

电解镍与电积镍的结构与性能对比

卢苏君¹, 王超², 徐仰涛^{1,2,3}, 朱纪念¹, 宗红星¹, 苏玉娟¹

- (1. 金川集团股份有限公司 镍钴资源综合利用国家重点实验室, 甘肃 金昌, 737100;
2. 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;
3. 兰州理工大学 白银新材料研究院, 甘肃 白银, 730900)

摘 要: 为了研究可溶性/不可溶性阳极隔膜电解工艺生产的电解镍和电积镍组织及性能之间的差异, 利用 XRD、SEM 等分析手段进行择优取向、晶粒尺寸、微观组织及断口形貌等计算和分析。结果表明: 电解镍的品质要明显优于电积镍的品质。电积镍和电解镍表面(200)面都呈现出单一高择优生长, 截面(111)面和(200)面也都呈双择优取向。两种电沉积镍的晶粒尺寸都为几十个纳米, 电解镍平均晶粒尺寸为 34.3nm, 小于电积镍的平均晶粒尺寸 47.6nm, 说明电解镍的晶粒更为细小。两种电沉积镍的生长机制都是由开始时的螺旋位错生长变为累积长大机制。两者表面显微组织都有平行于表面的棱锥状脊阶, 部分区域出现类似于菌落状或胞状形态。两者截面显微组织都为层片状, 靠近始极片处沉积层晶粒为细小等轴晶, 远离始极片区域沉积层晶粒尺寸变大且择优取向愈加明显。但电解镍表面脊阶较为集中且数量庞大, 而电积镍脊阶分散且数量较少, 多以零散菌落状或胞状形态分布。两种电沉积镍塑性都较好, 都为韧性断裂。电积镍的抗拉强度和硬度要高于电解镍, 但塑性较电解镍差。电积镍韧窝内分布着较多的球形或不规则形状的夹杂物, 而电解镍鲜见夹杂物存在。这将为提升电积镍品质、开发多元化、高质化电解镍提供理论支持。

关键词: 电沉积; 晶粒尺寸; 择优取向; 塑性; 断口形貌

文章编号: 1004-0609(2019)-11-2627-10

中图分类号: TF11.31

文献标志码: A

0 引言

镍是一种重要的战略资源, 也是构成高温合金、电池材料和进行电镀表面保护的重要基础材料, 其品质是决定高温合金和电镀表面质量和性能的重要因素 [1,2,3]。因此, 提高基础材料品质的基础研究与技术优化, 制备出满足用户需求的电解镍尤为重要。目前市场上所用高纯度电镍一般采用电沉积法制备。其生产工艺分为两大类: 一类是以硫化镍精矿铸成的高铑阳极板为可溶性阳极, 在硫酸盐溶液中经电解精炼获得纯镍, 即硫化镍阳极电解精炼 (简称电解镍); 另一类是以铅合金为不溶性阳极, 经氯气浸出→净液→电积湿法精炼获得纯镍 [4,5] (简称电积镍)。目前, 由于生产方法和电解液体系的差异, 电积镍多用做低端不锈钢的原料, 而电解镍多用于电镀、高温合金、新能源汽车等高端领域, 也是电沉积镍多元化、差异化、高质化电沉积镍发展的重点领域, 更是行业和研究者普遍关注的热点。夏天东等对国内、国外电解镍的微观组织及力学性能对比研究发现 [6], 国外电解镍晶粒尺寸小于国内电解镍, 晶粒大小分布均匀, 力学性能整体优于国内同级别的电解镍。因此, 如何提高电积镍的品质, 接近或达到电解镍的性能, 是行业重点关注的领域之一。

本文通过对两种电沉积镍进行力学性能测试, 并利用 XRD、SEM 等分析方法对其择优取向、晶粒尺寸、微观组织及断口形貌等进行研究分析, 找出两种电沉积镍在组织及性能等方面的差异, 为下一步提升

电积镍品质、开发多元化、高质化电解镍提供理论支持。

1 实验材料及方法

本文中所用的电解镍和电积镍板均随机取自国内某镍冶炼厂生产线，成品生产周期为 6 天，其物理外观、厚度等如表 1。电解镍板是通过硫化镍可溶阳极隔膜电解生产方法得到的，而电积镍板是通过以铅合金为不溶阳极隔膜电解生产方法得到的，其生产工艺分别如图 1(a), 1(b)所示。生产过程中，工业电解液无任何添加剂，溶液为循环液，可避免因电解液浓度变化导致的浓差极化现象发生，其主要成分如表 2 所示，其中生产电解镍的工艺参数为：pH 值为 5.3，温度在 60-65℃，电流密度保持在 220-230 A/m²；生产电积镍的工艺参数为：pH 值为 2.5-3.5，温度在 55-70℃，电流密度保持在 180-220 A/m²。两者所用始极片是相同的，都是在种板槽中，以钛板做阴极，利用相同工艺沉积出来的纯镍片。它是经过 36 小时生产得到的镍沉积层，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。两种镍板都是以始极片为阴极，分别以硫化镍板为可溶阳极和铅合金为不溶阳极经过 144h 电沉积得到的。

表 1 某公司两种电沉积镍
Table 1 Two types of electrodeposited nickel from a company

Name	Preparation Process	thickness	Performance	Appearance Quality
Electrolytic nickel	Soluble anode diaphragm electrolysis	5-9mm	Ni9996	Good metallic luster
Electrowinning nickel	Insoluble anode diaphragm electrolysis	3-9mm	Ni9996	Poor metallic luster

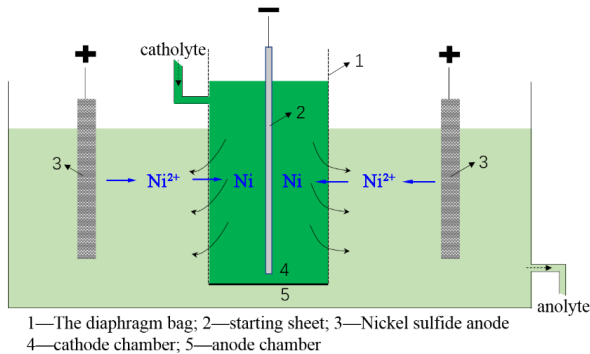


图 1(a). 硫化镍可溶阳极隔膜电解工艺示意图

Fig. 1(a) Schematic diagram of the electrolysis process of nickel sulfide soluble anode diaphragm

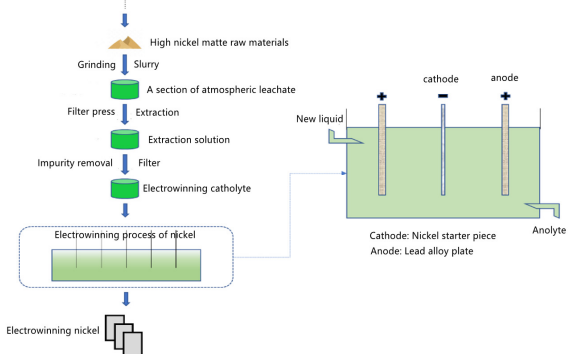


图 1(b). 不溶阳极/硫酸盐体系电积工艺示意图

Fig. 1(b) Schematic diagram of electrowinning process for insoluble anode/sulfate system

表 2 某公司两种工业电解液主要成分

Table 2 The main components of two industrial electrolytes of a company

Name	Ni ²⁺ (g/L)	Cl ⁻ (g/L)	Na ⁺ (g/L)	Cu ²⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Co ²⁺ (g/L)	Zn ²⁺ (g/L)	Pb ²⁺ (g/L)
Electrolytic nickel	70	70	40	0.003	0.004	0.02	0.00035	0.0003
Electrowinning nickel	60-75	≤0.1	20-40	≤0.002	≤0.004	≤0.005	≤0.00030	≤0.00035

为保证试验结果的准确性和科学性，其中微观组织观察试样、拉伸试样、冲击试样等的取样均沿对角线取上、中、下三对平行试样进行分析研究。使用直读光谱仪对两种样品进行化学成分分析；将两种不同

类型电沉积镍按照国标《GB/T228.1-2010 金属材料 拉伸试验 第 1 部分:室温试验方法》将样品加工成标距为 52mm 的标准拉伸试样,按拉伸速率 0.5mm/min 进行常温拉伸试验,并对断口进行分析;按照国标《GB/T 229-2007 金属材料 夏比摆锤冲击试验方法》将两种不同类型电沉积镍样品加工成 55mm×10mm×5mm 的夏比 V 型缺口试样进行常温冲击实验;两种电沉积镍的择优取向采用 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 ($\lambda=0.15406\text{ nm}$),试验管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 $10^{\circ}\sim100^{\circ}$,扫描步长为 0.02° ;利用 JSM6700F 型场发射电子显微镜(SEM)观察两种电沉积镍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。

1 实验结果与讨论

2.1 成分

两种电沉积镍的化学成分如表 3 所示。由表可知,两种电沉积镍的化学成分均符合美国标准[7]、中国标准[8]及国际标准[9]相关要求,两种镍板的杂质含量也远低于上述标准所规定的上限。两种电沉积镍的主要元素 Ni+Co 含量相当,纯度均较高,且电解镍的 Ni+Co 略优于电积镍。电积镍中砷、铋、碳、镉、铅、铁、磷、锑、锡的含量均高于电解镍,其中磷、铁、铅元素含量要明显高于电解镍,铜、镁、硅、锌两者含量相差不大,而钴、硫含量略低于电解镍。综合看来,不论从主金属 Ni+Co 的含量,杂质元素的含量,还是物理外观来看,电解镍的品质要明显优于电积镍的品质。这将为两种电沉积镍多元化和差异化应用以及电积镍质量提升提供依据。

表 3 两种电沉积镍主要化学成分统计表

Table 3 Statistical table of main chemical composition of two types of electrodeposited nickel

Name	Electrolytic nickel	Electrowinning nickel
Ni	99.9833	99.9709
As	<0.0005	0.00060
Bi	<0.00025	0.00025
C	0.0017	0.00211
Cd	<0.00025	0.00025
Co	0.0037	0.00309
Cu	0.0023	0.00257
Fe	0.0030	0.00940
Mg	0.00055	0.00053
P	0.0001	0.001
Pb	0.00067	0.00716
S	0.00067	0.00059
Sb	<0.00014	0.00038
Si	0.0015	0.00151
Sn	<0.0001	0.00010
Zn	0.00062	0.00064
Al	-	0.00025

2.2 X 射线衍射

2.2.1 物相及择优取向

两种电沉积镍 XRD 图谱如图 2 所示。试样均为面心立方纯镍相 (γ 相), 衍射峰出现的角度与标准 PDF(04-0850)卡片中纯镍相出现的角度相同。为了计算不同晶面的择优取向, 引入择优取向系数 T_c [10], 用参数 T_c (texture coefficient)计算不同晶面择优取向度。

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \times 100\% \quad (1)$$

公式(1)中, $I_{(hkl)}$ 为(hkl)晶面的 X 射线衍射强度; $I_{0(hkl)}$ 此处为 PDF(04-0850)卡片中无择优取向镍(hkl)晶面的 X 射线衍射相对强度。两种纯镍的晶面参数及 T_c 值如表 4 所示。当每个晶面的 T_c 值相同时, 表现为各向异性, 无择优取向。当某一晶面的 T_c 值大于平均值时, 表现为择优取向, 且 T_c 值越大晶面择优程度越高。由表 4 可知, 电解镍表面择优取向是(200)晶面, 织构系数 $T_c=79.5\%$; 截面的择优取向是(111)和(200)晶面, 织构系数分别为 $T_c=31.4\%$ 和 28.7% ; 电积镍表面的择优取向是(200)晶面, 织构系数 $T_c=52.4\%$, 截面择优取向是(111)和(200)晶面, 分别为 $T_c=35.5\%$ 和 31.1% 。

由于电解镍和电积镍制备工艺不同, 温度、压力、浓度、环境等工艺参数对电沉积镍的影响还未有系统的研究报道, 究竟是什么因素对镍沉积层择优取向的影响占主导地位, 还需要进行深入研究[6]。

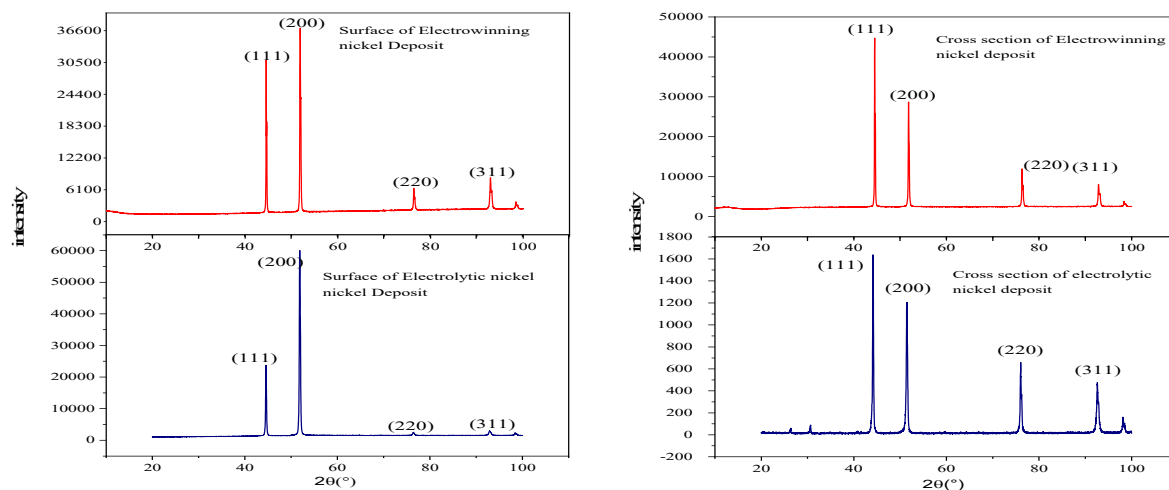


图 2 两种镍电沉积镍表面和截面 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the surface and cross-section of two kinds of electrodeposited nickel

表 4 两种电沉积镍的衍射强度及择优取向

Table 4 Diffraction intensity and preferred orientation of two types of electrodeposited nickel

Planes		texture coefficient $T_c(\%)$			
		(111)	(200)	(220)	(311)
Ni(PDF#04-0850)		-	-	-	-
Electrolytic nickel	surface	11.6	79.5	3.8	5.1
	section	31.4	28.7	23.7	16.3
Electrowinning nickel	surface	18.3	52.4	12.1	17.2
	section	35.5	31.1	17.2	16.23

2.2.2 晶粒尺寸

两种电沉积镍的晶粒尺寸 D_{hkl} 通过谢乐(Scherrer)公式计算可得[10]:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

式(2)中 D_{hkl} 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度(nm)， β 为实测样品衍射峰半高宽度， k 为常数，取 $k=0.89$ ；计算出两种电沉积镍的晶粒尺寸如表 5 所示。由表可知，两种电沉积镍的晶粒尺寸均为几十纳米，电解镍平均晶粒尺寸约为 34.3nm，小于电积镍的平均晶粒尺寸 47.6nm，电解镍的晶粒更为细小。但两种电沉积镍均为纳米级别的材料，其特殊的物理化学性能还需要进一步深入研究，这也为镍的多元化应用提供了基础。

表 5 两种电沉积镍板的晶粒尺寸

Table 5 The grain size of the two electrodeposited nickel

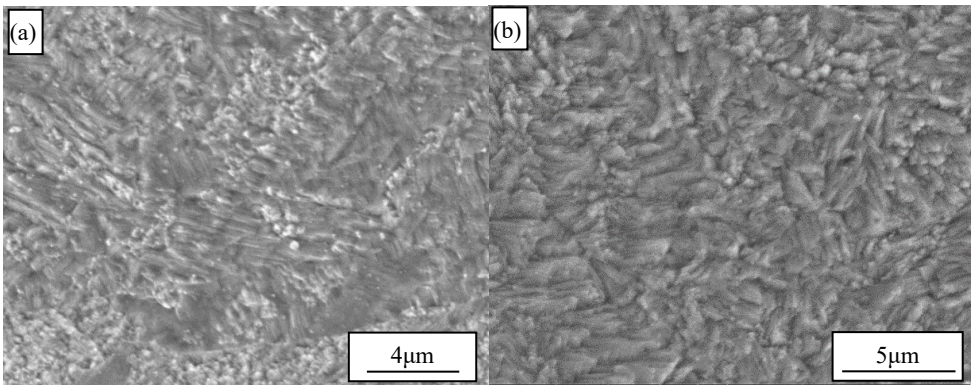
Name	Planes	The grain size D_{hkl} (nm)				Average
		(111)	(200)	(220)	(310)	
Electrolytic nickel	surface	42.9	42.5	26.3	25.3	34.3
	section	40.9	31.5	38.7	26.0	34.3
Electrowinning nickel	surface	71.2	48.4	44.8	31.4	49.0
	section	70.5	45.1	38.6	30.4	46.2

2.3 微观组织

2.3.1 表面

图 3 和图 4 为电解镍和电积镍沉积层表面微观组织形貌。课题组吕游对电解镍微观组织进行过详细研究[11]，电解镍开始沉积时的主要形态为金字塔状(棱锥状)，其脊阶垂直于生长方向，而且大小和形状分布均匀。当电沉积时间继续延长时，棱锥状沉积物逐渐变为类似于菌落状或胞状形态，这种形态的沉积物是由一些细小晶粒聚集而形成，四周为较深边界，其形成与外来杂质原子对沉积的阻碍有关，这些杂质有可能导致螺旋位错不暴露，从而导致金字塔状沉积物的顶部生长停滞，四周活性点则继续生长，从而产生块状和菌落状沉积物。说明这些菌落状结构在电沉积过程中通过不断聚合实现累积长大，这与电沉积的岛状生长理论相符[12]。也就是说电解镍的生长机制由开始时的螺旋位错生长变为累积长大机制。

电积镍显微组织也有平行于表面的脊阶存在，脊阶多为棱锥状，部分区域呈现出类菌落状或胞状形态，与电解镍不同的是，电积镍脊阶较为分散且数量较少，多以零散菌落状或胞状形态分布。该脊阶中的菌落状或胞状沉积物也是由螺旋位错的台阶源生长形成的，与电解镍的生长机制相同。结合电积镍和电解镍的 XRD 图谱分析可知，两种电沉积镍晶粒生长择优取向与其各自的表面形貌之间存在内在的联系。



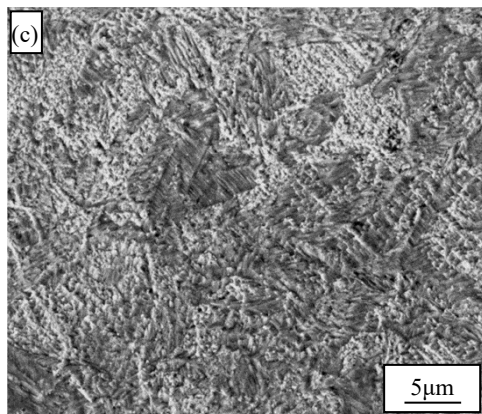


图 3 电解镍沉积层表面微观形貌

Fig. 3 The micro-morphology of the surface of electrolytic nickel deposit (a.upper position;bcentre position;c.lower position;)

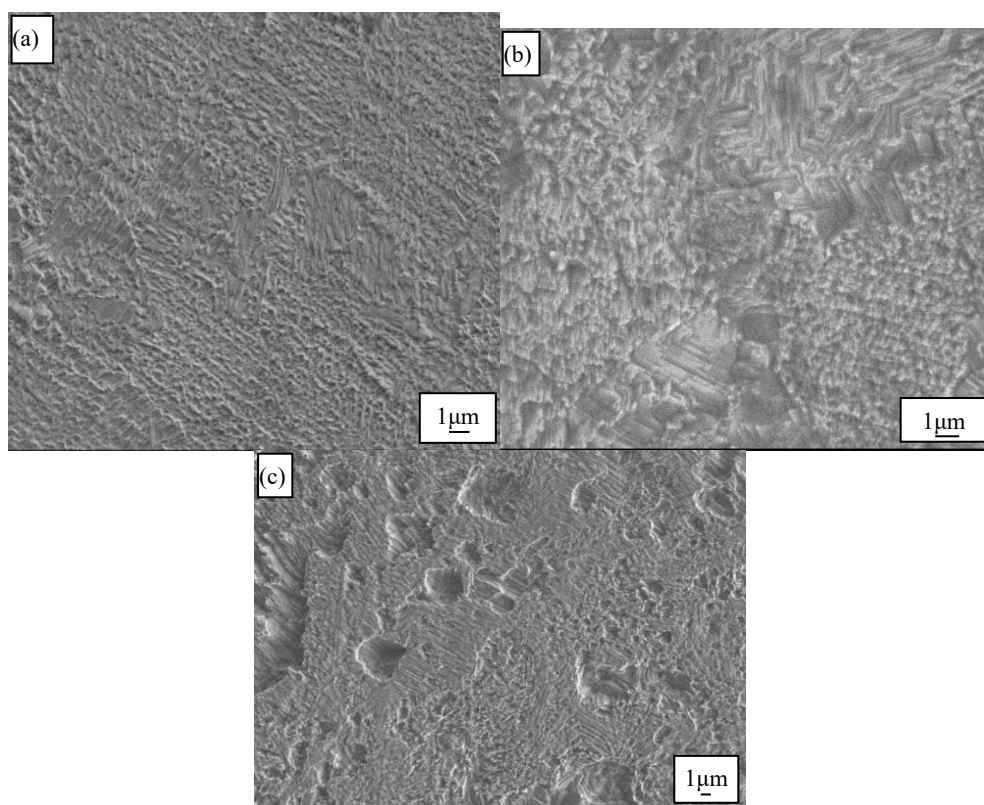


图 4 电积镍沉积层表面微观形貌

Fig. 4 The micro-morphology of the surface of electrowinning nickel deposit (a.upper position;bcentre position;c.lower position;)

2.3.2 截面

镍沉积层截面形貌的观察位置如图 5 所示，其中 1 为始极片，2 为沉积层。

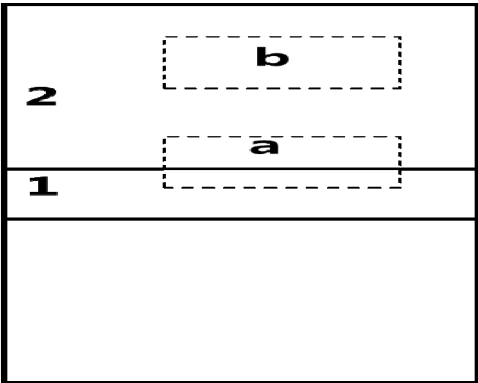


图 5 截面形貌观察位置示意图

Fig.5 Schematic diagram of the observation position of the cross-section

图 6 和图 7 为电解镍和电积镍截面微观组织形貌。电解镍截面微观组织为相互交错的“层片状”结构，在靠近始极片处沉积层晶粒细小且无明显择优取向，越远离始极片位置沉积层晶粒尺寸越大，晶粒生长方向出现明显择优取向。研究表明，层片状是由于微观台阶的聚拢形成宏观台阶，而宏观台阶形成是由于杂质的吸附引起的[13]。同时，层片状结构的形成与沉积层中孪晶界交叉区域上存在缺陷有关，在多数情况下该区域会表现出孪晶界的宽化、分解，正由于这种孪晶结构的不断分解，才使得沉积层中存在大量的片层结构[14]。电积镍沉积层形貌也为交错的“层片状”组织，这种“层片状”结构类似于“棱锥状”的脊阶。在始极片与沉积层接触区可以看出，镍沉积层的晶体取向与基体不同，沉积层生长取向不受基体取向影响。靠近始极片处沉积层晶粒为细小等轴晶，随着镍沉积层变厚，层片状组织较初始沉积区域相比组织变得更为粗大，且无明显方向性，该“层片状”结构也说明电积镍的沉积过程是镍离子还原后不断聚集累积生长的结果。

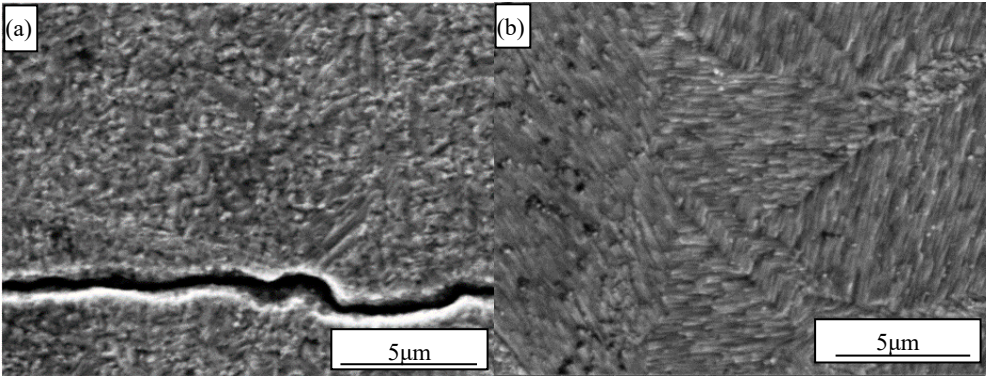


图 6 电解镍沉积层截面微观形貌

Fig. 6 The micro-morphology of the cross-section of electrolytic nickel deposit

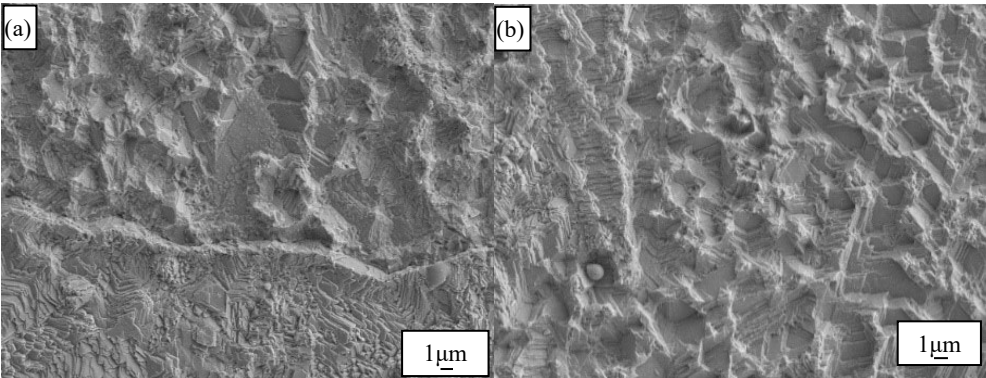


图 7 电积镍沉积层截面微观形貌

Fig. 7 The micro-morphology of the cross-section of electrolytic nickel deposit

2.4 室温拉伸试验

2.4.1 两种电沉积镍的力学性能

按要求沿对角线取上、中、下三对平行试样进行拉伸试验。实验结果如表 6 和表 7 所示。

表 6 两种电沉积镍不同位置拉伸试验常温力学参数

Table 6 Mechanical parameters of tensile test at room temperature in different positions of two types of electrodeposited nickel

Project	Numberin g	Cross-sectional area S(mm ²)	Yield Strength Rp0.2(MPa)	Tensile strength Rm(MPa)	Elongation after breaking δ (%)
Electrowinning nickel	Upper	47.67	538	585	15.2
	Centre	51.47	473	515	17.7
	Lower	49.7	505	533	17.9
Electrolytic nickel	Upper	43.63	426	475	29.8
	Centre	48.47	402	463	28
	Lower	47.78	418	463	14.1

表 7 两种电沉积镍不同方向拉伸试验常温力学参数

Table 7 Mechanical parameters of tensile test at room temperature in different direction of two types of electrodeposited nickel

Project	Numbering	Cross-sectional area S(mm ²)	Yield Strength Rp0.2(MPa)	Tensile strength Rm (MPa)	Elongation after breaking δ(%)
Electrowinning nickel	horizontal	51.26	497	542	15.5
	Vertical	47.96	513	547	18.4
Electrolytic nickel	horizontal	45.06	404	458	24.8
	horizontal	48.19	427	475	32.4

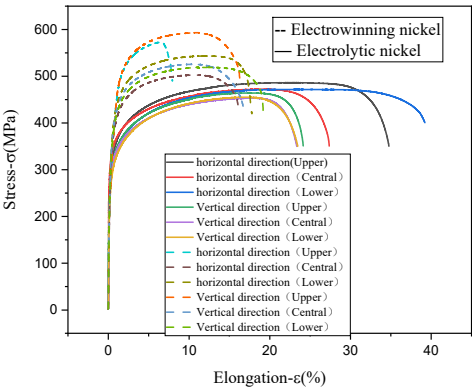


图 8 两种电沉积镍不同方向、不同位置的应力-应变曲线

Fig.8 Stress-strain curves of two kinds of electrodeposited nickel in different directions and positions

由图 8 可以看出，两种电沉积镍均无明显的上下屈服点，塑性都较好。由表 6 和表 7 可知，不同位置上电积镍的抗拉强度大小依次为：上>下>中，但抗拉强度相差不大。不同方向上，电积镍在水平方向和重

力方向的抗拉强度分别为 542MPa 和 547MPa, 均高于电解镍在同一方向的抗拉强度 458MPa 和 475MPa。

电积镍在水平方向和重力方向的抗拉强度差别不大, 但是电解镍在水平方向的抗拉强度要小于重力方向, 这可能是由于不溶阳极电沉积工艺使得电结晶过程中重力因素对镍原子的沉积过程影响不大, 镍原子在水平、垂直两个方向沉积的致密程度接近, 使得两个方向的抗拉强度无明显差别。而现有工艺生产电解镍未能消除重力因素的影响, 镍原子在沉积过程中受重力的作用影响较明显, 致使电解镍抗拉强度在重力方向上高于水平方向。从断后延伸率可以看出, 两种电沉积镍板的断后延伸率都在 15% 以上, 塑性较好, 其中电积镍水平方向和垂直方向的断后延伸率分别为 15.5% 和 18.4%, 差别不大。而电解镍水平方向和垂直方向的断后延伸率分别为 24.8% 和 32.4%, 要明显的高于电积镍的断后延伸率, 说明电解镍的塑性要优于电积镍; 同时, 电解镍垂直方向的塑性要好于其水平方向的塑性。在实际应用中, 电沉积镍用于下游产业时, 往往需要进行再加工, 如传统镍箔生产工艺中需要经历重熔、热锻、热轧等工序, 势必会造成镍箔生产工艺流程冗长、能源浪费、成本增加等问题, 而低强度、高塑性的电解镍较电积镍而言, 更适用于镍箔、镍板带材的直接轧制[6,22]。

2.4.2 断口形貌

图(9~14)所示为水平和垂直方向不同放大倍数下不同位置两种电沉积镍拉伸试样的断口形貌。电积镍的宏观断口呈纤维状, 沿着特定方向出现“分层”现象, 试样拉伸断口成杯锥状, 呈现出典型的韧性断裂特征[15,16,17]。电积镍断口微观形貌呈现韧窝和类“山脊”的突起纹路, 断口中部位置的韧窝多为等轴韧窝且均匀分布, 边缘位置的韧窝具有沿着拉应力方向拉长的趋势, 呈一定的方向性, 且在等轴韧窝和被拉长韧窝内部分布较多的球形或不规则状夹杂物, 这些夹杂物粒子数量较多, 粒径大小不一, 会对电积镍的塑性造成较大影响[16,17]。此外, 韧窝中大量的夹杂物, 对镍金属而言, 用做电镀阳极时会造成电镀残渣量增大, 影响镀层质量[18]。

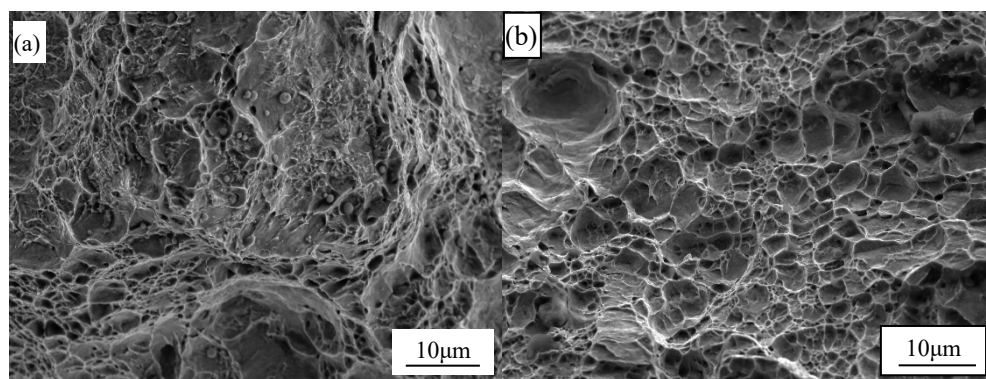


图 9 两种电沉积镍上部位置、水平方向拉伸断口形貌

Fig.9 Tensile fracture morphology of two kinds of electrodeposited nickel in the upper position and horizontal direction(a- electrowinning nickel;b- electrolytic nickel)

电解镍的宏观断口无电积镍宏观断口那样的纤维状、“分层”的特征, 试样拉伸断口也呈现出杯锥状和典型的等轴韧窝断裂特征。等轴韧窝在断口中部分布均匀, 在断口边缘也出现了被拉长的等轴韧窝, 且等轴韧窝较电积镍更大。但是与电积镍不同, 部分试样形貌呈现出平整光滑的平面。造成形貌差别的原因主要是因为电解镍的塑韧性优良, 在拉伸过程中, 裂纹扩展速度较低, 断口两侧剪切唇合并、宽度变宽, 放射纹与人字纹完全消失, 致使整个断口以始极片为分割, 形成与主应力成 45° 的斜断口[19]。

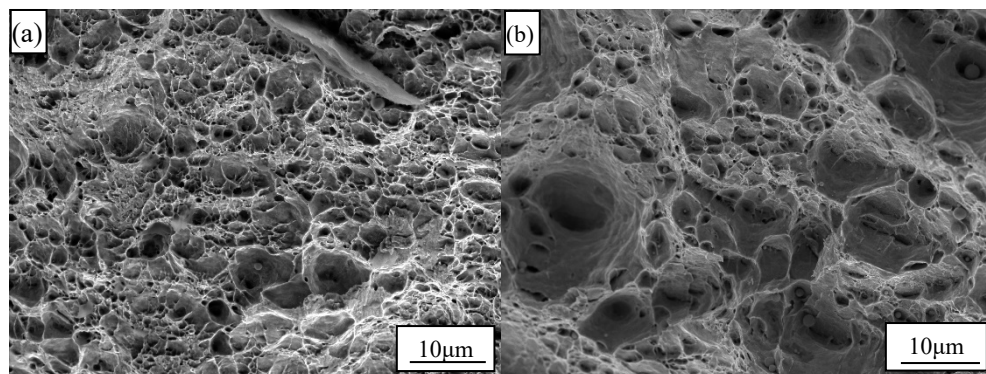


图 10 两种电沉积镍上部位置、重力方向拉伸断口形貌

Fig.10 Tensile fracture morphology of two kinds of electrodeposited nickel in the upper position and vertical direction (a- electrowinning nickel;b- electrolytic nickel)

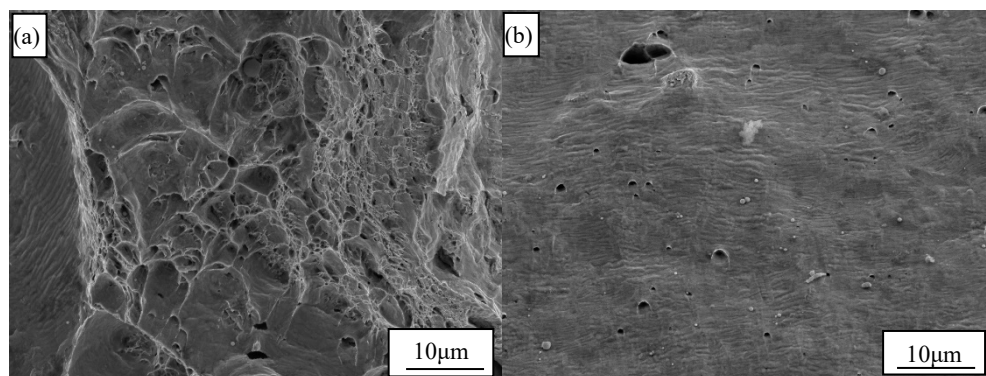


图 11 两种电沉积镍中部位置、水平方向拉伸断口形貌

Fig.11 Tensile fracture morphology of two kinds of electrodeposited nickel in the central position and horizontal direction (a- electrowinning nickel;b- electrolytic nickel)

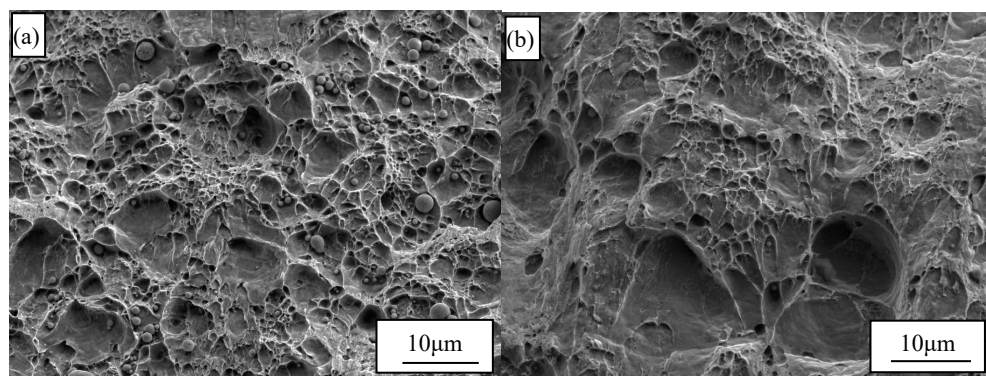


图 12 两种电沉积镍中部位置、垂直方向拉伸断口形貌

Fig.12 Tensile fracture morphology of two kinds of electrodeposited nickel in the central position and vertical direction (a- electrowinning nickel;b- electrolytic nickel)

此外，在等轴韧窝内和斜断口上较少地分布有球形或不规则形状夹杂物，这些夹杂物粒子数量极少、比较分散，造成电解镍塑性明显优于电积镍，但抗拉强度却比电积镍低很多。这也是引起两种电沉积镍表观质量和作为电镀原料使用影响镀层质量和电镀残渣量的原因。另外，目前市场上已经出现了一些在工艺上可以省去重熔、刨面、热锻、热轧等工序的新型镍箔、镍板带产品，这些产品均采用电沉积镍板直接轧制得到，而要进行直接轧制对原材料塑性要求较高，具有优良塑性的电解镍正好可以解决直接轧制对原材料的需求。

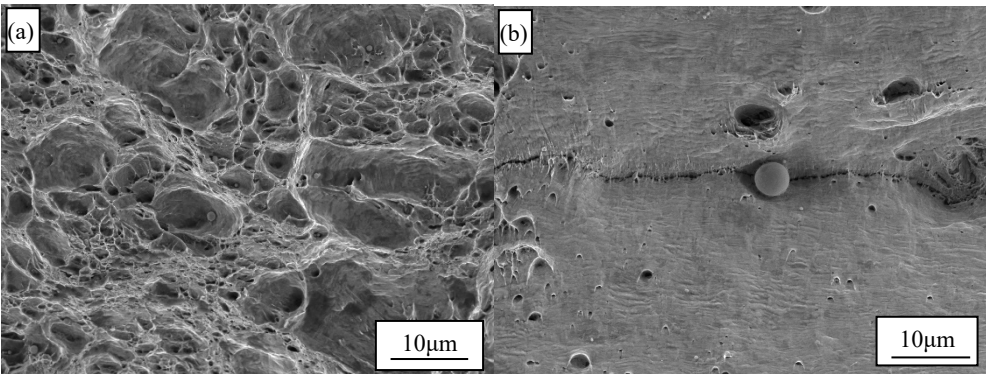


图 13 两种电沉积镍下部位置、水平方向拉伸断口形貌

Fig.13 Tensile fracture morphology of two kinds of electrodeposited nickel in the lower position and horizontal direction (a- electrowinning nickel;b- electrolytic nickel)

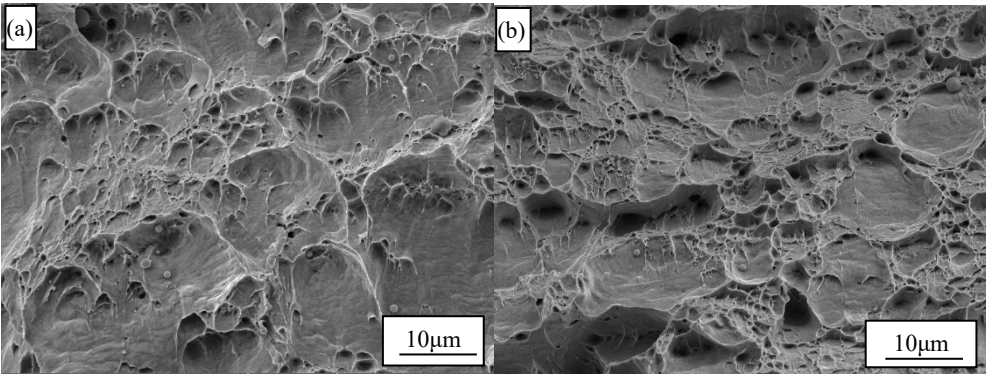


图 14 两种电沉积镍下部位置、垂直方向拉伸断口形貌

Fig.14 Tensile fracture morphology of two kinds of electrodeposited nickel in the lower position and vertical direction (a- electrowinning nickel;b- electrolytic nickel)

2.5 常温夏比 V 型冲击试验

将两种电沉积镍按照《GB/T 229-2007 金属材料夏比摆锤冲击试验方法》加工成标准夏比 V 型冲击试样，每种样品都按照水平和重力方向取样，相同条件下分别进行冲击试验后取其平均值，两种电沉积镍的常温夏比 V 型缺口冲击功及冲击韧性值如表 8 所示。

表 8 两种电沉积镍夏比 V 型缺口冲击功及冲击韧性平均值

Table 8 Charpy V-notch impact energy and impact toughness at room temperature of two types of electrodeposited nickel in different directions

Name	direction	Cross-sectional area F(cm ²)	Impact energy AK(J)	Impact toughness ak(J/cm ²)	Average impact toughness ak(J/cm ²)
Electrowinning nickel	horizontal	0.5	126.4	252.8	266.0
	vertical	0.5	139.6	279.2	
Electrolytic nickel	horizontal	0.5	214.5	423.4	416.2
	vertical	0.5	201.7	505.0	

夏比 V 型冲击试验、冲击功、冲击韧性与延伸率都是从不同方面反映材料的某些特殊性质[20]。通过对两种电沉积镍室温夏比 V 型缺口冲击韧性对比分析发现，电解镍的冲击韧性平均值达到 416.2 J/cm²，而电积镍的

冲击韧性只有 266.0 J/cm^2 , 只有其值的 63.9%。说明电解镍韧性要明显优于电积镍, 两者相比, 电积镍较电解镍具有一定的变脆倾向。但冲击试样均无法一次断裂, 说明其具有较高的抗脆断能力。尤其是电解镍具有优良的塑性力学性能, 这也为今后电解镍板材不经熔炼直接轧制成镍薄带材提供可能[21,22]。

3 结论

两种电沉积镍在组织及性能等方面存在较为明显的差异, 表现如下:

1) 电解镍的品质要明显优于电积镍的品质。

2) 电积镍和电解镍表面(200)面都呈现出单一高择优生长, 截面(111)面和(200)面也都呈双择优取向。两种电沉积镍的晶粒尺寸为几十个纳米, 电解镍平均晶粒尺寸为 34.3 nm , 小于电积镍的平均晶粒尺寸 47.6 nm , 电解镍的晶粒更为细小。

3) 两种电沉积镍的生长机制都是由开始时的螺旋位错生长变为累积长大机制。两者表面微观组织都有平行于表面的脊阶, 脊阶多为棱锥状, 部分区域呈现出类似于菌落状或胞状; 两者不同的是电解镍表面脊阶较为集中且数量庞大, 而电积镍脊阶较为分散且数量较少, 多以零散的菌落状或胞状形态分布。两者截面微观组织都为层片状结构, 靠近始极片处沉积层的晶粒为细小等轴晶, 越远离始极片的位置沉积层晶粒尺寸越大且择优取向明显。

4) 两种电沉积镍塑性较好, 均为韧性断裂。电积镍的抗拉强度要高于电解镍的, 但塑性较电解镍差, 电积镍韧窝内分布着较多球形或不规则状夹杂物。

REFERENCES

- [1] 宋丹娜, 王雪婷, 郭亚静, 等. 我国镍产业发展现状及趋势研究[J]. 四川有色金属, 2015(1):5-8.
SONG Danna, WANG Xueting, GUO Yajing, et al. Research on the Development Status and Trends of my country's Nickel Industry[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2015(1):5-8.
- [2] Volkov A M, Karyagin D A, Letnikov M N, et al. Specifics of Producing Disk Blanks for Gas-Turbine Engines using Granules of Super Heat-Resistant Nickel Alloys[J]. Metallurgist, 2020, 64(3): 362-369
- [3] V . Stanković a, M. Gojo b, V . Grekulovic a, et al. Surface quality of the Ni-TiO₂ composite coatings produced by electroplating[J]. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 2017, 53 (3) : 341 – 348.
- [4] 何焕华, 蔡乔方. 中国镍钴冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
HE Huaihua, CAI Qiaofang. China Nickel Cobalt Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000.
- [5] 彭容秋. 镍冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2000.
PENG Rongqiu. Nickel Metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2000.
- [6] 夏天东, 张晓宇, 徐仰涛, 等. 电沉积镍和轧制镍显微组织和力学性能的对比[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(011):3133-3140.
XIA Tiandong, ZHANG XiaoYu, XU Yangtao, et al. Comparison of Microstructure and Mechanical Properties of Electrodeposited Nickel and Rolled Nickel[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(011):3133-3140.
- [7] American Society for Testing and Materials. ASTM B162 – 99 standard specification for nickel plate, sheet, and strip1[S].
- [8] 国家标准化管理委员会. GB/T5235–2007 加工镍及镍合金—化学成分和产品形状标准[S].
Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T5235–2007 Wrought nickel and nickel alloys—Chemical composition and forms of wrought products[S].
- [9] International Organization for Standardization. ISO6283 1995 Refine Nickel[S].
- [10] 辜敏, 杨防祖, 黄令, 等. 高择优取向 Cu 电沉积层的 XRD 研究[J]. 电化学, 2002, 08(03):282-287.
GU Min, YANG Fangzu, Huang Ling, et al. XRD Study of Highly Preferential Orientation Cu Electrodeposited Layer[J]. Electrochemistry, 2002, 08(03):282-287.
- [11] 吕游. 电解镍组织结构及性能研究[D]. 兰州理工大学, 2018.
LU You. Research on Structure and Performance of Electrolytic Nickel[D]. Lanzhou University of Technology, 2018.

- [12] 王恩哥. 薄膜生长中的表面动力学问题[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 52-54.
WANG Enge. Surface dynamics in thin film growth[M]. Beijing: Science Press, 2002: 52-54.
- [13] 周绍民. 金属电沉积—原理与研究方法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
ZHOU Shaomin. Metal Electrodeposition-Principles and Research Methods[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987.
- [14] 单海权, 张跃飞, 毛圣成, 等. 电沉积纳米孪晶 Ni 中五次孪晶的电子显微分析[J]. 金属学报, 2014, 50(03): 305-312.
SHAN Haiquan, ZHANG Yuefei, MAO Shengcheng, et al. Electron Microscopic Analysis of the Fifth Twins in Electrodeposited Nano-Twinned Ni[J]. Acta Metall Sinica, 2014, 50(03): 305-312.
- [15] Derek Hull. 断口形貌学[M]. 李晓刚, 董超芳, 杜翠薇, 等. 北京: 科学出版社, 2009: 233-237.
Derek Hull. Fracture Topography[M]. LI Xiaogang, DONG Chaofang, DU Cuiwei, et al. Beijing: Science Press, 2009: 233-237.
- [16] May L. Martin, Li-Anne Liew, David T. Read, et al. Dominant factors for fracture at the micro-scale in electrodeposited nickel alloys[J]. Sens Actuators A Phys, 2020, 314: 1-22.
- [17] Dominic Rathmann, Michael Marx, Christian Motz. Crack propagation and mechanical properties of electrodeposited nickel with bimodal microstructures in the nanocrystalline and ultrafine grained regime[J]. Journal of Materials Research, 32(24), 4573-4582.
- [18] 侯晓川, 彭俊. 电解镍应用于电镀中存在的质量问题及改进措施[J]. 稀有金属及硬质合金, 2012, 40(10): 70-72.
HOU Xiaochuan, PENG Jun. Quality problems and improvement measures in the application of electrolytic nickel to electroplating[J]. 2012, 40(10): 70-72.
- [19] He Fei Li, Peng Zhang, Rui Tao Qu, et al. The Minimum Energy Density Criterion for the Competition between Shear and Flat Fracture[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(8), 1800150(1 of 9).
- [20] S.S.M. Tavares, M.B. Silvaco, M.C.S. de Macêdo, et al.. Characterization of fracture behavior of a Ti alloyed supermartensitic 12%Cr stainless steel using Charpy instrumented impact tests. Engineering Failure Analysis, 2017, 82, 695-702.
- [21] 沈翠珊. 一种高纯镍带的制造方法[P]. 中国: 201110063725.1, 2014.04.30
SHEN Cuishan. Method for manufacturing high-purity nickel belt[P]. China: 201110063725.1, 2014.04.30
- [22] 韩杰. 中厚板轧制过程平面形状控制理论与策略研究[D]. 东北大学, 2012.
HAN Jie. Research on the Theory and Strategy of Plane Shape Control in Plate Rolling Process[D]. Northeastern University, 2012.

Structure and performance comparison of electrolytic nickel and electrowinning nickel

LU Sujun¹, WANG Chao², XU Yangtao^{1,2,3}, ZHU Ji-nian¹, ZONG Hongxing¹, SU Yujuan¹,

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

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

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

Abstract: This paper studies the difference between the structure and properties of the two types of electrodeposited nickel produced by soluble/insoluble anode diaphragm electrolysis process, and XRD, SEM and other analytical methods used to determine and analyze the preferred orientation, grain size, microstructure and fracture morphology, etc. The results show that the quality of electrolytic nickel is significantly better than that of electrowinning nickel. The surface (200) of electrowinning nickel and electrolytic nickel shows a single highly preferred growth, and the cross section (110) and (200) also show double preferred orientation. The grain size of the two kinds of electrodeposited nickel is tens of nanometers, and the average grain size of electrolytic

nickel is 34.3nm, which is smaller than the average grain size 47.6nm of electrodeposited nickel, and the grain size of electrolytic nickel is finer. The growth mechanism of the two kinds of electrodeposited nickel is from spiral dislocation growth to cumulative growth at the beginning. The surface microstructures of both sides have ridges parallel to the surface, most of which are pyramidal, and some areas are similar to colony or cellular morphology. In addition, the cross-sectional microstructures of both are "lamellar" structures, and the grains in the deposition layer near the starting plate are fine equiaxed grains. However, the farther away from the starting plate, the larger the grain size and the preferred orientation is obvious. The difference between the both sides is that the ridge steps on the surface of electrolytic nickel are more concentrated and the number is large, while the ridge steps of electrodeposition nickel are more scattered and less, mostly in the form of scattered colonies or cells. The two types of electrodeposited nickel have good plasticity, and both are ductile fractures. The tensile strength and hardness of electrolytic nickel are higher than that of electrodeposited nickel, but its plasticity is worse than that of electrolytic nickel. There are more spherical or irregular-shaped inclusions distributed in the dimples of electrolytic nickel, while electrodeposited nickel is the opposite. That will provide a theoretical basis for the next step of improving the quality of electrowinning nickel.

Key words: electrodeposition; grain size; preferred orientation; plasticity and toughness; fracture morphology

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

(编辑 某某某)