

## YG13 硼化处理后沉积气压对金刚石薄膜的影响

魏秋平<sup>1</sup>, 余志明<sup>1</sup>, 马莉<sup>2</sup>, 游小龙<sup>1</sup>, 丰杰<sup>1</sup>, 吴晓斌<sup>1</sup>, 刘王平<sup>1</sup>

- (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:** 采用超高真空热丝化学气相沉积(HFCVD)系统, 以甲烷和氢气为反应气体, 在 YG13(WC-13%Co)硬质合金基体上沉积金刚石薄膜。用场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对金刚石薄膜进行检测分析, 研究 YG13 经 950 °C、3 h 硼化预处理后沉积气压对金刚石薄膜形貌和生长织构的影响; 通过压痕法比较硼化与二步法两种预处理方法对金刚石薄膜附着性能的影响。结果表明, 基体经硼化预处理后表面形成 CoB、CoW<sub>2</sub>B<sub>2</sub>、CoW<sub>3</sub>B<sub>3</sub> 相; 当沉积温度为 750~800 °C, 碳源浓度为 3.3% 时, 薄膜表面形貌和生长织构随着沉积气压改变有明显的变化; 硼化预处理后所得样品在 1 500 N 载荷下压痕表现出良好的附着性能, 较二步法预处理更加有效地改善了膜-基附着性能。

**关键词:** 金刚石薄膜; 硬质合金; 硼化预处理; 附着性能

中图分类号: TG 135.5

文献标识码: A

## Effect of ambient pressure on diamond films on boronized WC-13%Co substrates

WEI Qiu-ping<sup>1</sup>, YU Zhi-ming<sup>1</sup>, MA Li<sup>2</sup>, YOU Xiao-long<sup>1</sup>, FENG Jie<sup>1</sup>, WU Xiao-bing<sup>1</sup>, LIU Wang-ping<sup>1</sup>

- (1. College of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Key State Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The diamond films were deposited on boronized WC-13%Co substrates via hot filament chemical vapor deposition in a reactor with a background pressure of  $10^{-6}$  Pa. The surface morphology, texture and adhesion of the diamond films were investigated by means of field emission scanning electron microscope, X-ray diffractometry and Rockwell hardness tester, respectively. The results show that a surface layer of stable cobalt borides of CoB, CoW<sub>2</sub>B<sub>2</sub> and CoW<sub>3</sub>B<sub>3</sub> formed at 950 °C can effectively reduce the diffusion of Co to the surface of cemented carbide substrates when diamond films are deposited. The surface morphology and texture of the diamond films are remarkably affected by the ambient pressure when the substrate temperature is 750–800 °C and the percent of CH<sub>4</sub> is 3.3%. Compared with the two-step pretreatment, the boronizing is much better pretreatment to improve the adhesion.

**Key words:** diamond films; cemented carbide; boronizing pretreatment; adhesion

金刚石薄膜与硬质合金基体的结合强度是决定金刚石涂层硬质合金工具质量的关键因素, 具有良好界面结合的金​​刚石涂层硬质合金工具的使用寿命可提高几倍至十几倍。然而, 在金刚石薄膜的生长条件下,

硬质合金的粘结相金属Co将作为催化剂而有利于石墨相生成, 因而大大降低其膜-基结合强度<sup>[1-2]</sup>。

众所周知, 提高金刚石薄膜与硬质合金基体结合强度主要是通过改变膜-基界面状态来实现, 如增加

收稿日期: 2006-08-25; 修订日期: 2007-03-29

通讯作者: 余志明, 教授; 电话: 0731-8830335; E-mail: zhiming@csu.edu.cn

膜-基接触面积、阻止石墨的生成和降低界面应力等。目前改善膜-基界面状态的主要技术途径有: 1) 基体预处理: 化学脱Co处理<sup>[3-5]</sup>、施加过渡层<sup>[6-8]</sup>、表面改性<sup>[9-11]</sup>、等离子脱C<sup>[12]</sup>; 2) 增强金刚石形核率: 缺陷增强<sup>[13]</sup>、种植籽晶、偏压形核<sup>[14-15]</sup>; 3) 缓慢冷却等方法。比如, 形核期间施加负偏压可大大提高形核率, 增加膜-基接触面积; 化学法脱Co处理既可降低Co的不利影响, 又可制造表面缺陷提高形核率; 施加过渡层可以减小Co的不利影响; 等离子脱C可以使沉积过程先形成一层WC过渡层, 一定程度上改善金刚石薄膜与硬质合金基体间主要是机械结合(强度低于化学键结合)的不足。

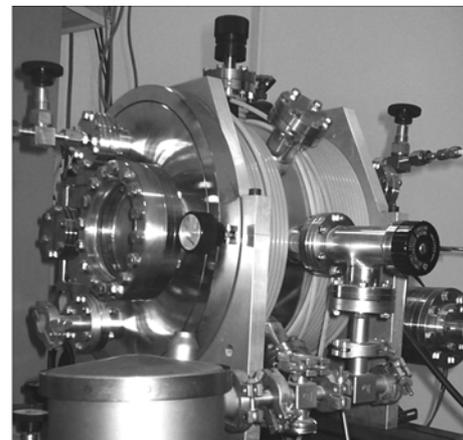
但是, 脱Co处理和施加过渡层对抑制Co的不利影响存在较大的局限性。例如, 化学法脱Co处理对含Co量较低的硬质合金能有效地抑制Co的不利影响, 可是随着Co含量的增加, Co对金刚石形核抑制作用逐渐增强, 要有效地去除基体表面的粘结相Co就必须延长腐蚀时间和增大腐蚀液的浓度, 这样必然导致腐蚀层厚度的增加, 不仅大大降低了基体表面的强度, 而且在基体表面产生大量的深孔。此外, 沉积过程中基体Co含量越高其内部Co向基体表面扩散就越快。施加过渡层不仅需要考虑中间过渡层与基体以及金刚石薄膜之间的匹配情况和结合强度, 而且由于过渡层厚度较薄, 基体内部的Co很容易扩散至过渡层表面抑制金刚石形核。

一直以来, 金刚石涂层低、中Co含量硬质合金(如YG3, YG6)是人们研究的热点。本实验选用研究较少、金刚石涂层难度较大的高Co硬质合金YG13(WC-13%Co)作为基体, 通过对YG13表面进行硼化处理, 使基体表面Co与B形成稳定的化合物, 从而有效地固定住粘结相Co, 消除Co的不利影响, 然后通过适当的表面化学腐蚀使表面产生弥散分布的缺陷, 从而有效地提高形核率, 增加薄膜与基体接触面积, 达到改变膜-基界面状态的目的; 此外, 由于金刚石晶体具有明确的生长习性, 随着生长条件的变化金刚石薄膜的表面形貌和生长织构将明显不同, 从而导致薄膜硬度、摩擦因数、热导率等性能的改变, 最终影响刀具的切削性能。为进一步研究沉积工艺参数(基体温度<sup>[16]</sup>、沉积压强、碳源浓度)对薄膜质量(表面粗糙度、晶体形貌和生长织构)的影响, 本文作者在不同腔体气压下沉积了金刚石薄膜, 以期寻求一组良好的沉积工艺参数, 从而达到提高金刚石薄膜质量、改善薄膜与基体间的附着性能, 最终达到大大提高刀具切削性能的目的。

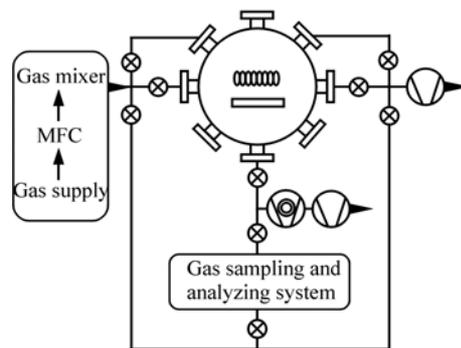
## 1 实验

### 1.1 实验方法

图1所示为超高真空热丝化学气相沉积(HFCVD)系统, 该装置包括真空系统及真空监测控制系统、气体流量控制系统、气体取样分析系统、混气室、反应室、混合气体裂解热丝及其电源系统、基体控温监测设备、偏压系统等, 背底真空可达 $1.33 \times 10^{-6}$  Pa。反应气体由四级质谱仪进行取样分析和D07-11A/ZM型质量流量计进行流量控制, 反应室压强由CMLA-21 S08型薄膜电容式真空计监测控制, 灯丝温度用光学高温计测定, 基体温度由热电偶监测控制。



(a)



(b)

图1 超高真空热丝化学沉积系统

Fig.1 HFCVD reactor with ultra high vacuum: (a) Photography of system; (b) Schematic diagram

样品采用Dmax-2500VBX型X射线衍射仪对金刚石薄膜的成分、晶体结构和生长取向进行检测分析, 实验所用的X射线为Cu K $\alpha$ 辐射( $\lambda = 0.154$  nm, 步长为 $0.02^\circ$ ); 采用Sirion200场发射扫描电镜(FESEM)观察金刚石薄膜表面形貌和缺陷; 采用压痕法评估HFCVD

金刚石薄膜的附着性能, 所用金刚石压头的顶角为  $120^\circ \pm 20'$ , 顶端球面半径为  $(0.2 \pm 0.01)$  mm 的金刚石圆锥体, 选取载荷为 600、1 000 和 1 500 N, 加载时间为 20 s。

### 1.2 实验工艺

基体采用 YG13(WC-Co13%)系列硬质合金, 尺寸规格均为  $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ , 气源选用纯度均为 99.999% 的  $\text{H}_2$  和  $\text{CH}_4$ 。基体在沉积之前依次进行表面固体硼化、酸腐蚀处理和超声波金刚石粉处理, 其工艺如下: 首先, 采用 45%SiC+27%活性炭+15%水硼砂  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 8\% \text{KBF}_4 + 5\% \text{B}_4\text{C}$  的混合物作为硼化剂, 将基体埋覆于装有硼化剂的普通钢制圆筒容器中, 捣实封口后放入箱式加热炉中加热至  $950^\circ\text{C}$ , 保温 3 h 后随炉冷却; 然后, 将样品浸泡于体积比为 3:10 的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4(96\%)$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的混合溶液中超声波振荡腐蚀 40 s; 最后, 样品浸泡于微米和纳米级金刚石混合粉(丙酮溶液)超声波振荡 20 min, 再分别浸泡于蒸馏水、无水酒精中超声波振荡清洗 1~2 min 后烘干备用。

金刚石薄膜 HFCVD 沉积工艺参数列于表 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 渗硼预处理对基体表面的影响

图 2 所示为 YG13 基体不同预处理的表面形貌扫描电镜像。可以看出, 未经过任何处理的基体表面光滑、缺陷少(见图 2(a)); 经过  $950^\circ\text{C}$  硼化 3 h 后, 表面形成一层均匀细小的颗粒(见图 2(b)); 经第二步法处理后, 表面产生了大量的孔隙, 且弥散分布, 但孔隙的大小深度不均匀(见图 2(c))。

表 1 金刚石薄膜的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of diamond thin film

Filament temperature/ °C	Filament substrate distance/mm	Substrate temperature/ °C	Gas pressure/ Pa	Total gas flow/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1})$	$V(\text{CH}_4)/V(\text{H}_2)$	Reaction time/min
$2\ 300 \pm 100$	$9 \pm 1$	$770 \pm 20$	$1.33 \times 10^3 - 5.32 \times 10^3$	30-70	3.3	180

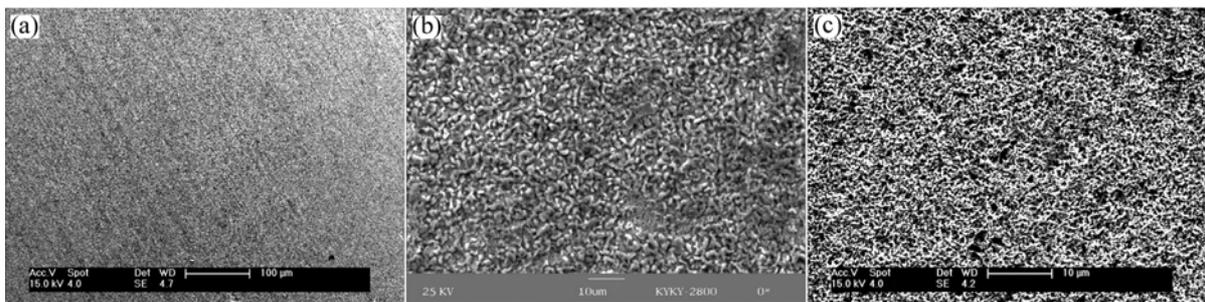


图 2 不同预处理 YG13 基体的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of YG13 substrate with different pre-treatments: (a) Untreated; (b) Boronized; (c) Two-step pretreated

滑、缺陷少(见图 2(a)); 经过  $950^\circ\text{C}$  硼化 3 h 后, 表面形成一层均匀细小的颗粒(见图 2(b)); 经第二步法处理后, 表面产生了大量的孔隙, 且弥散分布, 但孔隙的大小深度不均匀(见图 2(c))。

YG13 基体经表面硼化预处理后进行 X 射线衍射分析, 结果如图 3 所示。硼化层物相组织包括 WC、CoB、 $\text{CoW}_2\text{B}_2$ 、 $\text{CoW}_3\text{B}_3$  相, 没有单质 Co, 说明硼与钴化合生成了硼化物(见图 3)。

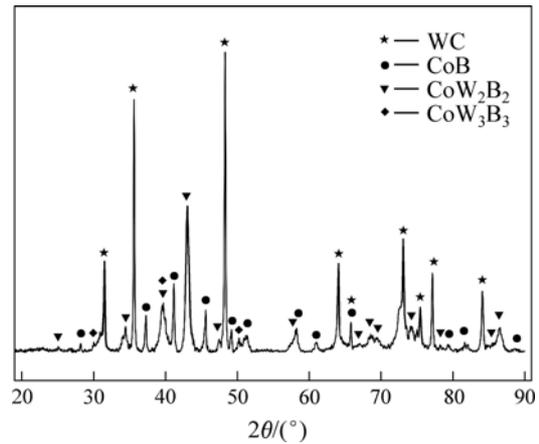


图 3 基体硼化后表面的 X 射线衍射谱

Fig.3 XRD pattern of surface of boronized substrate pretreatment

### 2.2 沉积气压对金刚石薄膜形貌的影响

图 4 所示为不同沉积气压下金刚石薄膜的形貌。 $p = 1.33 \times 10^3$  Pa 时, 薄膜表面显露的金刚石多为 4 个 (111) 侧面围绕 1 个 (100) 面的晶形, 为截顶八面体, 晶

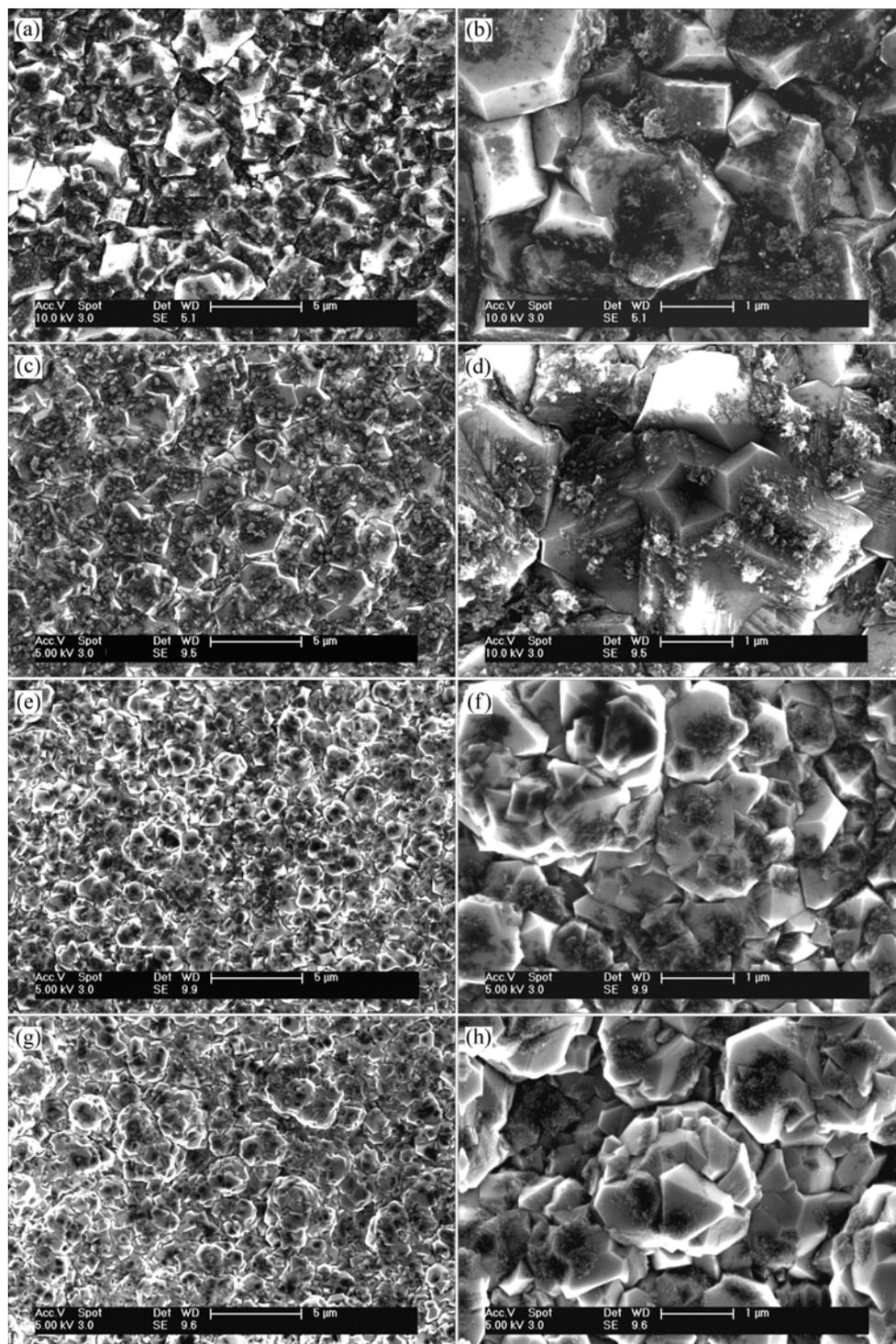


图4 不同沉积气压下金刚石薄膜的形貌

**Fig.4** Surface morphologies of diamond films deposited under different ambient pressures: (a), (b)  $1.33 \times 10^3$  Pa; (c), (d)  $2.66 \times 10^3$  Pa; (e), (f)  $3.99 \times 10^3$  Pa; (g), (h)  $5.32 \times 10^3$  Pa

粒尺寸差异很大, 粗糙度较大;  $p=2.66 \times 10^3$  Pa 时, 样品表面较为平整, 与  $1.33 \times 10^3$  Pa 相似的晶形较多, 但出现一种带有五边形凹坑的晶形, 通过后续实验证明为十面体、星形十面体和正二十面体结构, 如图 5

所示;  $p=3.99 \times 10^3$  Pa 时, 颗粒多显露(111)面, 带有五边形凹坑的晶粒增多;  $p=5.32 \times 10^3$  Pa 时, 金刚石团聚严重, 二次形核更加普遍, 但团簇中所含晶粒的晶形仍与  $3.99 \times 10^3$  Pa 时的相似。

SEM 观察结果表明, 沉积气压的变化对金刚石薄膜的晶粒大小、晶形和二次形核有较明显的影响。随着沉积气压增大, 金刚石形核密度增加, 晶粒尺寸逐渐减小, 二次形核增加, 薄膜由具有完整晶形的金刚石颗粒向球状金刚石团簇转变。低沉积气压时金刚石薄膜形核密度小, 长大过程中相互吞食现象较少, 晶形完整, 颗粒粗大, 导致薄膜表面粗糙度增大; 气压过高, 金刚石形核密度增大, 晶粒发生团聚, 团簇与团簇之间形成大量的孔洞, 使薄膜表面粗糙度增大。因此, 合适的沉积气压(当  $p=2.66 \times 10^3 \sim 3.99 \times 10^3$  Pa 时)可制备粗糙度低、表面平滑致密的高质量金刚石薄膜。

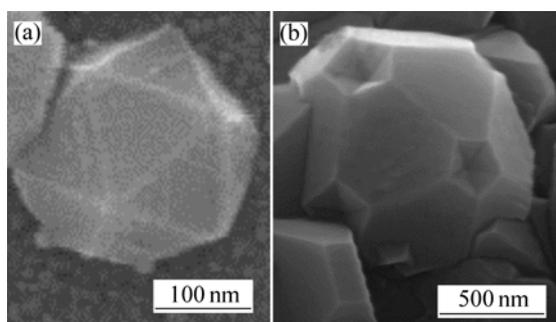


图 5 金刚石二十面体晶粒  
Fig.5 Diamond icosahedral crystalline particles: (a) 30 min nucleation; (b) 90 min deposition

2.3 沉积气压对金刚石薄膜结构与织构的影响

图 6 所示为不同基体温度金刚石薄膜样品的 X 射

线衍射谱。从图中可知, 在  $2\theta$  约为  $43.8^\circ$ 、 $75.3^\circ$ 、 $91.5^\circ$ 、 $119.5^\circ$  和  $140.6^\circ$  处出现衍射峰, 符合金刚石的衍射规律。值得指出的是: 在标准 PDF 卡片中, 金刚石(220)峰的  $2\theta$  角为  $75.302^\circ$ , WC(200)峰所对应的  $2\theta$  角为  $75.477^\circ$ , 二者只相差  $\Delta=0.175^\circ$ 。图 6 中 A 峰所对应的  $2\theta$  值均位于  $75.302^\circ \sim 75.477^\circ$  之间, 因此, A 峰是金刚石(220)峰与 WC(200)峰共同作用的体现。

表 2 所列为金刚石标准 (220)峰、WC 标准 (200)峰、硼化 YG13 样品的 WC(200)峰以及其金刚石薄膜样品中 A 峰的 X 射线衍射数值分析结果。由表 2 可知, YG13 经硼化处理后 WC 的  $I(200)/I(101)=13.7\%$ ; 而 YG13 硼化处理后沉积金刚石薄膜样品的 X 射线衍射谱中的  $I(WC(200))/I_A=11.1\% \sim 11.7\%$ 。一方面, 同种硬质合金 YG13 经过相同的处理后, 对 WC 的 XRD 峰值影响是相同或相近的, 因此, YG13 金刚石薄膜样品的 WC (200)峰与 WC (101)峰的强度比必然是相近的。另一方面, 在不同生长条件下沉积所得金刚石薄膜的结构有明显的差别, 其金刚石(220)峰必然与金刚石(111)峰一样存在明显的变化。由表 2 数据可知, 图 6 中的 A 峰的峰值均无明显变化。显然, 图 6 中的 A 峰主要为 WC (200)峰, 由于 A 峰的半高宽  $FWHM > \Delta$ , 导致金刚石(220)峰被掩盖了。

沉积气压在  $1.33 \times 10^3 \sim 5.32 \times 10^3$  Pa 范围内变化时, 金刚石各衍射峰强度随着气压的升高明显的减弱, 表明随着气压的升高, 金刚石薄膜的结晶性变差; 其中, 金刚石的(111)衍射峰强度变化最为明显; (220)峰

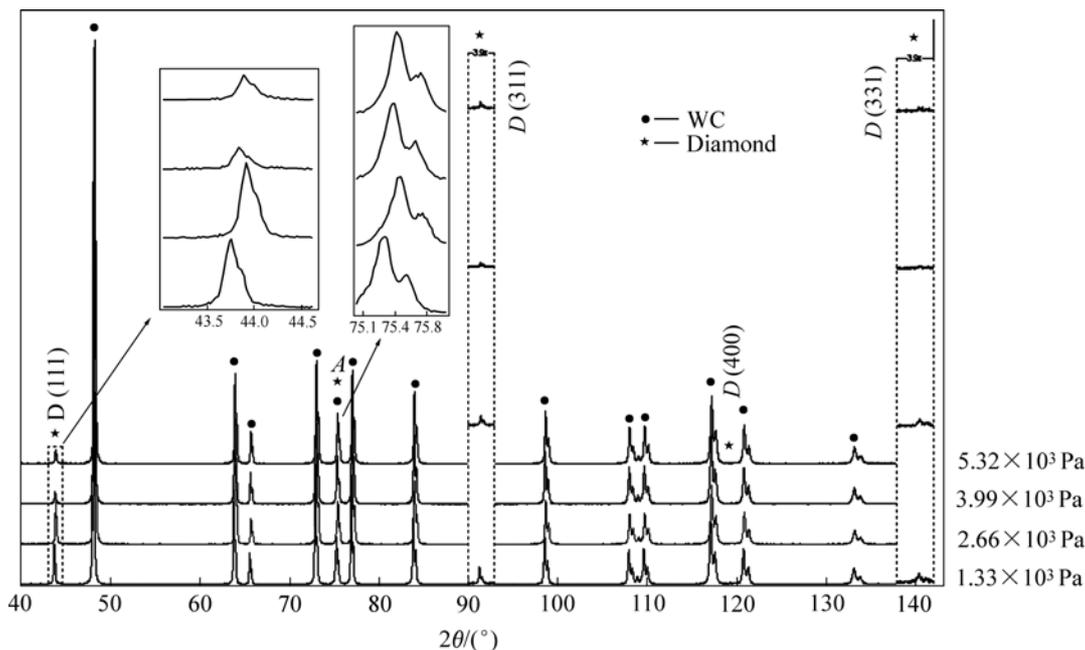


图 6 在不同沉积气压下薄膜样品的 X 射线衍射谱  
Fig.6 XRD patterns of diamond films deposited under different ambient pressures

表2 X射线衍射峰数值

Table 2 Peak of XRD pattern of various samples

No.	$2\theta/(\circ)$	$d/\text{nm}$	$I/\%$	FWHM	$hkl$
1	75.302	0.126 10	—	—	220
2	75.477	0.125 85	8.4	—	200
3	75.422	0.125 93	13.7	—	—
4-1	75.317	0.126 08	11.6	0.276	—
4-2	75.458	0.125 88	11.1	0.266	—
4-3	75.397	0.125 96	11.2	0.254	—
4-4	75.421	0.125 93	11.7	0.252	—

1—Diamond; 2—Tungsten carbide; 3—Boronized WC-13%Co; 4—Diamond/YG13 with various ambient pressure (4-1— $p=1\ 300\ \text{Pa}$ , 4-2— $p=2\ 700\ \text{Pa}$ , 4-3— $p=4\ 000\ \text{Pa}$ , 4-4— $p=5\ 300\ \text{Pa}$ ).  $I$  is the relative intensity of diffraction peak corresponding to (101) peak of WC.

由于 WC(200)峰的干扰使得该峰的变化难以判断;(400)峰被 XRD 背底掩盖, 没有出现; 在低沉积气压时有微小的金刚石(311)、(331)峰, 随着气压的增大两微弱峰渐渐消失。

表 3 列出了各个试样与 PDF 卡片中金刚石的 (111)、(311)、(400)和(331)峰强度值。金刚石的织构可以参照 ASTM 给出的数据用 X 射线衍射强度之间的比值来表征。比值偏离标准样品越大, 则认为织构特征越明显。由表 3 可知, 所有样品的  $I(111)/I(311)$ 、 $I(111)/I(400)$ 和  $I(111)/I(331)$ 的值均高于其标准值, 说明金刚石薄膜均存在(111)织构, 且沉积气压为  $2.66 \times 10^3\ \text{Pa}$  时(111)织构更为明显。

#### 2.4 沉积气压对金刚石薄膜附着性能的影响

图 7 所示为 YG13 硼化处理后金刚石薄膜的压痕

SEM 像。硼化处理后不同气压下沉积所得样品在  $1\ 500\ \text{N}$  载荷下加载  $20\ \text{s}$  后, 压坑直径约为  $350\ \mu\text{m}$ , 压痕均未出现鼓泡、脱落现象。除  $p=2.66 \times 10^3\ \text{Pa}$  样品的压痕有两条放射性裂纹外, 其它均未出现放射性裂纹。 $p=5.32 \times 10^3\ \text{Pa}$  样品的压痕周围有轻微的剥落现象, 主要是由于金刚石薄膜发生团聚, 团簇与团簇之间存在大量孔隙, 大大降低膜-基结合力。但是, YG13 经硼化处理后的所有样品, 在  $600\ \text{N}$  和  $1\ 000\ \text{N}$  载荷下均表现出良好的附着性能, 均没有出现放射性裂纹和脱落现象。

图 8 所示为 YG13 二步法处理后金刚石薄膜压痕的 SEM 像。相比之下, 二步法预处理后相同条件下不同气压沉积所得样品在  $320\ \text{N}$  载荷下压痕就有少数样品出现 1~2 条放射性裂纹, 但未出现鼓泡、脱落; 在  $600\ \text{N}$  载荷下加载  $20\ \text{s}$  后, 压坑直径约为  $180\ \mu\text{m}$ , 所有压痕均出现了放射性裂纹, 有的还存在着大面积鼓泡、脱落等现象, 而且同一样品不同区域附着性能存在较大差异。

压痕测试结果显示, YG13 基体经固态硼化处理后沉积所得样品的膜-基附着性能明显优于二步法预处理的。尽管经二步法预处理后硬质合金基体表面基本上探测不到 Co, 但由于沉积过程是一个高温过程, 基体内部的 Co 必然会在沉积过程中向表面扩散。另外, 二步法处理的程度不好掌握, 腐蚀太浅达不到预期的效果, 腐蚀太深不仅会降低基体强度, 而且会产生大量深孔。由于 CVD 薄膜的表面状态复制效应, 这些深孔在沉积过程无法填充, 最终遗留下来成为薄膜表面的缺陷。硼化处理能够在基体表面形成稳定的硼钴化合物, 有效地阻止了沉积过程中 Co 的扩散, 消除了 Co 的不利影响。通过增加硼化层厚度, 能够提高阻止 Co 扩散的能力, 从而有效地消除 Co 对金刚石形核的影响, 提高其形核率, 从而大大改善金刚石薄膜的附着性。

表3 样品金刚石膜的 X 射线衍射峰的相对强度

Table 3 Peak relative intensities of diamond films

No.	$I(111)$	$I(311)$	$I(400)$	$I(331)$	$I(111)/I(311)$	$I(111)/I(400)$	$I(111)/I(331)$
ASTM	100	16	8	16	6.25	12.50	6.25
4-1	964	109	54	34	8.84	17.85	28.35
4-2	1061	66	34	51	16.08	31.21	20.80
4-3	304	29	22	30	10.48	13.82	10.13
4-4	344	39	27	26	8.82	12.74	8.82

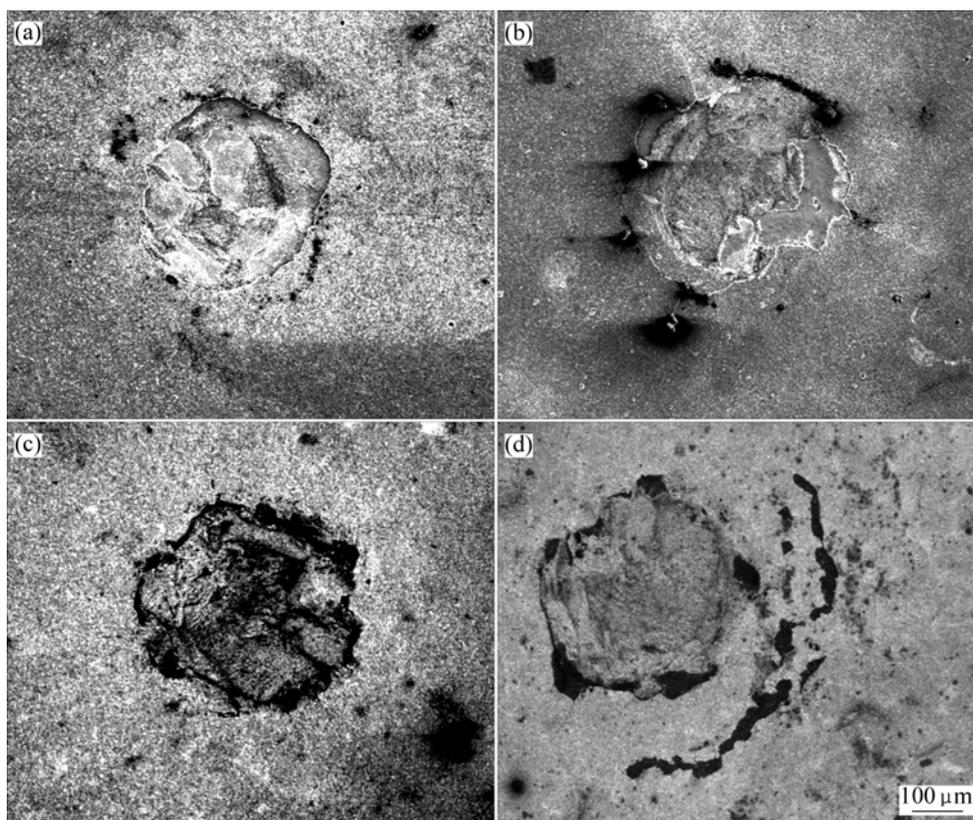


图 7 硼化处理后的基底不同沉积气压所得样品在 1 500 N 载荷下压痕的 SEM 像

Fig.7 SEM images of indentation (1 500 N) of diamond films deposited under different ambient pressures on boronized substrate: (a)  $1.33 \times 10^3$  Pa; (b)  $2.66 \times 10^3$  Pa; (c)  $3.99 \times 10^3$  Pa; (d)  $5.32 \times 10^3$  Pa

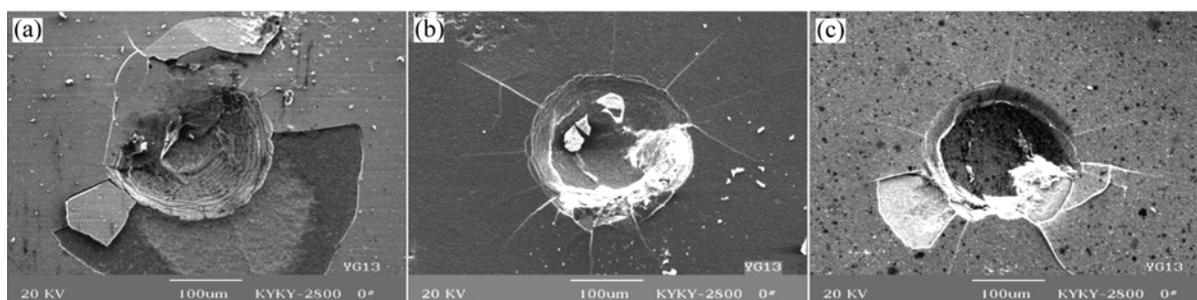


图 8 二步法预处理后的基底不同沉积气压所得样品在 600 N 载荷下压痕的 SEM 像

Fig.8 SEM images of indentation (600 N) of diamond films deposited under different ambient pressures on two-step treated substrate: (a)  $2.66 \times 10^3$  Pa; (b)  $3.99 \times 10^3$  Pa; (c)  $5.32 \times 10^3$  Pa;

### 3 结论

1) 硬质合金经 950 °C、3 h 固体粉末普通硼化处理能在基体表面形成 CoB、 $B_2CoW_2$ 、CoWB 相, 有效地阻止沉积过程中 Co 的扩散, 消除 Co 的不利影响。

2) 沉积气压对金刚石薄膜的晶粒大小、晶形、二次形核和生长织构有较明显的影响。随着沉积气压增大, 金刚石晶形变差, 形核密度增加, 晶粒尺寸逐渐减小, 二次形核率增加, 薄膜由具有完整晶形的金刚石颗粒向球状金刚石团簇转变。金刚石薄膜均存在 (111) 织构, 沉积气压为  $2.66 \times 10^3$  Pa 时 (111) 织构更为明显。

3) YG13 经硼化处理后沉积所得样品在 1 500 N 压痕试验中未出现鼓泡、脱落、放射性裂纹等破坏现象。压痕测试结果显示, 表面硼化处理后样品的膜-基附着性能明显优于二步法处理的。

## REFERENCES

- [1] Nesladek M, Vandierendonck K, Quaeysaegens C, et al. Adhesion of diamond coatings on cemented carbides[J]. *Thin Solid Film*, 1995(270): 184-188.
- [2] Inspektor A, Oles E J, Bauer C E. Theory and practice in diamond coated metal-cutting tools[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1997(15): 49-56.
- [3] Sahoo B, Chattopadhyay A K. On effectiveness of various surface treatments on adhesion of HF-CVD diamond coatings to tungsten inserts[J]. *Diamond and related Materials*, 2002(11): 1660-1669.
- [4] 杨莉, 余志明, 殷磊, 等. 脱钴预处理对金刚石/硬质合金附着性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2003, 16(6): 16-20.  
YANG Li, YU Zhi-ming, YIN Lei, et al. Effect of cobalt-etched treatment on the adhesion between diamond films and WC-Co cemented carbide[J]. *China Surface Engineering*, 2003, 16(6): 16-20.
- [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. 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] Silva S, Mammanna V P, Salvadori M C, et al. WC-Co cutting tool inserts with diamond coatings[J]. *Diamond and Related Materials*, 1999(8): 1913-1918.
- [7] Köpf A, Sommer M, Haubner R, et al. Diamond deposition on hardmetal substrates after pre-treatment with aluminum or aluminium compounds[J]. *Diamond and related Materials*, 2001(10): 790-796.
- [8] 黄扬风, 马志斌, 汪建华, 等. Cu和Cu/Ti过渡层对金刚石薄膜附着力的影响[J]. *材料保护*, 2003, 36(11): 16-17.  
HUANG Yang-feng, MA Zhi-bin, WANG Jian-hua, et al. Effect of copper and Cu/Ti intermediate layer on adhesion of diamond film[J]. *Materials Protection*, 2003, 36(11): 16-17.
- [9] 苗晋琦, 宋建华, 赵中琴, 等. 两种预处理对硬质合金金刚石涂层附着力的影响对比研究[J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2003(4): 5-8.  
MIAO Jin-qi, SONG Jian-hua, ZHAO Zhong-qin, et al. Study on a comparison of two kinds of pretreatment effects about the adhesion of the cemented carbide diamond coating cutters[J]. *Diamond and Abrasives Engineering*, 2003, 136(4): 5-8.
- [10] 张玉英, 来清民, 苗晋琦, 等. YG6金刚石涂层刀片衬底真空硼化处理新技术研究[J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2005(4): 54-58.  
ZHANG Yu-ying, LAI Qing-min, MIAO Jin-qi, et al. Vacuum boronizing pretreatment for adhesion enhancement of CVD diamond coatings on YG6 cutters[J]. *Diamond and Abrasives Engineering*, 2005(4): 54-58.
- [11] 王勇, 马玉平, 孙方宏, 等. 光滑硬质合金衬底渗硼预处理对CVD金刚石薄膜性能的影响[J]. *中国机械工程*, 2006, 17(5): 545-548.  
WANG Yong, MA Yu-ping, SUN Fang-hong, et al. Influence on the performance of CVD diamond films by boronizing on smooth cobalt-cemented tungsten carbide[J]. *China Mechanical Engineering*, 2006, 17(5): 545-548.
- [12] 王传新, 汪建华, 满卫东, 等. W过渡层结合界面对金刚石薄膜在WC-6%Co上的附着力的影响[J]. *高压物理学报*, 2004, 18(1): 83-89.  
WANG Chuan-xin, WANG Jian-hua, MAN Wei-Dong, et al. Effects of W diffusion barrier layer for diamond coatings deposited on WC-Co substrates[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2004, 18(1): 83-89.
- [13] Deuerler F, Woehrl N, Buck V. Characterisation of nanostructured diamond coatings on various hardmetal surfaces[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2006(24): 392-398.
- [14] Huang J T, Yeh W Y, Hwang J, et al. Bias enhanced nucleation and bias textured growth of diamond on Si (100) in hot filament chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Film*, 1995(315): 35-39.
- [15] Sein H, Ahmed W, Jackson M, et al. Enhancing nucleation density and adhesion of polycrystalline diamond films deposited by HFCVD using surface treatments on Co cemented tungsten carbide[J]. *Diamond and Related Materials*, 2004(13): 610-615.
- [16] 魏秋平, 余志明, 马莉, 等. YG6硼化综合处理后基体温度对金刚石薄膜的影响[J]. *中国表面工程*, 2006, 19(6): 29-34.  
WEI Qiu-ping, YU Zhi-ming, MA Li, et al. Effects of substrate temperature on diamond films on boronized WC-6%Co substrates[J]. *China Surface Engineering*, 2006, 19(6): 29-34.

(编辑 陈爱华)