

工业电解镍沉积层的微观组织演变特征

徐仰涛^{1,2,3}, 王超¹, 刘志健¹, 卢建波², 苏玉娟²

(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: 本工作研究了工业电解镍沉积层的微观组织随着沉积时间变化的特征。利用 XRD、SEM、EBSD 等分析手段对电解镍板择优取向, 微观形貌, 特征晶界分布等随着沉积时间变化的特征进行了研究。结果表明: 电沉积镍板在表面上晶体主要以垂直于(200)面的方向生长, 在截面上表现为(111)、(200)双择优取向, 晶体生长方式为侧向生长。表面与截面表现出不同的微观形貌, 表面上由棱锥状转变为胞状, 生长机制由螺旋位错驱动生长变为原子聚集堆积长大; 各阶段镍板截面形貌始终为层片状组织。沉积层中截面主要为大角度晶界, 并产生大量的 $\Sigma 3$ 孪晶界。稳定生长过程中, 随着沉积进行大角度晶界比例逐渐下降, $\Sigma 3$ 晶界相对频率逐渐升高, 但是它们都会受到电解槽环境变化的影响。在截面上沿着生长方向, 电解镍板主要表现为 $\langle 001 \rangle$ 纤维织构, 大量 $\Sigma 3$ 孪晶界对沉积层取向产生影响。通过提高 $\Sigma 3$ 孪晶界比例或选择 $\Sigma 3$ 孪晶界较高频率所对应时间的电解镍, 以此获得强度和塑性更优的电解镍。电解镍沉积层演变规律得以明确意味着在后期的研究或者指导工业生产中能够对电解镍的组织进行微观调控, 实现工业条件下电解镍的订制生产。

关键词: 工业电解镍; EBSD; 微观组织; 择优取向; 晶界

中图分类号: TG146.1+5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)04-1462-08

镍作为一种深受各国重视的重要战略资源, 因其有机强度、延展性好、不易氧化等优良特性, 在国民经济中被广泛应用在钢铁、电镀、电池和高温合金等领域^[1-3]。目前电解镍板的工业生产方式主要以硫化镍可溶阳极电解精炼为主, 电解镍板用于下游产业时, 往往需要进行再加工, 比如传统镍箔生产工艺中需要经历重熔、热锻、热轧等工序。夏天东等^[4]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研究, 发现电解镍板相比轧制镍板晶粒尺寸更小, 当它们具有相同强度时, 电解镍板表现出较好的塑性, 更适用于镍箔、镍板带材的直接轧制。所以在原材料的生产过程中能够实现对其微观组织结构的可调控, 对优化下游生产工艺具有重要意义。Alimadadi 等^[5]提出一种电沉积晶界工程的方法, 即多层孪晶形成沉积层柱状结构, 沉积层中的多次孪晶产生高比例的 $\Sigma 3$ 晶界。这正好符合晶界工程技术中优化晶界特征分布, 即引入低 Σ CSL 晶界使得材料性能变优^[6]。纳米孪晶界面实现材料强化可避免在提升强度的同时降低材料塑性, 而获得这种结构材料具有一定难度^[7]。由材料工程研究的 4 个要素可知, 电解镍的性能与其微观组织结构存在着必然联系^[8-10]。因此, 研究电解镍沉积

层的微观组织演变对提升电解镍的性能和了解其微观组织结构具有重要意义。沉积层的形貌结构特征主要由电解工艺、活性粒子的浓度以及沉积时间等决定, 通过了解沉积层晶体结构的形成有助于优化电沉积条件, 从而实现内部结构优化。

前期, 课题组在实验室条件下对硫酸盐工业电解液体系中镍的电结晶行为进行研究^[11], 发现镍的电结晶形核由三维连续形核向三维瞬时形核转变, 这与其他类型体系中得到的结果有所不同。而对于工业生产背景下的镍电沉积过程, 由于工业电解液体系的复杂性以及生产过程中工艺条件的波动性, 使得该过程的研究较实验室条件下更具有难度。本研究通过 XRD、SEM、EBSD 等方法, 以中国某公司生产周期内不同沉积时间的电解镍板为研究对象, 研究电解镍沉积层在生产过程中表面以及截面上的择优取向、微观形貌、晶界分布等的变化特征。

1 实验

本研究中所用电解镍板均随机取自中国某镍冶炼厂生产线, 成品生产周期为 9 d, 电解镍板是通过硫化镍可溶阳极电解生产方法得到的, 工艺如图 1a

收稿日期: 2021-04-12

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

所示，镍电解液的主要成分如表 1 所示，其中电解镍板生产工艺参数为：pH 值为 5.3，温度为 60~65 °C，电流密度保持在 220~230 A/m²。始极片是在种板槽中，以钛板做阴极，沉积 36 h 得到的纯镍片，通过人工剥离的方式从钛板上取下，经剪切、冲压后作为电解生产的阴极。不同沉积时间（24、72、120、168、216 h）的镍板是以始极片为阴极，硫化镍板为阳极电解得到的。实验过程中，对镍板的表面及截面进行研究，如图 1b。

如图 2 所示为沉积 24 h 镍板截面微观形貌，根据前期研究结果，始极片不同的表面状态会对沉积层的生长产生影响，因此在后续的研究过程中，将电解镍板根据图 2 中是否包含始极片分为 L 部分（左侧）和 R 部分（右侧，包含始极片）。本工作研究电解镍板 L 部分一侧的表面以及截面，始极片表面也相应为其接触种板一侧的面。

如表 2 所示为测得的不同沉积时间镍板的平均厚度，其中 D_L 是通过光学显微镜观察后按照比例计算得到的 L 部分平均厚度。

不同沉积时间电解镍板的择优取向采用 D8-ADVANCE 型多晶 X 射线衍射仪(XRD)进行分析。试验过程中采用 Cu 靶 ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)，试验管电压为 40 kV，管电流为 40 mA，扫描范围为 20°~100°，扫描步长为 0.02°。

利用 JSM6700F 型场发射电子显微镜(SEM)观察不同沉积时间电解镍板的表面和截面微观形貌。样品预先在体积比为冰乙酸:盐酸=9:1 的腐蚀液中电解腐蚀，

腐蚀电压 15 V，电流 0.6~0.8 A，时间 30~50 s。

不同沉积时间的电解镍板截面的晶界分布，取向变化等通过电子背散射衍射(EBSD)分析技术研究。EBSD 检测通过 Zeiss sigma 300 型扫描电子显微镜配备 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°。晶界分析时，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°的晶界，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。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

如图 3a 所示为始极片以及不同沉积时间电解镍板 L 一侧表面的 XRD 图谱。由图可知，始极片表面与其他不同沉积时间电解镍板表面不同，始极片中(111)面衍射强度高于(200)面，(220)、(311)面衍射强度相对较小，但可以明显表现出来。根据始极片的生产工艺，该表面接触基体，电解沉积处于初始阶段，这时镍沉积层在各个晶面的法线方向都具有一定的生长速度，且在沿着(111)和(200)面法线方向上速度更快，具有双择优取向生长。在不同沉积时间镍板中，(200)面衍射强度始终强于(111)面，且其它 2 个晶面衍射强度相对很小。随着沉积时间的延长，镍板表面(111)与(200)面的衍射强度在逐渐减小。镍板与始极片在表面上表现出不同的择优生长面，镍板在沿着(200)面法线方向上的生长占据主导，(111)面法线方向上的生长几乎不变。

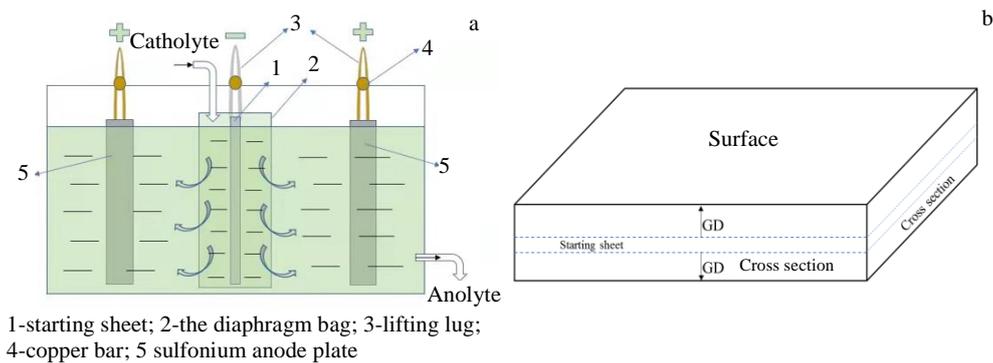


图 1 硫化镍电解工艺及镍板示意图

Fig.1 Schematic diagrams of nickel sulfide electrolysis process (a) and nickel plate (b)

表 1 某公司镍电解液主要成分

Table 1 Main components of a company's nickel electrolyte (mg/L)

Ni ²⁺	Cl ⁻	Na ⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	H ₃ BO ₃	Zn ²⁺	Pb ²⁺
70000	70000	40000	3	4	20	5000	0.35	0.3

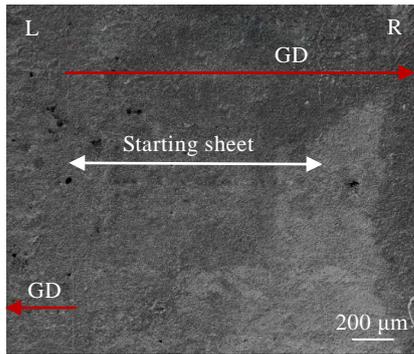


图 2 沉积 24 h 镍板截面形貌

Fig.2 Cross-section morphology of nickel plate deposited for 24 h

表 2 不同沉积时间镍板及 L 部分的厚度

Table 2 Thickness of nickel plate and L part with different deposition time (mm)

Deposition time/h	Starting sheet	24	72	120	168	216
$D (\pm 0.03)$	1.19	2.79	5.65	9.34	10.79	13.96
D_L	-	0.73	2.30	4.31	5.14	7.30

尽管金属离子沉积在同种金属的基体上时，沉积的初始阶段会形成与基体表面相同的结晶取向，但是不同沉积时间的电解镍板表面都没有表现出与始极片相似的择优取向。在沉积初期的电沉积层生长区可分为受基体影响区、过渡区、电沉积条件控制区。但多数研究表明基体对沉积层的外延影响是有限的，外延区域的影响范围仅限在纳米层级，至多达到几微米^[12-15]。根据表 2 可知，24 h 电解镍板的 L 部分厚度已经达到 730 μm，沉积已经到稳定生长阶段，镍沉积层生长只

受到电解条件控制。由于不同晶面的原子排布不同，所以电化学活性也不同，从而导致晶面的生长速度不同，而晶面原子排布越疏松，晶面的电化学活性将越好。由晶体学理论可知，镍沉积层不同晶面原子排布密度大小为 $(220) < (200) < (111)$ ，所以各晶面中，(220)面生长速度最大，(200)面次之，(111)面最小。在电沉积过程中，生长速度快的晶面会趋于消失，而保留下来的是生长较慢的晶面，所以沉积层表面呈现(111)、(200)的双择优取向。当考虑到沉积层晶粒的固有性质时，晶体应变能或表面能的最小化会促进 $<100>$ 或 $<111>$ 向的组织演化。根据研究^[16]，面心立方金属中，(111)取向晶粒中的应变能密度最大，(200)取向晶粒中的应变能密度最小。所以当应变能最小化占据主导时，镍沉积层表面中(200)择优取向程度相比(111)更强。

图 3b 所示为不同沉积时间镍板截面的 XRD 图谱。可以看出截面的各晶面特征衍射峰强度变化与表面完全不同。在 24 h 镍板截面中以(200)面为择优生长面，随着沉积进行，各镍板截面都表现(111)、(200)面的双择优取向，但是(111)面特征峰强度比(200)要强。这表明在平行于基底的方向上，晶体的生长是沿着垂直于(111)面的方向进行的。这与 Shibata 等^[17]的研究一致，在平行于基底的方向上，镍电沉积层生长是通过(111)面的横向运动进行的。特别地，168 h 镍板中，(111)面与(200)面衍射强度相当，且(220)晶面的强度也相对升高。此时电解槽内由于沉降阳极泥的增多导致电解槽环境变化，从而使得镍生长进度缓慢。这一阶段沉积层形核速率比生长速度快，加之工业生产中电解槽内部的复杂性条件，所以使各晶面上的生长受到限制，而晶体各晶面衍射强度却相对增强。

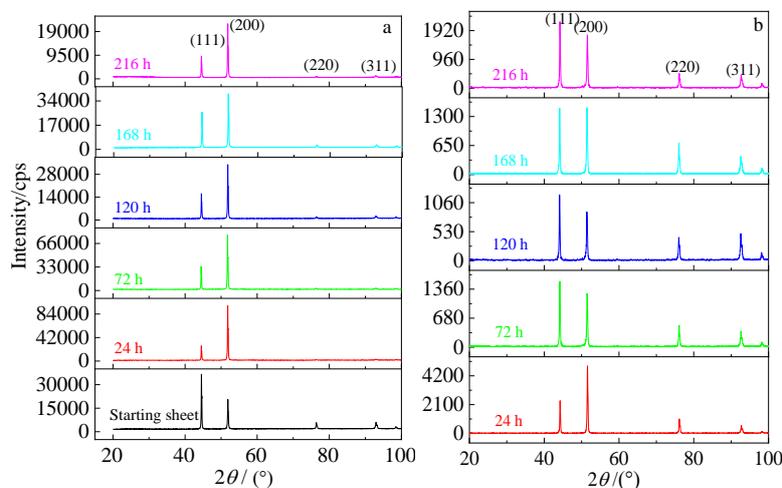


图 3 不同沉积时间镍板表面及截面的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the surface (a) and cross-section (b) of the nickel plate with different deposition time

2.2 SEM 分析

图4所示为始极片以及不同沉积时间镍板的表面微观形貌。在图4a、4b中可以看出,始极片与24 h镍板表面都呈现出层片状结构。层片生长是金属电结晶中最常见的结晶形态之一,层片状是由许多微观台阶的集拢作用形成的^[12]。在沉积过程中,由于微观台阶向表面扩展的速度不同,从而形成堆叠的层片宏观台阶。图4c中72 h镍板表面形貌图可以看出形似“金字塔”的棱锥状结构,这与沉积层按螺旋位错驱动晶体生长机理相关。在工业电解液中含有硼酸,由于硼酸在螺旋位错台阶边缘的抑制作用^[18],使得晶体在垂直于沉积层生长方向上的生长受到限制,变成棱锥状。

在图4b~4f可以看到,不同沉积时间镍板表面均出现大小不一的胞状结构。金属原子在阴极上的吸附以及形成速率是控制表面形态的关键;原子通过聚结形成薄膜,但最初形成的薄膜表面通常是不稳定的,从而导致后续的生长变得更加复杂。由于放电诱导,沉积表面会形成一层金属-离子匮乏层,使得阴极表面上存在2个不同的区域,即凸点(金属离子得到供给)和凹点(得不到金属离子供给)^[19]。不同区域的离子供给差异,使沉积层表面变粗糙,而相对于尖锐凸点,圆平凸点更易于电结晶,因此沉积层表面形貌出现大小不一的胞状结构。胞状形态的形成还可能与电解液中含有的杂质粒子对镍离子沉积的阻碍有关^[20]。这些杂质粒子导致棱锥状形貌沉积物的生长停止,而四周处于活性点位置的晶粒不停止生长,从而产生类似菌落状或胞状形态的沉积物。对于高熔点的金属,每个凸点更可能是多数细小晶粒的集聚^[19]。这说明镍沉积层是还原后的镍原子不断聚集在一起而实现累积长大

的,这与电沉积的岛状生长理论相符^[21]。由此可知,随着沉积的进行,沉积层生长机制从螺旋位错驱动生长变为原子累积堆积生长。根据研究^[22],对于高电流密度(10 mA/cm^2)的情况,晶粒粗化对应着晶核的过度生长。这种初始的粗化阶段为最初平坦的电沉积表面状态受到扰动,导致局部区域生长过程加快,使得沉积层形态变化。

图5所示为始极片以及不同沉积时间镍板截面的微观形貌,可以看出,随着沉积时间的增加,电解镍板的截面微观形貌均未发生变化,始终表现为相互交错的层片状结构,说明组织取向各异。由前面分析可知,层片状结构是由微观台阶的聚拢形成宏观台阶,宏观台阶形成是由于杂质的吸附引起的^[12]。此外有研究认为沉积层中的孪晶界交叉区域上存在缺陷,在多数情况下表现出孪晶界的宽化、分解,由于这种孪晶结构的不断分解,使得沉积层中存在大量的片层结构^[23]。

2.3 EBSD 分析

图6所示为不同沉积时间镍板截面的大角度晶界以及重合位置点阵晶界(CSL晶界)分布。从图6a可以看出,各阶段镍板中大角度晶界占比均达到70%以上。在24~120 h,晶粒逐渐由细小的等轴晶转变为粗大的柱状晶,沉积层生长速度较快,镍沉积层由无取向逐渐转变为择优取向。当相同取向的晶粒长大相遇时,产生小角度晶界,导致大角度晶界比例减小。在表2中可以看到,沉积从24~120 h的时间里,每隔48 h L部分的厚度都会增加1.5 mm以上,从120~168 h的时间,L部分只增加0.8 mm,说明电解镍的生长受到影响而变得缓慢。在24~120 h沉积过程中,由于硫化镍阳极中的杂质沉降到电解槽底形成阳极

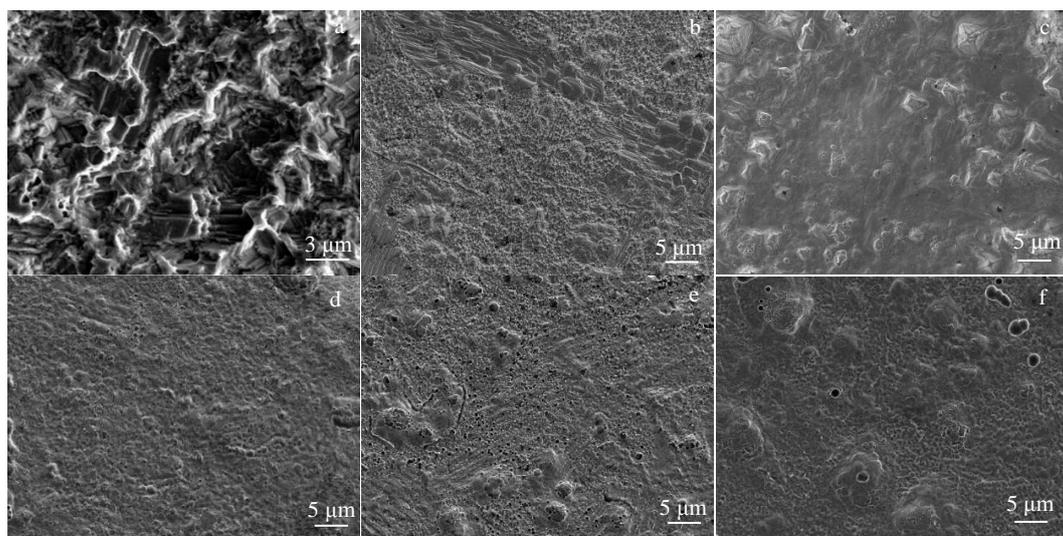


图4 不同沉积时间镍板表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of nickel plate with different deposition time: (a) starting sheet, (b) 24 h, (c) 72 h, (d) 120 h, (e) 168 h, and (f) 216 h

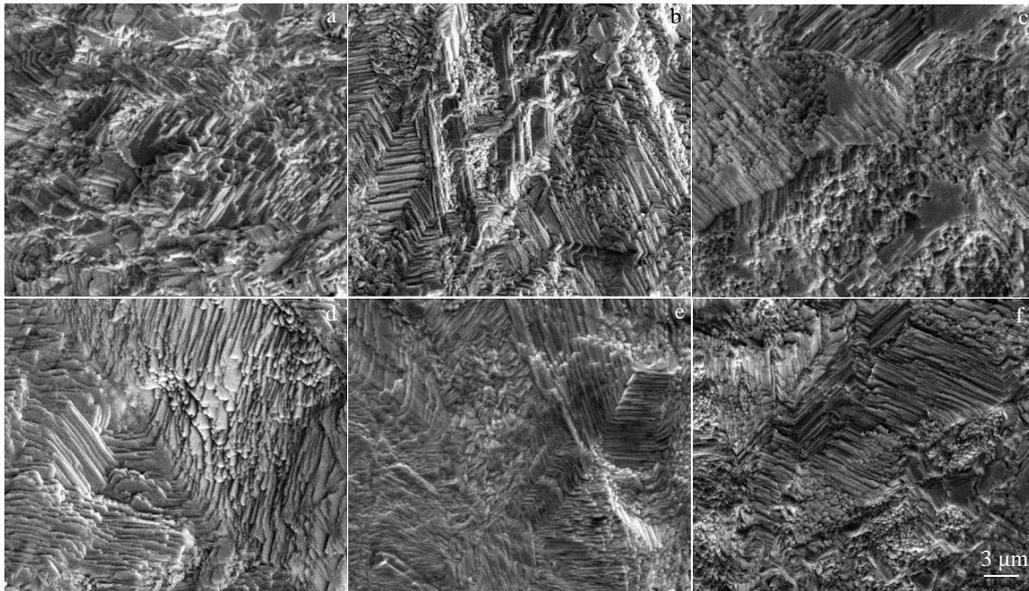


图 5 不同沉积时间镍板截面形貌

Fig 5 Cross-section morphologies of nickel plate with different deposition time: (a) starting sheet, (b) 24 h, (c) 72 h, (d) 120 h, (e) 168 h, and (f) 216 h

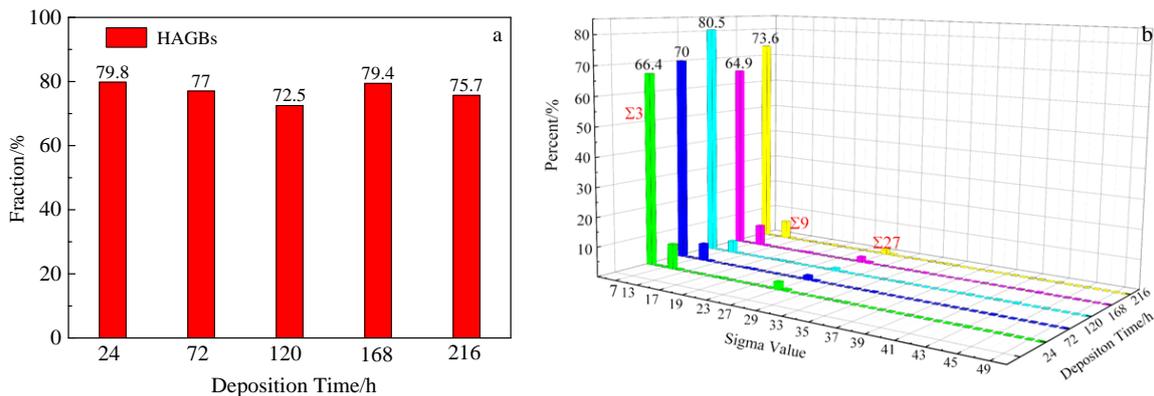


图 6 不同沉积时间镍板截面晶界分布

Fig.6 Distributions of high angle grain boundaries (a) and CSL boundaries (b) in cross section of nickel plate with different deposition time

泥，导致电解槽内部环境发生变化，电解槽内部的电场分布发生变化，金属离子传质速度下降，使得 120~168 h 沉积过程生长速率变慢，形核速率占优，大角度晶界比例升高。由图 6b 看出，工业电解镍板中Σ3, Σ9, Σ27 等晶界的相对频率较高，Σ3 晶界相对频率达到 60% 以上。Σ3ⁿ 晶界一般认为是孪晶界，可见在电解生产过程中，沉积层中有大量孪晶产生。随着沉积进行，Σ3 晶界相对频率变化正好与大角度晶界比例变化相反。

图 7 所示为不同沉积时间镍板截面在平行于生长方向上的反极图(inverse pole figure, IPF)。可以看出，镍板在沉积过程中自始至终保持主要的<001>取向，并且极密度在增加。这与表面 XRD 结果一致。在无

添加剂的电解液中，<001>取向的形成一般认为与电沉积层自由生长模式有关。图 7 中红色箭头所指较弱的择优取向是由于镍板中大量的孪晶界导致的，对应沉积层中<212>、<313>取向织构分数始终具有一定比例。ΣCSL 晶界是由沉积组织的位向关系确定的。设某晶界两侧晶粒位向矩阵分别为 **A**、**B**，晶粒位向间的变换矩阵为 **M**，则有^[24]：

$$\mathbf{A} = \begin{vmatrix} u_1 & u_2 & u_3 \\ v_1 & v_2 & v_3 \\ w_1 & w_2 & w_3 \end{vmatrix} \quad \mathbf{B} = \begin{vmatrix} u'_1 & u'_2 & u'_3 \\ v'_1 & v'_2 & v'_3 \\ w'_1 & w'_2 & w'_3 \end{vmatrix} \quad \mathbf{M} = \begin{vmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{vmatrix}$$

$$\mathbf{M} = \mathbf{A}\mathbf{B}^{-1} \tag{1}$$

那么 2 个晶粒之间的公共旋转轴[hkl]以及旋转角

θ 由以下公式得到：

$$[hkl] = [1, (\frac{m_{13} - m_{31}}{m_{32} - m_{23}}, (\frac{m_{21} - m_{12}}{m_{32} - m_{23}})] \quad (2)$$

$$\theta = \cos^{-1}\{(m_{11} + m_{22} + m_{33})/2\} \quad (3)$$

根据以上公式计算可知，沉积层中不同晶面的 <001>取向与 <212>取向的晶粒间具有 [111]/60° 位向关系，即大量的相邻晶粒间形成了 $\Sigma 3$ 晶界。在 24、72 h 镍板中分别还有一定分数的 <324>和 <223>，这些取向使得沉积层在电解前期 <001>织构分数相对较小，对应图 7，这 2 个取向极密度值相对较小。在稳定生长阶段，沉积过程中晶粒择优取向的演变会受到电沉

积参数（如镀液成分、电势、电流密度、搅拌等）的影响，同时化学物质的吸附会促进或抑制晶体的生长，都有可能导向不同择优取向的发展^[18]。电沉积层生长过程中的产生的应力集中是形成特定晶体取向的重要因素^[25]，沉积层中 <102>纤维结构的形成可能与残余应力相关。

如图 8a 所示在 L 部分中任意选取几个相邻的晶粒，沿着生长方向做测量线，2 条线的取向差角变化如图 8b、8c 所示，其中 point to point 表示连续相邻的数据像素点间的取向差变化，cumulative 表示某一距离的点与起始点之间的取向差变化。测量线 i 从晶粒

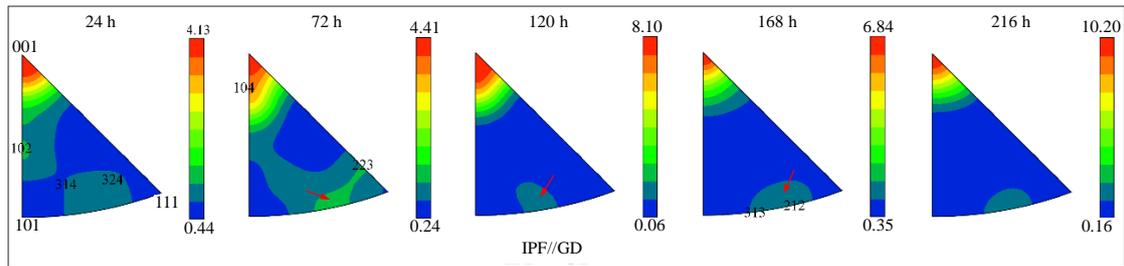


图 7 不同沉积时间镍板截面反极图

Fig.7 Cross-section IPF of nickel plates with different deposition time

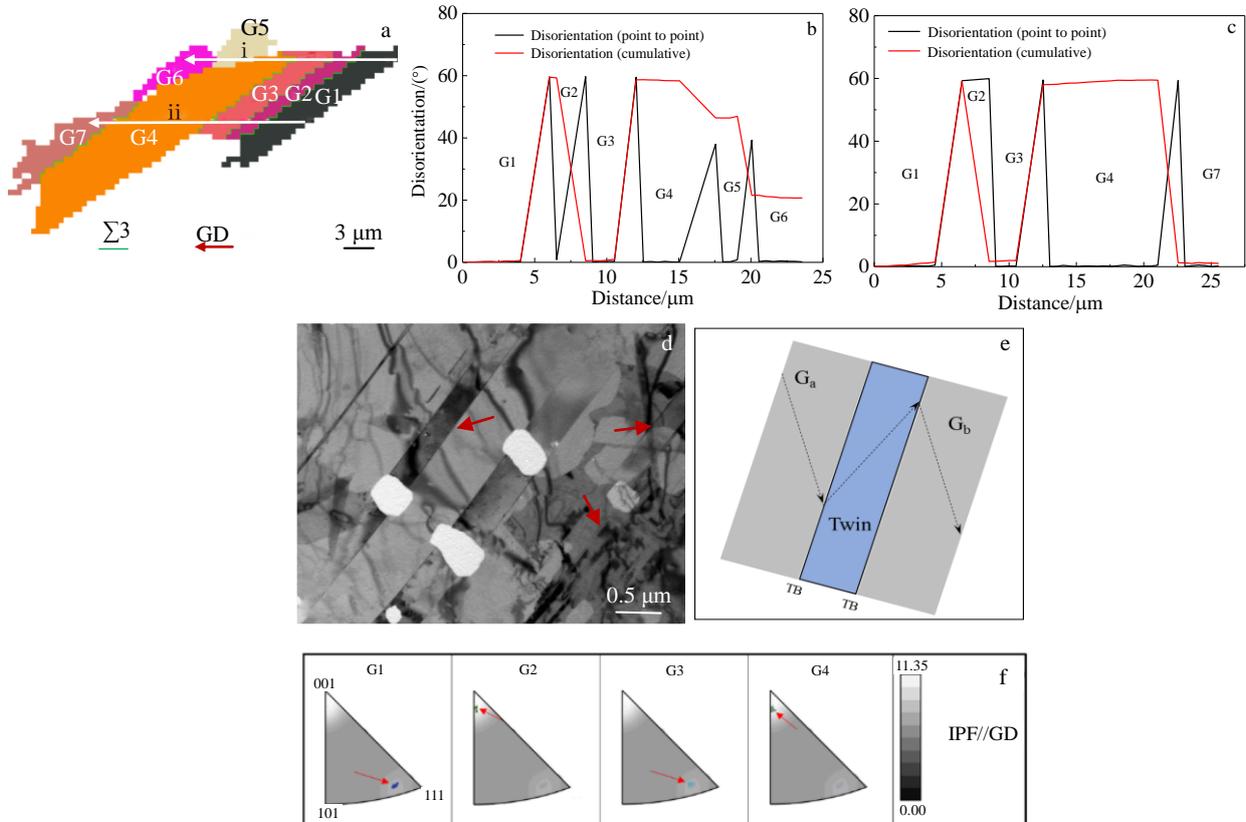


图 8 相邻晶粒取向差分布

Fig 8 Disorientation distributions of adjacent grains: (a) grain map; (b, c) disorientation of grains on measurement lines i (b) and ii (c) marked in Fig.8a; (d) TEM image; (e) schematic diagram of orientation change; (f) orientation of G1~G4 marked in Fig.8a

G1 到 G6, G1~G4 晶粒之间以 $\Sigma 3$ 晶界为界, G4~G6 晶粒间为随机角度晶界。由图 8b 可以看出当晶粒间以 $\Sigma 3$ 晶界隔开时, 从 G1 开始, 后续生长的晶粒间取向差角只与 $\Sigma 3$ 晶界的转角有关(G1 与 G3, G2 与 G4); 当晶粒间以随机大角度晶界隔开时, 晶粒取向相对于初始晶粒开始发生偏转(G1 与 G5、G6)。当晶粒间以 $\Sigma 3$ 孪晶界为界时, 在生长过程中沉积层取向差相对初始阶段始终在 60° 与 0° 之间转换(图 8c)。如图 8d~8f 所示, 沉积层中大量的连续孪晶界, 按照图 8e 中的方式使得晶粒取向在 2 个取向之间不断变化。由图 8f 可以看出, 晶粒 G1 到 G4, $\Sigma 3$ 晶界隔开的晶粒取向在 2 个取向之间变换。在小晶粒内部, 原子排列整齐, 不会出现较大的畸变, 晶粒从开始生长到结束, 内部取向差基本不变。沉积过程中镍沉积层与电解液间的界面属于高能量界面, 大量的能量将以晶界或孪晶形式储存在沉积层内, 由于孪晶界具有相对较低的能量, 而高密度的孪晶界的形成将有效地降低沉积层晶界过剩能量和总界面能量^[26]。因此, 大量生长孪晶界对晶粒的取向产生影响。

3 结 论

1) 电沉积镍板在表面上晶体主要以垂直于(200)面的方向生长, 而在截面上表现为(111)、(200)双择优取向, 晶体生长方式为侧向生长。

2) 沉积镍板的表面形貌从 72 h 开始由棱锥状转变为胞状, 生长机制由螺旋位错驱动生长变为原子聚集堆积长大。各阶段镍板截面形貌始终为层片状组织。

3) 镍沉积层中主要是大角度晶界, 占比达到 70% 以上; 特征晶界分布中主要是 $\Sigma 3$ 孪晶界, 相对频率达到 60% 以上。随着沉积进行, 大角度晶界比例在逐渐减小, $\Sigma 3$ 孪晶界的变化正好相反。截面观察时, 电解镍板中主要为 $\langle 001 \rangle$ 纤维结构。

4) $\Sigma 3$ 孪晶界对沉积层取向发展产生重要影响。通过提高 $\Sigma 3$ 孪晶界比例或选择 $\Sigma 3$ 孪晶界较高频率所对应时间的电解镍, 以此获得强度和塑性更优的电解镍。

参考文献 References

[1] Sreenu B, Sarkar R, Kumar S S S *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 797: 140 254
 [2] Zhao X S, Jiang L, Ma C H *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2021, 490: 229 534
 [3] Zhu H X, Fu K K, Yang B *et al.* *Composites Science and Technology*[J], 2021, 207: 108 675
 [4] Xia Tiandong(夏天东), Zhang Xiaoyu(张晓宇), Xu Yangtao(徐仰涛) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中

国有色金属学报)[J], 2015, 25(11): 3133
 [5] Alimadadi H, Bastos Fanta A, Somers M A J *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2013, 103(3): 31 918
 [6] Shi Yu(师 瑀), Zhang Yingying(张莹莹), Liu Feng(刘 峰) *et al.* *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2020, 49(16): 32
 [7] Lu Lei(卢 磊), Lu Ke(卢 柯). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(11): 1422
 [8] Kolonits Tamás, Jenei Péter, Péter László *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 349: 611
 [9] Bi X L, Zeng Y B, Qu N S. *Precision Engineering*[J], 2020, 61: 14
 [10] Qiao Junqiang(乔俊强), Hu Xuemei(虎学梅). *Material Protection*(材料保护)[J], 2018, 51(9): 59
 [11] Xu Y T, Huang K, Zhu Z X *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 370: 1
 [12] 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
 [13] Sibley P, Brook P A. *Electrodeposition and Surface Treatment*[J], 1974, 2(3): 177
 [14] Rasmussen Anette A, Jensen Jens A D, Horsewell Andy *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2001, 47(1-2): 67
 [15] Rasmussen A A, Møller P, Somers M A J. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200(20-21): 6037
 [16] Zhang Jianmin(张建民), Xu Kewei(徐可为). *Journal of Physics*(物理学报)[J], 2002, 51(11): 2562
 [17] Shibata A, Noda H, Sone M *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2010, 518(18): 5153
 [18] Lee J M, Jung K K, Ko J S. *Current Applied Physics*[J], 2016, 16(3): 261
 [19] Du Bianzhe(渡边辙). *Nano Electroplating*(纳米电镀)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 74
 [20] Bund A, Thiemig D. *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201(16-17): 7092
 [21] Wang Enge(王恩哥). *Kinetic Problems in the Film Growth*(薄膜生长中的表面动力学问题)[M]. Beijing: Science Press, 2002: 52
 [22] Bozzini B, Lacitignola D, Mele C *et al.* *Note Di Matematica*[J], 2012, 32(1): 7
 [23] Shan Haiquan(单海权), Zhang Yuefei(张跃飞), Mao Shengcheng(毛圣成) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(3): 305
 [24] Cao Shengquan(曹圣泉), Zhang Jinxu(张津徐), Wu Jiansheng(吴建生) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J],

2004, 40(10): 1045

[26] Zangari G. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*[M].[25] Maharana H S, Bishoyi B, Basu A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 787: 483

Amsterdam: Elsevier, 2018: 141

Microstructure Evolution Characteristics of Industrial Electrolytic Nickel Deposits

Xu Yangtao^{1,2,3}, Wang Chao¹, Liu Zhijian¹, Lu Jianbo², Su Yujuan²

(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: This work studied the characteristics of the microstructure of industrial electrolytic nickel deposits changing with deposition time. Using XRD, SEM, EBSD and other analysis methods, the preferred orientation, microstructure and characteristic grain boundary distribution of electrolytic nickel plate with the deposition time were studied. The results show that the crystals on the surface of the electrodeposited nickel plate mainly grow in the direction perpendicular to the (200) plane, the cross-section shows the (111) and (200) double preferred orientations, and the crystal growth method is lateral growth. The surface and the cross-section show different microstructures. The surface morphology changes from a pyramid shape to a cell shape and the growth mechanism changes from spiral dislocation-driven growth to atomic aggregation and accumulation. The cross-sectional morphology of the nickel plate is always a lamellar structure at each stage. The cross-section of the deposited layer is mainly high-angle grain boundaries and a large number of $\Sigma 3$ twin grain boundaries. In the stable growth process, the proportion of large-angle grain boundaries gradually decreases as the deposition progresses, nevertheless the relative frequency of $\Sigma 3$ grain boundaries gradually increases, but they will all be affected by changes in the environment of the electrolytic cell. In the cross-section along the growth direction, the electrolytic nickel plate mainly shows the fiber texture of $\langle 001 \rangle$ direction, and a large number of $\Sigma 3$ twin boundaries affect the orientation of the deposited layer. By increasing the ratio of $\Sigma 3$ twin boundaries or selecting the electrolytic nickel corresponding to the higher frequency of $\Sigma 3$ twin boundaries, electrolytic nickel with better strength and plasticity can be obtained. The evolution law of the electrolytic nickel deposition layer has been clarified, which means that the micro-control of the electrolytic nickel organization can be carried out in the later research or the guidance of industrial production, and the customized production of electrolytic nickel under industrial conditions can be realized.

Key words: industrial electrolytic nickel; EBSD; microstructure; preferred orientation; grain boundaries

Corresponding author: Xu Yangtao, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-Ferrous Metal, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973905, E-mail: xuyt@lut.edu.cn