

# 热处理工艺对硬质合金表面金刚石薄膜 附着性能的影响

谷继腾 杨 扬 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** 文章针对提高硬质合金刀具金刚石涂层结合力问题,提出了一种热处理和酸处理相结合的预处理工艺,详细研究和分析了 800~1 000℃ 范围内,热处理温度变化与硬质合金刀具表面形貌、金刚石涂层质量、涂层与刀具间附着力之间的关系。热处理工艺显著降低了生长过程中钴对金刚石涂层石墨化的催化作用,进一步提高了碳化钨颗粒的比表面积及金刚石二次形核密度,得到的金刚石涂层晶粒尺寸及压应力较小。过高的热处理温度虽然可以细化基体表面,增加基体与金刚石涂层之间的“机械锁合”作用,但预处理过程中残留在基体表面的深坑却不利于金刚石涂层附着力的提高,在外力的作用下容易在深坑附近产生微裂纹。实验结果显示,在氩气气氛中,900℃ 时热处理的硬质合金基体表面生长的金刚石涂层质量和附着力最佳。

**关键词** 热处理温度; 金刚石涂层; 附着力; 二次形核密度

**中图分类号** TG 156 **文献标志码** A

## Effects of Heat-Treatment on the Adhesive Strength of Diamond Films Coated on the Cemented Carbide Substrates

GU Jiteng YANG Yang TANG Yongbing

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

**Abstract** In this paper, to improve the adhesive strength of diamond films for the cemented substrates before depositing process, a new approach combined with heat-treatments and acid treatments was investigated. Relations between heat-treatments and surface morphologies, quality of diamond films and the adhesive strength were analyzed within the temperature range of 800~1 000℃. Heat treatment on the cemented substrate was an effective method to improve the adhesive strength for diamond films. With the heating process, large tungsten particles can be refined to small size which can enhance the “interlock functions” between diamond films and the substrate, and improve the density of secondary nucleation. The redundant metal cobalt was removed effectively

收稿日期: 2017-05-04 修回日期: 2017-05-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(51402344); 广东省创新团队项目(2013C090); 深圳市技术创新计划技术攻关项目(JSJG20160301173854530); 深圳市海外高层次人才创新创业计划(KQJSCX20160301145319); 深圳市基础研究项目(JCYJ20160122143847150)

作者简介: 谷继腾, 硕士, 研究助理, 研究方向为金刚石相关材料; 扬扬(通讯作者), 博士, 副研究员, 研究方向为薄膜及超硬涂层材料, E-mail: yang.yang1@siat.ac.cn; 唐永炳(通讯作者), 博士生导师, 研究员, 研究方向为功能薄膜及纳米材料, E-mail: tangyb@siat.ac.cn.

to prevent the catalytic actions, which may cause the transformation from diamond to graphite. However, the adhesive strength was decreased with high temperature heating process subject to the holes left on the substrate surface. Results show that the samples heated at 900°C owned the strongest adhesive strength and least compressive stress for diamond films.

**Keywords** heat treatment temperature; diamond films; adhesive strength; density of secondary nucleation

## 1 引言

硬质合金刀具材料因具有超高的硬度与耐磨性而被广泛应用于机械加工、有色金属的切割、陶瓷材料加工等行业<sup>[1-4]</sup>。然而,随着工业技术的进步,传统的硬质合金刀具材料已不能满足工业需求,在使用过程中经常出现“崩刃”等现象,需要定期频繁更换,不仅降低了加工效率,而且也造成了钨(W)、钴(Co)等金属资源的浪费。金刚石是自然界最硬的物质,同时具有极高的耐磨性和热导率,将金刚石涂覆在硬质合金刀具表面不仅可以提高刀具的加工质量,而且降低了刃口处温度,极大地延长了刀具的使用寿命。

随着金刚石薄膜的化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)工艺逐渐成熟<sup>[5-7]</sup>,在硬质合金刀具表面沉积生长金刚石薄膜层已完全可以实现,且不受硬质合金刀具形状的限制,可大规模地沉积。但硬质合金基体中由于钴的存在,刀具在切削使用过程中容易产生金刚石层脱落的现象,极大地限制了金刚石涂层刀具在高端切削加工领域的工业应用。在用CVD沉积生长金刚石的过程中,基体中的钴在温度作用下向金刚石层扩散,在金刚石层与基体界面处发生反应,钴催化金刚石向石墨转化,石墨层的存在大大地降低了金刚石层在基体上的附着力。钴在沉积过程中是有害的,应尽可能地减少钴的扩散作用。近年来,国内外许多专家学者将工作重心放在了减少钴的扩散作用上来<sup>[8,9]</sup>。研究方法大致

分为两类,第一类是采用传统的酸碱两步法处理,即先将硬质合金衬底浸泡在Murakami溶液中细化碳化钨(WC)颗粒,然后再用Caro溶液刻蚀1 min除去表层的钴;第二类主要是添加过渡层的方法,在沉积的温度范围内钴与过渡层元素反应生成稳定的化合物,从而隔绝钴向金刚石层扩散的通道,起到阻碍钴扩散的作用。有的研究者将两种方法结合起来以期得到附着力强的金刚石涂层刀具材料。Sarangi等<sup>[10]</sup>采用添加金属钛和钛化合物过渡层的方法来提高金刚石涂层的附着力,主要是因为钛与碳极易形成碳的化合物,提高金刚石的二次形核密度。Li等<sup>[11]</sup>采用添加铝过渡层的方法在硬质合金基体上沉积生长金刚石薄膜,主要是基于铝熔点较低,且可以阻碍钴的扩散。添加过渡层虽然可以提高金刚石层的附着力及阻碍钴向金刚石层的扩散作用,但添加金属过渡层成本较高,不利于工业化生产。采用传统两步法处理的硬质合金刀具表面往往残留大量的钴。在沉积生长金刚石之前,采用热处理的方法促进硬质合金刀具中的钴向表面扩散,然后用酸液侵蚀除去表层的钴。这样不仅可以将表层的钴脱除,而且在升温过程中,WC颗粒被细化为许多小颗粒,使脱钴后的刀具表面粗糙度大大被提高,金刚石层与基体之间的“机械锁合”作用增强,附着力得到提高。然而,关于采用热处理方法的报道甚少,本文详细讨论了在温度范围800~1 000°C内,温度与预处理后硬质合金刀具表层形貌、金刚石涂层质量、涂层与刀具间附着力之

间的关系,以期优化现有的预处理工艺,选择合适的热处理温度参数,得到高质量金刚石涂层刀具材料。

## 2 实验仪器及方法

购买国内钴质量分数为 6% 的硬质合金(WC-Co)作为基体,采用热丝化学气相沉积(Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HFCVD)法在硬质合金上沉积生长金刚石薄膜。在沉积生长金刚石薄膜前,硬质合金被置于管式炉中在氩气(Ar)环境下设置不同温度烧结 3 h,随后将烧结完毕的试样置于 Caro 酸( $H_2SO_4$  和  $H_2O_2$  体积比为 1:10)溶液中侵蚀以除去基体表面的钴。硬质合金基体被分为 3 组,每组含 2 个样品,具体烧结处理工艺参数见表 1。HFCVD 系统中采用并排的 9 根钽丝加热并对源气体进行裂解,钽丝之间距离为 7 mm,直径为 0.5 mm。首先采用丙酮和去离子水在超声环境中先后清洗烧结过的硬质合金基体以除去表面附带的污渍。随后在金刚石微粉悬浮液中超声处理 1 h 以提高金刚石的二次形核密度,超声功率为 100 W。以甲烷( $CH_4$ )气体作为碳源,在氢气( $H_2$ )环境中完成金刚石的沉积生长过程,具体生长参数见表 2。

表 1 硬质合金表面预处理工艺参数

Table 1 Parameters of pre-treatment on the cemented substrate surface

温度(°C)	加热速度(°C/min)	气体环境	时间(h)
800	10	Ar	3
900	10	Ar	3
1 000	10	Ar	3

表 2 硬质合金基体上沉积生长金刚石的工艺参数

Table 2 Parameters of depositing diamond thin film on cemented substrate

$CH_4$ (sccm)	$H_2$ (sccm)	压强(Pa)	功率(W)	距离(mm)	时间(h)	电流(A)
16	800	4 000	7 000	8	6	180

预处理之后的硬质合金及沉积生长的金刚石薄膜表面形貌用扫描电子显微镜(SEM, Japan S4800)观察,同时用 X 射线衍射仪(XRD, Philips 1710)判断金刚石颗粒的晶面及结晶度,工作电压为 40 kV,工作电流为 20 mA,  $2\theta$  角度范围为  $10\sim 80^\circ$ 。用拉曼光谱仪(Raman, LabRAM HR800)分析金刚石薄膜的质量及物相的存在形式,Ar 离子激光波长为 532 nm,光斑直径为 1  $\mu m$ ,分辨率为  $1\text{ cm}^{-1}$ ,拉曼位移测试范围为  $500\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$ 。最后用洛氏硬度仪判断薄膜与硬质合金之间结合力的强弱,工作负荷为 60 kg,测试持续时间为 5 s。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 温度对硬质合金基体微观形貌的影响

图 1 为不同温度下处理后的硬质合金基体表面的微观形貌图。由图可知,随着温度的升高,硬质合金中的钴沿着晶粒间界不断地向表面渗出。当温度升高到  $800^\circ C$  时,钴的熔渗量达到最大,晶粒间界被大量的钴填充,硬质合金表面几乎全部被钴覆盖;继续升高温度到  $900^\circ C$  时,硬质合金基体表面开始有孔洞出现,WC 颗粒减小;当温度升高到  $1\ 000^\circ C$  时,部分钴以蒸汽形式挥发进入周围空气中,硬质合金表面孔洞的数量增加。其中,钴主要以晶粒间界为通道向基体表面渗出。 $800^\circ C$  时保温处理过程中,由于基体与外界环境之间存在钴的浓度差,在温度与浓度差共同作用下,钴向外界扩散。一般地,含钴类硬质合金主要是采用粉末冶金的方法在高温高压系统下合成的,基体中的 WC 颗粒充当“骨架”



作用, 具有较高的硬度与耐磨性。而钴一般充当粘结剂的作用, 填充在 WC 颗粒间隙, 具有较高的韧性。因此钴的扩散只能沿着 WC 颗粒间界进行。进一步升高温度, WC 颗粒被细化为许多小的颗粒(约  $1\ \mu\text{m}$ ), 晶粒间界密度增大, 钴的扩散通道数量增加, 但较高的温度使钴变为钴蒸汽而进入周围的气体环境中, 导致基体表面大量孔

洞的生成。

为进一步研究不同温度下钴的挥发速率, 统计了反应前后硬质合金基体的变化量, 结果如图 2 所示。由图可知, 在  $800^\circ\text{C}$  时钴的改变量为 0; 而在  $900^\circ\text{C}$  时钴开始挥发, 但挥发量较少; 温度升高到  $1\ 000^\circ\text{C}$  时, 钴的损失量较大, 此结果与 SEM 一致。

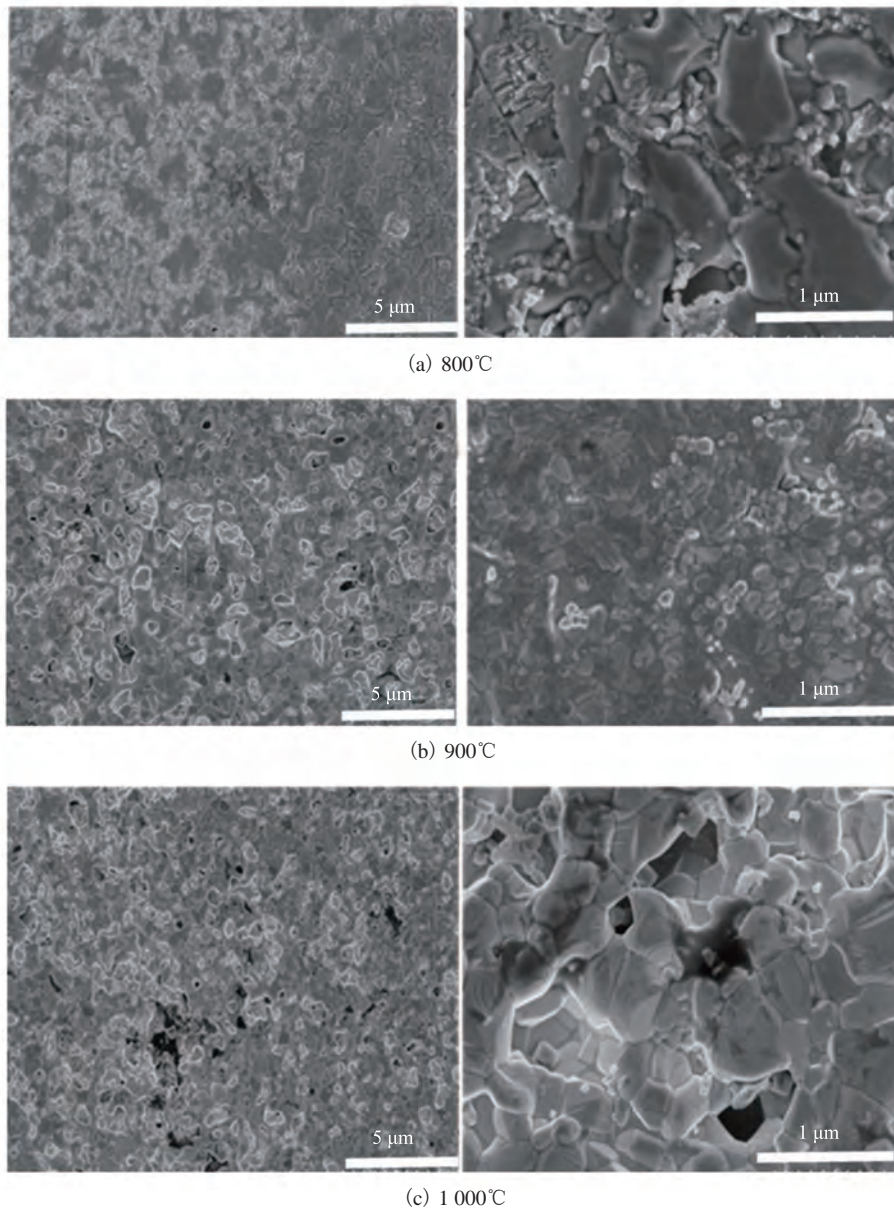


图 1 不同温度处理后的硬质合金微观形貌图(右边为左边图像的部分放大图)

Fig. 1 SEM images of cemented carbide substrate treated at different temperatures  
(the left ones were the magnifying parts corresponding to the right pictures)

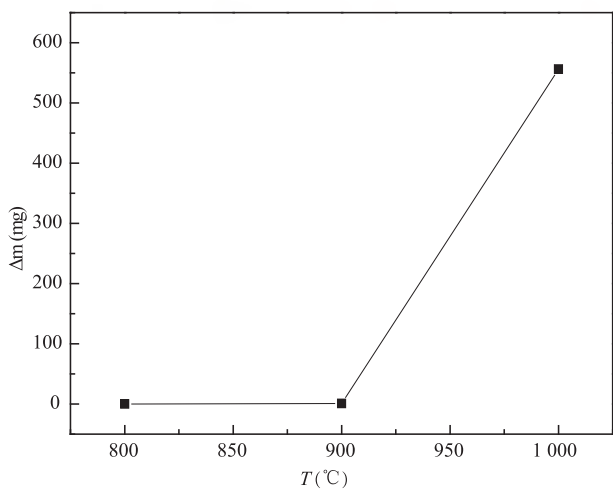


图2 不同温度下处理后硬质合金质量变化图

Fig. 2 Results of changed quality of cemented carbide substrates treated at different temperatures

图3为酸处理后的硬质合金基体表面形貌图。由图可知，WC颗粒间界处的钴已被酸除去，随着温度的升高，WC颗粒变小，粒度变得比较均匀，颗粒边界变得明显，在硬质合金基体表面甚至出现较大的孔洞。当温度升高到1000℃时，处理过的WC颗粒间隙孔隙度变大，基体表面残留的孔洞数量较多，孔洞面积较大。

为进一步探究预处理温度对金刚石薄膜形貌的影响，在经酸处理过的基体表面沉积生长金刚石薄膜，结果如图4所示。金刚石薄膜成功地沉积在硬质合金基体表面，颗粒之间紧密排列，呈现典型的(111)晶面特征，颗粒沿各个方向随意生长，且颗粒尺寸随着基体预处理温度的升高而减小，小颗粒数量明显增加。

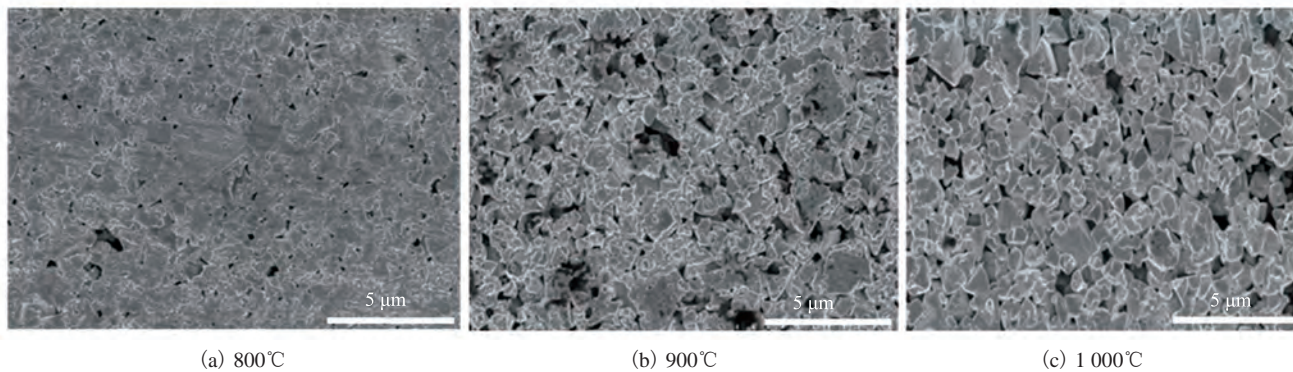


图3 酸处理后的硬质合金基体表面形貌图

Fig. 3 Morphologies of cemented carbide substrates after treating with Caro solution

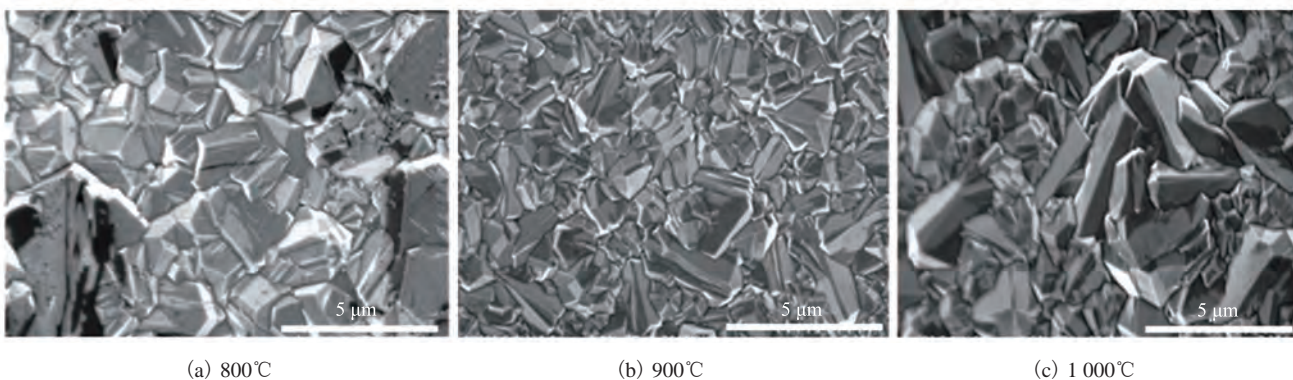


图4 基体在不同预处理温度下沉积生长金刚石薄膜形貌图

Fig. 4 SEM pictures of diamond thin films deposited on substrates treated at different temperatures



### 3.2 金刚石薄膜质量分析

为进一步评估形成的金刚石薄膜质量, 采用拉曼光谱仪对形成的金刚石薄膜进行表征, 结果如图 5 所示。由图可知, 所有的拉曼光谱图中均出现典型的金刚石特征峰( $1\,332\text{ cm}^{-1}$ )和石墨峰( $1\,575\text{ cm}^{-1}$ ), 且金刚石拉曼特征峰均向高位移处发生小的偏移, 表明金刚石中压应力的形成<sup>[12-16]</sup>。当温度升高到  $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 金刚石特征峰向高位移方向偏移至  $1\,339\text{ cm}^{-1}$  处, 半高宽由  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  时的  $11.44\text{ cm}^{-1}$  变为  $12.99\text{ cm}^{-1}$ , 形成的金刚石结晶度降低, 而表面形成的金刚石薄膜压应力却达到最大。预处理温度为  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  时沉积生长得到的金刚石特征峰最尖锐, 半高宽数值最小, 表明金刚石具有较高的结晶强度。而随着预处理温度的升高, 金刚石特征峰强度稍微变弱, 石墨峰却逐渐宽化。说明随着金刚石颗粒尺寸的变小, 颗粒间界面密度增加, 其他非金刚石物相含量逐渐增多。

图 6 为不同预处理温度下基体沉积生长金刚石薄膜 XRD 能谱图。由图可知, XRD 能谱

图中存在两种明显的物相, 即 WC 和金刚石。其中, 金刚石(111)晶面明显, 峰强随着温度的升高呈现先降低后增加的趋势, 即在  $2\theta$  角度为  $44^{\circ}$  的金刚石(111)面峰强度由  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  的  $8\,268$  降低为  $4\,269$ , 随后又上升至  $7\,725$ , 而 WC 物相的峰相对强度随着温度的升高逐渐降低。通过计算 WC 颗粒在(100)晶面处特征峰半高宽的大小:  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  对应半高宽为  $0.095$ ,  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  对应半高宽为  $0.101$ ,  $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$  对应半高宽为  $0.104$ , 发现半高宽数值随着温度的升高而增大。说明 WC 颗粒的结晶度逐渐降低, 主要是由于温度升高, 颗粒被进一步细化。XRD 能谱图中其他未标记出的特征峰为 WC 物相。在  $2\theta$  为  $60\sim 80^{\circ}$  时, 形成的峰明显分叉, 这是因为: 一方面, XRD 能谱成像原理主要是通过衍射晶面来实现的, 在  $60\sim 80^{\circ}$  范围内, WC 颗粒的晶面(110)、(002)、(111)、(200)、(102)较弱, 形成的特征峰强度较小; 另一方面, 金刚石和其他非金刚石碳等物相的存在, 形成的特征峰与 WC 相互叠加

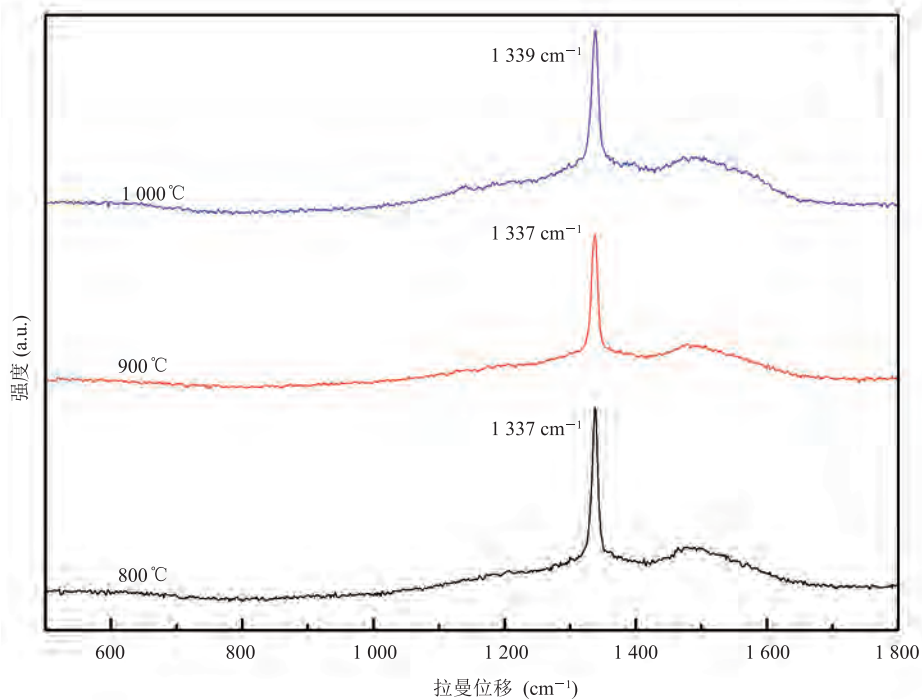


图 5 硬质合金基体在不同预处理温度下沉积生长金刚石薄膜的拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectrum of diamond thin films deposited on substrates treated at different temperatures

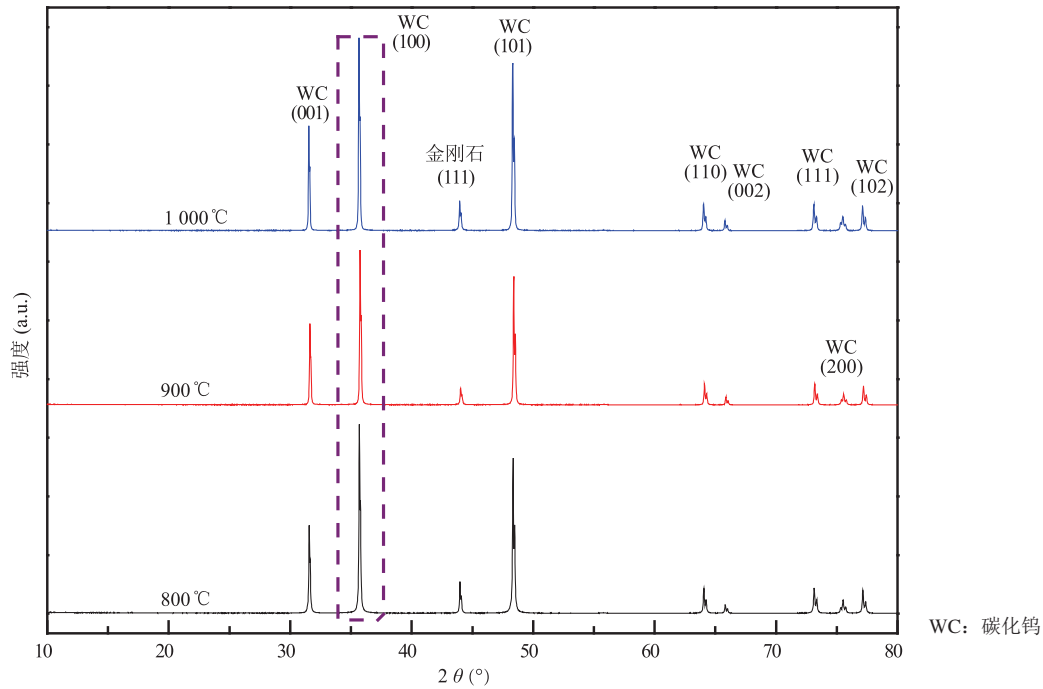


图6 不同预处理温度下基体沉积生长金刚石薄膜 XRD 能谱图

Fig. 6 XRD patterns of diamond thin films deposited on substrates treated at different temperatures

影响，两者的共同作用促使 XRD 能谱在较高的  $2\theta$  范围内出现分叉现象。

### 3.3 金刚石薄膜在硬质合金基体表面附着力分析

为判断形成的金刚石薄膜在硬质合金基体表面附着力的强弱，对不同预处理温度下沉积生长的金刚石薄膜进行压痕测试实验，结果如图 7 所示。由图可知，在预处理温度为  $900^{\circ}\text{C}$  时沉积得到的金刚石薄膜具有最大的附着强度，金刚石薄膜无脱落，压痕面积最小，且压痕四周基本无微观裂纹产生；当预处理温度为  $800^{\circ}\text{C}$  时，试样压痕区域有部分脱落，且压痕四周出现多条环形裂纹；当预处理温度为  $1000^{\circ}\text{C}$  时，试样压痕区域虽然无金刚石薄膜脱落，但压痕区域面积较大，薄膜附着力比  $800^{\circ}\text{C}$  获得的样品要强。金刚石薄膜脱落面积的大小可以直接反映出附着力的强弱。一般来说，薄膜的附着力强弱与施力大小、残余应力有关。 $800^{\circ}\text{C}$  沉积生长得到的金刚石颗粒尺寸较大，金刚石具有明显的脆性特征，在外力作用下容易脱落。而升高温度至  $1000^{\circ}\text{C}$  时，

虽然金刚石颗粒尺寸较小，但压应力较大，且较高的温度下钨以蒸汽形式挥发后，残留的深坑数量较多，在外力施加的过程中容易产生微裂纹，降低了薄膜的附着强度。

采用热处理工艺对硬质合金基体在惰性环境中不同温度下进行烧结，一方面促进了钨沿 WC 颗粒间界的扩散，另一方面细化了 WC 颗粒。经酸处理后的硬质合金基体表面钨完全被脱除，阻止了在沉积生长金刚石薄膜过程中过量钨对金刚石的催化作用，减少了石墨层的产生。此外，钨脱除后，使基体表面的 WC 颗粒裸露出来，且经高温细化后的 WC 颗粒比表面积大大增加，表面粗糙度进一步提高，金刚石薄膜与硬质合金基体之间的“机械锁合”作用被进一步增强。细化后的 WC 颗粒有利于提高金刚石二次形核的密度，金刚石形核密度又与颗粒尺寸密切相关。随着温度的升高，WC 颗粒细化程度增加，金刚石二次形核密度提高，故薄膜表面表现出金刚石颗粒尺寸随着温度升高而减小的现象。由于晶面 (111)

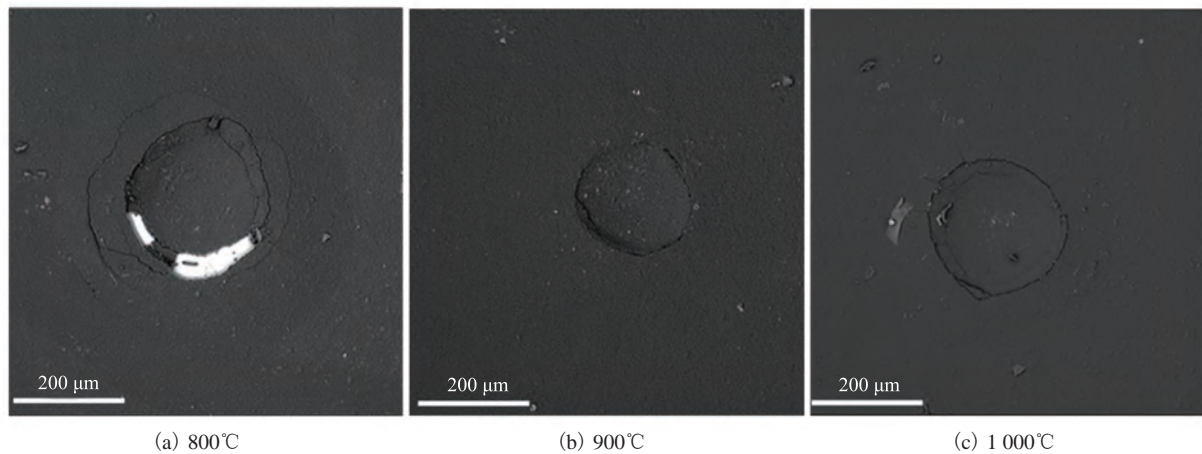


图7 基体在不同预处理温度下沉积生长金刚石薄膜的压痕形貌图

Fig. 7 Results of diamond films after Rockwell indentation tests on substrates treated at different temperatures

具有较低的表面自由能, 故含碳活性基团在生长过程中优先沿此晶面生长, 得到的金刚石颗粒具有明显的(111)晶面特征, 且颗粒棱角分明, 沿各个方向随意生长, 晶体结晶度较高。金刚石与硬质合金基体之间, 由于热膨胀系数等物理特性之间的差异, 在降温过程中, 基体体积收缩程度远远大于金刚石, 形成的金刚石薄膜层表现为明显的压应力。基于拉曼光谱对金刚石薄膜质量的研究, 温度越高, 金刚石特征峰偏移量越大, 残余压应力也就越大, 金刚石薄膜容易脱落。因此 1 000℃ 时沉积生长的金刚石薄膜附着力较差。此外, 较高的加热温度, 也使基体表面残留大量的深坑, 进一步降低了附着力。而 800℃ 时沉积生长的金刚石薄膜, 颗粒尺寸较大, 金刚石脆性较大, 施加的外力超过自身可承受范围时, 便会脱落。基于以上分析, 900℃ 沉积生长的金刚石薄膜对基体的附着力最佳。

#### 4 与国内外相似研究的对比分析

Shen 等<sup>[17]</sup>采用传统酸碱两步法结合喷砂的方法预处理硬质合金基体, 并使用 SEM、XRD、Raman、洛氏硬度仪表征了金刚石薄膜的形貌和结合强度。通过控制喷砂工艺可以调节硬

质合金表面粗糙度, 实现较高表面粗糙度和有效去除表面粘结剂。采用喷砂结合酸碱两步法的预处理工艺得到的钴耗尽明显较简单两步法处理的更薄, 仅对基体表面造成影响, 表面金刚石薄膜的形核密度更高, 金刚石薄膜的残余应力更小。虽然利用喷砂预处理提高基体表面粗糙度可以有效提高金刚石薄膜层与基体之间“机械锁合”作用, 但是影响喷砂处理工艺的因素较多, 较难调节和优化, 同时导致碳化硅颗粒和残余的碎片存在于样品表面, 即使超声清洗也无法彻底清除。本文为解决上述问题, 在沉积生长金刚石薄膜之前, 采用热处理与酸处理相结合的方法处理基体表面, 并详细讨论了预处理温度范围 800~1 000℃ 内, 温度与预处理后硬质合金刀具表层形貌、金刚石涂层质量、涂层与刀具间附着力之间的关系, 进一步分析了温度对金刚石薄膜质量优劣及附着力强弱的原因。研究表明, 在氩气气氛中, 900℃ 时热处理的硬质合金基体表面生长的金刚石涂层质量和附着力最佳。主要是由于预处理加热过程中, 一方面促使硬质合金基体表面附近的钴向基体外扩散, 与后续工序酸侵蚀相结合, 钴的脱除更加彻底, 大大地杜绝了钴在沉积生长金刚石过程中的干扰; 另一方面导致碳化钨颗粒细化, 提高了颗粒的比表面积, 增强了金刚石薄膜与基体



之间的“机械锁合”作用。而过高的热处理温度(1 000℃)容易在基体表面留下深坑,在外力的作用下容易在深坑附近产生微裂纹,反而不利于金刚石涂层附着力的提高。

## 5 结 论

在沉积生长金刚石薄膜之前,采用加热预处理的方法促进基体中钴的扩散,随后用强酸脱除基体表面渗出的钴,可以有效地提高薄膜与基体之间的结合力。在加热过程中,一方面促使基体中多余的钴向基体外扩散,另一方面细化了碳化钨颗粒。热处理的作用不但大大降低了钴对金刚石的催化作用,阻止了石墨层在薄膜与基体之间的生成,而且细化的碳化钨颗粒比表面积被进一步提高,提高了金刚石二次形核密度,得到的金刚石颗粒尺寸减小、压应力较小。而过高的温度虽然可以细化基体表面,增加基体与金刚石薄膜之间的“机械锁合”作用,但预处理过程中残留在基体表面的深坑却不利于附着力的提高,容易在外力作用下在深坑附近产生微裂纹。基于以上实验研究发现,在 900℃ 时处理的硬质合金基体沉积生长的金刚石薄膜附着力最佳。

## 参 考 文 献

- [1] Fang ZZ, Wang X, Ryu T, et al. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide—a review [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, 27(2): 288-299.
- [2] Arsecularatne JA, Zhang LC, Montross C, et al. Wear and tool life of tungsten carbide, PCBN and PCD cutting tools [J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2006, 46(5): 482-491.
- [3] Campos-Silva IC, Bravo-Bárceñas D, Meneses-Amador, et al. Growth kinetics and mechanical properties of boride layers formed at the surface of the ASTM F-75 biomedical alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 237(25): 402-414.
- [4] May PW. Diamond thin films: a 21st-century material [J]. *Math Physical Engineering Science*, 2000, 358(1766): 473-495.
- [5] Tang W, Wang Q, Lu F, et al. A comparison in performance of diamond coated cemented carbide cutting tools with and without a boride interlayer [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 153(3): 298-303.
- [6] Johnston JM, Catledge SA. Metal-boride phase formation on tungsten carbide (WC-Co) during microwave plasma chemical vapor deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 364(28): 315-321.
- [7] Martini C, Palombarini G, Poli G, et al. Sliding and abrasive wear behavior of boride coatings [J]. *Wear*, 2004, 256(6): 608-613.
- [8] Tang W, Wang Q, Lu F, et al. Adherent diamond coatings on cemented carbide substrates with different cobalt contents [J]. *Diamond & Related Materials*, 2001, 10(10): 1700-1704.
- [9] Tang W, Wang S, Lu F, et al. Preparation and performance of diamond coatings on cemented carbide inserts with cobalt boride interlayers [J]. *Diamond & Related Materials*, 2000, 9(9): 1744-1748.
- [10] Sarangi SK, Chattopadhyay A, Chattopadhyay AK. Effect of pretreatment, seeding and interlayer on nucleation and growth of HFCVD diamond films on cemented carbide tools [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2008, 26(3): 220-231.
- [11] Li YS, Tang Y, Yang Q, et al. Al-enhanced nucleation and adhesion of diamond films on WC-Co substrates [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2008, 26(5): 465-471.
- [12] May PW, Ludlow WJ, Heard PJ, et al. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films [J]. *Diamond & Related Materials*, 2008, 17(2): 105-117.
- [13] Pruvost F, Bustarret E, Deneuville A, et al. Characteristics of homoepitaxial heavily boron-doped diamond films from their Raman spectra [J]. *Diamond & Related Materials*, 2000, 9(3): 295-299.
- [14] Fuentes-Fernandez EMA, Alcantar-Peña JJ, Lee G, et al. Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via hot filament chemical vapor deposition for scaling to large area applications [J]. *Thin Solid Films*, 2016, 603(31): 62-68.
- [15] Xu ZQ, Lev L, Kumar A, et al. Effects of surface pretreatments on the deposition of adherent diamond coatings on cemented tungsten carbide substrates [J]. *Diamond & Related Materials*, 2007, 16(3): 461-466.
- [16] Huang YS, Qiu WQ, Luo CP. Effect of molybdenum on diamond deposition and adhesion [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 472(1): 20-25.
- [17] Shen XT, Wang XC, Sun FH, et al. Sandblasting pretreatment for deposition of diamond films on WC-Co hard metal substrates [J]. *Diamond & Related Materials*, 2017, 73: 7-14.