

金刚石薄膜与硬质合金刀具膜-基结合性能 研究进展

黄 磊 王 陶 唐永炳

(中国科学院深圳先进技术研究院 功能薄膜材料研究中心 深圳 518055)

摘 要 薄膜与基体间的界面结合性能是决定薄膜性能的关键因素。如何提高膜-基界面结合强度, 保证刀具正常使用寿命, 已成为金刚石涂层工具产业化亟待解决的主要问题。文章综述了影响金刚石薄膜附着性能的主要因素, 总结了近年来在金刚石薄膜与基体间附着力研究方面的主要进展, 并对金刚石薄膜未来发展趋势进行了展望。

关键词 金刚石薄膜; 化学气相沉积; 膜-基结合力

中图分类号 TG 156 **文献标志码** A

Research Progress of Diamond Film Adhesion on Cemented Carbide Cutting Tools

HUANG Lei WANG Tao TANG Yongbing

(Functional Thin Films Research Center, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences,
Shenzhen 518055, China)

Abstract Adhesion between the film and substrate is a key factor to determine the film performance. How to improve the film-substrate adhesive strength and ensure service life of tools has become an urgent technical problem for industrializing diamond coated tools. This article reviews major factors that affect the performances of diamond film adhesion. Based on the survey of recent research, works to improve diamond film-substrate adhesion, potential trends for diamond coating are also discussed.

Keywords diamond films; chemical vapor deposition; film-substrate adhesion

1 引 言

硬质合金具有硬度高、耐磨、耐热以及较高

的断裂韧性等优良的综合性能, 是现代加工工业最主要的刀具材料之一^[1]。随着汽车、航空和航天工业的发展以及对材质轻量化、高比强度的要求日益提高, 有色金属、碳纤维增强塑料、玻璃

收稿日期: 2017-04-14 修回日期: 2017-05-12

基金项目: 广东省创新团队项目(2013C090); 广东省自然科学基金(2014A030310482); 深圳市科技计划项目(JCYJ20160122143155757); 中国科学院科研设备项目(yz201440)

作者简介: 黄磊, 硕士, 研究方向为金刚石薄膜; 王陶(通讯作者), 博士, 研究方向为金刚石薄膜的制备及应用, E-mail: tao.wang1@siat.ac.cn; 唐永炳(通讯作者), 博士, 研究员, 研究方向为硬质与超硬涂层, E-mail: tangyb@siat.ac.cn。

纤维增强塑料、纤维增强金属以及石墨、陶瓷等新材料在工业中的应用日益广泛,对加工这些材料的刀具提出了更高的要求^[2]。在加工这些材料时,不仅传统的硬质合金刀具不能满足要求,而且 TiN、Ti-C-B、Ti-Al-V-N 等新型超硬硬质合金涂层刀具的使用寿命也极为有限^[3],因此迫切需要发展新的切削工具。

在已知物质中,金刚石具有最高的硬度、较低的摩擦系数、最高的热导率、极高的化学稳定性等优异性能,是理想的刀具材料。根据成分和结构不同,工业用金刚石刀具可分为以下 5 种:天然金刚石、人造聚晶金刚石、人造聚晶金刚石复合片、无衬底纯金刚石厚膜、刀具表面金刚石薄膜涂层。其中,化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)法制备的金刚石涂层硬质合金刀具突破了硬质合金硬度与韧性无法兼顾的局限性^[4]。用该法在硬质合金刀具表面沉积金刚石薄膜,刀具不仅具有金刚石的高硬度、低摩擦系数,而且兼备了硬质合金韧性好、成本低、可制成复杂形状刀具的优点,可以对各种难加工材料进行高速和精密加工,并大幅度提高了工具及部件的耐磨性和使用寿命,进而提高机械加工工业的生产效率。

当前,限制 CVD 金刚石涂层硬质合金刀具产品大规模工业化应用的主要问题是金刚石涂层与硬质合金刀具之间的附着性能较差。在切削加

工过程中,若涂层与基体间的附着力过低,在切削力的作用下,CVD 金刚石膜容易过早剥落,极大地降低了涂层刀具的切削性能和使用寿命^[5]。在应用中发现,因膜层脱落使刀具失效与因磨损使刀具寿命终止的比例大约为 10:1,可见涂层与刀具间的结合力是影响刀具使用寿命的关键因素^[5,6]。自 20 世纪 80 年代以来,国内外材料科学工作者们对金刚石薄膜附着性能做了大量的研究^[7-11],主要集中在对影响金刚石薄膜附着性能的因素的探讨^[12-14]、改善金刚石薄膜与基体之间附着力的途径^[5,9,10]和未来金刚石薄膜的发展趋势^[15-17]。

2 金刚石薄膜涂层刀具粘附性的影响因素

薄膜在运用过程中的受力分析是讨论金刚石薄膜与刀具粘附性的基础,如图 1 所示。刀具在使用过程中,薄膜受到以下 4 种类型的力:外应力、内应力、附着力和机械锁合力^[4]。在切削过程中,薄膜受到的这几种力维持平衡,附着力和机械锁合力随外应力及内应力的变化而变化,当它们达到极限值时,薄膜随之失效。薄膜的失效分为垂直向上的脱落与切向的滑移,而滑移以后必然引起脱落。切向的滑移应该是薄膜失效的主要原因,薄膜与基体间足够的结合力是刀具正常使用的关键因素。综合上述分析,要使金刚石薄

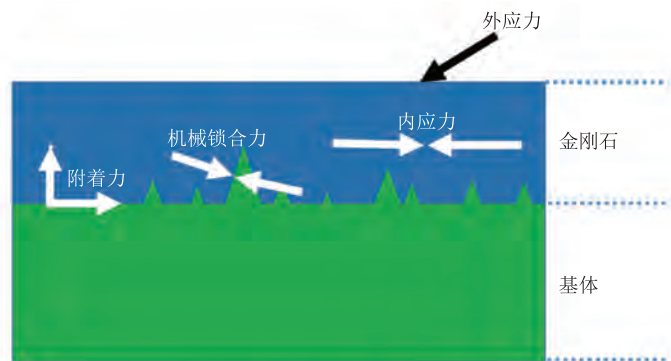


图 1 金刚石薄膜在使用过程中的受力示意图^[18]

Fig. 1 Schema of stress analysis of diamond film in service^[18]

膜与基体有良好的结合力, 膜-基之间应有尽可能小的残余热应力、少的薄膜缺陷、尽量大的机械锁合力、大的附着力^[18]。

一般认为, 机械锁合作用提高膜-基结合力的根本原因在于, 基体表面粗糙度的增加和凹凸不平的表面可打乱薄膜部分收缩力的方向, 减小沿基体表面方向的应力, 从而使薄膜与基体表面间的结合强度高于与光滑表面的结合强度。李振东等^[19]采用等离子体刻蚀前处理的方法, 研究了刻蚀基材表面对金刚石薄膜的影响。实验表明, 未经等离子体刻蚀前处理的样品, 膜-基结合力是 23 N; 而优化的等离子体刻蚀前处理样品, 增加了基体的微观表面粗糙度, 膜-基结合力高达 69 N。基体表面粗糙度的增加会增大薄膜与基体的接触面积, 有利于在接触界面上发生各种物理和化学吸附; 另外, 薄膜沉积到基体表面后, 易镶嵌在凹坑之中, 形成相互镶嵌连锁的叠层结构, 有利于薄膜与基体之间的咬合^[10,20]。

附着力是共价相互作用、范德华力相互作用或离子性相互作用的宏观表现。金刚石薄膜的临界附着力是由金刚石与基底之间的键合特性以及他们之间的界面结合状况所决定的。金刚石在硬质合金上生长一般属于晶体结构严重失配的情形, 金刚石颗粒除成核点的微小范围之内之外, 与衬底并没有化学键合, 即薄膜与基底之间只能在成核点以点状方式(几个原子数量级)共价结合, 其他相互作用是一些范德华力作用。从这点来讲, 金刚石薄膜与衬底之间的临界附着力与成核密度成正比。那么, 凡是影响金刚石形核的因素对临界附着力都会有影响^[18]。一般来说, 若要获得连续的 CVD 金刚石膜, 则需要在基片表面附着生长三维状态的金刚石颗粒, 并在合适的生长条件下使其长大, 形成连续的金刚石膜后再逐渐增厚^[21]。

CVD 金刚石薄膜在较高的温度下进行制备, 由于衬底与薄膜热学特性的失配, 也就是膨

胀系数的差异, 当体系降低至室温时, 导致衬底表面和自由薄膜面积的收缩存在差异。如果要它们维持一个整体, 金刚石薄膜将被压缩产生应变来弥补热收缩导致的面积差异, 从而产生残余热应力。许幸新等^[22]采用有限元方法对热载荷作用下的金刚石薄膜和硬质合金基体间的热应力进行数值模拟计算, 结果表明较低的生长温度和较大的厚度有利于金刚石薄膜热应力的降低。余志明等^[23]综合形核与生长的影响因素, 采用高温形核-低温生长的方法在钛合金表面生长了附着性能好、高结晶度的金刚石薄膜。

通过分析影响金刚石薄膜附着性能的因素, 结合目前的研究, 可以归纳出影响 CVD 金刚石薄膜附着力性能的因素主要有以下几个方面^[9-11,24]:

(1) 基体材料的物理化学性质, 如晶体结构、粗糙度、表面能、热膨胀系数等不匹配, 造成金刚石薄膜与基体之间存在较高的残余应力及较低的附着力; (2) 金刚石在基体上的成核与生长特性导致金刚石薄膜与基底之间膜-基界面处存在的较多空隙, 影响金刚石薄膜与基体之间的结合方式; (3) 金刚石薄膜沉积过程中的竞争生长(金刚石、非金刚石碳共沉积)导致界面处、晶界上非金刚石碳杂质(石墨和非晶碳等)的形成; (4) 金刚石生长过程中形成的孪晶、堆垛位错、晶界等缺陷数量上的差异; (5) 金刚石形核密度高低不同而造成的金刚石膜内颗粒大小的差异等。

总之, 沉积金刚石薄膜之前基体表面的状态与性质, 尤其是表面含钴(Co)量、表面(显微)粗糙度、表面几何形貌、缺陷类型和密度、晶体结构和点阵常数及表面能等, 都能显著影响金刚石的形核和生长行为, 从而影响金刚石薄膜-基界面的结合方式和 CVD 金刚石膜的附着性能。

3 提高金刚石薄膜刀具附着力的途径

为了使金刚石薄膜涂层刀具在工业上得到更

好的应用,关键是要解决金刚石薄膜涂层与刀具的附着力问题。大量的实验研究表明,选择合适的基体材料、对硬质合金基体进行适当的表面预处理、在基底与薄膜之间添加过渡层及合理控制薄膜的沉积工艺等均可提高金刚石薄膜与基体之间的粘附性能。

3.1 基体材料对金刚石薄膜沉积的影响

刀具基体材料的物理和化学性能直接影响涂层后金刚石薄膜所承受的热应力和金刚石薄膜与基体表面的界面结构,从而对附着强度产生较大的影响。除此之外,基体的形貌尺寸也是影响膜-基结合力的重要因素。

在金刚石薄膜沉积过程中必须考虑基体与气相物质发生的以下反应^[25]:(1)碳向基体中的扩散,并在一定程度上会改变基体的性能;(2)向基体中扩散的碳原子在膜-基界面处形成脆性的碳化物;(3)氧化物陶瓷基体会与原子 H 反应,形成脆的中间层;(4)基体材料的平衡分压会导致其气相物质在界面处发生化学反应,形成与基体相对应的界面结构;(5)金刚石与基体材料的热膨胀系数差异大会产生较大热应力导致金刚石薄膜在界面处产生裂纹而失效。目前,能用于 CVD 金刚石薄膜沉积的基体材料有 Si^[26]、SiC^[27]、Cu^[28]、W^[29]、W-Cu^[30]、Mo^[31]、SiO₂^[32]、WC-Co 硬质合金^[33,34]及钢^[35,36]等。与其他基体相比,碳化钨-钴(WC-Co)系硬质合金的

热膨胀系数与金刚石较为接近,产生的热应力较小,故一般采用 WC-Co 硬质合金刀具作为基体。

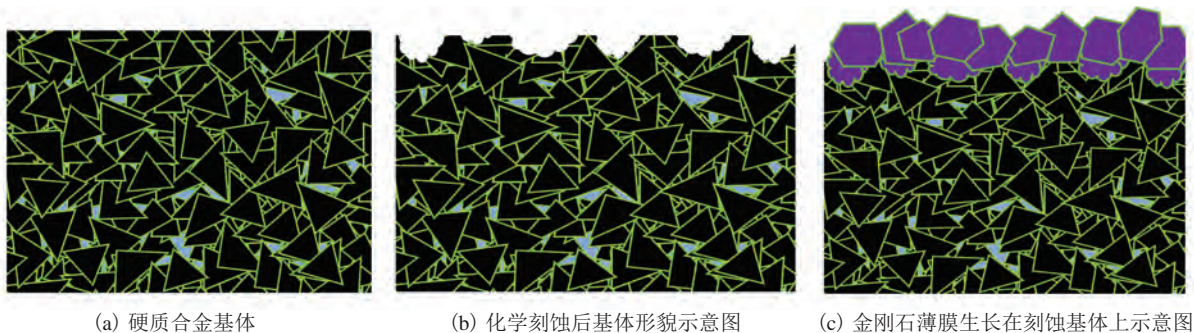
根据杨莉^[37]对 Co 含量为 3%~10% 的硬质合金基体上沉积金刚石的形核率研究发现,当 Co 含量过低(小于 3%)时,硬质合金基体材质太脆,不适合作刀具材料使用,研究意义不大;当 Co 含量过高(大于 12%)时,由于大量 Co 存在,使金刚石无法形核,无法生成大面积的金刚石薄膜。此外,碳化钨(WC)颗粒尺寸对金刚石形核也存在一定影响,颗粒越细、尺寸越小,金刚石薄膜形核密度就越大,越有利于提高金刚石涂层膜-基结合强度。

为减小 Co 对沉积金刚石薄膜的不利影响,提高金刚石薄膜的粘附性,研究了多种基体预处理方法。

3.2 基体表面化学处理

硬质合金表面 Co 的存在促使石墨的形成,降低了金刚石的形核密度,因此表面预处理是促进硬质合金上生长金刚石薄膜的主要手段。

采用化学刻蚀的方法,先刻蚀硬质合金表面的 Co,然后在化学刻蚀后的硬质合金基体表面生长金刚石薄膜,该过程如图 2 所示。含 Co 硬质合金基体(图 2(a))经过化学腐蚀后基体表面的 Co 含量降低,并形成许多凹坑(图 2(b)),最后在经表面化学腐蚀后的硬质合金表面沉积金刚石薄膜(图 2(c))。将基体浸入一定浓度的 HCl 或



(a) 硬质合金基体

(b) 化学刻蚀后基体形貌示意图

(c) 金刚石薄膜生长在刻蚀基体上示意图

图 2 化学刻蚀后基体表面形貌及金刚石薄膜生长示意图^[38]

Fig. 2 Schema of cemented carbide substrate before and after chemical etching and subsequent deposition of diamond thin film^[38]

HNO₃ 溶液中, 浸入时间决定刻蚀 Co 的深度, 刻蚀时间长会使基体表面产生孔隙, 降低薄膜粘附性。化学反应式是: $2\text{HCl} + \text{Co} = \text{CoCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ 或 $8\text{HNO}_3 + 3\text{Co} = 3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 。经此处理后, 基体表面的 Co 含量降低到 1% 以下, 有利于金刚石形核。但该方法获得的脱 Co 层较薄, 在沉积过程中, 由于基体温度高达 700~900℃, 基体内部的 Co 会迅速向表面扩散, 使金刚石薄膜与基体之间仍存在一层无定形碳或石墨层, 从而削弱金刚石薄膜与基体之间的粘附性。

为了进一步削弱 Co 对金刚石薄膜沉积的影响, 必须增加去 Co 的深度。各种酸或混合酸可以去 Co, 但是硬质合金基体表面的 WC 却不易被酸浸蚀。通常, WC 在基体中的比例高达 85% 以上, 基体表面也占有同样的比例, 表面大量 WC 的存在, 将阻碍各种酸对 Co 的深入浸蚀。为了消除 WC 对酸浸蚀的阻碍作用, 必须考虑首先除去 WC 相的方法, 即二步法。首先用 Murakami 试剂 ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 : \text{KOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 10$) 浸蚀基体表面 WC 相, 然后用硫酸与双氧水的混合溶液 ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 7$) 刻蚀表面的 Co。目前该方法已受到世界各国的高度采纳, 并在研究和应用中取得了很好的效果。

化学脱钴处理能有效改善薄膜与基体的结合强度, 但是存在局限性: (1) 在沉积金刚石薄膜的过程中, 基体内部未被刻蚀掉的 Co 仍会向表层扩散, 促进非金刚石相的形成; (2) 基体中 Co 的缺失会大大降低基体的强度, 刻蚀 Co 的深度大于 WC 平均晶粒时会形成一个脆性贫钴层, 在刀具使用过程中, 引发刀具在该处的脆性开裂, 造成刀具的失效; (3) 化学脱钴处理无法避免孔洞分布及大小的不均匀性, 腐蚀后 Co 聚集区转化为巨大的深坑。

3.3 中间层

在硬质合金基体与顶层金刚石薄膜之间添加

过渡层可以有效地提高膜-基结合力。中间层(基体-中间层-顶层金刚石薄膜)法, 即通过添加中间过渡层的方法来阻挡基体中 Co 元素向表面扩散。中间层与基体和顶层金刚石薄膜之间都有很好的相容性, 添加中间层后在界面处会进行相互扩散。因此, 通过选取合适热膨胀系数的材料既能阻止 Co 的扩散又能消除内部的热应力, 提升刀具的整体切削性能^[39-41]。

通常提高结合力的过渡层材料有无定型碳、金属材料 and 陶瓷材料。通过制备碳化物或氮化物中间层可以解决碳向基体中扩散的问题。碳化物或氮化物具有较高的碳扩散系数, 且不与基体反应。

针对硬质合金基体, 研究人员对很多中间层都作了研究, 基本可以分成金属过渡层、陶瓷过渡层和它们之间组合的复合过渡层 3 类。华南理工大学的赵齐等^[42]为了缓解金刚石薄膜与铜基体之间的内应力, 使用磁控溅射的方法在铜基体上制备了钛层作为中间过渡层。实验结果表明: 当铜基体上沉积钛过渡层厚度为 3 μm 时, 进行热丝 CVD 后生成的金刚石薄膜由于受到较大内应力而破裂; 当钛过渡层厚度为 25 μm 时, 生成金刚石薄膜质量较好, 薄膜受一定内应力, 但没有破裂。德国德累斯顿贵金属与金属化学研究所的 Petrikowski 等^[43]采用磁控溅射技术制备研究了 CrN_x、NbC 两种金属陶瓷过渡层。研究结果表明, CrN_x 过渡层中含氮量越高, 对硬质合金基体粘结相的阻隔效果越好; NbC 过渡层对硬质合金基体进行预处理才能获得较理想的金刚石涂层的附着力。大连理工大学的王陶等^[33,34,44,45]采用热丝化学气相沉积 (Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HFCVD) 法制备了金刚石/碳化硅/硅化钴复合薄膜(如图 3 所示)。实验结果表明: 在不加偏压的条件下, 采用 HFCVD 方法实现了一次性连续沉积制备金刚石-碳化硅-硅化钴复合薄膜; 含有金刚石和碳化硅的复合中间层表现出极

佳的金刚石薄膜粘附性，能够通过调节复合中间层中的成分和结构，有效降低金刚石薄膜中的内应力，并提高薄膜与基体界面结合强度，并能够将中间层和金刚石薄膜连续沉积，不需要将中间层拿出真空炉后增强形核，提高了生产效率，增强了中间层与金刚石薄膜之间的结合强度，对改善硬质合金基金刚石涂层刀具的性能提供了更为广阔的前景。

目前，绝大部分硬质合金基体沉积金刚石涂层的研究都集中在低钴硬质合金基体上。但是低钴硬质合金的韧性较差，难以满足对冲击韧性要求较高的难加工金属的加工。高钴硬质合金由于含钴量高，韧性和抗冲击性能得到了良好的改善，是加工这类材料的理想工具材料。因此，高钴硬质合金基体上的高质量、高附着力的金刚石

涂层的沉积制备也一直都是项具有重要意义的研究。基于中间过渡层技术，在高钴硬质合金基体上沉积制备高质量金刚石涂层，研发高钴硬质合金基金刚石涂层工具也是未来中间过渡层技术面临的一项关键问题。

3.4 基体表面热处理

CVD 技术的沉积温度太高，超过了大多常用材料的热处理温度。在这样高的温度下，涂层和硬质合金基体都会产生晶粒长大和失碳现象，因而出现一种或几种脆性较大的复式碳化物相，且通常生成位置在涂层和基体的界面处，使得硬质合金在使用中过早地失效。图 4 为硬质合金基体在经过表面热处理后，在其表面进行金刚石薄膜沉积的过程示意图。含 Co 硬质合金表面(图 4(a))经过表面热处理后，改变了基体的表面形

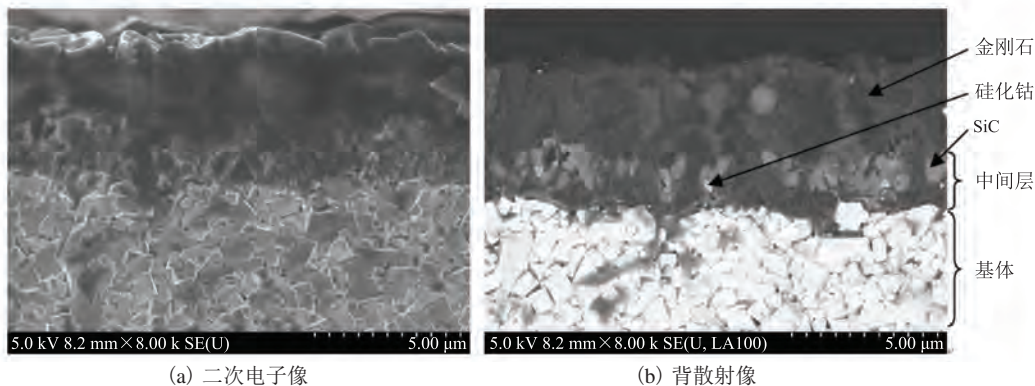


图 3 复合中间层上沉积顶层金刚石薄膜的 SEM 截面形貌像^[6]

Fig. 3 Cross-sectional morphology of diamond film deposited on composite interlayer^[6]

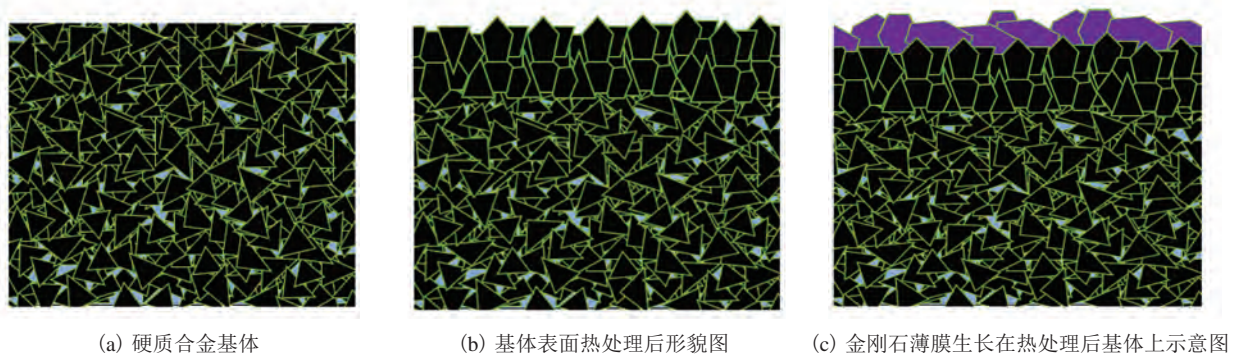


图 4 表面热处理前后及在热处理后基体上生长金刚石薄膜的示意图^[38]

Fig. 4 Schema of cemented carbide substrate before and after surface heat treatment and subsequent deposition of diamond thin film on heat treated substrate^[38]

态, 并降低了基体表面的钴含量, 同时增加基体表面的粗糙度^[46](图 4(b)), 为金刚石薄膜的沉积(图4(c))提供了一个良好的表面状态。

Ullram 和 Haubner^[47]通过对硬质合金基体表面热处理的预处理方法, 以促进金刚石薄膜的沉积生长。实验结果表明: 经过热处理的基体能够生长出质量较高的金刚石薄膜, 其膜-基结合力与使用 Murakami 溶液处理 2 h 的基体沉积的金刚石薄膜的结合力相当。经过表面热处理 3 h, 基体钴含量从 6% 下降至 1.3%。在高温情况下, 基体材料表面的钴会有一定程度的蒸发, 提高了基体材料的粗糙度。而基体材料表面粗糙度的提高程度不仅与钴的蒸发量有关, 还与硬质合金基体中的 WC 在高温下的生长大小相关。

4 结 语

CVD 金刚石薄膜涂层刀具既具有金刚石耐磨性好、硬度高的优异特性, 又兼具了硬质合金基体良好的强韧性和抗冲击性, 在切削铝合金、纤维增强塑料等轻质高强度材料方面的应用越来越广泛。CVD 金刚石涂层硬质合金工具在国外已实现了一定规模的产业化, 国内也开展了一系列的产业化应用研究, 但要真正实现金刚石涂层硬质合金工具的广泛应用, 还需要跨越金刚石涂层膜-基界面结合强度低的障碍。

大量实验研究表明: 选择合适的基体材料、优化沉积工艺参数、采用基体预处理技术以及施加合理的中间过渡层, 是提高金刚石涂层与硬质合金基体结合强度的有效手段。在结合传统实验研究的基础上, 可以采用仿真计算与实验研究相结合的方法, 来研究金刚石涂层膜-基界面结合强度影响因素及其作用机制, 以优化沉积工艺参数, 获得更好的综合力学性能, 促进金刚石涂层工具的产业化应用。随着 CVD 金刚石涂层刀具膜-基结合强度的进一步提高、新型刀具涂层的

研发以及抛光工艺的创新, CVD 金刚石薄膜涂层刀具将真正实现高质量、低成本的目标, 成为刀具家族的重要一员。

参 考 文 献

- [1] 张卫兵, 刘向中, 陈振华, 等. WC-Co 硬质合金最新进展 [J]. 稀有金属, 2015, 39(2): 178-186.
- [2] 尹超, 毛善文. CVD 金刚石涂层硬质合金刀具研究进展 [J]. 硬质合金, 2016, 33(4): 275-282.
- [3] 黑鸿君, 高洁, 贺志勇, 等. 普通硬质涂层和超硬涂层的研究进展 [J]. 机械工程材料, 2016, 40(5): 1-15.
- [4] 马丙现, 姚宁, 贾瑜, 等. 金刚石薄膜的结构特征对薄膜附着性能的影响 [J]. 物理学报, 2005, 54(6): 2853-2858.
- [5] Wu W, Zhu Z, Min J, et al. Adhesion behavior of diamond-like carbon films with F and Si co-doping prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2017, 622: 89-94.
- [6] 王陶. 热丝 CVD 法制备金刚石-碳化硅-硅化钴复合薄膜 [D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [7] 李伟. 纳米金刚石薄膜制备的研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2014.
- [8] 李志扬, 张华, 周一丹, 等. 纳米金刚石薄膜制备技术的研究进展 [J]. 现代制造工程, 2013(3): 134-139.
- [9] Xie YJ, Bai WQ, Li LL, et al. Adhesion and tribological properties of gradient designed a-C film on ultrahigh molecular weight polyethylene [J]. Thin Solid Films, 2017, 624: 7-15.
- [10] Alves SM, Albano W, De Oliveira AJ. Improvement of coating adhesion on cemented carbide tools by plasma etching [J]. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences & Engineering, 2017, 39(3): 845-856.
- [11] Wang J, Wan L, Hao S, et al. Surface modification of diamond and its effect on the mechanical properties of diamond/epoxy composites [J]. Science & Engineering of Composite Materials, 2017, 24(2): 271-278.
- [12] Robertson SN, Gibson D, Mackay WG, et al. Investigation of the antimicrobial properties of

- modified multilayer diamond-like carbon coatings on 316 stainless steel [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 314: 72-78.
- [13] Lin J, Zhang X, Lee P, et al. Thick diamond like carbon coatings deposited by deep oscillation magnetron sputtering [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 315: 294-302.
- [14] Shen X, Wang X, Sun F, et al. Sandblasting pretreatment for deposition of diamond films on WC-Co hard metal substrates [J]. *Diamond & Related Materials*, 2017, 73: 7-14.
- [15] Gotzmann G, Beckmann J, Wetzel C, et al. Electron-beam modification of DLC coatings for biomedical applications [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 311: 248-256.
- [16] Faraldi F, Cortese B, Caschera D, et al. Smart conservation methodology for the preservation of copper-based objects against the hazardous corrosion [J]. *Thin Solid Films*, 2017, 622: 130-135.
- [17] Ren SM, Huang JX, Cui MJ, et al. Improved adaptability of polyaryl-ether-ether-ketone with texture pattern and graphite-like carbon film for bio-tribological applications [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 400: 24-37.
- [18] 马丙现. CVD 金刚石膜的附着性能与应用 [D]. 郑州: 郑州大学, 2003.
- [19] 李振东, 詹华, 王亦奇, 等. 等离子体刻蚀前处理对碳基薄膜结合力的影响 [J]. *表面技术*, 2017(1): 64-68.
- [20] Cevik P, Karacam N, Eraslan O, et al. Effects of different surface treatments on shear bond strength between ceramic systems and metal brackets [J]. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 2017, 31(10): 1105-1115.
- [21] Deneuville A. Electronic properties, devices and applications of diamond thin films [J]. *Comptes Rendus De Lacademie Des Sciences*, 2000, 1(1): 81-90.
- [22] 许幸新, 张晓辉, 张春林, 等. 硬质合金成形铣刀的金剛石涂层热应力分析 [J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2013, 33(5): 48-52.
- [23] 余志明, 张益豪, 魏秋平, 等. 基体梯度降温对钛合金表面沉积金刚石薄膜的影响 [J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2012, 17(6): 754-760.
- [24] Park TS, Park IK, Yoshida S. Evaluation of the adhesion on the nano-scaled polymeric film systems [J]. *Ultrasonics*, 2017, 76: 166-176.
- [25] Haubner R, Kalss W. Diamond deposition on hardmetal substrates-comparison of substrate pre-treatments and industrial applications [J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2010, 28(4): 475-483.
- [26] Harigai T, Yasuoka Y, Nitta N, et al. X-ray reflectivity analysis on initial stage of diamond-like carbon film deposition on Si substrate by RF plasma CVD and on removal of the sub-surface layer by oxygen plasma etching [J]. *Diamond & Related Materials*, 2013, 38: 36-40.
- [27] Wang T, Jiang X, Biermanns A, et al. Deposition of diamond/ β -SiC composite gradient films by HFCVD: a competitive growth process [J]. *Diamond & Related Materials*, 2014, 42: 41-48.
- [28] Liu M, Yang K, Deng CM, et al. Microstructure and properties of Cu coating fabricated onto diamond-Cu substrate by low-temperature HVOF process [J]. *Journal of Thermal Technology*, 2016, 25(8): 1516-1525.
- [29] Gao J, Hei HJ, Shen YY, et al. Temperature dependence of W metallic coatings synthesized by double glow plasma surface alloying technology on CVD diamond films [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 429-437.
- [30] Wan BQ, Sun XY, Ma HT, et al. Plasma enhanced chemical vapor deposition of diamond coatings on Cu-W and Cu-WC composites [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 284: 133-138.
- [31] Ando Y, Tobe S, Tahara H. Diamond deposition on Mo with thermal stress buffer layer coated mild steel substrate by combustion flame CVD [J]. *Vacuum*, 2008, 83(1): 102-106.
- [32] Yang CT, Zeng ZY, Chen Z, et al. Characterization of ZnO thin films deposited on diamond-like carbon coated onto Si and SiO₂/Si substrate [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 293(2): 299-304.
- [33] Wang T, Zhuang H, Jiang X. One step deposition of highly adhesive diamond films on cemented carbide

- substrates via diamond/ β -SiC composite interlayers [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 359: 790-796.
- [34] 王陶, 蒋春磊, 唐永炳. 施加偏压对采用等离子体辅助热丝化学气相沉积法在硬质合金上沉积金刚石/碳化硅/硅化钴复合薄膜的影响 [J]. *集成技术*, 2017, 6(1): 24-38.
- [35] Muguruma T, Iijima M, Nagano-Takebe F, et al. Frictional properties and characterization of a diamond-like carbon coating formed on orthodontic stainless steel [J]. *Journal of Biomaterials & Tissue Engineering*, 2017, 7(2): 119-126.
- [36] Sohbatzadeh F, Samadi O, Siadati SN, et al. Development of a radio frequency atmospheric pressure plasma jet for diamond-like carbon coatings on stainless steel substrates [J]. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2016, 122: 886.
- [37] 杨莉. 硬质合金/金刚石薄膜的制备和附着性能的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2004.
- [38] Venkatesh V, Swain N, Srinivas G, et al. Review on the machining characteristics and research prospects of conventional microscale machining operations [J]. *Materials & Manufacturing Processes*, 2017, 32(3): 235-262.
- [39] Radhika R, Ramachandra Rao MS. Growth and tribological properties of diamond films on silicon and tungsten carbide substrates [J]. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2016, 122: 937.
- [40] Ye F, Li YS, Sun XY, et al. CVD diamond coating on WC-Co substrate with Al-based interlayer [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 308: 121-127.
- [41] Fischer M, Chandran M, Akhvlediani R, et al. Interplay between adhesion and interfacial properties of diamond films deposited on WC-10% Co substrates using a CrN interlayer [J]. *Diamond & Related Materials*, 2016, 70: 167-172.
- [42] 赵齐, 代明江, 韦春贝, 等. 厚钛过渡层缓解铜基上热丝 CVD 金刚石薄膜内应力 [J]. *表面技术*, 2013, 42(5): 19-23.
- [43] Petrikowski K, Fenker M, Gaebler J, et al. Study of CrNx and NbC interlayers for HFCVD diamond deposition onto WC-Co substrates [J]. *Diamond & Related Materials*, 2013, 33(3): 38-44.
- [44] Wang T, Handschuh-Wang S, Yang Y, et al. Controlled surface chemistry of diamond/ β -SiC composite films for preferential protein adsorption [J]. *Langmuir*, 2014, 30(4): 1089-1099.
- [45] Wang T, Xiang L, Shi W, et al. Deposition of diamond/ β -SiC/cobalt silicide composite interlayers to improve adhesion of diamond coating on WC-Co substrates by DC-plasma assisted HFCVD [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205(8-9): 3027-3034.
- [46] 毕晓勤, 王冰, 陈金身, 等. CVD 金刚石薄膜与硬质合金的结合力的改善途径 [J]. *超硬材料工程*, 2011, 23(1): 18-20.
- [47] Ullram S, Haubner R. Temperature pre-treatments of hardmetal substrates to reduce the cobalt content and improve diamond deposition [J]. *Diamond & Related Materials*, 2006, 15(4-8): 994-999.