第 48 卷第 4 期
2020 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 4
April，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190631

过渡层 Cr/Cr-Si 中 Si 含量对不锈钢表面生长金刚石薄膜的影响

李 晓[1]，刘 成[1]，陈道勇[2]，陈成克[1]，李传星[1]，李吉泉[3]，蒋梅燕[1]，胡晓君[1]

(1. 浙江工业大学材料科学与工程学院，杭州 310014；2. 航天材料及工艺研究所，北京 100076；
3. 浙江工业大学机械工程学院，杭州 310014)

摘 要：为了在不锈钢表面制备出高结合力的致密金刚石薄膜，采用磁控溅射制备了不同 Si 含量 Cr/Cr-Si 薄膜为过渡层，采用热丝化学气相沉积法制备金刚石薄膜。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和 Raman 光谱等手段进行分析。结果表明，Si 含量为 12.7%(摩尔分数)时，Cr-Si 层由 Cr(Si)固溶体组成，Fe 原子向外扩散速率降低，金刚石薄膜致密且与不锈钢之间的附着力优异。

关键词：金刚石薄膜；不锈钢；过渡层；铬-硅
中图分类号：TB383　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)04–0608–07
网络出版时间：2020–01–15



Effect of Si Content on Cr/Cr-Si Interlayer on Diamond Film Growth on Stainless Steel Surface

LI Xiao[1], *LIU Cheng*[1], *CHEN Daoyong*[2], *CHEN Chengke*[1], *LI Chuanxing*[1], *LI Jiquan*[3], *JIANG Meiyan*[1], *HU Xiaojun*[1]
(1. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;
2. Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076, China;
3. College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: In order to adhere diamond film onto stainless steel surface, a Cr/Cr-Si film was selected as an interlayer and deposited *via* magnetron sputtering. Diamond film was deposited *via* hot-filament chemical vapor deposition. All the samples were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy, *etc*.. The results show that Cr-Si layer is composed of Cr(Si) solid solution, and the diffusion rate of Fe atoms decreases when Si content is 12.7% (in mole). The diamond film is dense and strongly adhere onto the stainless steel surface.

Keywords: diamond film; stainless steel; interlayer; chromium-silicon

金刚石薄膜具有高硬度、高热导率和良好生物相容性等优异性能[1–5]。在不锈钢上生长金刚石薄膜，可以提高不锈钢硬度、耐磨性、耐腐蚀性等，使其具有良好的生物相容性，在食品、医疗器械等行业中存在巨大的应用前景[6–8]。然而，在不锈钢上直接沉积金刚石薄膜存在以下问题：1) 不锈钢和金刚石之间热膨胀系数差异大，导致在化学气相沉积(CVD)降温过程中产生大的热应力而使薄膜从基体上脱落[9–10]；2) 由于碳在不锈钢中的扩散速率大且溶解度高，很难在不锈钢上达到碳饱和，无法形成连续的金刚石薄膜[11]；3) 不锈钢中铁、镍元素的催化作用使石墨相优先形成，导致金刚石薄膜黏附性差[11]。

收稿日期：2019–09–16。　修订日期：2019–11–20。
基金项目：浙江省自然科学基金项目(LY18E020013)；国家自然科学基金重点项目(U1809210)；国际科技合作项目(2014DFR51160)；国家重点研发计划中欧国际合作项目(2016YFE0133200)；欧盟地平线 2020 研究与创新人员交流计划(734578)；浙江省重点研究发展计划一带一路国际合作项目(2018C04021)；国家自然科学基金(51575491)。
第一作者：李 晓(1981—)，男，博士，副教授。
通信作者：胡晓君(1974—)，女，博士，教授。

Received date: 2019–09–16.　**Revised date:** 2019–11–20.
First author: LI Xiao (1981–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: lixiaobruce@163.com
Correspondent author: HU Xiaojun (1974–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: huxj@zjut.edu.cn

上述问题常通过在不锈钢与金刚石之间引入过渡层来解决。到目前为止，已研究了多种过渡层，例如 Cr[12–13]、Ti[14]、Pt[15]、Al[16–17]、CrN[18–20]和 CrN/Al[21]等。在这些过渡层中，Cr 过渡层由于具有较低的热膨胀系数和易于形成碳化物等特征，表现出较好的结合力[22]，尤为受到关注。但采用 Cr 过渡层在不锈钢衬底上沉积金刚石薄膜仍存在膜层结合力不足、容易脱落等问题。研究表明，在 Cr 中添加 Si 元素，将形成 Cr(Si)固溶体和铬硅化合物[23–24]，可能改变 Fe、C 互扩散能力，生长出结合力优异的金刚石薄膜。然而到目前为止，尚未见到以 Cr/Cr-Si 为过渡层生长金刚石薄膜的报道。本工作利用磁控溅射在不锈钢表面制备不同硅含量的 Cr/Cr-Si 过渡层，研究了其对金刚石薄膜生长的影响。

1　实验

1.1　Cr/Cr-Si 过渡层的制备

以 10 mm×10 mm×2 mm 的 3Cr13 不锈钢为衬底。样品前处理如下：以 600、800、1 000、1 200、1 500 和 2 000 目 SiC 砂纸分别对试样表面进行打磨，将打磨后的样品放入丙酮中超声 30 min，再放入无水乙醇中超声 20 min，取出样品，用 N_2 吹干。将经过前处理的样品放入磁控溅射离子设备(中国科学院沈阳科学仪器股份有限公司，JGP-450 型)真空室内沉积 Cr/Cr-Si 过渡层，Cr 层、Cr-Si 层厚度约为 1 μm。沉积过程中，设定工作气压为 0.8 Pa，偏压为–100 V，衬底温度为 300 ℃，控制沉积过程中 Cr 靶功率为 100 W，Si 靶电源功率分别为 0、50、100、150 和 200 W。样品相应记为 Si-0、Si-50、Si-100、Si-150 和 Si-200。

1.2　金刚石薄膜的制备

将沉积 Cr/Cr-Si 过渡层的样品置于由 0.2 g 金刚石粉末(平均粒径 0.1 μm)、0.2 g 氧化铝颗粒(平均粒径 63 μm)和 20 mL 丙酮配制的溶液中进行超声种晶 30 min，取出样品置于丙酮溶液中超声 3 min(去除表面松散的金刚石颗粒)。将种晶后样品吹干，放入热丝化学气相沉积设备中(上海交通大学研制，JUHFCVD001 型)，采用两步降功率法[10]进行金刚石膜沉积。第 1 步沉积功率为 1 800 W，沉积时间 20 min；第 2 步沉积功率为 1 600 W，沉积时间 50 min。沉积过程中，工作气压为 1.5 kPa，偏流 4 A，丙酮载气(H_2)流量为 80 mL/min，H_2 流量 200 mL/min。将 Si-0、Si-50、Si-100、Si-150 和 Si-200 上生长的金刚石薄膜样品依次记为：Si-0-D、Si-50-D、Si-100-D、Si-150-D 和 Si-200-D。

1.3　材料表征

采用美国 FEI 公司的 Nova NanoSEM 450 型场发射扫描电子显微镜和德国 Bruker 公司的 EDX 型能谱仪对样品表面形貌和成分进行表征。能谱检测时加速电压为 15 kV。采用日本 Rigaku 公司的 SmartLab 9 kW 型 X 射线衍射仪对薄膜物相进行掠入射 X 射线(GIXRD)检测，检测时扫描速率为 2 (°)/min。采用英国 Renishaw 公司的 InVia Plus 型共聚焦显微 Raman 光谱仪测试金刚石薄膜成分[27]，测试时激光源波长为 532 nm。根据 VDI 3198 指南[25]，采用 Rockwell C 压痕法对薄膜与衬底的结合力进行评价，检测时载荷大小为 1 470 N。

2　结果与讨论

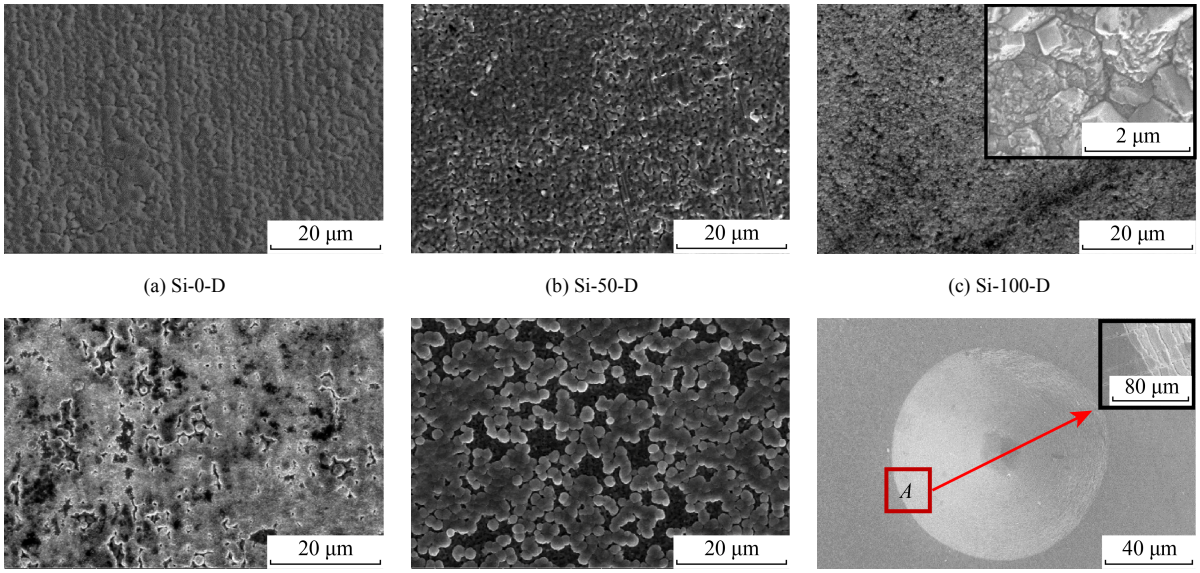
如表 1 所示，Si 靶功率 0、50、100、150 和 200 W 下沉积过渡层的硅含量分别为 0、6.0%、12.7%、22.1%和 33.2%(摩尔分数，下同)，在过渡层上沉积金刚石薄膜，结果如图 1 所示。样品 Si-0-D 和 Si-50-D 表面存在一层连续的薄膜，薄膜中含有许多微孔。样品 Si-100-D 的表面覆盖着一层连续致密的薄膜，显微结构具有刻面的晶粒。样品 Si-150-D 和 Si-200-D 表面都覆盖着一层含有孔洞的薄膜，后者孔洞所占比例大。图 2 为样品表面的能谱(EDS)，具体元素含量见表 2。由表 2 可见，样品 Si-0-D 和 Si-50-D 表面 C 含量明显偏低，Cr 含量远大于基体的 Cr 含量 14%，说明含碳薄膜可能在与过渡层的界面处脱落。样品 Si-100-D、Si-150-D 和 Si-200-D 表面碳含量都在 94%以上，说明在样品表面形成了含碳膜。另外，对样品 Si-100-D 进行了 Rockwell 压痕实验，压痕形貌如图 1f 所示。由图 1f 可见，样品表面薄膜未发生脱落，压痕周围有辐射状裂纹，说明样品 Si-100-D 表面的碳膜结合力优异。由于 Si-150-D 和 Si-200-D 样品表面的碳膜不致密，不能在实际中应用，未进行压痕实验。图 3 为样品 Si-100-D 的截面背散射 SEM 照片。从图 3 可以观察

表 1　不同 Si 靶功率下制备的 Cr/Cr-Si 过渡层成分

Table 1　Chemical composition of Cr/Cr-Si interlayers deposited at different Si target powers　　*x*/%

Sample	Si	Cr	Fe
Si-0	0.0	98.9	1.1
Si-50	6.0	92.8	1.2
Si-100	12.7	86.5	0.8
Si-150	22.1	77.0	0.9
Si-200	33.2	65.8	1.0

x is mole fraction.



(a) Si-0-D (b) Si-50-D (c) Si-100-D

(d) Si-150-D (e) Si-200-D (f) Si-100-D after Rockwell indentation

图 1 不同 Si 含量 Cr/Cr-Si 过渡层上沉积的金刚石膜表面 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of diamond films on stainless steel with Cr/Cr-Si interlayers with different Si contents

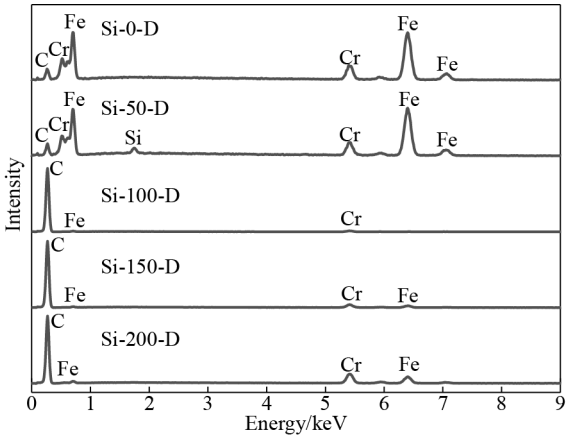


图 2 不同 Si 含量 Cr/Cr-Si 过渡层上沉积金刚石膜后样品的 EDS 谱

Fig. 2 EDS spectra of diamond films with Cr/Cr-Si interlayers with different Si contents

表 2 不同 Si 含量 Cr/Cr-Si 过渡层上生长的金刚石薄膜的成分

Table 2 EDS data of diamond films on stainless steel with Cr/Cr-Si interlayers with different Si content *x*/%

Sample	C	Fe	Cr	Si
Si-0-D	34.8	38.2	27.0	0.0
Si-50-D	36.2	39.1	24.6	0.1
Si-100-D	99.8	0	0.2	0.0
Si-150-D	96.1	2.5	1.4	0.0
Si-200-D	94.9	3.4	1.7	0.0

到 A 和 B 两个区域，A 区颜色偏黑。在背散射照片中原子序数小的元素因背散射电子产额小偏黑。认为 A 区为碳膜，厚度约为 0.9 μm。

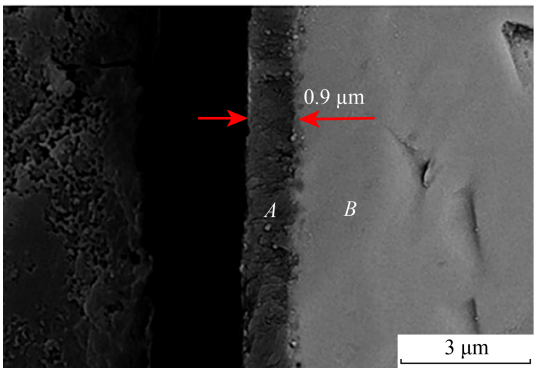


图 3 Si 含量为 12.7%的 Cr/Cr-Si 过渡层上沉积金刚石膜后的截面形貌

Fig. 3 Cross-section morphology of diamond films on stainless steel with Cr/Cr-Si interlayers [*x*(Si)=12.7%]

图 4 为不同 Si 含量 Cr/Cr-Si 过渡层表面生长金刚石薄膜的 Raman 谱。由图 4 可见，Si-0-D 和 Si-50-D Raman 谱基本一致，无金刚石峰。这与能谱分析的结果一致，进一步证明了金刚石膜已脱落。对其他样品的 Raman 谱，在约 1 140、1 200、1 332、1 350、1 470 和 1 580 cm^{-1} 位置，采用 Gaussian 函数进行拟合。1 140 和 1 470 cm^{-1} 峰对应反式聚乙炔[9]，1 200 cm^{-1} 峰对应于非晶 sp^3 碳[9]，1 332 cm^{-1} 对应于金刚石[9]，1 350 和 1 580 cm^{-1} 峰位对应于石墨的 D 带和 G 带[9]。拟合后得到 Si-100-D、Si-150-D 和 Si-200-D 的金刚石峰位置依次为 1 348、1 337 和 1 336 cm^{-1}，说明样品 Si-100、Si-150 和 Si-200 上生长的碳膜为金刚石薄膜，而且存在较大的内应力。通常，无应力金刚石峰位为 1 332 cm^{-1}[9]，峰位发生

偏移说明薄膜内存在残余应力，其应力大小可通过公式(1)[26]计算:

$$\sigma=k(v_d-v_0) \quad (1)$$

式中：σ 是应力(GPa)；k 是系数(–0.567 GPa/cm)；v_d 是 Raman 谱中金刚石的实际峰位值(cm^{-1})；v_0 是无应力金刚石峰位值，即 1 332 cm^{-1}。经计算得样品 Si-100-D、Si-150-D 和 Si-200-D 的金刚石薄膜应力值分别为 8.5、2.8 和 2.3 GPa。Si-150-D 和 Si-200-D 的金刚石膜应力低是因为薄膜表面存在孔洞，应力得到部分释放所致。

应力通常包括热应力和本征应力。热应力可根据公式(2)[26]计算：

$$\sigma=\frac{E}{1-v}\int_{20}^{T}(\alpha_f-\alpha_s)\mathrm{d}T \quad (2)$$

式中：σ 是热应力(GPa)；E 是金刚石的 Young 模量(1 050 GPa)；v 是金刚石薄膜的 Poisson 比(0.07)；T 是沉积温度(650 ℃)；α_f 是金刚石的热膨胀系数(2.819×10^{-6} K^{-1}，20~607 ℃)[27]；α_s 是不锈钢的热膨胀系数(11.67×10^{-6} K^{-1}, 20~500 ℃)[28]。样品 Si-100-D 中金刚石膜应力较大的原因如下。根据公式(2)，Si-100-D 样品的热应力为 6.3 GPa，约为残余应力的 74.1%，是应力的主要来源，与已有研究结果一致[26]。此外，从样品 Si-100-D 的 Raman 谱可见，样品中存在大量的非金刚石峰，如在约 1 140 和 1 470 cm^{-1} 处的反式聚乙炔峰等，说明样品中存在大量的非金刚石相，这也会导致本征压应力较大[29]。上述热应力计算时，金刚石的热膨胀系数取值温度范围略小于 CVD 沉积温度范围，对计算结果影响不大。虽然不锈钢的热膨胀系数取值温度范围与实际沉积温度范围有较大的偏差，但由于其随温度变化不大，对计算结果影响也可以忽略不计。另外，根据公式(3)[30]可计算金刚石的体积分数：

$$\varphi_D=\frac{A_D}{A_D+(A_C/233)} \quad (3)$$

式中：φ_D 是金刚石的体积分数；A_D 是金刚石峰的峰面积；A_C 是除金刚石峰之外剩余峰的峰面积。根据公式(3)，样品 Si-100-D、Si-150-D 和 Si-200-D 中的金刚石体积分数依次为 83.9%、45.3%和 42.2%，说明 Si-100-D 样品的金刚石含量高。

图 5 为不同 Si 含量的 Cr/Cr-Si 过渡层上生长金刚石后的 GIXRD 谱。由图 5 可见，样品 Si-50-D、Si-150-D 和 Si-200-D 由含铁元素的$(Fe,Cr)_7C_3$、Fe_3C 和不含铁元素的Cr_7C_3、$Cr_{23}C_6$组成。而样品 Si-100-D 只有由不含铁元素的 Cr_7C_3 和 $Cr_{23}C_6$ 组成，说明样品 Si-100 的 Cr/Cr-Si 过渡层阻铁效果好，而其它 Si 含量的过渡层阻铁效果差。进一步，通过模拟 CVD 沉积条件进行了如下实验：将沉积 Cr/Cr-Si 过渡层的样品真空封于石英管中，在 650 ℃保温 70 min，降温 180 min 后取出样品。利用 EDS 对处理前后 Cr/Cr-Si 过渡层中的 Fe 元素含量进行检测，图 6 是热处理后的 EDS 谱，具体元素含量列于表 3。对比热处理前样品成分(见表 1)，可以看出样品 Si-100 热处理前后过渡层中的 Fe 元素摩尔分数均为 0.8%，说明该 Si 含量的 Cr/Cr-Si 过渡层能有效阻碍 Fe 的向外扩散，与上述 GIXRD 结果吻合。Si-0、Si-50 和 Si-150 的过渡层热处理后 Fe 元素含量上升，说明 6.0%和 22.1%的 Si 加入改变了 Fe 在 Cr/Cr-Si 过渡层中的扩散系数，导致过渡层阻 Fe 扩散能力变

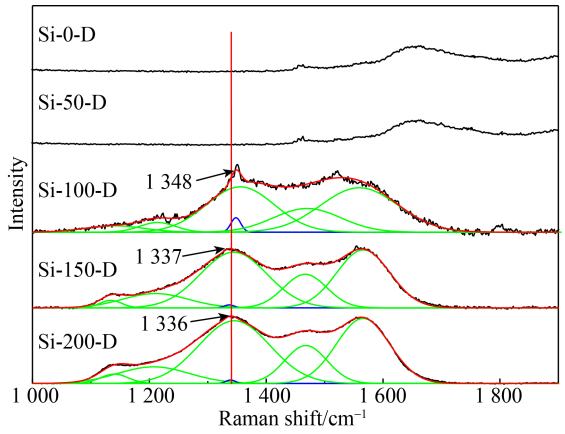


图 4　不同 Si 含量 Cr/Cr-Si 过渡层表面生长金刚石膜后样品的 Raman 谱

Fig. 4　Raman spectra of diamond films on stainless steel with Cr/Cr-Si interlayer at different Si contents

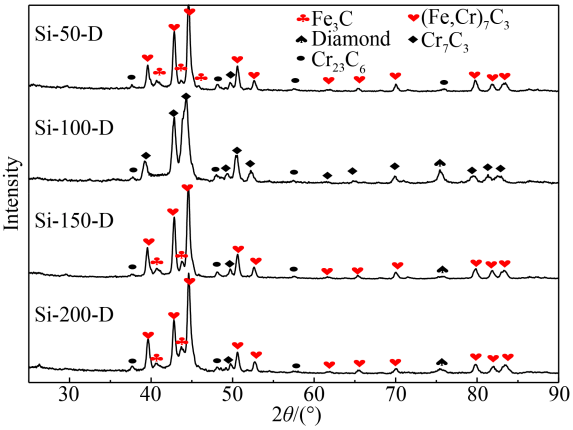


图 5　不同 Si 含量的 Cr/Cr-Si 过渡层生长金刚石膜后样品的 GIXRD 谱

Fig. 5　Grazing incidence XRD patterns (GIXRD) of diamond films on stainless steel with Cr/Cr-Si interlayer at different Si contents

差。样品 Si-200 的过渡层热处理后 Fe 的含量为 24.4%，说明此过渡层不能阻隔 Fe 元素的扩散。

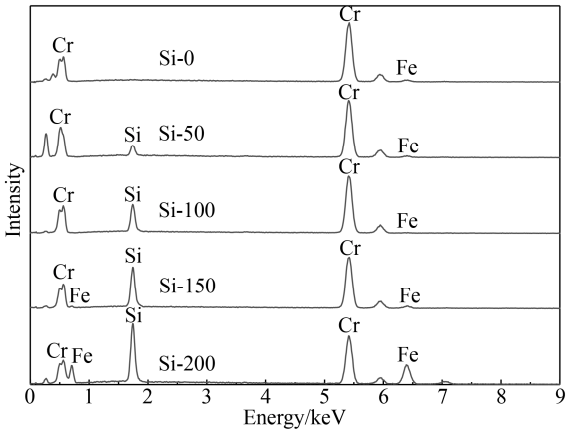


图 6 不同 Si 含量 Cr/Cr-Si 过渡层热处理后样品的 EDS 谱

Fig. 6 EDS spectra of samples with Cr/Cr-Si interlayer after heat treatment at different Si contents

表 3 样品 3Cr13/Cr/Cr-Si 热处理后的元素含量

Table 3 Element content in 3Cr13/Cr/Cr-Si samples after heat treatment *x*/%

Sample	Fe	Cr	Si
Si-0	5.2	94.8	0.0
Si-50	4.9	89.0	6.1
Si-100	0.8	86.7	12.5
Si-150	4.7	74.8	22.8
Si-200	24.4	49.0	26.6

为了探究不同 Si 含量的 Cr/Cr-Si 过渡层对 Fe 扩散的阻碍能力差别，对 3Cr13/过渡层样品物相进行了 GIXRD 检测，结果如图 7 所示。由图 7 可见，样品 Si-50 和 Si-100 中的过渡层都由固溶体 Cr(Si)组成，样品 Si-150 由 Cr_3Si 相组成，Si-200 样品由大量的 Cr_3Si 相和少量的 $CrSi_2$ 和 Cr_5Si_3 相组成。另外，样品 Si-0、Si-50、Si-100 中 Cr 和 Cr(Si)晶面(110)衍射峰和 Si-150 中 Cr_3Si 晶面(210)衍射峰的半高宽分别为 0.443°、0.436°、0.440°和 0.442°。根据 Schiller 公式(4)[31–32]：

$$D=\frac{K\gamma}{B\cos\theta} \tag{4}$$

式中：D 为晶粒直径；K 为 Schiller 常数(0.89)；B 为实测样品衍射峰半高宽(rad)；θ 为 Bragg 衍射角(°)；γ 为 X 射线波长(0.154 056 nm)。由公式(4)可知，上述样品过渡层中的晶粒尺寸大小分别为 19.2、19.4、19.4 和 19.2 nm，说明上述样品晶粒大小基本一致。需要说明的是，因为样品 Si-200 的 GIXRD 衍射峰由多个物相组成，无法计算出半高宽，其晶粒大小通过 SEM 照片(见图 8b)确定。如图 8 所示，与样品 Si-100 的晶粒大小相比，样品 Si-200 晶粒更为细小。样品晶粒细小的原因，与形成多种硅铬化合物有关，因为在沉积过程中新相的形成会阻碍晶粒的长大。

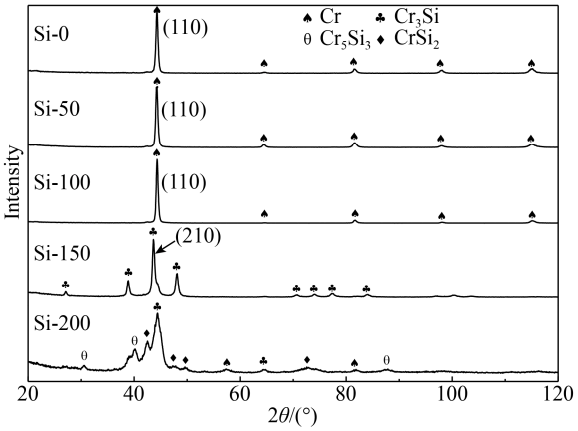
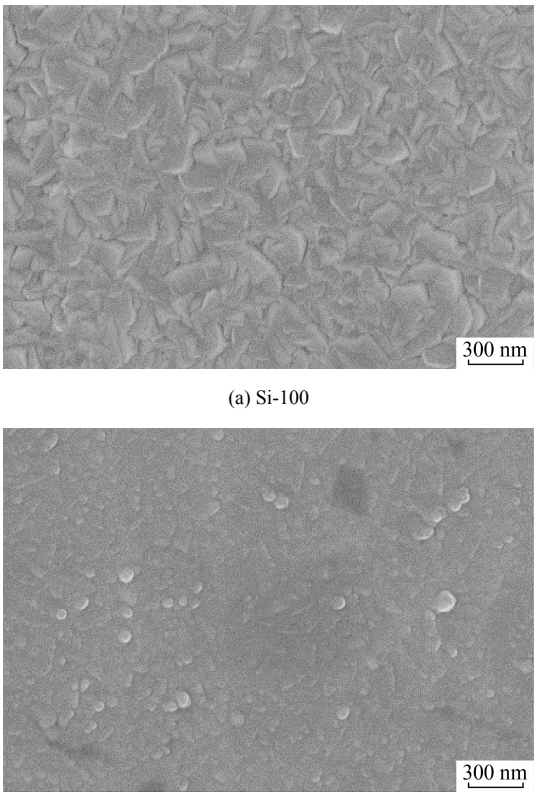


图 7 不同 Si 含量的 Cr/Cr-Si 过渡层的 GIXRD 谱

Fig. 7 GIXRD patterns of Cr/Cr-Si interlayer at different Si contents



(a) Si-100

(b) Si-200

图 8 样品 Si-100 和 Si-200 的表面 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of sample surfaces of Si-100 and Si-200

不同硅含量的过渡层微结构对 Fe 扩散的影响可以解释如下。当 Si 含量为 6.0%，Fe 在 Cr(Si)固溶体中扩散系数大，CVD 沉积过程中 Fe 往外扩散

的量多。当 Si 含量为 12.7%时，Fe 在 Cr(Si)固溶体中的扩散系数变小，往外扩散的量少。通常，合金中其他组元的加入对某一元素的扩散系数影响非常复杂[33]，Cr(Si)固溶体中 Si 含量增加，Fe 的扩散系数有可能变小，具体原因还待进一步研究。当 Si 含量为 22.1%时，Cr-Si 层由 Cr_3Si 相组成，由于 Cr_3Si 的原子数密度为 80.6 个/nm^3，比 Cr 的原子数密度小(83.4 个/nm^3)，Fe 向外扩散速率变大，扩散出的 Fe 含量增多。当硅含量为 33.2%时，过渡层中生成多种铬硅化合物，晶粒变得细小，晶界含量增加，使得 Fe 的扩散系数进一步增加，扩散出的 Fe 含量也进一步增多。此外，不同硅含量过渡层的微结构不同也是导致金刚石薄膜致密性差异的原因。当 Si 含量为 22.1%时，Cr-Si 层由低致密度的 Cr_3Si 相组成，C 往里扩散快，表面难达到碳过饱和，生长的金刚石薄膜不致密。当 Si 含量为 33.2%时，Cr-Si 层晶粒变小，C 往里扩散的快速通道(晶界)增多，表面更难达到碳过饱和，生长的金刚石薄膜更不致密。

综上，以不同 Si 含量的 Cr/Cr-Si 薄膜为过渡层，在不锈钢表面生长金刚石膜的模型如图 9 所示。由图 9a 可见，在 Si-0 和 Si-50 样品上沉积金刚石膜时，少量 Fe 原子扩散出来导致金刚石膜中非金刚石相含量高，本征压应力大，再加上基体与金刚石热膨胀系数差别大产生巨大热应力，因此，金刚石薄膜呈现巨大的压应力，在结合较弱的过渡层/金刚石膜界面处发生脱落。如图 9b 所示，在 Si-100 样品上生长金刚石膜时，由于 C、Fe 互扩散阻挡效果好，沉积的金刚石薄膜质量好，结合力好。如图 9c 所示，Si-150 样品由低原子数密度的 Cr_3Si 相组成，C 原子往里扩散速率快，表面碳原子难以过饱和，生长的金刚石膜不致密，Fe 原子往外扩散速率快，薄膜中金刚石含量低。如图 9d 所示，Si-200 样品中的 Cr-Si 层由多种铬硅化合物组成，晶粒细小，晶界增多，C 原子更容易往里扩散，更难达到过饱和，沉积的金刚石膜中孔洞更多，Fe 原子往外扩散速率更快，薄膜中金刚石含量更低。

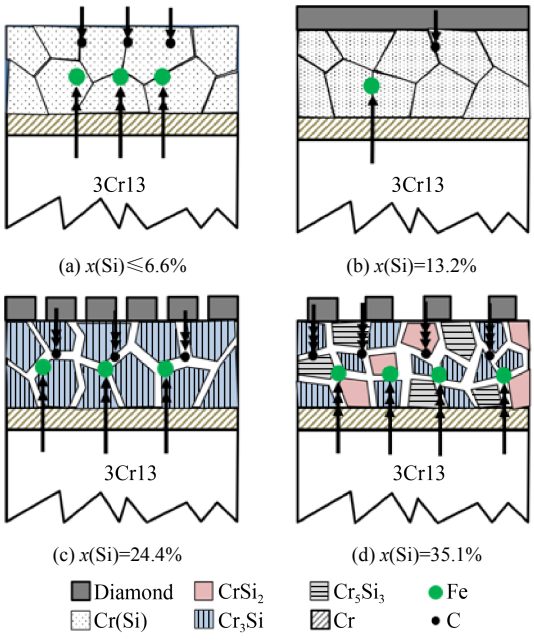


图 9　不同硅含量的过渡层表面生长金刚石薄膜示意图

Fig. 9　Schematic of diamond film deposited on the stainless steel using the interlayer with different Si contents

3　结论

以 Cr/Cr-Si 薄膜为过渡层，可以在不锈钢表面制备出高结合力的致密金刚石薄膜。当 Si 含量为 12.7% (摩尔分数，下同)时，Cr-Si 层由固溶体组成，过渡层有效地阻挡了 Fe 的扩散，在不锈钢表面沉积的金刚石薄膜连续致密，结合力优异。当 Si 含量为 0 和 6.0%时，由于过渡层不能有效地阻碍 Fe 原子的往外扩散，金刚石薄膜脱落。当 Si 含量为 22.1%或 33.2%时，由于 C、Fe 互扩散严重，在不锈钢表面难以获得高金刚石含量的致密薄膜。本工作为不锈钢表面沉积高结合力的致密金刚石薄膜提供了一种新的过渡层。

参考文献:

[1] HUANG K, HU X, XU H, et al. The oxidization behavior and mechanical properties of ultrananocrystalline diamond films at high temperature annealing[J]. Appl Surf Sci, 2014, 317: 11–18.

[2] SANG D, LI H, CHENG S. Growth and electron field emission of ZnO nanorods on diamond films[J]. Appl Surf Sci, 2011, 258(1): 0–336.

[3] SHEN X, WANG X, SUN F, et al. Sandblasting pretreatment for deposition of diamond films on WC-Co hard metal substrates[J]. Diam Relat Mater, 2017, 73: 7–14.

[4] 何琨, 苟立, 冉均国. 金刚石薄膜的表面成分和形貌对表面能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(2): 29–33.
HE Kun, GOU Li, RAN Junguo. J Chin Ceram, 2010, 38(2): 29–33.

[5] 闫锋, 刘正堂, 巨志高. CVD 金刚石衬底上抗氧化、增透膜的制备与性能[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(10): 41–45.
YAN Feng, LIU Zhengtang, JU Zhigao. J Chin Ceram, 2010, 38(10): 41–45.

[6] CHEN H, NIELSEN M L, GOLD C J, et al. Growth of diamond films on stainless steel[J]. Thin Solid Films, 1992, 212(1/2): 169–172.

[7] DAMM D D, CONTIN A, BARBIERI F C, et al. Interlayers applied to CVD diamond deposition on steel substrate: A review[J]. Coatings, 2017, 7(9): 7090141.

[8] WANG C, WANG X, SUN F H, et al. Tribological behavior and cutting performance of monolayer, bilayer and multilayer diamond coated milling tools in machining of zirconia ceramics[J]. Surf Coat

Technol, 2018, 353: 49–57.

[9] LI X, YE J, ZHANG H, et al. Sandblasting induced stress release and enhanced adhesion strength of diamond films deposited on austenite stainless steel[J]. Appl Surf Sci, 2017, 412: 366–373.

[10] LI X, CHEN J, YE J, et al. Low-stress diamond films deposited on stainless steel by a two-step dropped power process in chemical vapor deposition[J]. Diam Relat Mater, 2018, 81: 176–182.

[11] NETO V, SHOKUHFAR T, OLIVEIRA M S A. Polycrystalline diamond coatings on steel substrates[J]. Int J Nanomanuf, 2008, 2(1/2): 99–115.

[12] SILVA F J G, BAPTISTA A P M, PEREIRA E, et al. Microwave plasma chemical vapour deposition diamond nucleation on ferrous substrates with Ti and Cr interlayers[J]. Diam Relat Mater, 2002, 11(9): 1617–1622.

[13] QIU W Q, DASARI A, MAI Y W. Improvement in adhesion of diamond film on Cu substrate with an inlay structured interlayer[J]. Surf Coat Technol, 2011, 206(2/3): 224–227.

[14] FAN Q H, GRÁCIO J, PEREIRA E, et al. Study of diamond adhesion behavior on chromium and titanium for obtaining adherent diamond coatings on steel[J]. J Mater Res, 2000, 15(11): 2330–2335.

[15] LIU X, WEI Q, YU Z, et al. Adherent diamond film deposited on Cu substrate by carbon transport from nanodiamond buried under Pt interlayer[J]. Appl Surf Sci, 2013, 265: 714–719.

[16] HE X J, LI L L, LI Y S, et al. TEM interfacial characterization of CVD diamond film grown on Al inter-layered steel substrate[J]. Diam Relat Mater, 2014, 50: 103–109.

[17] LI Y S, MA H T, YANG L Z, et al. Competitive graphitization and diamond growth on hot-dip aluminized carbon steel substrate[J]. Appl Surf Sci, 2014, 314: 1041–1046.

[18] CHANDRAN M, HOFFMAN A. Diamond film deposition on WC–Co and steel substrates with a CrN interlayer for tribological applications[J]. J Phys D Appl Phys, 2016, 49(21): 213002.

[19] FAYER A, GLOZMAN O, HOFFMAN A. Deposition of continuous and well adhering diamond films on steel[J]. Appl Phys Lett, 1995, 67(16): 2299.

[20] GLOZMAN O, BERNER A, SHECHTMAN D, et al. Influence of Cr-N interlayer properties on the initial stages of CVD diamond growth on steel substrates[J]. Diam Relat Mater, 1998, 7(2/5): 597–602.

[21] LI Y S, YE F, CORONA J, et al. CVD deposition of nanocrystalline diamond coatings on implant alloy materials with CrN/Al interlayer[J]. Surf Coat Technol, 2018, 353: 364–369.

[22] 孙丽丽, 代伟, 张栋, 等. Cr 掺杂及 Cr 过渡层对类金刚石薄膜附着力的影响[J]. 中国表面工程, 2010, 23(4): 26–28.
SUN Lili, DAI Wei, ZHANG Dong, et al. Chin Surf Eng (in Chinese), 2010, 23(4): 26–28.

[23] 孙爱民. Cr_3Si 基金属间化合物应用基础研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2003: 16–48.
SUN Aimin. An applied basic investigation on Cr_3Si-based alloys with different silicon contents (in Chinese, dissertation). Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2003: 16–48.

[24] 孙爱民, 董显平. 不同硅含量 Cr_3Si 基合金的抗氧化性研究[J]. 实验室研究与探索, 2003, 22(3): 38–41.
SUN Aimin, DONG Xianping. Res Explor Lab (in Chinese), 2003, 22(3): 38–41.

[25] HEINKE W, LEYLAND A, MATTHEWS A, et al. Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests[J]. Thin Solid Films, 1995, 270(1/2): 431–438.

[26] RALCHENKO V G, SMOLIN A A, PEREVERZEV V G, et al. Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer[J]. Diam Relat Mat, 1995, 4(5/6): 754–758.

[27] PICKRELL D J, KLINE K A, TAYLOR R E. Thermal expansion of polycrystalline diamond produced by chemical vapor deposition[J]. Appl Phys Lett, 1994, 64(18): 2353.

[28] 李成. 不锈钢手册[M]. 北京: 中国科学科技出版社, 2003: 697.

[29] VILA M, AMARAL M, OLIVEIRA F J, et al. Residual stress minimum in nanocrystalline diamond films[J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(9): 093109.

[30] SAILS S R, GARDINER D J, BOWDEN M, et al. Monitoring the quality of diamond films using Raman spectra excited at 514.5 nm and 633 nm[J]. Diam Relat Mat, 1996, 5(6/8): 589–591.

[31] 王晓春, 张希艳. 材料现代分析与测试技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009: 82.

[32] WARREN B E. X-Ray diffraction[M]. New York: Dover Publication Inc, 1990: 251–254.

[33] 崔占全, 王昆林, 吴润主. 金属学与热处理[M]. 北京: 北京大学出版社, 1989: 142.