

## 专题——刀具表面硬质涂层技术

硬质合金气态渗硼预处理及其对  
金刚石薄膜附着性能的影响易铭昆<sup>1a</sup>, 肖和<sup>2</sup>, 魏秋平<sup>1a,1b</sup>, 邓彪<sup>1a</sup>, 罗一杰<sup>1b</sup>,  
李亮<sup>1a</sup>, 马莉<sup>1a</sup>, 周科朝<sup>1a</sup>, 张雷<sup>1a</sup>(1.中南大学 a.粉末冶金国家重点实验室 b.材料科学与工程学院, 长沙 410083;  
2.株洲硬质合金集团有限公司, 株洲 412000)

**摘要:** **目的** 保持硬质合金预处理后基体的强度和表面光洁度, 并且提升沉积的金刚石薄膜的膜基结合力。**方法** 使用真空管式炉设备对硬质合金进行真空热处理气态渗硼, 然后使用热丝化学气相沉积系统(HFCVD)沉积金刚石薄膜。之后采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析仪(EDS)、拉曼光谱仪、表面轮廓仪和洛氏压痕测试仪等对样品的结构、形貌和膜基结合性能进行了分析。**结果** 使用真空热处理气态渗硼法可以在较短时间内完成硬质合金的硼化处理, 得到以 CoWB 相为主的渗硼层, 并且具有高温稳定性, 表面硬度较未硼化处理的样品提高了 15%~20%, 最高硬度达到 2445HV。相较于酸碱刻蚀二步法预处理, 渗硼处理更加有效地改善了膜基结合力, 当渗硼温度在 1000 °C 时, 可以更加有效抑制基体中的 Co 颗粒向外扩散, 制备的金刚石薄膜质量最优, 薄膜和基体的结合性能也更加优异。**结论** 采用真空管式炉进行的热处理气态渗硼预处理法可以简单高效地实现对硬质合金的硼化处理, 重复性好, 并且可大批量处理, 处理后沉积的金刚石薄膜有良好的膜基结合力。

**关键词:** 硬质合金; 金刚石薄膜; 气态渗硼; 膜基结合力; 真空管式炉; HFCVD; CoWB**中图分类号:** TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)04-0122-08**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.04.018Gaseous Boronizing Pretreatment of Cemented Carbide and Effects  
on the Adhesion Performance of Diamond FilmsYI Ming-kun<sup>1a</sup>, XIAO He<sup>2</sup>, WEI Qiu-ping<sup>1a,1b</sup>, DENG Biao<sup>1a</sup>, LUO Yi-jie<sup>1b</sup>,  
LI Liang<sup>1a</sup>, MA Li<sup>1a</sup>, ZHOU Ke-chao<sup>1a</sup>, ZHANG Lei<sup>1a</sup>

(1.a.State Key Laboratory of Powder Metallurgy, b.School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Zhuzhou Cemented Carbide Group Corporation, Zhuzhou 412000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to maintain the strength and surface finish of the cemented carbide after pretreatment and enhance

收稿日期: 2019-01-25; 修订日期: 2019-03-08

**Received:** 2019-01-25; **Revised:** 2019-03-08**基金项目:** 国家重点研发计划(2016YFB0301402); 粉末冶金国家重点实验室自主课题**Fund:** National Key Research and Development Program of China (2016YFB0301402), Independent Project of State Key Laboratory of Powder Metallurgy**作者简介:** 易铭昆(1994—), 男, 硕士, 主要研究方向为薄膜材料和表面技术。**Biography:** YI Ming-kun (1994—), Male, Master, Research focus: thin film materials, surface engineering.**通讯作者:** 肖和(1981—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为硬质合金、金属陶瓷工艺技术。邮箱: xiaohe81@163.com**Corresponding author:** XIAO He (1981—), Male, Master, Engineer, Research focus: cemented carbide, cermet technology. E-mail: xiaohe81@163.com

the adhesion of the deposited diamond film. Vacuum heat treatment gaseous boronizing was proposed to the WC-Co by vacuum tube furnace. Then, the diamond films were deposited by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD). The structure, morphology and film-substrate adhesion strength of the samples were measured by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy, surface profiler and Rockwell indentation test. The boronization treatment of cemented carbide could be completed in a short time by vacuum heat treatment gaseous boronizing method to obtain a boride layer mainly composed of CoWB phase and with high temperature stability. The surface hardness was increased by 15%~20% compared with the samples without boronization treatment, and the maximum hardness was 2445HV. Compared with the two-step pretreatment of acid and alkali etching, the boronizing treatment was better to improve the film-substrate adhesion. When the boronizing temperature was 1000 °C, the outward diffusion of Co particles from the internal substrate could be more effectively inhibited, the quality of the deposited diamond films was the best, and the film-substrate adhesion property was also more outstanding. The heat treatment gaseous boronizing provides a simple and efficient mean to pre-treat the WC-Co, which has good repeatability and can be used for mass processing. The deposited diamond films after pre-treatment have good film substrate adhesion.

**KEY WORDS:** WC-Co; diamond film; gaseous boronizing; film-substrate adhesion; vacuum tube furnace; HFCVD; CoWB

目前, 由于机械加工对于刀具的要求越来越高, 传统的硬质合金或高速钢刀具已经越来越难以满足高强度应用的需求, 因此高性能复合材料得到了迅速发展。采用热丝化学气相沉积 (HFCVD) 方法制备的金刚石涂层, 可以涂覆在形状复杂的刀具上, 并且拥有近似天然金刚石的高硬度、低热膨胀系数、高热导率、高耐磨性及良好的化学惰性等优异性能。金刚石涂层硬质合金刀具在使用寿命和加工精度等方面相比于未涂覆的刀具, 有很大的提升, 在加工硬脆非金属材料 (如碳纤维增强复合材料、高性能陶瓷等) 和非铁合金等难加工材料方面有着广阔的发展前景<sup>[1-4]</sup>。但涂层和基体的结合强度不足, 是制约金刚石涂层工具广泛应用的一个关键因素<sup>[5-6]</sup>。在金刚石沉积过程中, 硬质合金中的粘结相 Co 会催化金刚石相向石墨相转变, 从而影响金刚石薄膜质量及膜基结合力<sup>[7]</sup>。为此, 需要在沉积金刚石薄膜之前对 WC-Co 进行预处理, 处理方法主要可分为三类: 去除钴 (如酸碱二步腐蚀法)、阻挡钴 (如施加中间层法) 和固化钴 (如离子注入和元素渗透法)<sup>[8-9]</sup>。

酸碱二步腐蚀法处理简单, 但其腐蚀程度不易控制: 腐蚀过浅, Co 去除的量不够, 会影响金刚石的形核; 腐蚀过深, 又会在基体表面形成较深的孔洞, 沉积金刚石薄膜后仍残留在界面处, 形成缺陷<sup>[10]</sup>, 并且 Co 的大量流失也将导致基体的断裂韧性下降, 还会对刀具的刃口造成破坏, 引起崩刃等一系列问题<sup>[11]</sup>。施加过渡层法则可以有效保持基体的强度, 同时阻挡 Co 的扩散, 提升薄膜与基体的结合强度, 对处理高钴含量的硬质合金有很好的效果。目前已有许多学者对各种中间层进行了研究<sup>[12-14]</sup>。过渡层通常使用物理气相沉积 (PVD) 的方法制备, 但过渡层与硬质合金基体之间的界面应力以及镀层易产生微裂纹等问题都需引起注意<sup>[15]</sup>。钴的固化是指加入某种元素或化合物与 WC 和 Co 在一定条件下反应, 形成化合物钝化

层, 从而限制 Co 的扩散, 改善金刚石在基体表面的形核和生长<sup>[16-17]</sup>, 其区别于中间层法的是, 该方法得到的中间层没有明显的膜基界面, 从而在改善界面应力和热膨胀系数匹配等方面获得的效果会更好。

表面渗硼法是元素渗透法中研究得较多、效果也较好的一种方法<sup>[18]</sup>。硬质合金的硼化处理较早可以追溯到 1979 年, L. D. Mercurio 等人<sup>[19-20]</sup>使用粉末冶金的方法将硬质合金与 TiB<sub>2</sub> 粉末在氩气中反应, 制备出了 CoWB 三元化合物。R. Cremer<sup>[21]</sup>使用粉末包埋渗法在刀具表面合成 BCo 相, 使金刚石薄膜的耐磨性得到增强。随后, 固态渗硼法开始得到了越来越多的研究与应用<sup>[22]</sup>。Tang<sup>[23]</sup>采用固态渗硼法预处理制备的金刚石涂层硬质合金刀具与未涂覆的刀具相比, 寿命提升了 20 倍。一些学者对固态渗硼法做了大量的实验研究, 如改善渗硼剂, 使用氢气气氛和采用感应加热等方法来提升渗硼处理的效果<sup>[24]</sup>。还有学者采用硼酸处理<sup>[25]</sup>和熔融盐浴<sup>[26]</sup>等液态渗硼法<sup>[10]</sup>, 在制备有良好附着力的金刚石涂层方面取得了很好的效果。固态及液态渗硼不足之处在于处理后基体表面会残留渗渣, 而对于铣刀、拉丝模具等复杂形状工具而言, 用表面抛光清理渗渣的过程比较困难, 因此这类处理方法暂未实现工业化的应用。而气态渗硼法则能避免这一问题, 不仅处理后的基体表面光洁度良好, 而且制备出的涂层粗糙度较低, 进而在工业应用上具有很大优势<sup>[27-28]</sup>。J. M. Johnston 等人<sup>[29]</sup>采用等离子体渗硼法, 完成了硬质合金的硼化处理, 硼化后的 WC-Co 不仅力学性能得以提升, 且制备的金刚石涂层有良好的膜基附着力。

在对二步法、过渡层和渗硼不同预处理方法已有研究的基础上<sup>[30-31]</sup>, 为了保持预处理后硬质合金基体的强度和表面光洁度, 本文采用真空管式炉设备对硬质合金进行热处理气态渗硼预处理, 相较于等离子渗硼法, 使用的设备成本更低, 操作更为简单, 并且可

大批量处理。之后以甲烷和氢气作为反应气,采用热丝化学气相沉积法在处理后的硬质合金表面制备金刚石薄膜,探究气态渗硼过程对金刚石薄膜质量和膜基结合力的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验过程

实验的基体材料为尺寸 10 mm×6 mm×2 mm 的 YG6X 硬质合金 (WC-6%Co, (TaC/NbC)<0.5%, 由株洲硬质合金集团有限公司提供), 实验前对所有硬质合金样品进行镜面抛光, 抛光后表面粗糙度  $R_a$  在 0.02  $\mu\text{m}$  左右 (粗糙度用 Dektak 150 表面轮廓仪测量和计算), 之后用丙酮、酒精超声清洗干净。采用真空管式炉设备 (OTF-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司) 进行真空热处理气态渗硼, 如图 1 所示。该管式炉的加热过程是通过热传递的方式将电阻丝所产生的热量传递给石英管壁以及管内的样品, 其优点在于恒温区域大且温度稳定, 适用于批量生产, 可智能控制炉温, 保温性能优异, 高效节能, 成本较低。渗硼过程在乙硼烷 (5%B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+95%H<sub>2</sub>) 气氛下进行, 气体流量 10 mL/min, 温度 900~1000  $^{\circ}\text{C}$ , 压强为 3~80 kPa, 保温时间 1 h。

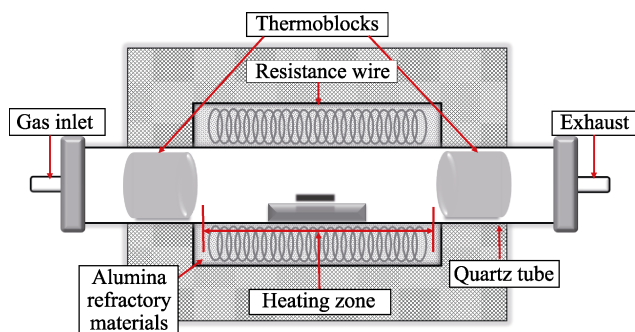


图1 真空管式炉示意图  
Fig.1 Schematic diagram of vacuum tube furnace

采用酸碱二步法预处理的试样作为对照组 (以下用“MC”代替), 碱蚀处理所用的碱液为 Murakami 溶液 (成分配比: 10 g K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]+10 g KOH+100 mL H<sub>2</sub>O), 超声碱蚀 15 min, 然后酸蚀 30 s, 酸蚀处理使用酸性试剂 (2 mL 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2 mL 68% HNO<sub>3</sub>+20 mL 40% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+40 mL H<sub>2</sub>O)。预处理之后的样品在丙酮、酒精和去离子水中分别超声清洗, 然后放入用去离子水稀释的纳米金刚石粉悬浊液中超声震荡植晶 30 min, 最后再在酒精中震荡 5 min。所有样品使用实验室自主研发的热丝化学气相沉积系统, 采用统一参数进行金刚石薄膜的沉积, 热丝选用  $\phi 0.5$  mm 的直钨丝, 沉积压强为 3 kPa, 气氛配比为 H<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub>=98:2 (mL/min), 样品表面温度 (850±50)  $^{\circ}\text{C}$ , 沉积时间 4 h。

### 1.2 表征及测试

采用 X 射线衍射仪 (D/max2550, 日本 Rigaku) 测试分析样品的表层物相, 使用铜靶来激发 X 射线, 步长为 0.02 $^{\circ}$ , 扫描速度 8 ( $^{\circ}$ )/min。使用扫描电子显微镜 (Quanta 250 FEG, FEI) 及其配套的能谱仪对样品表面形貌进行表征, 并进行元素分析。采用激光显微 Raman 光谱仪 (日本 HORIBA 公司生产的 LabRAM HR 800) 检测薄膜的样品成分, 其中光源为 Ar<sup>+</sup>, 波长为 532 nm。采用显微硬度计 (HVM-2T, 岛津) 测量硬质合金的表面硬度。薄膜的附着性能选用洛氏压痕法进行评估, 所用金刚石压头顶角为 120 $^{\circ}$ ±20', 施加载荷为 600 N, 加载时间为 10 s。

## 2 结果及分析

### 2.1 硬质合金基体渗硼结果分析

未经预处理的原始 YG6X 硬质合金主要由 WC 相 (PDF No.73-0471) 和少量的 Co 相 (PDF No.15-0806) 组成, 如图 2a 所示。图 2b—d 和 e—h 分别给出了在不同渗硼温度和渗硼压强下 (其他参数保持一致), 气态渗硼预处理 1 h 后的硬质合金的表面 XRD 结果。可以看出, 硬质合金在不同气态渗硼条件下反应得到的物相成分相似, 除了本身的 WC 相, 含硼化合物以 CoWB 相 (PDF No.61-3390) 为主, 区别于固态渗硼处理后通常含的多种含硼化合物, 比如 CoWB、CoW<sub>2</sub>B<sub>2</sub>、CoB 等。气态渗硼过程的主要反应方程式如下:



这种渗硼方法可以在较短时间内固化相对更多的 Co, 其原因可能是由于反应时, 硼烷裂解成硼原子和氢原子, 氢原子半径小于硼原子, 容易扩散至基体内部形成氢化物, 在高温下氢化物分解, 在基体中形成空位, 为硼原子的扩散打开了通道<sup>[32]</sup>。随着渗硼压强的升高 (如图 2e—h 所示), 由于反应时气体裂解的原子量增多, CoWB 相的峰强呈现增加的趋势, 使用 Jade 软件分析和计算出表层 CoWB 相的含量 (质量分数计) 由 51% 依次增加到 59%、71% 和 77%。随着渗硼温度的升高, 反应的能量和速率增加, 硼化物的含量 (质量分数计) 从 34% 依次增加为 42% 和 71%。同时可以发现, 相较于压强的增加, 温度的升高造成 CoWB 的峰增强的趋势更大, 说明在 1000  $^{\circ}\text{C}$  下, 合成 CoWB 相的硼化反应更容易进行。接下来重点研究渗硼温度对金刚石薄膜结合性能的影响。

图 3 所示是硬质合金气态渗硼前后基体表面形貌、粗糙度和硬度的分析结果。镜面抛光后的硬质合金表面非常平整, 粗糙度  $R_a$  在 0.02  $\mu\text{m}$  左右。渗硼处理之后, WC-Co 表面形成了一层尺寸为 0.5  $\mu\text{m}$  左

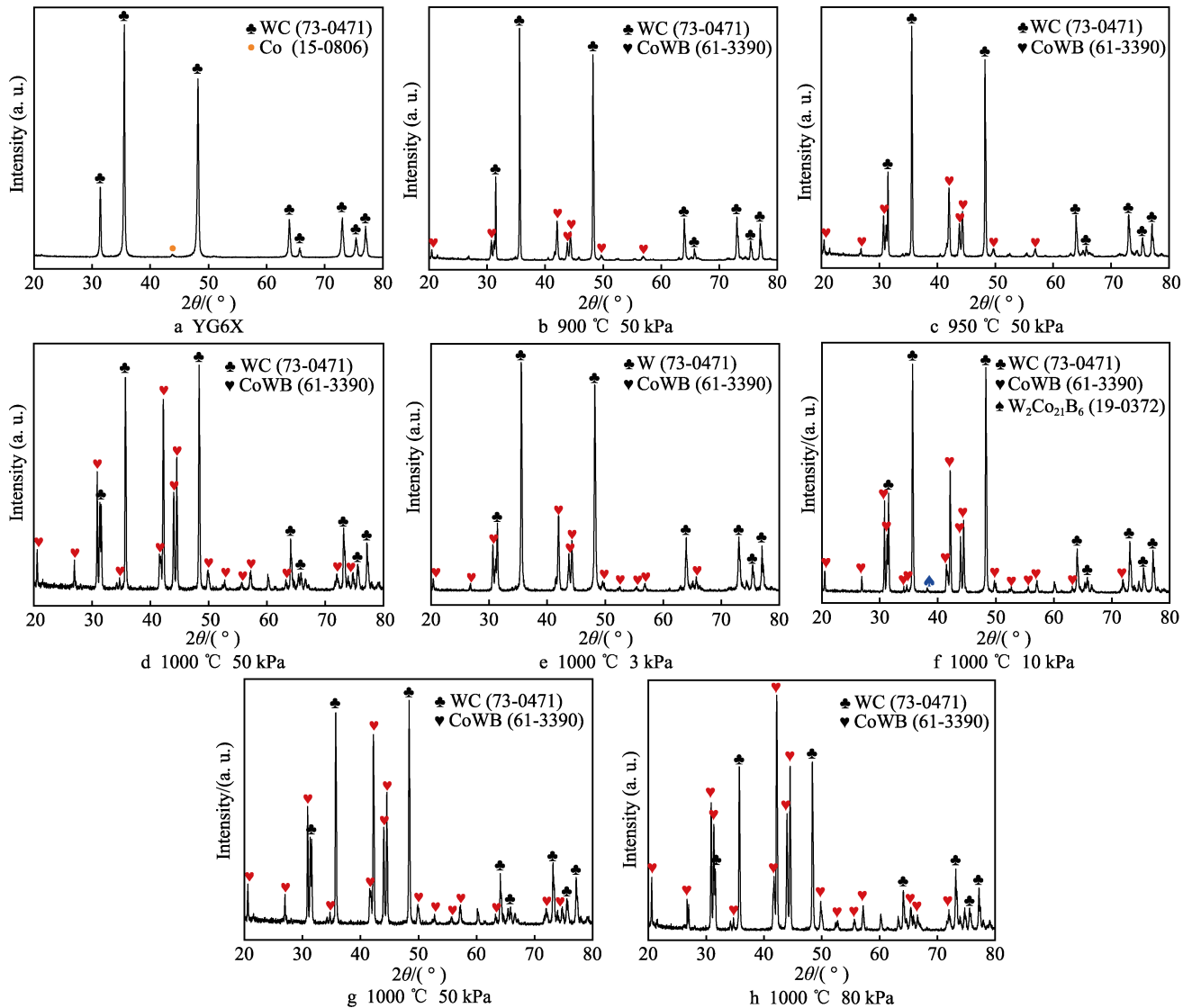
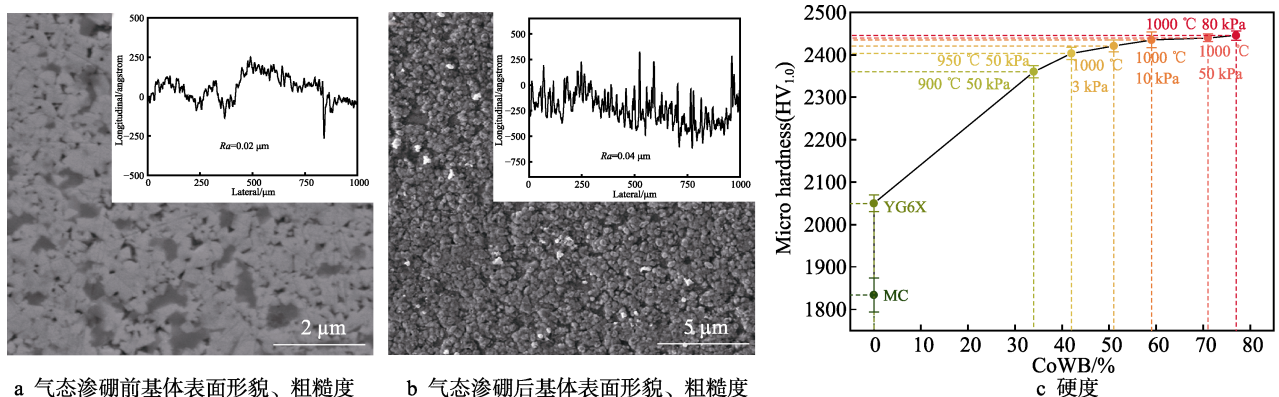


图 2 硬质合金渗硼前后表层 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of cemented carbide substrate surface before and after boronizing



a 气态渗硼前基体表面形貌、粗糙度

b 气态渗硼后基体表面形貌、粗糙度

图 3 硬质合金渗硼前后表面 SEM 形貌、粗糙度和硬度

Fig.3 Surface SEM (a—b) images, roughness and (c) hardness of cemented carbide before and after boronizing

右的均匀细小颗粒。整体表面依旧光滑平整,粗糙度在  $0.04 \mu\text{m}$  左右。通过这种气态渗硼法处理,能使基体表面保持光洁,没有残留如固态渗硼处理后的渗渣,而且基体较低的表面粗糙度也将有利于获得较低

粗糙度的金刚石涂层,进而有助于改善金刚石涂层刀具的加工精度和延长寿命。不同渗硼参数处理后的基体表面形貌无明显区别。图 3c 是硬质合金表面硬度随着表层 CoWB 含量变化的折线图。未处理的 YG6X



基体硬度在 2050HV 左右, 经过气态渗硼处理后, 硬质合金基体表面的硬度明显提高, 提高了 15%~20%, 硬度值约为 2360~2445HV, 且随着硼化物相含量的增加, 硬度也呈现增加的趋势。而经二步法处理后, 基体表面存在一些孔洞, 硬度明显下降, 约为 1833HV。

## 2.2 金刚石薄膜成分及结构分析

经过二步法预处理和不同渗硼参数预处理后沉积的金刚石薄膜表面形貌如图 4 所示。二步法和气态渗硼预处理后, 使用统一参数沉积的薄膜的形貌类似, 整体平整致密, 晶粒之间较为紧凑, 无深空洞, 刻面清晰, 晶粒尺寸大致相同, 在 1~3  $\mu\text{m}$  左右。从图 4a—c 中可以看到, 在晶界处存在有一些白色细小颗粒 (图中红圈所示), 使用能谱仪对这些颗粒进行元素分析, 考虑到百分含量较多的 C 元素可能是来源

于周围金刚石薄膜, 最后推断出这些白色颗粒应为 Co 颗粒。在金刚石沉积的高温低压条件下, 高饱和蒸汽压的 Co 颗粒容易从基体内部扩散至表面。对于二步法预处理, 由于酸蚀过程中的腐蚀程度不能过深, 因此只刻蚀掉了表层的一些粘结相 Co 颗粒, 所以可以发现金刚石颗粒间有较多的 Co 颗粒逸出, 如图 4a 所示。在 900  $^{\circ}\text{C}$  和 950  $^{\circ}\text{C}$  的温度下气态渗硼预处理的样品分别如图 4b、c 所示, 可能由于固化 Co 的量不足, 表层 CoWB 相的含量 (质量分数计) 分别只有 34% 和 42%, 所以依然发现有少量 Co 颗粒从金刚石晶粒中钻出, 但相较于二步法处理逸出的 Co 较少。当渗硼温度达到 1000  $^{\circ}\text{C}$  时, 表面钝化层 CoWB 相的含量 (质量分数计) 达到 71%, 金刚石薄膜表面没有发现白色 Co 颗粒的逸出, 说明在此条件下的气态渗硼处理有效地阻挡了 Co 从基体内部至表面的扩散。

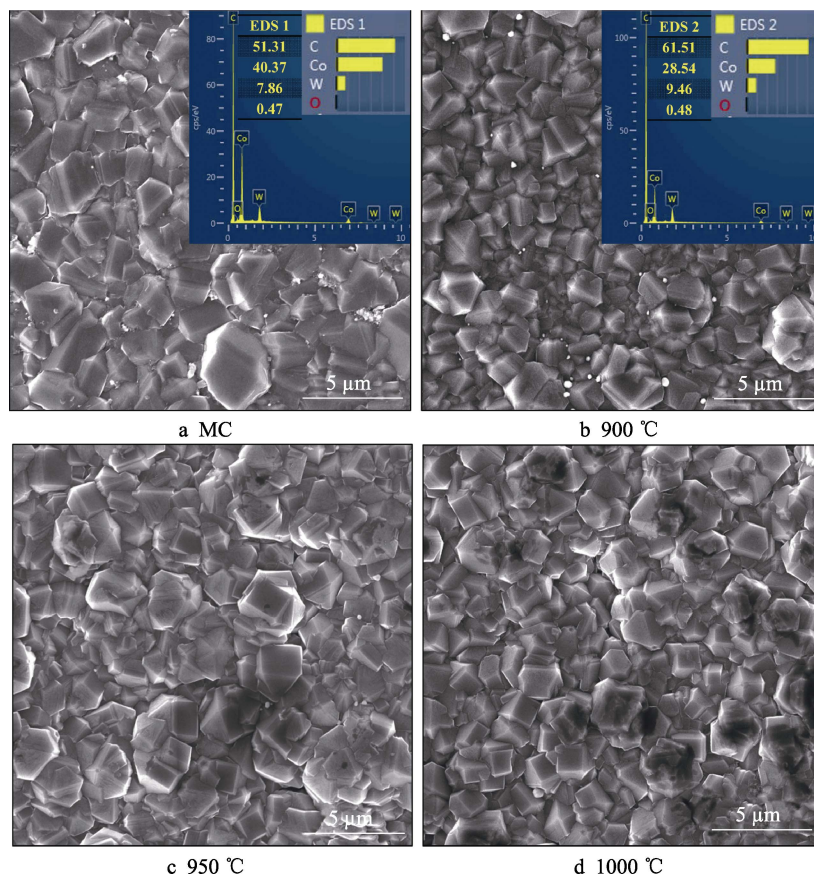


图 4 不同预处理后沉积的金刚石薄膜的 SEM 图和 EDS 结果  
Fig.4 SEM and EDS results of diamond films deposited after different pretreatments

去掉了背底的 Raman 光谱可以用来半定量地分析金刚石薄膜中金刚石相的质量。高质量的金刚石呈现  $\text{sp}^3$  杂化结构, 在 1332  $\text{cm}^{-1}$  处存在有一个尖锐的峰。1580  $\text{cm}^{-1}$  附近的宽峰是石墨相的特征峰, 被称为 G 峰, 通常可以用  $I_{\text{Dia}}/I_{\text{G}}$  的值来表征金刚石的质量<sup>[33]</sup>。如图 5a 所示, 二步法处理的样品的  $I_{\text{Dia}}/I_{\text{G}}$  值经计算为 4.1, 随着气态渗硼温度的增加, 相应的  $I_{\text{Dia}}/I_{\text{G}}$  值

也由 4.9 依次增加为 5.4 和 7.8, 这说明了气态渗硼处理相比于二步法处理, 提高了金刚石的质量。并且在渗硼的温度较高, 硼化物含量较多时, 金刚石薄膜的质量较好。图 5b 展示了不同温度气态渗硼后沉积的金刚石薄膜的 XRD 结果。可以看出, 高温沉积金刚石后, CoWB 相依然存在, 这体现了 CoWB 钝化层的高温稳定性。金刚石的 (111)、(220) 和 (311)

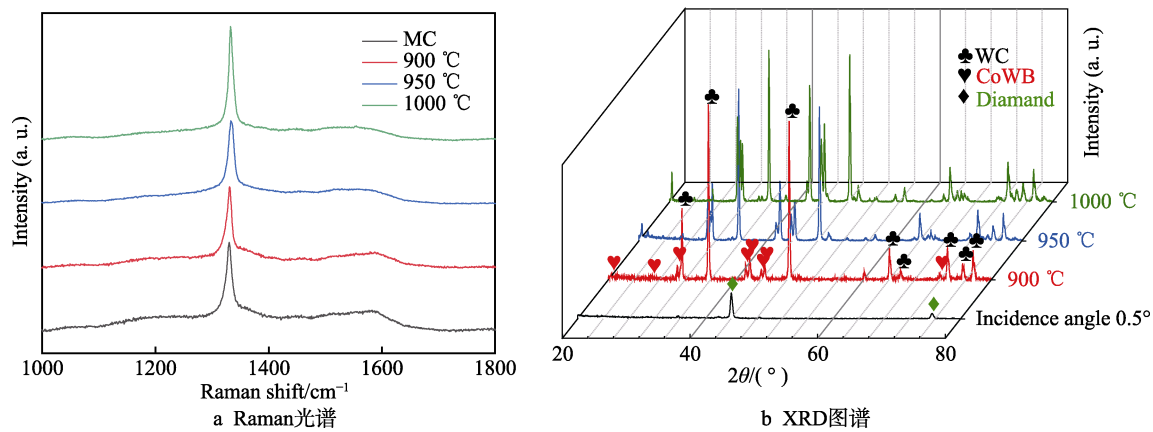


图 5 不同预处理后沉积的金刚石薄膜的 Raman 光谱和 XRD 图谱  
Fig.5 Raman spectrums (a) and XRD patterns (b) of diamond films deposited after different pretreatments

峰在  $2\theta$  约为  $43.8^\circ$ 、 $75.3^\circ$  和  $91.5^\circ$  处出现，但由于基体的峰强度较高，金刚石峰不明显。在标准 PDF 卡片中，Diamond (111) 和 CoWB (103) 峰的  $2\theta$  角分为  $43.821^\circ$  和  $43.899^\circ$ ，二者只相差  $0.078^\circ$ 。Diamond (220) 和 WC (200) 峰的  $2\theta$  角分为  $75.302^\circ$  和  $75.477^\circ$ ，只相差  $0.175^\circ$ 。因此，图中  $43.8^\circ$  和  $75.4^\circ$  处左右的峰均为两种峰共同作用的体现。对样品进行小角度衍射可以检测厚度很薄的样品，在入射角为  $0.5^\circ$  时，可以发现在  $43.8^\circ$  和  $75.3^\circ$  两处有明显的金刚石峰。

2.3 膜基结合强度分析

薄膜与基体的结合强度采用洛氏压痕测试结果

来评估，测试载荷均为 600 N，压痕形貌如图 6 所示。二步法处理的样品的薄膜脱落严重，崩落区域面积半径达到  $650\text{ }\mu\text{m}$  左右，并且还能看到基体表面的裂痕深而长，而经过渗硼处理的基体情况明显较好（见图 6b—d），由此可见，基体的硬度也会影响薄膜与基体的结合强度，倘若基体强度不高，在受到瞬时大载荷压力的冲击下，基体材料可能直接崩裂，进而导致薄膜脱落。通常二步法处理只是去掉了表层的 Co，而基体内部的 Co 势必会在沉积过程中向表面扩散。倘若二步法腐蚀时间过长，基体表面会产生大量的深孔，不仅在沉积薄膜后的膜基界面处留下缺陷，也会导致基体强度大幅下降。而气态渗硼处理形成的渗硼

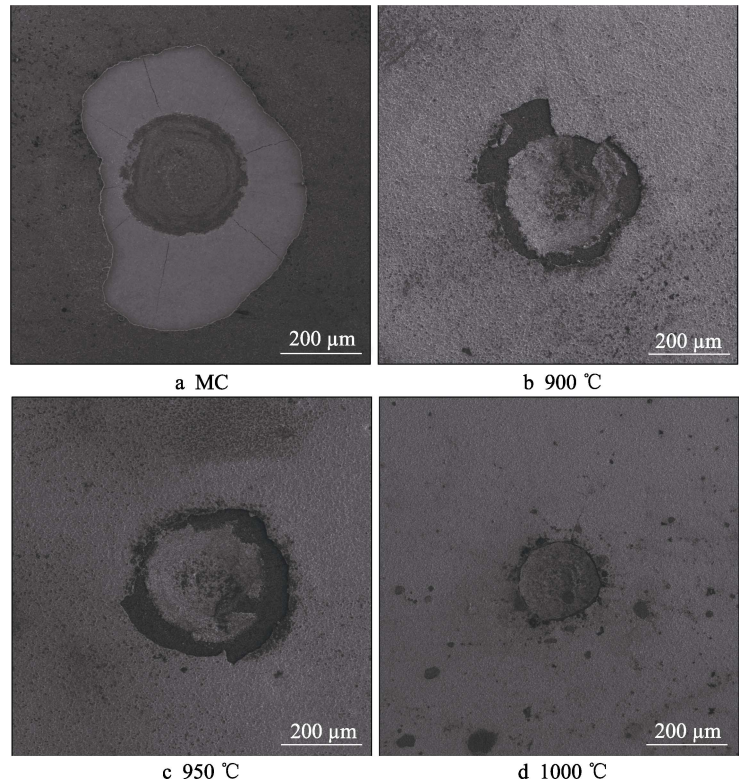


图 6 不同预处理后沉积的金刚石薄膜的洛氏压痕形貌  
Fig.6 Rockwell indentation images of diamond films deposited after different pretreatments

层在高温下稳定,且能有效阻挡内部Co的扩散,进而改善了金刚石薄膜的附着性能。在900℃和950℃下渗硼处理的样品的金刚石薄膜质量一般,出现了小面积的剥落。根据图6b—d的压痕结果,并结合之前SEM和Raman的分析可知,随着渗硼温度升高至1000℃,表层CoWB相的含量(质量分数计)在70%左右时,金刚石薄膜的质量最佳,没有出现较大面积的剥落,膜基结合性能更优。

### 3 结论

本文采用了一种操作简单、稳定可行、重复性高的真空热处理气态渗硼法对硬质合金基体进行预处理,处理后基体能保持表面的光洁和较低的粗糙度,有利于制备出低粗糙度的涂层,进而改善金刚石涂层刀具的加工精度和寿命,并且可以大批量地处理,有望实现工业化应用。重点研究了气态渗硼过程对金刚石薄膜和薄膜-基体结合强度的影响,得到以下结论:

1) 采用真空热处理气态渗硼,在硼烷的气氛下,可以在较短时间内完成硬质合金的硼化,得到以CoWB相为主的钝化层,表面粗糙度较低。随着气态渗硼温度和压强的增加,CoWB相的含量都呈现增加的趋势。经过渗硼处理的硬质合金表面显微硬度较原始未处理基体提高了15%~20%,硬度值随着CoWB相含量的增多而增大。

2) 相比于压强,渗硼温度对硼化物含量变化的影响更大,渗硼温度的升高对阻止沉积过程中Co颗粒扩散的效果更好,金刚石薄膜质量变优,膜基结合力同样在1000℃的渗硼温度下达到最优,并且明显优于二步法预处理的样品,同时CoWB渗硼层还具有高温稳定性。

#### 参考文献:

- [1] 魏秋平,刘培植,余志明,等. 稀土-硼共渗预处理对YG6表面金刚石薄膜质量的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 15(4): 331-337.  
WEI Qiu-ping, LIU Pei-zhi, YU Zhi-ming, et al. Effects of CeO<sub>2</sub> and B co-infiltration pretreatment on the quality of diamond films deposited on cemented carbide[J]. Materials science and engineering of powder metallurgy, 2010, 15(4): 331-337.
- [2] 付德君,杨慧娟,吴大维,等. 刀具涂层技术的新进展[J]. 航空制造技术, 2009(13): 80-83.  
FU De-jun, YANG Hui-juan, WU Da-wei, et al. Latest development of coating technology for cutting tool[J]. Aeronautical manufacturing technology, 2009(13): 80-83.
- [3] ZHANG L, ZHOU K, WEI Q, et al. Thermal conductivity enhancement of phase change materials with 3D porous diamond foam for thermal energy storage[J]. Applied energy, 2019, 233-234: 208-219.
- [4] 熊超,李烈军,苏东艺,等. 预处理对金刚石薄膜质量及结合力的影响[J]. 表面技术, 2018(1): 203-210.  
XIONG Chao, LI Lie-jun, SU Dong-yi, et al. Effects of pretreatment on quality and adhesion of diamond films on cemented carbides[J]. Surface technology, 2018(1): 203-210.
- [5] CUI Y X, SHEN B, SUN F H. Influence of amorphous ceramic interlayers on tribological properties of CVD diamond films[J]. Applied surface science, 2014, 313(9): 918-925.
- [6] HEI H, JING M, LI X, et al. Preparation and performance of chemical vapor deposition diamond coatings synthesized onto the cemented carbide micro-end mills with a SiC interlayer[J]. Surface & coatings technology, 2015, 261: 272-277.
- [7] POLINI R. Chemically vapour deposited diamond coatings on cemented tungsten carbides: Substrate pretreatments, adhesion and cutting performance[J]. Thin solid films, 2006, 515(1): 4-13.
- [8] LIU M N, BIAN Y B, ZHENG S J, et al. Growth and mechanical properties of diamond films on cemented carbide with buffer layers[J]. Thin solid films, 2015, 584: 165-169.
- [9] DUMPALA R, CHANDRAN M, RAO M S R. Engineered CVD diamond coatings for machining and tribological applications[J]. JOM, 2015, 67(7): 1565-1577.
- [10] WEI Q P, YU Z M, ASHFOLD M N R, et al. Synthesis of micro- or nano-crystalline diamond films on WC-Co substrates with various pretreatments by hot filament chemical vapor deposition[J]. Applied surface science, 2010, 256(13): 4357-4364.
- [11] XU Z Q, LEV L, LUKITSCH M, 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.
- [12] CHANDRAN M, HOFFMAN A. Diamond film deposition on WC-Co and steel substrates with a CrN interlayer for tribological applications[J]. Journal of physics D applied physics, 2016, 49(21): 213002.
- [13] CHANDRAN M, SAMMLER F, UHLMANN E, et al. Wear performance of diamond coated WC-Co tools with a CrN interlayer[J]. Diamond & related materials, 2017, 73: 47-55.
- [14] PING L, GOMEZ H, XIAO X, et al. Coating thickness and interlayer effects on CVD-diamond film adhesion to cobalt-cemented tungsten carbides[J]. Surface & coatings technology, 2013, 215(2): 272-279.
- [15] YANG T, WEI Q, QI Y, et al. The diffusion behavior of carbon in sputtered tungsten film and sintered tungsten block and its effect on diamond nucleation and growth[J]. Diamond & related materials, 2015, 52: 49-58.
- [16] JOHNSTON J M, JUBINSKY M, CATLEDGE S A.

- Plasma boriding of a cobalt-chromium alloy as an interlayer for nanostructured diamond growth[J]. *Applied surface science*, 2015, 328: 133-139.
- [17] YU L D, SHUY G W, VILATHONG T. Friction modification of WC-Co by ion implantation[J]. *Surface & coatings technology*, 2000, 128(1): 404-409.
- [18] ULUTAN M, YILDIRIM M M, ÇELİK O N, et al. Tribological properties of borided AISI 4140 steel with the powder pack-boriding method[J]. *Tribology letters*, 2010, 38(3): 231-239.
- [19] MERCURIO L D, PETROV K, PESHEV P, et al. The elemental and phase composition of boride coatings deposited by diffusion on a WC-Co alloy[J]. *Journal of the less common metals*, 1979, 67(1): 59-63.
- [20] ZAKHARIEV Z, ZLATEVA R, PETROV K. Microhardness and high-temperature oxidation stability of CoWB [J]. *Journal of the less common metals*, 1986, 117(1): 129-133.
- [21] CREMER R, MERTENS R, NEUSCHÜTZ D, et al. Formation of intermetallic cobalt phases in the near surface region of cemented carbides for improved diamond layer deposition[J]. *Thin solid films*, 1999, s355-356: 127-133.
- [22] TANG W, WANG S, LU F. Preparation and performance of diamond coatings on cemented carbide inserts with cobalt boride interlayers[J]. *Diamond & related materials*, 2000, 9: 1744-1748.
- [23] TANG W, WANG Q, WANG S, et al. A comparison in performance of diamond coated cemented carbide cutting tools with and without a boride interlayer[J]. *Surface & coatings technology*, 2002, 153(2): 298-303.
- [24] LIN G, ZHANG Z, QIU Z, et al. Boronizing mechanism of cemented carbides and their wear resistance[J]. *International journal of refractory metals & hard materials*, 2013, 41(11): 351-355.
- [25] HAUBNER R, KÖPF A, LUX B. Diamond deposition on hardmetal substrates after pre-treatment with boron or sulfur compounds[J]. *Diamond & related materials*, 2002, 11(3): 555-561.
- [26] KÖKSAL S. The characterization of WC-Co based materials boronized within molten salt bath[J]. *Solid state phenomena*, 2008, 144: 261-266.
- [27] MAN W D, WANG J H, MA Z B, et al. Plasma boronitriding of WC(Co) substrate as an effective pretreatment process for diamond CVD[J]. *Surface & coatings technology*, 2003, 171(1-3): 241-246.
- [28] BASTURK S, SENBABAĞLU F, ERTEN M, et al. Titanium machining with new plasma boronized cutting tools[J]. *CIRP Annals-manufacturing technology*, 2010, 59(1): 101-104.
- [29] JOHNSTON J M, CATLEDGE S A. Metal-boride phase formation on tungsten carbide (WC-Co) during microwave plasma chemical vapor deposition[J]. *Applied surface science*, 2016, 364: 315-321.
- [30] WEI Q P, YU Z M, ASHFOLD M N R, et al. Effects of thickness and cycle parameters on fretting wear behavior of CVD diamond coatings on steel substrates[J]. *Surface & coatings technology*, 2010, 205(1): 158-167.
- [31] YANG T, WEI Q, YAO Q, et al. Microstructure evolution of thermal spray WC-Co interlayer during hot filament chemical vapor deposition of diamond thin films[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2015, 639: 659-668.
- [32] 刘兴龙, 王兵, 熊鹰, 等. 等离子体硼氮共渗预处理对硬质合金刀具表面金刚石涂层结合强度的影响[J]. *稀有金属*, 2016, 40(5): 460-466.
- LIU Xing-long, WANG Bing, XIONG Ying, et al. Adhesion between diamond film and cemented carbide affected by plasma boronitriding pretreatment[J]. *Chinese journal of rare metals*, 2016, 40(5): 460-466.
- [33] HARRIS S J, WEINER A M, PRAWER S, et al. Diamond film quality: Effects of gas phase concentrations on the Raman spectra[J]. *Journal of applied physics*, 1996, 80(4): 2187-2194.