: Xu Yangtao, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973905, E-mail: xuyt@lut.edu.cn