

# Effect of Heat Treatment on Co Conversion and Growth of Diamond Coating on Cemented Carbide Surface

Jiwei Zeng<sup>1,2</sup>, Weiqiu Li<sup>2</sup>, Jihua Peng<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou Guangdong

<sup>2</sup>Conprofe Green Tools Co., Ltd., Guangzhou Guangdong

Email: zjw1020@qq.com, weiqiu.li@conprofetools.com, jhpeng@scut.edu.cn

Received: Jun. 26<sup>th</sup>, 2020; accepted: Jul. 10<sup>th</sup>, 2020; published: Jul. 17<sup>th</sup>, 2020

## Abstract

The Co on the surface of YG6 cemented carbide was transformed into Co compound by heat treatment. Then the diamond coating of about 2.2  $\mu\text{m}$  thickness was deposited on the surface of YG6 carbide after heat treatment by using the self-developed hot filament CVD equipment. X-ray diffractometer, scanning electron microscope, Raman spectrometer, X-ray photoelectron spectrometer and Rockwell hardness tester were used to characterize the surface phase and organization of YG6 carbide and the quality of diamond coating after heat treatment. The analysis results show that the Co in certain depth of surface layer of cemented carbide can be completely transformed into  $\text{Co}_3\text{W}$  by heat treatment. The conversion layer can prevent Co diffusion to diamond coating and effectively promote the nucleation and growth of diamond coating. The low  $\text{H}_2$  content in the heat treatment atmosphere leads to the oxidation of part of Co, which will reduce the quality of diamond coating and lead to the formation of cauliflower-like nano-diamond coating. Severe oxidation will even make diamond coating unable to form.

## Keywords

Hot Treatment, Cemented Carbide, Diamond Coating

## 热处理对硬质合金表面Co转变及生长金刚石涂层的影响

曾己伟<sup>1,2</sup>, 李伟秋<sup>2</sup>, 彭继华<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州

<sup>2</sup>广州汇专绿色工具有限公司, 广东 广州

Email: zjw1020@qq.com, weiqiu.li@conprofetools.com, jhpeng@scut.edu.cn

\*通讯作者。

收稿日期：2020年6月26日；录用日期：2020年7月10日；发布日期：2020年7月17日

## 摘要

利用热处理将YG6硬质合金表层的Co转变为Co化合物，然后采用自行研发的热丝CVD设备在热处理后的YG6硬质合金表面沉积约2.2  $\mu\text{m}$ 厚度的金刚石涂层。采用X射线衍射仪、扫描电子显微镜、拉曼光谱仪、X射线光电子能谱仪、洛氏硬度计对热处理后的YG6硬质合金表层物相与组织、金刚石涂层质量进行表征。分析结果表明，采用热处理可将硬质合金表层一定深度内的Co完全转化为 $\text{Co}_3\text{W}$ 。该转化层可阻挡Co扩散至金刚石涂层，有效促进金刚石涂层的形核和生长。热处理气氛中的 $\text{H}_2$ 含量过低使部分Co被氧化，将降低金刚石涂层质量，导致菜花状纳米金刚石涂层形成，氧化严重时甚至会使得金刚石涂层无法形成。

## 关键词

热处理，硬质合金，金刚石涂层

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 介绍

当前金刚石涂层硬质合金刀具在先进制造业极具前景。金刚石涂层刀具失效多来源于涂层剥落[1] [2] [3]。剥落主要原因有两个：1) Co 石墨催化效应；2) 热膨胀系数不匹配[4] [5] [6] [7]。目前已采用不少预处理方法，诸如酸蚀[8]、过渡层等等[9]-[14]，以及采用渗硼将硬质合金表面 Co 转变为 Co-W-B 或 Co-B 化合物，可改善涂层结合力[15] [16]。虽然采用脱碳热处理可使基体表面粗糙化[17] [18]，但脱碳过程中表面 Co 的转化及其对随后生长金刚石涂层的影响缺乏相关报道。本文表明采用管式炉及相应热处理气氛，可望将硬质合金表面的 Co 转化为  $\text{Co}_3\text{W}$ ，促进热丝化学气相沉积(HFCVD)金刚石涂层生长。

## 2. 实验材料与方法

采用市场购置的 6wt.% Co 硬质合金(Extramet)。管式炉热处理前，分别在去离子水和丙酮中对样品进行超声清洗 15 分钟。三种不同气氛处理条件，分别是 A#1: 纯  $\text{N}_2$ ；A#2:  $\text{N}_2/\text{H}_2 = 50/3$ ；A#3:  $\text{N}_2/\text{H}_2 = 50/6$ 。固定处理温度  $700^\circ\text{C}$ 、时间 4 h，总气压为常压。

沉积金刚石前，采用 5wt.% 的 50 nm 粒度的纳米金刚石粉乙醇悬浊液在预处理样品表面超声植晶 30 min。采用自主研发的热丝 CVD 设备沉积金刚石涂层，工艺参数包括： $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5/100$ ，沉积温度  $800^\circ\text{C}$ ，丝基距 5 mm，热丝温度  $2200^\circ\text{C}$ ，气压 4 KPa，沉积时间 8 h。沉积后的 A#1、A#2、A#3 样品分别编号为 Dia-A#1、Dia-A#2、Dia-A#3。

样品表面物相结构由 Bruker XRD 掠射模式进行表征(Cu  $K\alpha$  射线，工作电压是 40 kV，扫描范围是  $(30^\circ\sim 90^\circ)$ 。表面/截面形貌、成分由蔡司 Merlin 扫描电子显微镜及 Newton 能谱仪进行表征。表面元素价态由 Thermo Fisher Scientific K-Alpha XPS 进行表征(Al  $K\alpha$  射线，束斑尺寸 400  $\mu\text{m}$ ，步距 0.050 eV)。涂层质量由 HJY LabRAM Arami 拉曼光谱仪进行表征(激光功率 5 mV，波长 532 nm，计数时间 5 s)。涂层结合力由 FT LC-200R 型洛氏硬度计作定性表征(HRC 压痕，加载时间是 15 s)。

为获得 Co 化合物在样品表面的深度分布,进行了各种金相腐蚀以及背散射电镜照片表征,但效果不理想。故采用涂层球磨仪在表面磨出一定直径的球坑(由三角函数计算得球坑深度),将该球坑精磨抛光至不可观察为止,以便采用 XPS 表征不同深度的 Co 价态从而间接获得 Co 化合物的深度分布。

### 3. 实验结果与分析

#### 3.1. 热处理后硬质合金表面的物相与组织

图 1 是 A#1~A#3 样品表面 XRD 谱图和形貌。热处理后 A#1~A#3 样品表面 Co 部分或全部转化为  $\text{Co}_3\text{W}$ 。图 1(d)中存在许多富集 O 元素的白色板条晶体;图 1(e)中存在许多弥散于深灰色区域的 O 与 Co 含量相当的白色小颗粒;图 1(f)中深灰色区域富集 Co,结合 XRD 判断为  $\text{Co}_3\text{W}$ 。

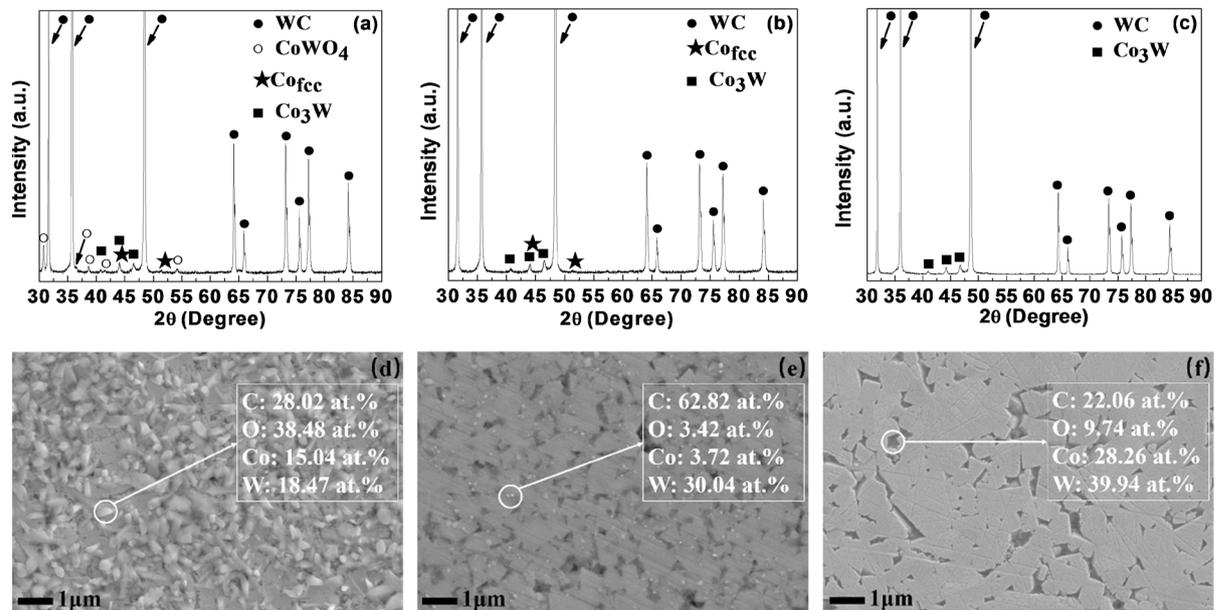
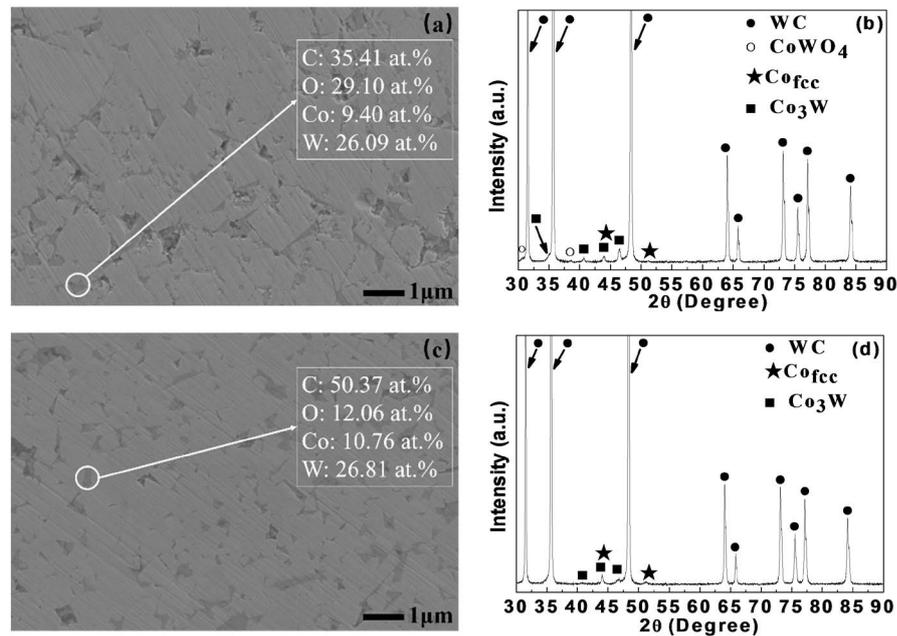


Figure 1. XRD patterns and surface morphology of samples (a)/(d): A#1; (b)/(e): A#2; (c)/(f): A#3

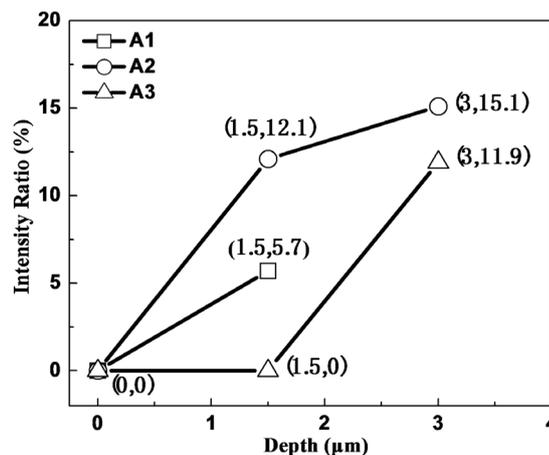
图 1. 样品表面 XRD 谱图及表面形貌(a)/(d): A#1; (b)/(e): A#2; (c)/(f): A#3

图 2 是 A#1 和 A#2 样品轻微抛掉约  $1\ \mu\text{m}$  后的表面形貌和 XRD 谱图。由于 A#3 样品表面无 A#1 和 A#2 样品表面白色物质的特征,故不作抛光及表征。图 1 中 A#1 和 A#2 样品表面的白色板条晶体和白色小颗粒基本消失。A#1 样品表面的  $\text{CoWO}_4$  物相强度明显降低,  $\text{Co}_3\text{W}$  物相强度变化不明显,低倍选区 EDS 显示其表面 O 含量从原来的 33.73at.%降至 10.51at.%,表明热处理后 A#1 的白色板条是  $\text{CoWO}_4$  晶体。A#2 样品抛光前后其 XRD 谱图皆无氧化物的物相存在,低倍选区 EDS 显示表面 O 含量从原来的 4.19at.%降为 0,估计该白色小颗粒是含 Co 氧化物。EDS 显示图 2(a)和图 2(c)标示的深灰色区域中 Co:W 的原子比接近 3:1,结合 XRD 判断为  $\text{Co}_3\text{W}$ 。

对 A#1~A#3 样品不同深度处作 XPS Co2p 表征,并作高斯-洛伦兹分峰拟合[19],计算 0 价态 Co 峰面积与所有不同价态 Co 峰面积之和的比值(记作 k)。k 值在 A#1~A#3 中随深度的变化如图 3 所示。在样品的  $1.5\ \mu\text{m}$  深度处, A#1 样品 k 值为 5.7%,而 A#2 样品为 12.1%。前者表面氧化严重,导致同等深度处, k 值更小。当  $\text{H}_2$  含量增加, A#3 样品在  $1.5\ \mu\text{m}$  深度处的 k 值为 0,当深度达到  $3\ \mu\text{m}$  时, k 值为 11.9%,说明 A#3 样品至少在  $1.5\ \mu\text{m}$  以内不存在 0 价态的 Co,即在一定的范围内,  $\text{H}_2$  含量的增加有利于  $\text{Co}_3\text{W}$  的转化。



**Figure 2.** Surface morphology and XRD patterns of samples after slightly polishing (a)/(b): A#1; (c)/(d): A#2  
**图 2.** 样品轻微抛光后的表面形貌和 XRD 谱图(a)/(b): A#1; (c)/(d): A#2



**Figure 3.** k Value in different samples vary with depth  
**图 3.** 不同样品中的 k 值随深度的变化

### 3.2. 硬质合金表面 Co 的化合物对金刚石涂层生长的影响

图 4(a)、图 4(c)、图 4(d)分别是 Dia-A#1、Dia-A#2、Dia-A#3 的 XRD 谱图。图 4(b)是 Dia-A#1 的表面形貌。A#1 样品沉积后的表面覆盖了一层黑色的灰，未检测到金刚石物相。从图 1~3 结果看，A#1 表面部分 Co 转化为  $\text{Co}_3\text{W}$ ，部分被氧化为  $\text{CoWO}_4$ 。后者在沉积气氛中容易被还原为 Co，产生严重的石墨催化效应[4] [5] [6]。沉积后 A#1 样品表面未检测到  $\text{Co}_3\text{W}$ ，但二元 Co-W 相图表明  $\text{Co}_3\text{W}$  在  $1000^\circ\text{C}$  以下是稳定存在的[20]，说明  $\text{Co}_3\text{W}$  在含碳沉积氛围不稳定。图 4(b) Dia-A#1 样品中位置 1 和 2 的 C 含量高达 88.86at.%和 85.92at.%，很可能是植晶时表面吸附的残留纳米金刚石颗粒或者处于形核期的金刚石颗粒。因为 XRD 未检测到金刚石物相，表明 Dia-A#1 表面这样的颗粒含量极少。

图 5 是 Dia-A#2 和 Dia-A#3 样品的表面/截面形貌及 EDS 线扫描谱图。二者表面形貌差异较大，前者

呈现为菜花状的纳米金刚石形貌，后者呈现为结晶度高且晶面发育完整的微米晶金刚石形貌，二者的涂层厚度都约为 2.2  $\mu\text{m}$ 。

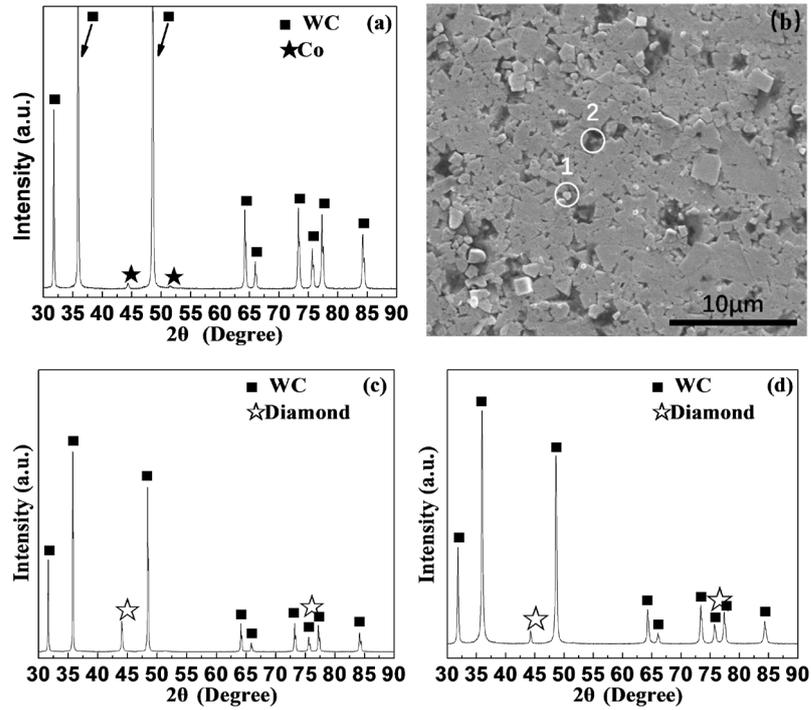


Figure 4. XRD patterns of Dia-A#1 (a), Dia-A#2 (c) and Dia-A#3 (d) and surface morphology of Dia-A#1 (b)  
 图 4. Dia-A#1 (a)、Dia-A#2 (c)、Dia-A#3 (d)样品表面 XRD 谱图及 Dia-A#1 (b)样品表面形貌

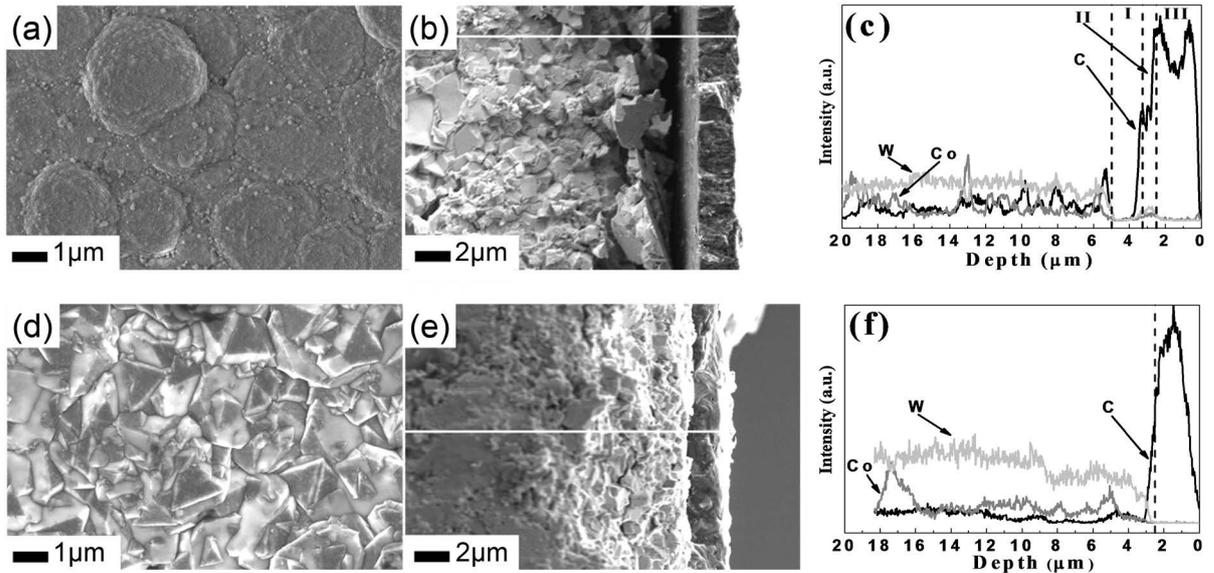


Figure 5. Surface/section morphology and EDS analysis (a)-(c): Dia-A#2; (d)-(f): Dia-A#3  
 图 5. 表面/截面形貌和 EDS 分析(a)-(c): Dia-A#2; (d)-(f): Dia-A#3

图 5(b)是 Dia-A#2 的截面形貌图，涂层与基体分离可能是产生图 5(c)的 EDS 曲线分为 I、II 区域的原因，I 区中所有元素信号均为 0。III 区域左侧出现 Co 信号，该信号可能：1) Co 扩散进入碳涂层，同时

导致石墨催化效应[4] [5] [6]; 2) 涂层分离时黏在基体的 Co 相。因为靠近界面层附近存在 Co, 使 III 区碳含量出现分峰现象。Dia-A#2 涂层的表面附近(III 区域中)又有 Co 信号[21], 这一现象表明 Co 扩散在生长的碳涂层中的分布不均匀。正是因 A#2 样品表面部分 Co 转变为在沉积还原气氛中不稳定的氧化物, 在热丝沉积过程中容易被还原为 0 价态 Co, 增强了金刚石涂层生长中的石墨化。

图 5(f)是 Dia-A#3 涂层的 EDS 成分检测结果, 可以认为碳涂层中 Co 信号比 Dia-A#2 弱很多; 或者合理假定 Dia-A#3 涂层中无 Co。这说明一定深度的 Co 几乎完全转变为  $\text{Co}_3\text{W}$  化合物后, 能有效地起到阻挡 Co 扩散的作用。该化合物在沉积过程中虽然会分解, 但该分解反应未造成明显的石墨化。其中深入机理有待进一步分析。

图 6 是 Dia-A#2 和 Dia-A#3 样品经高斯分峰拟合后的 Raman 光谱, 拟合所得数据如表 1 所示。Dia-A#2、Dia-A#3 样品的金刚石峰位分别是  $1337.5\text{ cm}^{-1}$  和  $1335.1\text{ cm}^{-1}$ , 均表现为残余压应力, 且后者小于前者[22]。  $1580\text{ cm}^{-1}$  及  $1350\text{ cm}^{-1}$  附近的峰位对应以  $\text{sp}^2$  键结合的石墨相;  $1140\text{ cm}^{-1}$  和  $1480\text{ cm}^{-1}$  附近的峰位对应反式聚乙炔(TAP) [13] [23] [24]。Dia-A#3 样品的金刚石峰 FWHM 小于 Dia-A#2 样品, 结晶度高, 与其表面形貌结果一致[25]。Q 因子( $Q = I(\text{T}2\text{g})/[I(\text{D}) + I(\text{G})]$ )能反映涂层中金刚石物相纯度[14], 表明 Dia-A2 涂层中石墨成分相对较高, 这与表层钴氧化物转变为 0 价态 Co、促进石墨催化有关[4] [6]; 表面呈现出菜花状的纳米金刚石涂层形貌[26] [27]。而 A#3 样品表面一定深度 Co 几乎完全转化为  $\text{Co}_3\text{W}$  化合物, 该化合物虽然在 HFCVD 工况下不稳定, 但可有效抑制表面 Co 向涂层的扩散及涂层的石墨化, 获得晶面发育完整的微米晶金刚石形貌。

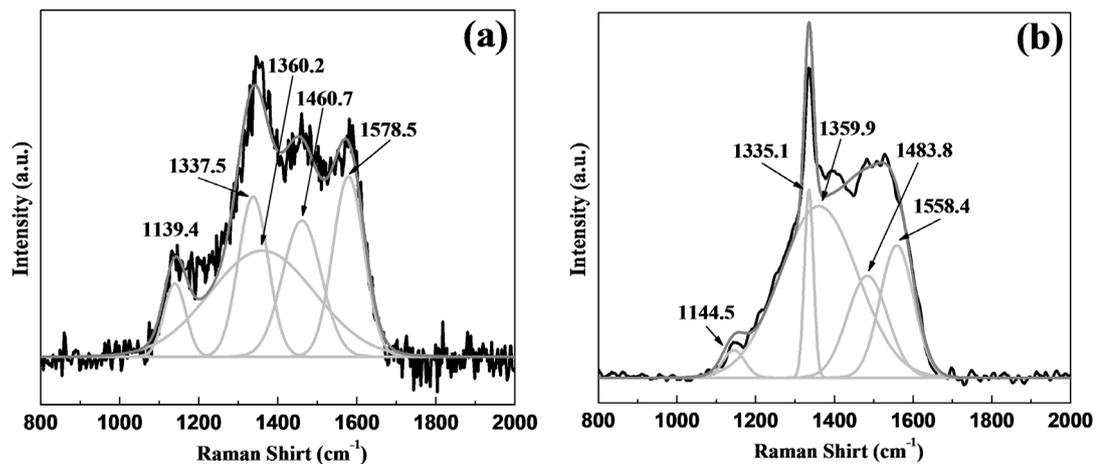


Figure 6. Raman spectrum (a): Dia-A#2; (b): Dia-A#3

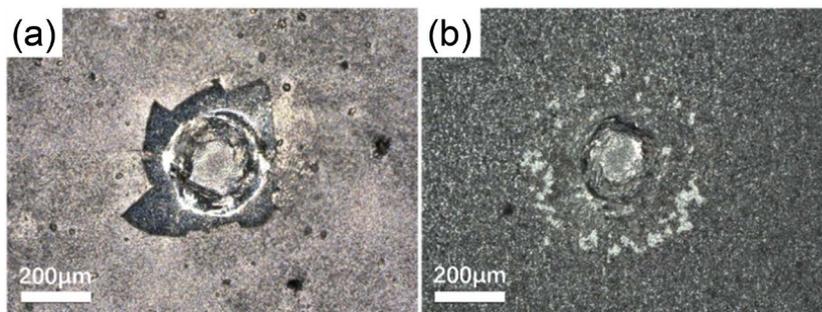
图 6. Raman 光谱(a): Dia-A#2; (b): Dia-A#3

Table 1. The result of peak fitting of Raman spectrum (a): Dia-A#2; (b): Dia-A#3

表 1. 拉曼光谱的分峰拟合结果(a): Dia-A#2; (b): Dia-A#3

编号	T <sub>2g</sub> Peak	G Peak	D Peak	FWHM(T <sub>2g</sub> )	I(T <sub>2g</sub> )/[I(D)+I(G)]
Dia-A#2	1337.5	1578.5	1360.2	88.80	0.56
Dia-A#3	1335.1	1558.4	1359.9	26.88	0.62

图 7 是 Dia-A#2、Dia-A#3 的 HRC 压痕形貌。与 Dia-A#3 相比, Dia-A#2 涂层残余应力较大、涂层中石墨含量也较高, 导致其涂层结合力较弱, 在压痕附近出现涂层的大片崩落, 而 Dia-A#3 只是出现了少许的涂层崩落。Dia-A#3 金刚石涂层具有更好的结合力。



**Figure 7.** HRC indentation on the surface (a): Dia-A#2; (b): Dia-A#3  
**图 7.** 表面 HRC 压痕(a): Dia-A#2; (b): Dia-A#3

#### 4. 结论

热处理将硬质合金表层 Co 几乎转化为多种化合物相。当气氛中  $H_2$  含量小于 6% 时, 表层转化相为复相, 即  $Co_3W$  及  $CoWO_4$ ; 当气氛中  $N_2/H_2 = 50/6$  时, 可使约  $1.5 \mu m$  内亚表层的 Co 几乎全部转化为  $Co_3W$ 。尤其当亚表层的 Co 仅以  $Co_3W$  存在时, 可以在热丝化学气相沉积金刚石时起到阻挡基体 Co 的向外扩散, 有效地抑制涂层生长时的石墨化效应。

#### 基金项目

本文得到广州科技计划项目(编号: 201902010018、201807010091)及广东省科技计划项目(编号: 2015B090923006)的支持。

#### 参考文献

- [1] Yuan, Z., Guo, Y., Li, C., Liu, L., Yang, B., Song, H., Zhai, Z., Lu, Z., Li, H., Staedler, T., Huang, N and Jiang, X. (2020) New Multilayered Diamond/ $\beta$ -SiC Composite Architectures for High-Performance Hard Coating. *Materials and Design*, **186**, Article ID: 108207. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108207>
- [2] Yan, G., Wu, Y., Cristea, D., Lu, F., Wang, Y., Zhao, D., Tierenan, M. and Liu, L. (2019) Machining Performance of Hard-Brittle Materials by Multi-Layer Micro-Nano Crystalline Diamond Coated Tools. *Results in Physics*, **13**, Article ID: 102303. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102303>
- [3] Ramasubramanian, K., Arunachalam, N. and Ramachandra Rao, M.S. (2019) Wear Performance of Nano-Engineered Boron Doped Graded Layer CVD Diamond Coated Cutting Tool for Machining of Al-SiC MMC. *Wear*, **426-427**, 1536-1547. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.12.004>
- [4] Esconjauregui, S., Whelan, C.M. and Maex, K. (2009) The Reasons Why Metals Catalyze the Nucleation and Growth of Carbon Nanotubes and Other Carbon Nanomorphologies. *Carbon*, **47**, 659-669. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.047>
- [5] 郭晓光, 刘涛, 翟昌恒, 苑泽伟, 金洙吉, 郭东明. 过渡金属作用下的金刚石石墨化机理研究[J]. 机械工程学报, 2016, 52(20): 23-29.
- [6] Li, X.J., He, L.L., Li, Y.S. and Yang, Q. (2019) Catalytic Graphite Mechanism during CVD Diamond Film on Iron and Cobalt Alloys in  $CH_4-H_2$  Atmospheres. *Surface & Coatings Technology*, **360**, 20-28. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.120>
- [7] Wang, X., Wang, C., He, W. and Sun, F. (2018) Co evolutions for WC-Co with Different Co Contents during Pretreatment and HFCVD Diamond Film Growth Processes. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **28**, 469-486. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64680-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64680-1)
- [8] Deuerler, F., Berg, H., Tabersky, R., Freundlieb, A., Pies, M. and Buck, V. (1996) Pretreatment of Substrate Surface for Improved Adhesion of Diamond Films on Hard Metal Cutting Tools. *Diamond and Related Materials*, **5**, 1478-1489. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(96\)00569-9](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(96)00569-9)
- [9] Ye, F., Li, Y., Sun, X., Yang, Q., Kim, C. and Odeshi, A.G. (2016) CVD Diamond Coating on WC-Co Substrate with Al-Based Interlayer. *Surface & Coatings Technology*, **308**, 121-127. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.088>
- [10] Fischer, M., Chandran, M., Akhvediani, R. and Hoffman, A. (2016) Interplay between Adhesion and Interfacial Prop-

- erties of Diamond Films Deposited on WC-10%Co Substrates Using a CrN Interlayer. *Diamond & Related Materials*, **70**, 167-172. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.10.021>
- [11] Park, J., Lee, H., Lee, W. and Baik, Y. (2014) Effect of TiAl-Based Interlayer on the Surface Morphology and Adhesion of Nanocrystalline Diamond Film Deposited on WC-Co Substrate by Hot Filament CVD. *Surface & Coatings Technology*, **258**, 108-113. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.09.053>
- [12] Hei, H., Ma, J., Li, X., Yu, S., Tang, B., Shen, Y. and Tang, W. (2015) Preparation and Performance of Chemical Vapor Deposition Diamond Coatings Synthesized onto the Cemented Carbide Micro-End Mills with a SiC Interlayer. *Surface & Coatings Technology*, **261**, 272-277. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.019>
- [13] Wang, G., Lu, X., Ding, M., Liu, Y., Tang, W. and Zhang, B. (2017) Diamond Coatings Deposited on Cemented Carbide Substrates with SiC as Interlayers: Preparation and Erosion Resistance Tests. *Diamond & Related Materials*, **73**, 105-113. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.08.004>
- [14] Peng, J., Zeng, J., Xiong, C. and Li, L. (2020) The Effect of Interlayer Reactivity on the Quality of Diamond Coating by HFCVD Deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, **835**, Article ID: 155035. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155035>
- [15] Tang, W., Wang, Q., Wang, S. and Lu, F. (2002) A Comparison in Performance of Diamond Coated Cemented Carbide Cutting Tools with and without a Boride Interlayer. *Surface and Coatings Technology*, **153**, 298-303. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01694-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01694-2)
- [16] Tang, W., Wang, S. and Lu, F. (2000) Preparation and Performance of Diamond Coatings on Cemented Carbide Inserts with Cobalt Boride Interlayers. *Diamond and Related Materials*, **9**, 1744-1748. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00285-5](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00285-5)
- [17] Lai, W., Wu, Y., Chang, H. and Lee, Y. (2011) Enhancing the Adhesion of Diamond Films on Cobalt-Cemented Tungsten Carbide Substrate Using Tungsten Particles via MPCVD System. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 4433-4438. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.149>
- [18] Sun, F.H., Zhang, Z.M., Chen, M. and Shen, H.S. (2003) Improvement of Adhesive Strength and Surface Roughness of Diamond Films on Co-Cemented Tungsten Carbide Tools. *Diamond and Related Materials*, **12**, 711-718. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00345-X](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00345-X)
- [19] Guo, S., Bao, R., Li, S., Ye, Y., Zhu, E., Wang, W., Zhang, Y., Chen, H. and Ye, Y. (2020) The role of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu, Mo and Mo<sub>2</sub>C Additives on Optimizing the Corrosion Resistance of WC-6Co Cemented Carbide in HCl and NaOH Solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, **827**, Article ID: 154269. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154269>
- [20] Okamoto, H. (2002) Co-W (Cobalt-Tungsten). *Journal of Phase Equilibria*, **23**, Article No. 193. <https://doi.org/10.1361/1054971023604206>
- [21] Donnet, J.B., Paulmier, D., Oulanti, H. and Le Huu, T. (2004) Diffusion of Cobalt in Diamond Films Synthesized by Combustion Flame Method. *Carbon*, **42**, 2215-2221. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.04.034>
- [22] Dumpala, R., Ramamoorthy, B. and Rao, M.S.R. (2014) Graded Composite Diamond Coatings with Top-Layer Nanocrystallinity and Interfacial Integrity: Cross-Sectional Raman Mapping. *Applied Surface Science*, **289**, 545-550. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.035>
- [23] Hua, C., Yan, X., Wei, J., Guo, J., Liu, J., Chen, L., Hei, L. and Li, C. (2017) Intrinsic Stress Evolution during Different Growth Stages of Diamond Film. *Diamond & Related Materials*, **73**, 62-66. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.12.008>
- [24] Yeh, C., Chang, H., Leou, K. and Lin, I. (2016) Plasma Post-Treatment Process for Enhancing Electron Field Emission Properties of Ultrananocrystalline Diamond Films. *Diamond & Related Materials*, **63**, 197-204. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.10.013>
- [25] Tian, Q., Huang, N., Yang, B., Zhuang, H., Wang, C., Zhai, Z., Li, J., Jia, X., Liu, L. and Jiang, X. (2017) Diamond/ $\beta$ -SiC Film as Adhesion-Enhanced Interlayer for Top Diamond Coatings on Cemented Tungsten Carbide Substrate. *Journal of Materials Science & Technology*, **33**, 1097-1106. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.06.005>
- [26] Wang, T., Xin, H.W., Zhang, Z.M., Dai, Y.B. and Shen, H.S. (2004) The Fabrication of Nanocrystalline Diamond Films Using Hot Filament CVD. *Diamond and Related Materials*, **13**, 6-13. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2003.08.014>
- [27] Almeida, F.A., Carrapichano, J.M., Fernandes, A.J.S., Sacramento, J., Silva, R.F. and Oliveira, F.J. (2011) Nanocrystalline CVD Diamond Coatings for Drilling of WC-Co Parts. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **29**, 618-622. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.04.008>