

稀土-硼共渗预处理对 YG6 表面金刚石薄膜质量的影响

魏秋平^{1,2}, 刘培植¹, 余志明^{1,2}, 马莉², 龙航宇¹, 苏绍华¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 分别对 YG6(WC-wt.6%.Co)硬质合金基体表面进行常规固态渗硼和固态稀土(CeO₂)共渗处理, 再以甲烷和氢气为反应气体, 采用热丝化学气相沉积法在合金基体表面沉积金刚石膜, 通过调控灯丝功率和进气总流量制备微米晶或纳米晶金刚石膜。利用场发射扫描电镜、X 射线衍射仪、激光拉曼光谱仪和洛氏硬度计对渗硼基体和金刚石膜进行检测分析, 研究 YG6 硬质合金基体稀土硼共渗与常规固态渗硼处理对微米晶金刚石膜与纳米晶金刚石膜的物相组成、结构形貌和附着性能的影响。结果表明, 与常规固态渗硼处理相比, 稀土(CeO₂)硼共渗样品表面残留物较少, 沉积的金刚石膜样品表面粗糙度低, 在 1 000 N 载荷下薄膜无剥落现象, 表现出较好的附着性能; 纳米晶金刚石膜的生长速率低于微米晶金刚石膜, 但其附着性能明显优于微米晶金刚石膜。

关键词: 金刚石膜; 硬质合金; 纳米晶; 渗硼处理; 附着性能

中图分类号: TG135.5

文献标识码: A

文章编号: 1673-0224(2010)4-331-07

Effects of CeO₂ and B co-infiltration pretreatment on the quality of diamond films deposited on cemented carbide

WEI Qiu-ping^{1,2}, LIU Pei-zhi¹, YU Zhi-ming^{1,2}, MA Li², LONG Hang-yu¹, SU Shao-hua¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: CeO₂ and B co-infiltration was performed on the surface of YG6(WC-6%Co) cemented carbide firstly, then diamond films were deposited on the pretreatment WC-6%Co substrate surface through hot filament chemical vapor deposition method using methane and hydrogen as reactive gases. The micro/nano crystalline diamond films were obtained by controlling filament power and total reactive gases flow. And the substrates and diamond films were measured by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The effects of the normal solid B infiltration and CeO₂-B co-infiltration pretreatment on the phases composition, morphology and adhesion between the diamond films and substrates were investigated. Compared with normal solid B infiltration, on CeO₂-B substrate surface, residues are less and the diamond films exhibit smoother surface morphology and better adhesion under a loading of 1 000 N. The growth rate of nano-crystalline diamond films is slower than that of micro-crystalline diamond films, but the adhesion between the nano-crystalline diamond films and substrates is better.

Key words: diamond films; cemented carbide; nano-crystalline; B infiltration; adhesion

金刚石集高硬度、高耐磨性、高热导率、低摩擦因数、低热膨胀系数和良好的化学稳定性等优异性能于一体^[1]。金刚石涂层工具市场潜力巨大, 用于加工非铁合金和硬脆非金属材料 (如陶瓷、石墨、纤维或

颗粒增强塑料等)^[2]。化学气相沉积(CVD)法可使金刚石膜直接生长在基体表面, 可用于涂覆形状复杂的工具。相对于其他形式的金刚石工具, 在商业应用方面 CVD 金刚石膜涂层工具具有适用范围广、性价比高的

基金项目: 粉末冶金国家重点实验室开放基金资助项目(2008112048); 湖南省研究生创新基金资助项目(1343-74236000005); 中南大学贵重仪器开放共享基金资助项目(ZKJ2008001); 中南大学优秀博士论文扶持基金资助项目(2008yb015)

收稿日期: 2009-10-09; 修订日期: 2009-01-08

通讯作者: 余志明, 教授, 博士。电话: 0731-88830335; E-mail: zhiming@mail.csu.edu.cn

优势^[3]。膜-基结合强度和表面粗糙度是保证金刚石膜涂层工具性能的关键。然而,金属粘结相 Co 在金刚石气相生长过程中具有抑制金刚石形核生长,催化石墨相形成的特点,使得在含 Co 硬质合金上直接沉积的金刚石薄膜的膜-基结合强度不高^[4]。为此,研究人员尝试了各种基体预处理方法来改善膜-基结合强度^[5-6],例如基体表面脱 Co,施加中间过渡层,形成 Co 的化合物等。化学法脱钴处理是 1 种最常用且较为简便的方法,它对低 Co 含量硬质合金效果明显,但随着 Co 含量增加,化学脱 Co 处理将大大降低基体表面的强度,增加薄膜表面粗糙度^[7]。施加过渡层不仅需要考虑到中间过渡层与基体以及金刚石膜之间的匹配情况、结合强度,还要确保过渡层能有效阻挡基体内部 Co 扩散至过渡层表面而抑制金刚石形核。近年来,研究表明渗硼处理是 1 种抑制 Co 原子从基体内部向表面扩散和改善金刚石膜-基结合强度十分有效的方法^[6,8]。液态渗硼处理工艺简单、成本低廉,但有渗件表面残留物难清理的缺点。为进一步探索和完善金刚石涂层硬质合金工具的制备和生产工艺,本文作者分别对 YG6(WC-6%Co)硬质合金基体表面进行常规固态渗硼和固态稀土(CeO₂)-硼共渗处理,再以甲烷和氢气为反应气体,采用热丝化学气相沉积法在合金基体表面沉积金刚石膜,通过调控灯丝功率和进气总流量制备微米晶或纳米晶金刚石膜。研究渗剂中加入 CeO₂ 稀土元素对 YG6 硬质合金固态渗硼的影响,并比较 2 种渗硼处理对刻面清晰型微米晶金刚石膜与球状团簇型纳米晶金刚石膜的影响,试图探索 1 种硬质合金表面化学热处理的新方法,以期能进一步改善金刚石涂层硬质合金工具的生产工艺。

1 实验

选用 YG6 硬质合金(WC-6%Co)条状试样作为基体,尺寸为 13 mm×10 mm×6 mm。对合金基体依次进行表面固态渗硼处理、两步法酸碱腐蚀处理和超声波金刚石粉种植籽晶处理。常规固态渗硼(Treatment A)用的渗剂配比(质量分数)为 45%SiC+27%活性炭+15%Na₂B₄O₇·10H₂O+8%KBF₄+5%B₄C,试剂总量 100 g。渗硼工艺如下:将基体埋覆于装有渗硼试剂的陶瓷坩埚中,捣实封口后放入箱式加热炉中加热至 950℃,保温 5 h 后随炉冷却。固态稀土硼共渗(Treatment B)则在常规固态渗硼渗剂中加入 5% CeO₂,其他工艺相同。渗硼处理后的 YG6 样品均用 10% Na₂CO₃ 溶液煮沸清洗,去除残留物,再用两步法进行酸碱处理(下

文简称 MC treatment),即先用 MURAKAMI 碱性试剂(由 10 g K₃[Fe(CN)₆]、10 g KOH 和 100 mL H₂O 配制而成)超声波清洗 60 s,后用 HCl 和 HNO₃ 混合稀酸超声波清洗 30 s。最后,将样品浸泡于微细金刚石粉(金刚石颗粒直径小于 500 nm)丙酮溶液中超声波振荡 20 min,再浸泡于蒸馏水、无水酒精中超声波振荡清洗 1~2 min 后烘干备用。选用纯度均为 99.999%的 H₂ 和 CH₄ 作反应气体,采用热丝化学气相沉积(HFCVD)法在合金表面制备金刚石膜,通过调控灯丝功率和进气总流量得到微米晶和纳米晶金刚石膜。2 种不同沉积工艺条件列于表 1。表中 A1 和 B1 分别表示常规固态渗硼处理样品和稀土-硼共渗样品在第 1 种工艺条件下沉积金刚石膜,A2 和 B2 分别表示常规固态渗硼处理样品和稀土-硼共渗样品在第 2 种工艺条件下沉积金刚石膜。

表 1 沉积金刚石薄膜的工艺参数

Table 1 Parameters for precipitating diamond films		
Technological parameter	A1、B1	A2、B2
Filament temperature/°C	2 200±100	2 000±100
Filament-substrate distance/mm	9±1	9±1
Substrate temperature/°C	800±20	800±20
Gas pressure/kPa	4.0±0.2	4.0±0.2
Total gas flow/sccm	30	100
V(CH ₄)/V(H ₂)	(3.0±0.2)%	(3.0±0.2)%
Reaction time/min	180	300

采用 Dmax-2500VBX 型 X 射线衍射(XRD)仪检测分析渗硼前后的基体与金刚石膜的物相组成,X 射线为 Cu K_α 辐射(波长为 0.154 nm),扫描步长为 0.02°;通过 Sirion200 场发射扫描电镜(FESEM)观察金刚石膜表面形貌与压痕形貌;采用 Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 多波长激光拉曼光谱(RS)仪分析薄膜中 C 原子的 sp² 与 sp³ 杂化相含量变化,光源为波长 488 nm 的 Ar⁺ 离子激光,衍射光栅为 1 800 lines/mm,入射激光斑点的分辨率小于 2 μm。CVD 金刚石膜的附着性能采用洛氏压痕法进行评估,所用的金刚石压头为顶角 120°±20'、顶端球面半径 0.2±0.01 mm 的金刚石圆锥体,载荷 1 000 N,加载时间 20 s。

2 结果与分析

图 1 所示为 YG6 基体以及渗硼处理后的 XRD 谱。图中(b)、(c)分别为常规固态渗硼处理样品和稀土-硼

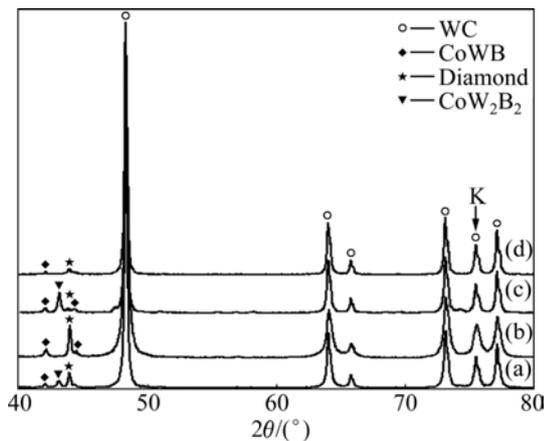


图 1 YG6 基体渗硼处理前后的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of samples

(a)—As-received YG6;

(b)—Conventional solid state B-infiltrated
(Treatment A) YG6 sample;

(c)—Conventional solid state B and rare earth Co-infiltrated
(Treatment B) YG6 sample;

(d)—Treatment A treated YG6 sample retreated with
two steps acidic-alkaline processing;

(e)—Treatment B treated YG6 sample retreated with two steps
acidic-alkaline processing

共渗样品, (d)、(e)分别为固态渗硼和稀土硼共渗样品经过两步法酸碱处理后的样品。YG6 经固态渗硼后表层物相组织主要是 WC 和 CoWB 相, 硼化物相较少; 加入稀土元素 CeO₂ 进行稀土-硼固态共渗后物相组织仍为 WC、CoWB 相。衍射峰相似, 但加入 CeO₂ 后样品表面残留物较少, 表面光洁, 而未加入稀土元素的普通固态渗硼表面残留物较多, 残留物紧紧粘结在基体上, 难以清理。渗硼过程中, 供硼剂碳化硼 (B₄C) 与活化剂氟硼酸钾 (KBF₄)、碳酸钠 (Na₂CO₃) 等反应生成大量活性硼原子[B]。活性硼-原子[B]吸附在基体表面时与 WC 和 Co 反应生成 CoW₂B₂, 它与单质 Co 反应形成 CoB。在 950 °C 下, CoW₂B₂ 与从基体内扩散出来的 Co 发生反应生成 CoWB, 如式(1)所示, 从而使样品表层物相由原来的 WC+Co 变成 WC+CoW₂B₂+CoB+CoWB。在稀土硼共渗过程中, 稀土元素的存在有利于破坏硼、氢、氧、碳原子在其各自化合物中的化学键, 稀土元素和氧的极强化学亲和力使 B₂O₃ 断键生成大量活性硼原子, 如式(2)所示, 从而加速渗剂的分解^[9]。但是, 由于固态渗硼剂的流动性较差, CeO₂ 对基体表面渗硼起作用的比例小于 5%, 只有包覆在基体表面的稀土元素对渗硼过程有显著的影响,

这在后期的液态普通渗硼与 CeO₂ 稀土-渗硼实验中得到进一步证实。

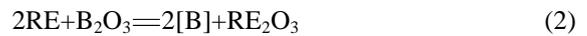


图 2 所示是沉积了金刚石膜后样品的 XRD 谱。从图中可知, 在 2θ 约为 43.8° 和 75.3° 处出现金刚石的特征衍射峰。对比图 2 和图 1 可知, 在高温条件下, 沉积金刚石膜后的硼化物相与沉积前相比有明显的变化。沉积前 2 种渗硼预处理样品的 XRD 结果差异不明显, 样品表层中 Co 均以 CoWB 相形式存在; 而经高温沉积后 2 种样品物相差异明显, 普通固态渗硼处理样品经高温沉积后出现明显的 CoW₂B₂ 相特征峰, 但稀土-硼共渗处理样品沉积后未出现该相, Co 仍然以 CoWB 相的形式存在。这可能是 CoWB 在金刚石沉积过程中受高温影响分解生成 CoW₂B₂ 和 Co, 如式(3)所示, CeO₂ 的存在增加了 CoWB 相的稳定性, 抑制了对金刚石生长不利的 Co 原子的出现。

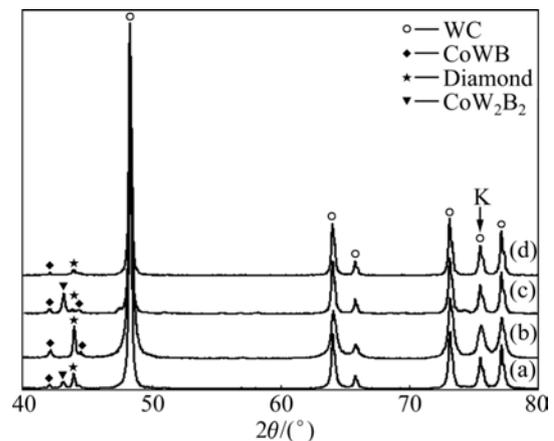


图 2 金刚石膜的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of diamond films deposited on YG6 with

(a) A1, (b) B1, (c) A2, (d) B2, respectively

此外, 值得指出的是: 在标准 PDF 卡片中, 金刚石(220)衍射峰的 2θ 角为 75.302°, WC(200)峰所对应的 2θ 角为 75.477°, 二者只相差 0.175°。图 2 中 K 峰所对应的 2θ 值均位于 75.302~75.477° 之间, 因此, K 峰是金刚石(220)峰与 WC(200)峰共同作用的体现。

图 3 所示为沉积工艺条件 1 下得到的金刚石薄膜形貌的 SEM 图。YG6 经 2 种渗硼处理后经高温沉积均能得到表面晶粒刻面清晰的金刚石膜, 金刚石膜中晶粒尺寸为微米级, 表面形貌为多晶粒组成的菜花状团簇形貌, 表面粗糙度较大。图 4 所示为沉积工艺条

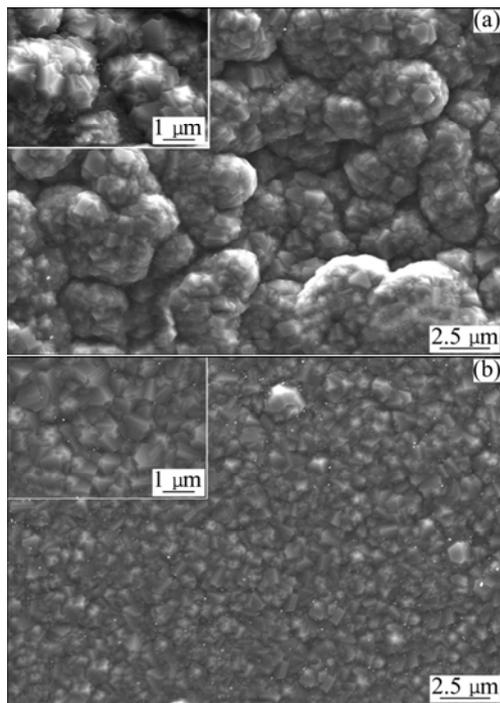


图3 按 A1 和 B1 工艺沉积的金刚石膜的表面 SEM 形貌
Fig.3 Morphologies of diamond films precipitated by process A1 (a) and B1 (b)

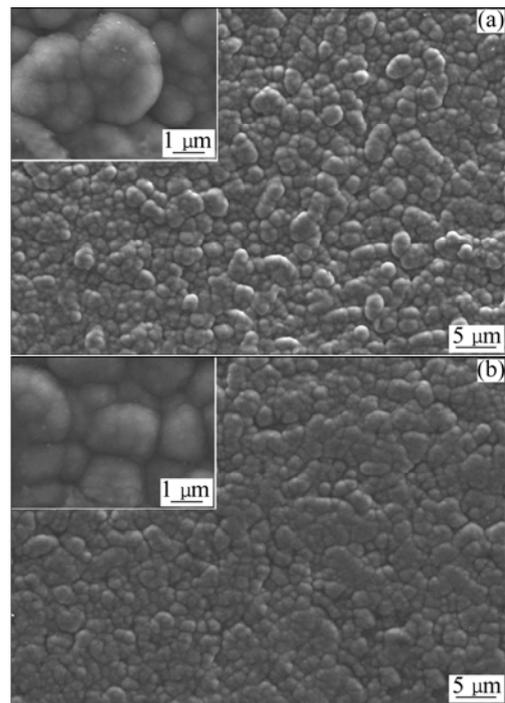


图4 按 A2 和 B2 工艺沉积的金刚石膜的表面 SEM 形貌
Fig.4 Morphologies of diamond films precipitated by process A2 (a) and B2 (b)

件 2 下得到的金刚石薄膜形貌的 SEM 图, YG6 经 2 种渗硼处理后沉积的金刚石膜中晶粒尺寸均为纳米级, 晶粒的晶形难以分辨, 表面形貌为纳米晶团聚形成的球状形貌, 表面粗糙度小^[10-11]。从金刚石薄膜的 XRD 谱可看出, 采用工艺条件 1 所得金刚石膜的 XRD 图中在 43.8° 处金刚石(111)衍射峰十分尖锐(图 2(a), (b)), 而在工艺条件 2 下 43.8° 处衍射峰的峰强较弱(见图 2(c), (d))。这主要是因为工艺 2 得到的是纳米晶金刚石薄膜, 晶粒太细小, XRD 特征峰宽化, 同时, 薄膜中 sp^2 杂化的非金刚石相增加, sp^3 杂化的金刚石相减少, 故金刚石特征峰的峰强减弱。

DONNET J B 等^[12]研究发现, 硬质合金基体内部粘结相 Co 在金刚石薄膜高温沉积过程中($T_s > 550^\circ\text{C}$)容易向表面扩散, 在金刚石薄膜表面团聚成球状或棒状并随着薄膜的生长而移动。因此通过化学方法除去样品表层 Co 并不能保证在薄膜沉积过程中基体内部的 Co 不向表面扩散。通过渗硼处理使基体表面形成 W、Co 的硼化物层, 可有效地隔绝 Co 原子扩散到样品表面。YG6 基体经稀土-硼固态共渗处理后所得金刚石膜表面更为平滑, 形核更为均匀(图 3(b)和图 4(b))。这主要是由于加入 CeO_2 渗硼后样品表面残留物少, 处理后基体表面较为光滑, 由于金刚石膜很薄 ($< 3\ \mu\text{m}$), 薄膜具有表面复制效应, 硬质合金经渗硼

处理后金属粘结相 Co 因形成了稳定化合物而失去了催化石墨生长的负面效应。上述原因导致 CeO_2 稀土-硼共渗基体表面金刚石形核更为均匀, 金刚石膜表面更为平滑。加入 CeO_2 稀土元素渗硼后所得金刚石的衍射峰峰强均比普通渗硼处理后的明显增强(图 2(b), (d)), 说明稀土硼共渗预处理使薄膜中的金刚石结晶更加完整致密, 有利于金刚石薄膜的生长和质量的提高, 这也与 SEM 的表面形貌分析结果相吻合。

图 5 所示为沉积工艺 1、2 所得金刚石膜的截面形貌。由于沉积工艺 1 所得金刚石膜为微米晶结构, 薄膜柱状生长明显, 而工艺 2 所得金刚石膜为纳米晶结构, 薄膜柱状生长不明显。在 2 种不同工艺条件下所得膜厚相近, 但工艺 2 的沉积时间远大于工艺 1 的, 说明工艺 2 下纳米晶生长速率明显小于工艺 1 下微米晶生长速率。

图 6 所示为沉积工艺 1、2 所得金刚石膜的压痕形貌。A1、B1 工艺下所得金刚石膜样品在 1 000 N 的载荷下均明显起皮剥落, 但采用 B1 工艺得到的金刚石膜样品在 1 000 N 的载荷下剥落相对较少。采用 A2、B2 工艺所得金刚石膜在 1 000 N 的载荷下无明显起皮剥落现象, A2 工艺下制备的纳米晶金刚石膜在 1 000 N 的载荷下除压痕内部有少量剥落外, 压痕外部并无剥落, B2 工艺下得到的纳米晶金刚石膜在 1 000 N 的

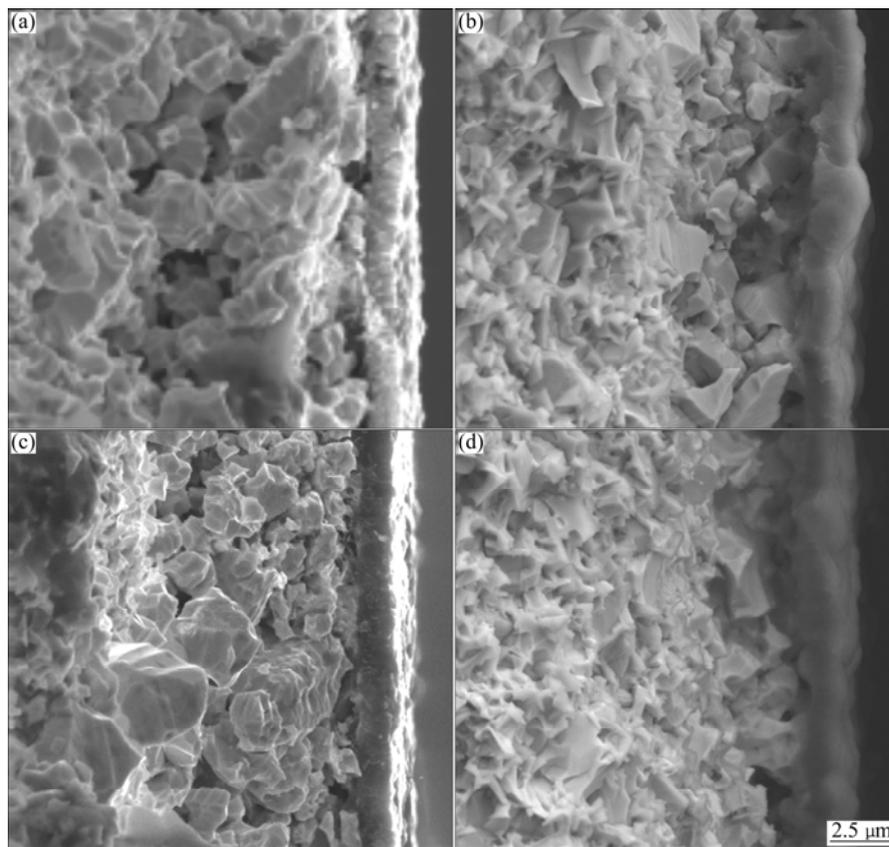


图 5 金刚石膜截面的 SEM 形貌

Fig.5 Cross-section morphologies of diamond films prepared by (a) A1, (b) A2, (c) B1, (d) B2

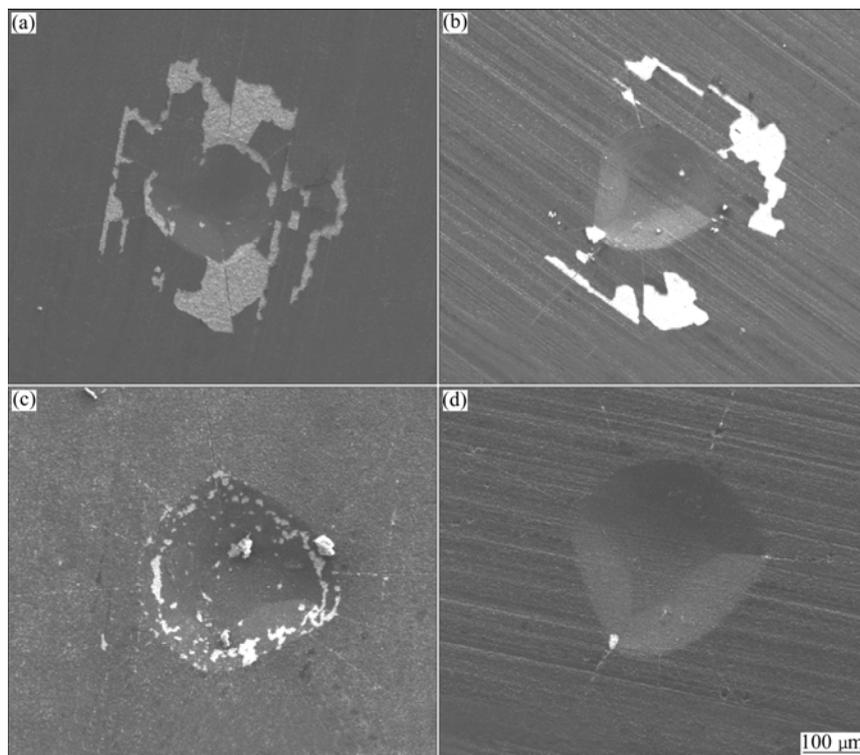


图 6 不同条件所得金刚石膜在 1 000 N 载荷下的压痕照片

Fig.6 SEM images of indentation morphology of diamond coatings precipitated with (a) A1, (b) B1, (c) A2, (d) B2

载荷下无任何剥落现象。由此可见, CeO_2 稀土-硼共渗处理有利于金刚石薄膜附着性能的提高, 纳米晶金刚石的附着性能优于微米晶金刚石膜。

X 射线衍射对无定型碳的敏感性较小, XRD 谱中难以反映薄膜中石墨等非金刚石相的状态。然而, 激光拉曼散射对不同类型碳相的晶粒尺寸和结晶性十分敏感。因此, 激光拉曼谱成为鉴定 CVD 金刚石膜的最有价值的表征方法^[13]。图 7 所示是 2 种沉积条件下所得金刚石膜的激光拉曼谱, 图中清晰地反应了薄膜中金刚石相和石墨相的状态。沉积工艺条件 1 所得的金刚石膜在 $1\ 338\sim 1\ 339\ \text{cm}^{-1}$ 范围内出现了一个尖锐拉曼特征峰(图 7(a), (b))。金刚石中 C 原子的价电子轨道为 sp^3 杂化, 其拉曼特征峰标准位置为 $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$, 金刚石峰向高波数方向的偏移说明薄膜中存在压应力^[14], 这是由于金刚石相对于基体有小得多的热膨胀系数造成的。薄膜在高温下沉积完成后降至室温, 金刚石薄膜相对于基体收缩较小, 因而薄膜中存在压应力。沉积工艺 2 所得金刚石膜在 $1\ 335\sim 1\ 339\ \text{cm}^{-1}$

范围内也出现了金刚石的特征峰, 但峰强较弱, 且存在十分明显的宽化(见图 7(c), (d))。从工艺 1、2 所得金刚石特征峰的峰位来看, B2 的峰位偏移量最小, 说明其残余应力最小, 这进一步解释了在该工艺条件下得到的金刚石薄膜有最好的附着性能。此外, 采用条件 2 制备的金刚石膜在 $1\ 140\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现 1 个明显的拉曼特征峰, 研究者们认为这是由金刚石的纳米尺寸效应引起的, 这进一步证明沉积条件 2 所得金刚石膜为纳米晶结构^[13-15]。工艺 1、2 所得的金刚石膜在 $1\ 400\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 范围内均出现石墨等 sp^2 碳结构的特征峰, 但条件 2 的峰包突出更为明显, 说明 C 的 sp^2 杂化相与 sp^3 杂化相含量之比增加。虽然采用工艺 2 所得薄膜的拉曼光谱中金刚石峰的相对强度较低(图 7(c), (d)), 但由于激光拉曼散射对无定形碳的敏感度是金刚石的近 50 倍, 所以薄膜中金刚石的含量仍然很高。从图 7 中 2 种沉积条件下获得的金刚石薄膜样品的 RAMAN 谱中可知, 经稀土-硼固态共渗样品表面金刚石特征峰普通固态渗硼样品表面金刚石的明显尖

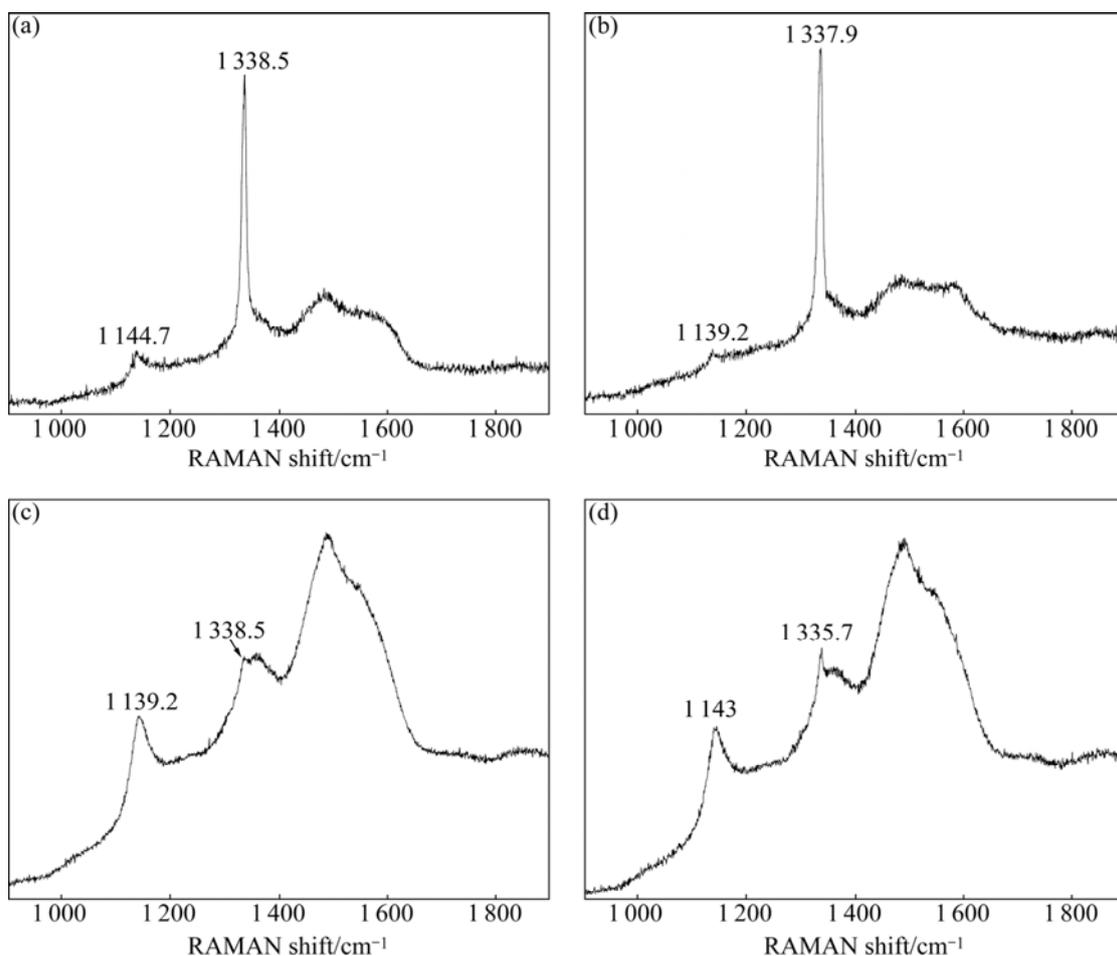


图 7 金刚石膜样品的 RAMAN 分析

Fig.7 RAMAN spectra of diamond films grown on YG6 with different precipitation process

(a)—A1; (b)—B1; (c)—A2; (d)—B2

锐, 这在纳米结构金刚石薄膜中表现更明显。

3 结论

1) WC-6%Co 硬质合金经固态渗硼处理后基体表面形成 CoWB 相, 从而抑制了 Co 原子对金刚石生长的负面影响, 渗剂中加入 CeO₂ 稀土元素可减少渗硼处理后基体表面的残留物, 降低基体表面粗糙度, 同时使 CoWB 相更为稳定。

2) 硬质合金基体经固态稀土硼共渗处理后沉积的金刚石膜表面更为光滑平整, 在 1 000 N 载荷下薄膜无剥落现象, 表现出较好的附着性能。

3) 通过调控灯丝功率和进气总流量可得到微米晶或纳米晶金刚石膜, 纳米晶金刚石膜的生长速率小于微米晶金刚石膜, 但其膜-基附着性能明显优于微米晶金刚石膜。

REFERENCES

- [1] WERNER M, LOCHER R. Growth and application of undoped and doped diamond films [J]. *Rep Prog Phys*, 1998, 61(12): 1665-1710.
- [2] POLINI R, BRAVI F, MATTEI, MARCHESELLI G, et al. Effect of WC grain growth inhibitors on the adhesion of chemical vapor deposition diamond films on WC-Co cemented carbide [J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11(2): 242-248.
- [3] MAY P W. Diamond thin films: A 21st-century material [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 2000, 358(1): 473-495.
- [4] NESLADEK M, VANDIERENDONCK K, et al. Adhesion of diamond coatings on cemented carbides [J]. *Thin Solid Film*, 1995, 270: 184-188.
- [5] 杨莉, 余志明, 殷磊. 硬质合金基体腐蚀工艺对金刚石薄膜的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(3): 429-434.
YANG Li, YU Zhi-ming, YIN Lei, et al. Effect of various surface treatment on diamond films on WC-6%Co [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(3): 429-434.
- [6] 吕反修, 宋建华, 唐伟忠, 等. 金刚石膜涂层硬质合金工具研究进展及产业化前景[J]. *热处理*, 2008, 23(1): 2-11.
LU Fan-xiu, SONG Jian-hua, TANG Wei-zong, et al. Progress on the R&D of diamond film coated cemented tungsten carbide cutting tools and its industrialization prospect [J]. *Heat Treatment*, 2008, 23(1): 2-11.
- [7] 魏秋平, 余志明, 马莉, 等. 化学脱钴对硬质合金沉积金刚石薄膜的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(6): 1070-1081.
WEI Qiu-ping, YU Zhi-ming, MA Li, et al. Effects of chemical surface pretreatments on diamond coatings on cemented tungsten carbide substrate [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(6): 1070-1081.
- [8] 魏秋平, 余志明, 马莉, 等. YG13 硼化处理后沉积气压对金刚石薄膜的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(5): 775-782.
WEI Qiu-ping, YU Zhi-ming, MA Li, et al. Effect of ambient pressure on diamond films on boronized WC-13%Co substrates [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(5): 775-782.
- [9] 吉泽生. 多元渗硼技术及其应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 15, 181.
JI Ze-sheng. *Technology and Application of Multiboriding* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 15, 181.
- [10] SUN F H, MA Y P, SHEN B, et al. Fabrication and application of nano-microcrystalline composite diamond films on the interior hole surfaces of Co cemented tungsten carbide substrates [J]. *Diamond and Related Materials*, 2009, 18(2/3): 276-282.
- [11] BRAGA N A, CAIRO C A A, ALMEIDA E, et al. From micro to nanocrystalline transition in the diamond formation on porous pure titanium [J]. *Diamond & Related Materials*, 2008, 17(11): 1891-1896.
- [12] DONNET J B, PAULMIER D, OULANTI H, et al. Diffusion of cobalt in diamond films synthesized by combustion flame method [J]. *Carbon*, 2004, 42(11): 2215-2221.
- [13] ASKARI S J, CHEN G C, AKHTAR F, et al. Adherent and low friction nano-crystalline diamond film grown on titanium using microwave CVD plasma [J]. *Diamond & Related Materials*, 2008, 17(3): 294-299.
- [14] ASKARI S J, CHEN G C, LU F X. Growth of polycrystalline and nanocrystalline diamond films on pure titanium by microwave plasma assisted CVD process [J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(5): 1086-1092.
- [15] MENG X M, ASKARI S J, TANG W Z, et al. Nano-crystalline CVD diamond films deposited on cemented carbide using high current extended DC arc plasma process [J]. *Vacuum*, 2008, 82(5): 543-546.

(编辑 汤金芝)