doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.03.011

## 铜/镍-金刚石旋转圆柱复合电沉积的研究进展

## 赵紫怡,王晓丽\*,周鑫

(江苏海洋大学 机械工程学院,江苏 连云港 222005)

摘要:铜-金刚石复合镀层用于电火花加工的工作电极,可以提高电极在电火花加工中的耐久性;镍-金刚石复合镀 层用于硬脆材料的精加工,能提高精度且不损伤材料。本文总结了影响镀层性能的诸多因素,分析了铜/镍-金刚石 复合电沉积研究现状,介绍了旋转式电极的复合电沉积发展进程,采用旋转圆柱电极方式的复合电沉积工艺可以细 化晶粒,抑制边缘效应,提高镀层质量。因此,铜/镍-金刚石旋转圆柱复合电沉积的研究将有利于旋转刀具镀层的 制备,发展前景广阔。

关键词:铜/镍-金刚石;旋转圆柱电沉积;微型铣削刀具 中图分类号:T19 文献标识码:A

# Research progress of Cu/Ni-diamond rotating cylinder composite electrodeposition

Zhao Ziyi, Wang Xiaoli<sup>\*</sup>, Zhou Xin

(School of Mechanical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China)

**Abstract:** Cu-diamond composite coating is used for working electrodes to improve its durability in electrical discharge machining, while Ni-diamond composite coating is used for finishing hard and brittle materials to improve the accuracy without damaging the material. In this paper, the factors affecting the coating performance were summarized, the research status of Cu/Ni-diamond composite electrodeposition was analyzed, and the development process of composite electrodeposition of rotating electrode was introduced. The composite electrodeposition process using the rotating cylinder electrode method can refine the grains, suppress edge effects, and improve the coating quality. Therefore, the study of Cu/Ni-diamond rotating cylinder composite electrodeposition will be conducive to the preparation of rotating tool coating and has bright prospect.

Keywords: Cu/Ni-diamond; rotating cylinder electrodeposition; micro-milling tool

随着科学技术的进步和生活质量的提升,手机、 平板电脑等智能装置已成为必需品,人们对高性能 和高质量的智能装置的需求也与日俱增。由于能兼 顾质感、良率、成本适中且能大规模量产,钢化玻璃 成为智能装置屏幕的理想材料。钢化玻璃经过激光 加工成型后需要微型刀具进行表面修整及尺寸公差 修正,由于钢化玻璃材料坚硬、易碎且难加工,因此 在加工过程中会产生裂纹和断裂。钢化玻璃是硬脆

收稿日期: 2021-06-21 修回日期: 2021-07-04

作者简介:赵紫怡(1988-),女,硕士研究生,email:290257031@qq.com

通信作者: 王晓丽(1978—), 副教授, email: 2006000018@jou.edu.cn

基金项目: 江苏省研究生科研创新实践活动项目(KYCX21-3141); 江苏省海洋资源研究院(连云港)开放课题 (JSIMR202022);连云港市"海燕计划"项目。

材料的一种,传统的硬脆材料微铣削加工刀具耐磨 性差,使用寿命短,如何延长刀具的使用寿命是研究 的重要课题。如果采取一些技术手段来增强修整刀 具的表面力学性能,提升刀具的使用寿命,将在提升 工件质量的同时,大幅降低成本。为了减少裂纹形 成并获得高表面质量,在刀具表面涂覆韧性金属基 体的硬质颗粒是一种很好的解决方案。

在制造精密光学玻璃组件的微磨削技术中,轮 廓磨削有两个过程,先用粗糙工具去除大块材料,颗 粒尺寸一般为10~20 μm;然后,再用精加工工具去 除粗糙工具留下的表面损伤,并将表面精加工至最 终形状,颗粒一般为2~4 μm。因为较小的磨料限制 了切削进给的深度,第二个过程通常需要多次加工, 这与钢化玻璃的微加工过程类似。

电火花技术可以加工难切削材料,容易获得所 需的形状和尺寸,从而提高加工效率和尺寸精度。 然而,电极刀具的急剧损耗严重影响了电火花加工 的精度和效率。电火花加工的加工精度主要取决于 保持电极形状的能力,而电极的材料特性是影响加 工精度的主要因素。铜通常用作电极材料,由于难 以去除碎屑,铜电极磨损严重。虽然黄铜稳定性好, 易于加工,但是放电磨损率仍然很高。在普通黄铜 电极加工过程中,随着加工时间的增加,电极刀具入 口的磨损长度增加,绝对放电磨损量增加;同时,排 出的碎屑积聚并增加,工作液无法迅速将其从排出 间隙中排出,因此二次放电的概率增加,从而增加电 极损耗,产生加工斜率,并影响加工精度。为了降低 放电磨损率,提高加工质量,可以制备复合多层镀层 电极。

大多数加工刀具为回转体,刀具镀层有两个主 要失效问题,第一、金刚石颗粒在镀层中的复合量低 且不均匀;第二、镀层对金刚石以及镀层与底材的结 合力不强。如果能够通过适当改善的刀具表面性 质,将可大幅减少由于金刚石颗粒的脱落所带来的 失效问题。对金属基与金刚石的复合电沉积材料而 言,长期使用寿命取决于镀层和底材的结合力、镀层 对金刚石的结合力和镀层表面的强度、硬度及耐磨 性的强弱<sup>[13]</sup>,当然整体结合性的好坏是运用的重要 基础。钢化玻璃只代表硬脆材料的一种类型,相关 的应用也可推展至精密的陶瓷加工和放电加工的电 极材料,将来也可运用到各种抗磨耗、抗腐蚀的大型 金属材料结构表面。 复合电沉积是一种将不溶性固体颗粒(如有机、 无机或金属颗粒)添加到普通镀液中并使其在镀液 中完全悬浮,在金属离子阴极还原的同时,将颗粒吸 附或包覆与金属共沉积制备镀层的一种技术<sup>[4-5]</sup>。 此技术将颗粒独特的物理及化学性能赋予镀层,使 镀层具有耐腐蚀、耐磨、高硬度、导电、耐高温氧化、 耐划伤等优异性能。复合电沉积技术具有操作温度 低、成本低、镀层质量好、成品率高、镀层成分多样化 等特点<sup>[4]</sup>。

铜具有良好的延展性、导热性和导电性,但纯铜 抗拉强度低,耐磨性差,在恶劣环境中腐蚀速率高。 镍硬而有延展性,不易锈蚀,主要用于电镀工业。掺 杂增强相可以提高铜基镀层的耐蚀性和耐磨性<sup>[6]</sup>。 金刚石是自然界中天然存在的最坚硬的材料,具有 高硬度、高强度、高耐磨性、线膨胀系数小和耐腐蚀 性好等优异的理化性能,是砂轮、磨头、地质钻头、扩 孔器、内外切割片、铰刀和线锯等专用工具<sup>[7]</sup>,广泛 于应用机械、电子、建筑、钻探和光学玻璃加工等工 业领域。例如,镀镍金刚石线锯用于切割贵重晶体、 镀镍金刚石用于生产超薄切割刀片等<sup>[8]</sup>。镍-金刚 石镀层能提高材料的耐磨耐蚀性,多用于微铣削刀 具表面。铜-金刚石镀层能提高材料的导热性,多用 于MEMS电路板或放电加工电极。Wu等人<sup>[9]</sup>制备 了高导热系数和低热膨胀系的铜-金刚石镀层。

#### 1 铜/镍-金刚石的复合电沉积

由于金刚石颗粒的硬度较高,加工对象强化玻 璃坚硬而脆,为了防止玻璃在加工过程中碎裂,与金 刚石共沉积的基体金属需要具有一定的韧性,吸收 加工过程中的变形和振动,提高加工良率。铜和镍 具有较好的韧性和硬度,所以它们是较好的 选择<sup>[10-11]</sup>。

镀层中嵌入的金刚石颗粒含量及分布均匀性对 镀层性能有重要的影响。而颗粒特性、镀液组成、工 艺条件都将影响镀层中的金刚石颗粒含量及分布。 国内外学者对颗粒特性、镀液组成、工艺条件作了大 量且深入的研究。颗粒尺寸对沉积量影响较大,粒 径过大或过小均不利于沉积,粒径分布范围要尽量 小,不同的颗粒有适合其沉积的粒径范围<sup>[12]</sup>。Sharp 等人<sup>[13]</sup>研究了不同尺寸金刚石颗粒(2~4、4~8、 6~12、10~15 μm)的影响,发现金刚石颗粒大于 15 μm,会增加表面粗糙度和损坏接触表面;而金刚

石颗粒尺寸小于1μm,则抑制了材料的摩擦学性 能,易造成团聚,影响镀层质量。因此,金刚石颗粒 的最佳粒径为3 µm,不仅可以提高与基材的结合 力,也可以增强耐磨性。马如龙等人[14]通过实验确 定了铜-金刚石复合电沉积的优化镀液组成和工艺 参数为CuSO4·5H2O 190 g/L, H2SO4 60 g/L, 阴极电 流密度10 A/dm<sup>2</sup>, 金刚石颗粒浓度20 g/L, 镀液温度 20 ℃;高龙等人[15]对添加剂体积分数、金刚石颗粒 质量浓度和电流密度进行研究,研究结果表明:添加 剂体积分数为0.8 mL/L时,金刚石颗粒复合量最 佳;镀液中金刚石颗粒质量浓度在2.5~40 g/L范 围,金刚石颗粒复合量不断增加;电流密度提高至 5.0~7.0 A/dm<sup>2</sup>时, 金刚石颗粒复合量达到最佳。王 晓丽等人<sup>16</sup>研究了pH和温度对镀层性质的影响, 得出了优化的工艺条件为:pH=1、温度≤40 ℃。杜 楠等人[17]采用复合电沉积技术制备镍-金刚石复合 镀层,测定了金刚石微粒在电极上的附着率和金刚 石微粒与新生镍间的界面作用力,研究了电流密度、 搅拌强度及方式、微粒粒径等工艺参数对复合量的 影响。结果表明:金刚石微粒进入镍镀层所需要的 滞留时间极短,在此过程中界面作用力是主要因素 而非简单的几何形状的锁定或机械啮合作用,同时 间歇搅拌可提高复合量。Huang等人<sup>[18]</sup>的实验发现 磁场对镀层的生长具有有益的影响。周海飞实验结 果表明:镍-金刚石复合电沉积于搅拌强度在 440~480 r/min 时具有更大的阴极极化、更大的法拉 第电阻及更低的双电层电容,致使微粒具有更高的 电泳速度[19]。刘美华等人[15-20]等的实验结果表明: 双脉冲电沉积制备的镀层性能好于直流电沉积制备 的镀层。总体来说,各个因素的影响均有一定关联 性,各因素之间相互影响、促进、制约,只有良好配合 才能达到理想的效果<sup>[20]</sup>;而且很多因素对复合电沉 积的影响呈抛物线状,过大或过小均不利于沉积,适 中的参数范围才能得到最佳的镀层。

其他学者也进行了相关的研究,并取得相当正面的结果。Wei等人<sup>[21]</sup>采用复合电沉积技术,工艺条件为金刚石平均粒径0.6 µm,金刚石浓度10 g/L,电流密度2 A/dm<sup>2</sup>,温度30 ℃,搅拌速度300 r/m,在铝基材上制备铜-金刚石复合镀层,沉积5 h后,剥离镀层并进行分析,发现镀液中加入次微米级金刚石颗粒后,铜颗粒的生长模式和尺寸发生变化,铜颗粒的择优取向由(220)向(200)转变。通过对阴极过电

位的分析,发现在电沉积纯铜过程中,铜平面(220) 阴极过电位保持不变,而铜平面(200)则趋于减小, 得到铜平面(200)有利于次微米金刚石的沉积的结 论。Huang等人<sup>[22]</sup>选择典型的非导电金刚石和导电 二硫化钼,在200 r/min磁石搅拌下,以铜作阴极, 316不锈钢作阳极,用粒径1~2μm的金刚石颗粒, 使用电泳沉积制备高颗粒含量的镍-金刚石镀层。 研究了镍-金刚石镀层的表面形貌、颗粒含量和硬 度;通过测量磨球材料去除率,进行了磨耗实验,评 估其抗磨耗性能,发现金刚石含量的增加提高了镀 层的硬度和耐磨性,也增加了磨球的磨耗量。 Awashi等人利用电泳沉积技术在铜基材沉积镍-金 刚石,用粒径3μm的金刚石颗粒进行试验,分析了 不同浓度金刚石颗粒(2.5~10 g/L)的镀层表面形貌, 并用 Voronoi Tessellation 方法分析了金刚石颗粒的 均匀分布,进行了微磨损和微划痕试验,确定了最佳 浓度为7.5 g/L,制备了具有耐磨性能高和损伤容限 大的镀层<sup>[23]</sup>。

Wang等人<sup>[24]</sup>提出一种微米级金刚石磨具,工艺 过程如图1所示。先在黄铜基体电镀纯铜,然后将 镍和金刚石共沉积。研究了电流密度,搅拌速度和 镀液中金刚石浓度对镀层机械性能的影响。发现随 着电流密度,搅拌速度和电解液中金刚石浓度的增 加,镀层中金刚石含量先增加后降低,当工艺参数 为:200 rmin, 1.33 A/dm<sup>2</sup>, 10 g/L, 镀层最致密、均匀, 镀层的硬度和耐磨性提高了,工件的粗糙度降低 了。磨损测试的结果表明没有涂料转移到玻璃球 上,这意味着该涂料没有污染玻璃材料。独特的压 入机制可保护金刚石的脱落,从而延长工具的使用 寿命。镀层的回弹机理在玻璃的机械加工过程中可 以避免脆薄玻璃的碎裂。同时,采用电沉积技术在 黄铜基体上沉积多层膜,降低了放电加工中电极的 放电磨损率并提高使用寿命。使用粒径为2~4 μm 的金刚石颗粒,通过(电极的疤痕长度与加工长度) 与切割宽度在工件上的对准度之比来评估放电加工 质量。在铜镀层中掺入金刚石颗粒显著增强了耐腐 蚀性,并降低了黄铜电极的放电磨损率,还有利于保 持放电加工工件的切割宽度。与高温高压方法相 反,为制备复合镀层提供了一种经济的选择[25]。王 昱开等[26]采用不同工艺对不锈钢基体电镀镍-金刚 石,获得镀层均匀、细致,样片的热震、锉磨和刮磨试 验结果表明,镀层结合力、颗粒固结强度、颗粒分布 均匀性等均符合超硬材料行业电镀制品检测标准。



Fig.1 Schematic diagram of Cu/Ni-diamond rotating cylinder composite elrctrodeposition process<sup>[24]</sup>

#### 2 旋转式电极的复合电沉积

图 2 给出了旋转圆柱电极的发展过程<sup>[29]</sup>。以前,旋转圆柱电极(Rotating Cylinder Electrode, RCE)并不像平板式电极和旋转圆盘电极(Rotating Disk Electrodeposition, RDE)那样广为人知。1954 年,Eisenberg<sup>[27]</sup>采用旋转圆柱电极研究离子质量转 移和浓度极化。1974年,Gabe综述RCE应用<sup>[28]</sup>。 1983年,Gabe和Walsh综述RCE发展<sup>[29]</sup>。1993年, 许文林研究了旋转圆柱电极的特性并用于有机电化 学合成,实验表明:在旋转圆柱电极电化学反应器中 对氨基苯酚的产率可达80%以上,而静止圆柱电极 仅为50-60%左右<sup>[30]</sup>。1998年,Gabe综述RCE进一 步发展<sup>[31]</sup>。2004年,Silveman综述RCE腐蚀<sup>[32]</sup>。 2005年,Low将旋转圆柱电极用于电沉积,把旋转 电极分为4种类型,单电极,粗糙电极,双电极和其他电极<sup>[2833]</sup>。介绍了旋转圆柱赫尔槽(Rotating Cylinder Hull, RCH)装置,如图3所示,其中两种使用带有RCE的偏置圆盘/圆柱辅助电极或锥形电极,WE表示工作电极,CE为辅助电极。CE分别代表偏置圆柱(a,d)、偏置圆盘(b)和圆锥电极(c),WE为圆锥电极(d)。设计的目的是研究非均匀电流密度下的电沉积,即单一实验中,电流密度为变量。这些设计有些共同点,即在受控的流体动力学条件下,可以在RCE上实现非均匀的电流分布,因此,在一次实验中,在大的电流密度范围内,可以沉积在单一的金属、合金、复合材料或多层材料上。同时,总结了RCE装置可能出现的故障情况<sup>[33]</sup>。自此人们开始研究旋转圆柱复合电沉积,目前关于这方面的研究还很少。



图2 旋转圆柱电极发展时间图

Fig.2 Development time diagram of rotating cylindrical electrode



图 3 常见类型的 RCH 单元 Fig.3 Common types of RCH cells<sup>[28]</sup>

2007年, Chang 研究了电流效率与 RCE 转速之 间的关系<sup>[34]</sup>。Rivera研究了四板、六板和同心圆柱 作为电极对RCE质量传输特性的影响。实验表明 电极的形状和尺寸都会影响质量传输特性,其中,四 板装置的b值(与流体动力状态相关的常数)更大, 表明该装置比其他装置具有更高的湍流促进作 用<sup>[35]</sup>。2008年, Moti 通过旋转圆柱复合电沉积制备 了镍镀层,分析了阴极转速和糖精浓度对晶粒尺寸 的影响,并研究了阴极旋转速度,电流密度和糖精浓 度对镀层显微硬度的影响<sup>[36]</sup>。2010年, Allanore研 究发现内外旋转阴极的配置允许颗粒与阴极的有效 接触和快速去除产生的气相,然而,由于电流引线系 统,两个旋转电极器件会受到明显的欧姆损耗的影 响<sup>[37]</sup>。2012年, Rivero对实验室RCE进行了数值模 拟,用于重金属回收的研究,发现电极旋转速率和施 加的电位较大,电化学反应的质量传递控制在湍流 条件下工作,获得了高回收率并形成树突状的金属 沉积物<sup>[38]</sup>。2014年, PéREZ采用COMSOL计算了 以四板、六板、同心圆柱为对RCE电极上一次、二次 和三次电流分布的数值模拟,并用铜进行电沉积实 验与模拟进行比较<sup>[39]</sup>。2015年, Choi研究了分散剂 对电沉积镍-金刚石复合镀层的影响,实验表明分散 剂能改善金刚石颗粒的分散性和附着力,提高刀具 的切削性能,同时分散剂还能降低金刚石颗粒边缘 的电流浓度,并通过增加表面阻抗形成保护屏 障<sup>[40]</sup>。2017年, Walsh 进行了金属和惰性颗粒的复 合电沉积研究,如图4所示,但尚未对工艺、参数和 应用等进行详细分析[41]。

2021年,Luo采用电沉积法制备金属锰,有效解



图 4 可拆、薄壁式旋转圆柱复合电沉积装置

Fig. 4 Device for rotating cylinder composite electrodeposition by using detachable and thin-wall electrode [36]

决阴极电流效率低及表面结瘤问题。结果表明,圆 柱电极上的锰镀层不仅沉积均匀,而且边缘效应得 到有效抑制,如图5所示,与传统平板电极装置(图5 上)相比,阴极电流效率从77.65%提高到82.56%, 相应的能耗从5.29 kWh/kg降低到4.27 kWh/kg。在 此基础上,流场的加入可以去除阴极上的氢气泡,改 善传质,减少不均匀沉积,最终抑制结瘤。此外,阴 极液的流动会细化晶粒,锰层增厚有序。在合适的 阴极转速下,阴极电流效率可达86.22%,可获得理 想的致密扁平电解锰片<sup>[42]</sup>。



图 5 平板电极装置和圆柱电极装置制备的锰镀层 Fig.5 Manganese coatings prepared by flat electrode device and cylinder electrode device <sup>[37]</sup>

### 3 铜/镍-金刚石旋转圆柱复合电沉积发展前 景展望

通过复合电沉积制备的镀层,在微细铣削和磨 削过程中,不易破碎加工对象,适合硬脆材料的精加 工。黄铜与镀铜底层具有相同的铜成分,且镀层与 基体结合良好。采用复合电沉积加工及黄铜基底, 可以用于强化玻璃的微细铣削加工和精密光学玻璃 及陶瓷等脆性材料的精加工,还可以用于圆盘放电 加工,来提高电极的使用寿命。然而,目前针对黄铜 基底复合电沉积的文献较少,值得研究。另外,有无 镀铜底层对后续镀层金刚石含量和分布均匀性的影 响也很明显,因此需要重点研究镀铜底层对旋转式 复合电沉积镀层的质量影响。

在轮廓钻铣加工中,常用到旋转刀具;在电火花 加工中,内孔和外边缘通常也采用旋转加工。因此, 对旋转圆柱复合电沉积工艺及性能的研究将有利于 旋转刀具表面镀层的制备。在以往对平板电极复合 电沉积的研究中,发现搅拌流场对镀层中微米金刚 石的分布有很大的影响。结果表明,流场上游金刚 石分布较多,下游金刚石分布较少,导致镀层各部位 金刚石含量标准差较大,镀层的一致性和平整度较 差。此外,复合镀层表面还会出现规则性缺陷,如流 场下游的孔洞和凸起。这些缺陷主要是由于搅拌流 场切向速度过大造成的。对于搅拌流场,中心的切 向速度最低,镀层表面的冲刷作用较小,轴向速度最 高,有利于增加镀层表面惰性粒子的含量,因此,旋 转电极的复合电沉积值得进一步研究和探讨。

#### 4 结论

本文主要概述了铜/镍-金刚石的复合电沉积, 综述了旋转式电极的复合电沉积,并对铜/镍-金刚 石旋转圆柱复合电沉积的发展前景进行了展望。

(1)通过复合电沉积制备的铜/镍-金刚石的复 合镀层可以吸收加工过程中的变形和振动,提高加 工良率,耐磨性好,寿命长。镀层性能受嵌入的颗粒 到较好的沉积效果。

含量和分布均匀性影响,而颗粒特性、镀液组成、工 艺条件、电流密度、金刚石浓度等都将影响颗粒在镀 层中的含量及分布。其中主要影响因素有电流密 度、金刚石浓度、颗粒粒径等,通过参数优化,可以得

(2)通过旋转圆柱复合电沉积制备的镀层不仅 均匀,而且边缘效应得到有效抑制,阴极转动可以细 化晶粒,得到致密镀层。

(3)在轮廓钻铣加工中,常用到旋转刀具;在电 火花加工中,内孔和外边缘通常也采用旋转加工。 因此,对旋转圆柱复合电沉积工艺及性能的研究将 有利于旋转刀具表面镀层的制备。

#### 参考文献

- [1] 李远会, 郭忠诚, 万明攀, 等. 电镀制备电接触材料的研究进展[J]. 电镀与环保, 2015, 35(3): 6-8.
- [2] 郭忠诚.脉冲复合电沉积的理论与工艺[M].北京:冶金工业出版社,2009.
  王海航,马玉平,武晓龙,等.金刚石涂层激光抛光机理及加工工艺研究进展[J].材料保护,2021,54(16):136-146.
- [4] 李远会, 郭忠诚, 万明攀, 等. 电镀制备电接触材料的研究进展[J]. 电镀与环保, 2015, 35(3): 6-8.
- [5] 郭忠诚.脉冲复合电沉积的理论与工艺[M].北京:冶金 工业出版社,2009.
- [6] 曹琳,李双建,王永喆,等.镍基与铜基碳化硅复合镀层 制备技术发展现状[J].热喷涂技术,2020,12(2):1-10.
- [7] 高超, 王生, 吴国荣, 等. 电镀金刚石砂带磨削氧化铝陶 瓷的试验研究[J]. 工具技术, 2017, 51(10): 40-43.
- [8] Deng J, Zhang J, Tu Y, et al. Effect of BEO in the electrodeposition process of Ni/diamond composite coatings for preparation of ultra-thin dicing blades: Experiments and theoretical calculations [J]. Ceramics International, 2018, 44(14): 16828-16836.
- [9] Wu Y, Sun Y, Luo J, et al. Microstructure of Cu-diamond composites with near-perfect interfaces prepared via electroplating and its thermal properties [J]. Materials Characterization, 2019, 150: 199-206.
- [10] 张志梁,张迎.钢铁基体无预镀直接强酸性镀铜工艺[J].材料保护,2021,54(7):89-92
- [11] 鲁喜宁,丁洁琼,余世杰.钻具螺纹表面镀镍钨合金的 应用研究 [J]. 材料保护, 2021, 54(4): 145-148.
- [12] 耿楠, 刘慧丛, 李卫平. 代铬复合电沉积研究现状与影响因素分析[J]. 表面技术, 2019, 48(10): 1-12.

- [13] Sharp W F. Properties and applications of composite diamond coatings [J]. Wear, 1975, 32(3): 315-325.
- [14] 马如龙,彭超群,王日初,等. Cu-金刚石复合镀层的制备[J]. 中国有色金属学报, 2015, 15(12): 3414-3421.
- [15] 高龙,刘继拓,闫泽鹏,等.铜-金刚石复合镀层金刚石 颗粒复合量的研究[J].金刚石与磨料磨具工程,2017, 37(4):44-47.
- [16] 王晓丽,顾海,周昭昌,等.铜镀层工艺参数优化的正交 实验研究[J].电镀与精饰,2018,40(12):19-25.
- [17] 杜楠,周海飞,赵晴,等.Ni-金刚石复合电沉积的界面 作用力及其对复合量的影响[J].材料工程,2008,2: 23-30.
- [18] Huang M, Eckert T K, Mutschke U G. Magnetic-fieldassisted electrodeposition of metal to obtain conically structured ferromagnetic layers [J]. Electrochimica Acta, 2020, 365: 2-16.
- [19] 周海飞, 钱洲亥, 祝郦伟, 等. 搅拌在 Ni-diamond 复合 电沉积中的电化学行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(2): 470-473.
- [20] 刘美华,刘洪南,王东爱,等.电沉积参数对镍-纳米金
   刚石复合镀层性能的影响[J].材料保护,2018,51(1):
   62-66.
- [21] Wei Y Y, Li W P, Liu H C, et al. Effects of submicron diamonds on the growth of copper in Cu-diamond codeposition [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2012, 19(1): 72-76.
- [22] Huang W, Zhao Y, Wang X. Preparing a high-particlecontent Ni/diamond composite coating with strong abrasive ability [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 235: 489-494.
- [23] Awasthi S, Goel S, Pandey C P, et al. Multi-length scale tribology of electrophoretically deposited nickeldiamond coatings [J]. Journal of Metals, 2016, 69(2): 227-235.
- [24] Wang X, Chou C C, Yang Y C, et al. Tribological and mechanical properties of Cu/Ni-microdiamond bilayers on brass substrates coated by composite electrodeposition technology [J]. Surface Topography: Metrology and Properties, 2020, 8(2): 1-14.
- [25] Wang X, Chou C C, Lee J W, et al. Preparation and investigation of diamond-incorporated copper coatings on a brass substrate by composite electrodeposition [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 386: 1-9.
- [26] 王昱开.不锈钢工具电镀金刚石工艺研究[J]. 电镀与 精饰, 2021, 43(3): 6-9.
- [27] Eisenberg M, Tobias C W, Wilke C R. Ionic mass trans-

fer and concentration polarization at rotating electrodes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1954, 101(6): 306-320.

- [28] Gabe D R. The rotating cylinder electrode [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1974, 4: 91-108.
- [29] Gabe D R, Walsh F C. The rotating cylinder electrode: a review of development [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1983, 13: 3-21.
- [30] 许文林, 王雅琼. 王树勇. 旋转圆柱电极电化学反应器 [J]. 山西石化, 1993, 4: 55-57.
- [31] Gabe D R, Wilcox G D, González-García J, et al. The rotating cylinderelectrode: its continued development and application [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, 28: 759-780.
- [32] Shao W Z, Ivanov V V, Zhen L, et al. A study on graphitization of diamond in copper-diamond composite materials [J]. Materials Letters, 2004, 58: 146-149.
- [33] Low C T J. The rotating cylinder electrode (RCE) and its application to the electrodeposition of metals [J]. Australian Journal of Chemistry, 2005, 58: 246-262.
- [34] Chang J H, Hsu F Y, Liao M J, et al. A study of directand pulse-current chromium electroplating on rotating cylinder electrode (RCE) [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(16): 6829-6834.
- [35] Rivera F F, Nnava J L. Mass transport studies at rotating cylinder electrode (RCE) [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(19): 5868-5872.
- [36] Moti E, Shariat M H, Bahrololoom M E. Electrodeposition of nanocrystalline nickel by using rotating cylindri-

cal electrodes [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 111: 469-474.

- [37] Allanore A, Lavelaine H, Birat J P, et al. Experimental investigation of cell design for the electrolysis of iron oxide suspensions in alkaline electrolyte [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, 40(11): 1957-1966.
- [38] Rivero E P, Granados P, Rivera F F, et al. Mass transfer modeling and simulation at a rotating cylinder electrode (RCE) reactor under turbulent flow for copper recovery [J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(10): 3042-3049.
- [39] Pérez T, Nava J L. Numerical simulation of the primary, secondary and tertiary current distributions on the cathode of a rotating cylinder electrode cell. Influence of using plates and a concentric cylinder as counter electrodes [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 719: 106-112.
- [40] Choi Y, Kim D, Son K, et al. Effect of added dispersants on diamond particles in Ni-diamond composites fabricated with electrodeposition [J]. Metals and Materials International, 2015, 21(6): 977-984.
- [41] Walsh F C, Kera G, Nahlé A H, et al. The rotating cylinder electrode for studies of corrosion engineering and protection of metals-An illustrated review [J]. Corrosion Science, 2017, 123: 1-20.
- [42] Luo S, Guo H, Zhang S, et al. Efficient production of metal manganese achieved by cylindrical and rotary electrode [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 326: 1-4