

Co元素对硬质合金基底金刚石涂层膜基界面结合强度的影响

简小刚 陈军

The Influence of Co binding phase on adhesive strength of diamond coating with cemented carbide substrate

Jian Xiao-Gang Chen Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 216701 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.216701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 弹性和热学性质的第一性原理研究](#)

[First-principles study on the elastic and thermal properties of Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>](#)

物理学报.2015, 64(20): 207102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207102>

[金衬底调控单层二硫化钼电子性能的第一性原理研究](#)

[Tuning the electronic property of monolayer MoS<sub>2</sub> adsorbed on metal Au substrate: a first-principles study](#)

物理学报.2015, 64(18): 187101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187101>

[GGA+U 的方法研究 Ag 掺杂浓度对 ZnO 带隙和吸收光谱的影响](#)

[GGA+U study on the effects of Ag doping on the electronic structures and absorption spectra of ZnO](#)

物理学报.2015, 64(15): 157101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.157101>

[N-F 共掺杂锐钛矿二氧化钛\(101\)面纳米管的第一性原理研究](#)

[N-F co-doped in titanium dioxide nanotube of the anatase \(101\) surface: a first-principles study](#)

物理学报.2015, 64(14): 147103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147103>

[温度对金刚石涂层膜基界面力学性能的影响](#)

[The effect of temperature on the mechanical properties of the diamond coating at the film-substrate interface](#)

物理学报.2015, 64(4): 046701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.046701>

# Co元素对硬质合金基底金刚石涂层膜基界面结合强度的影响\*

简小刚<sup>†</sup> 陈军

(同济大学机械与能源工程学院, 上海 201804)

(2015年6月13日收到; 2015年9月5日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 研究了硬质合金刀具基底黏结相Co元素对金刚石涂层膜基界面结合强度的影响机理. 借助Materials Studio软件建立了WC/Diamond膜基界面模型和WC-Co/Diamond膜基界面模型, 采用CASTEP仿真软件计算了WC/Diamond膜基界面模型和WC-Co/Diamond膜基界面模型的最优稳定结构. 通过仿真计算, 获得了WC/Diamond膜基界面模型和WC-Co/Diamond膜基界面模型的界面结合能、电荷密度图及Mulliken重叠布居数. 经对比分析后发现, 硬质合金基底中磁性元素Co的存在能转移金刚石涂层膜基界面处W元素及C元素的电荷, 从而使膜基界面处的原子因失电荷而相斥, 这直接导致了金刚石涂层膜基界面间距变大, 使得金刚石涂层膜基界面结合能降低.

**关键词:** 金刚石涂层, 黏结相Co元素, 膜基结合强度, 第一性原理

**PACS:** 67.30.hp, 67.30.hr, 68.35.Gy, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.64.216701

## 1 引言

金刚石涂层具有高硬度、高耐磨性、低摩擦系数、高化学稳定性等与天然金刚石相似的优异性能, 是切削高硅铝合金等非铁类难加工材料最为理想的涂层材料<sup>[1-3]</sup>. 利用热丝化学气相沉积技术在硬质合金刀具表面沉积一层2—20 μm的金刚石薄膜, 能显著提高刀具切削性能并延长刀具的使用寿命<sup>[4-6]</sup>. 许多实验研究表明<sup>[7,8]</sup>, 硬质合金刀具黏结相Co元素会严重削弱涂层膜基界面结合强度, 但黏结相Co元素削弱金刚石涂层膜基界面结合强度的作用机理尚不清晰, 目前只能采用实验试凑方法来提高金刚石涂层膜基界面结合强度. 而相对于传统实验试凑方法, 基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势研究方法则能从微纳观尺度上研究原子之间的作用关系<sup>[9-11]</sup>, 从电子云密度分布角度来分析Co元素对金刚石涂层的作用机理. 因

此, 该研究方法将为建立金刚石涂层膜基界面结合强度预测模型提供理论基础. 本文利用CASTEP第一性原理软件, 通过对比计算WC/Diamond及WC-Co/Diamond界面模型来研究Co元素削弱金刚石涂层膜基界面结合强度的作用机理, 为金刚石涂层沉积工艺参数的优化提供理论依据与参考.

## 2 几何模型及模拟方法

### 2.1 几何模型

金刚石涂层刀具是通过热丝化学气相沉积(CVD)法在硬质合金基底表面沉积一层金刚石薄膜制备而成<sup>[5]</sup>, 其膜基界面截面形貌如图1所示. 硬质合金基底是由黏结相Co元素黏结烧结WC粉末制备而成, 然后通过酸洗等复合预处理工艺进行脱钴处理<sup>[7]</sup>. 硬质合金基底表层的Co颗粒虽然被腐蚀脱去, 但在金刚石沉积过程中, 硬质合金中的Co元素会迁移到基底表面<sup>[8]</sup>, 形成游离状的Co元

\* 国家自然科学基金(批准号: 50605047, 51275358)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: jianxg@tongji.edu.cn

素. 因此, 本文在建立 WC-Co/Diamond 模型时采用在界面处添加原子 Co 的方法进行体系掺杂, 并借助材料科学软件 Materials Studio<sup>[12]</sup> 建立含有一定 Co 元素的硬质合金基底金刚石涂层膜基界面模型, 分子界面模型由 WC 及 Diamond 单晶胞模型通过切取特定晶体方向后创建界面模型而成, Co 元素则是通过在界面处添加原子 Co 的方法进行体系掺杂<sup>[13]</sup>.

文献<sup>[14]</sup>建模方法, 建立金刚石涂层膜基界面分子模型, 其建模过程如图 2 所示. 首先, 依据表 1 中 WC 和 Diamond 单晶胞的晶格参数<sup>[15]</sup>, 建立如图 3(a), (b) 所示的 WC 及 Diamond 单晶胞模型; 继而建立了 [100] 晶向的 WC 基底超晶胞模型, 其沿 X, Y, Z 方向的尺寸为  $2.90 \text{ \AA} \times 2.84 \text{ \AA} \times 5.0 \text{ \AA}$ ; 同时, 建立 [100] 晶向的 Diamond 涂层超晶胞模型, 其沿 X, Y, Z 方向的尺寸为  $3.56 \text{ \AA} \times 3.56 \text{ \AA} \times 3.56 \text{ \AA}$ ; 然后, 建立如图 4(a) 所示 WC/Diamond 膜

基界面模型, 其膜基界面间距设定为  $2 \text{ \AA}$ , 真空层厚度为  $12 \text{ \AA}$ ; 最后, 在 WC/Diamond 分子模型界面周期性边界上中心点坐标添加 Co 原子, 建立如图 4(b) 所示的 WC-Co/Diamond 膜基界面模型. WC/Diamond 及 WC-Co/Diamond 分子界面模型的建模尺寸参数详见表 2.

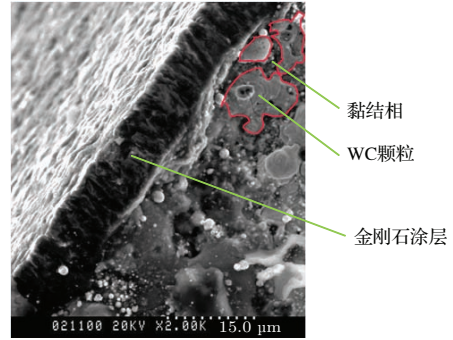


图 1 金刚石涂层膜基界面截面形貌图

Fig. 1. Film-substrate interface about diamond coating.

表 1 WC 和 Diamond 晶格参数<sup>[15]</sup>  
Table 1. WC and Diamond lattice parameters<sup>[15]</sup>.

| 材料      | 晶格常数   | 晶格类型   |
|---------|--|--------|
| WC      | $a = b = 2.900 \text{ \AA}, c = 2.831 \text{ \AA}$ | 简单六方晶格 |
| Diamond | $a = b = c = 3.567 \text{ \AA}$                    | 金刚石型结构 |

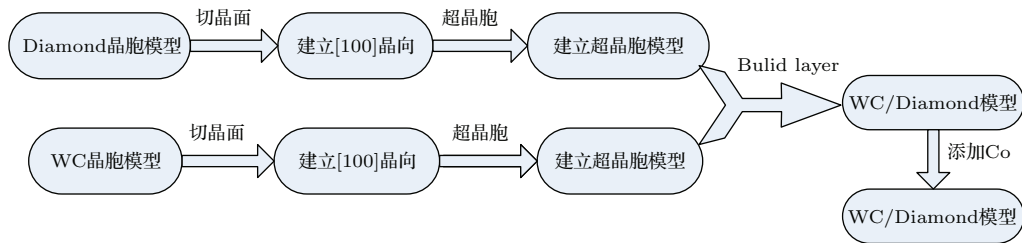


图 2 金刚石涂层膜基界面分子模型建模流程

Fig. 2. The method of building a diamond coating film-substrate interface model.

表 2 WC/Diamond 和 WC-Co/Diamond 分子界面模型建模参数  
Table 2. WC/Diamond and WC-Co/Diamond molecular models' parameter.

|       | WC/Diamond 分子界面模型   |  | WC-Co/Diamond 分子界面模型  |  |
|-------|---|--|---|--|
|       | 基底  | 涂层   | 基底  | 涂层   |
| 材料    | WC  | Diamond  | WC-Co   | Diamond  |
| 尺寸    | $2.90 \text{ \AA} \times 2.84 \text{ \AA} \times 5.0 \text{ \AA}$ | $3.56 \text{ \AA} \times 3.56 \text{ \AA} \times 3.56 \text{ \AA}$ | $2.90 \text{ \AA} \times 2.84 \text{ \AA} \times 5.0 \text{ \AA}$ | $3.56 \text{ \AA} \times 3.56 \text{ \AA} \times 3.56 \text{ \AA}$ |
| 界面间距  | $2 \text{ \AA}$   |  | $2 \text{ \AA}$   |  |
| 真空层厚度 | $12 \text{ \AA}$  |  | $12 \text{ \AA}$  |  |

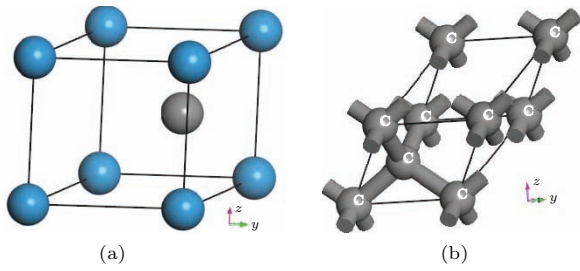


图3 单晶胞模型 (a) WC; (b) Diamond

Fig. 3. Single cell model: (a) WC; (b) Diamond.

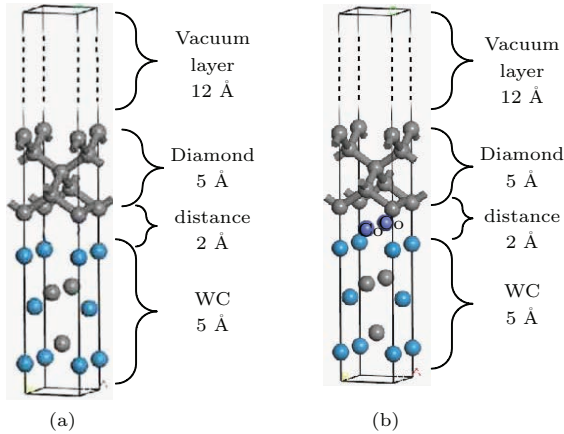


图4 膜基界面分子模型 (a) WC/Diamond; (b) WC-Co/Diamond

Fig. 4. Film-substrate interface model: (a) WC/ Diamond; (b) WC-Co/Diamond.

## 2.2 计算方法

基于量子力学的第一性原理模拟计算能在微纳观尺度下研究材料界面的微观组织性能及电子云密度排布<sup>[16]</sup>. 而密度泛函理论 (DFT) 作为第一性原理最重要的理论, 是研究多粒子系统基态的重要方法, 它为多电子问题转化为单电子问题提供理论基础<sup>[17]</sup>. 密度泛函理论认为, 固体的基态性质是由电子密度唯一确定的, 采用局域密度近似 (local density approximation, LDA) 求解一组单粒子在有效势场中运动的方程从而得到系统的电子密度分布, 再在此基础上计算固体的微观组织性质.

以硬质合金为基底的金刚石涂层膜基界面结

构采用 CASTEP 软件第一性原理计算方法进行最优界面结构计算. 在广义梯度近似 (GGA) 框架下, 用 (Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE) 泛函形式确定交换势和相关势, 自洽求解 Kohn-Sham 方程. 采用超软赝势描述电子与离子之间相互作用, 倒易空间中平面波计算的最大截止能量 300 eV, 计算收敛精度  $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ , BZ 区  $\mathbf{K}$  矢量的选取为  $9 \times 9 \times 1$ , 自洽迭代次数: 100 次, 原子平均受力不大于  $0.1 \text{ eV/nm}$ <sup>[18]</sup>.

## 3 计算结果与分析

### 3.1 膜基界面结合能计算分析

用界面结合能  $W_{ad}$  来表征界面结构的结合强度, 界面结合能越大, 界面结构越稳定. 参考有关界面结合能的定义<sup>[19]</sup>, 定义 WC/Diamond 及 WC-Co/Diamond 界面结合能计算方法分别如下式:

$$W_{ad} = \frac{E_{wc} + E_{Diamond} - E_{WC/Diamond}}{A}, \quad (1)$$

$$W_{ad} = \frac{E_{wc} + E_{Diamond} - E_{WC-Co/Diamond}}{A}, \quad (2)$$

其中  $W_{ad}$  为界面结合能,  $E_{wc}$  为 WC 基底势能,  $E_{Diamond}$  为金刚石涂层势能,  $E_{WC/Diamond}$  为以 WC 为基底的金刚石涂层膜基界面总势能,  $E_{WC-Co/Diamond}$  为以 WC-Co 为基底的金刚石涂层膜基界面总势能,  $A$  是平衡界面横截面积 (数据来源于 CASTEP 仿真后的计算结果值). 表 3 为 WC/Diamond 及 WC-Co/Diamond 界面结合能仿真计算结果.

从表 3 的界面结合能大小可以看出, 含有 Co 元素的 WC-Co/Diamond 模型的界面结合能为  $5.94 \text{ J/m}^2$ , 而不含 Co 元素的 WC/Diamond 模型的界面结合能为  $6.74 \text{ J/m}^2$ , 这就表明: 黏结相 Co 元素的存在会削弱金刚石涂层膜基界面处的界面结合能.

表3 WC/Diamond 及 WC-Co/Diamond 势能及界面结合能大小

Table 3. WC/Diamond and WC-Co/Diamond models' energy and bonding interface parameter.

| 模型            | $E_{wc}/\text{eV}$ | $E_{Diamond}/\text{eV}$ | $E_{WC/Diamond}/\text{eV}$<br>$E_{WC-Co/Diamond}$ | 界面面积/ $\text{\AA}^2$ | $W_{ad}/(\text{J/m}^2)$ |
|---------------|--------------------|-------------------------|---|----------------------|-------------------------|
| WC/Diamond    | -6107.64           | -766.84                 | -6877.53  | 7.24 $\text{\AA}^2$  | 6.74                    |
| WC-Co/Diamond | -7150.43           | -766.84                 | -7919.96  | 7.24                 | 5.94                    |



### 3.2 金刚石涂层界面处电子云密度分布分析

通过界面处电荷密度图可以分析金刚石涂层膜基界面在结构最稳定情况下原子与原子之间的电荷密度分配及成键方式<sup>[20]</sup>. 其中图5(a), (b)分别为WC/Diamond模型与WC-Co/Diamond模型的电荷密度图, 表4为WC/Diamond模型与WC-Co/Diamond模型界面附近的电荷密度仿真结果.

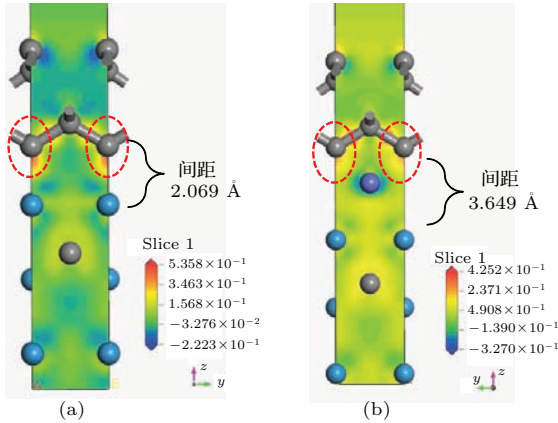


图5 电荷密度图 (a) WC/Diamond; (b) WC-Co/Diamond

Fig. 5. The density charge: (a) WC/Diamond; (b) WC-Co/Diamond.

由图5可知, 在WC/Diamond模型中膜基界面处的电荷主要聚集在界面处的C(Diamond)原子和W(WC)原子附近, 形成典型的共价键. 对比WC/Diamond及WC-Co/Diamond模型的电荷密度图发现, 膜基界面处C(Diamond)原子和W(WC)原子的电荷浓度变小且共价键作用力被明显的削弱; 同时, 膜基界面之间的间距也明显变大, 由2.069 Å扩大到3.649 Å. 分析表4中W原子和C原子的电荷浓度, 发现WC/Diamond模型中W与C原子具有异种电荷且电荷密度为0.430 e/A<sup>3</sup>及-0.045 e/A<sup>3</sup>, 而WC-Co/Diamond模型中W与C原子具有同种电荷且其电荷密度为0.201 e/A<sup>3</sup>及0.037 e/A<sup>3</sup>, 这使界面处原子有一定的相斥力, 这

也证实磁性元素Co具有转移其周边原子的电荷的能力<sup>[21]</sup>. 因此, 当金刚石涂层膜基界面处存在黏结相Co元素时, Co元素能转移膜基界面处W元素及C元素的电荷并且使其相斥, 从而降低金刚石涂层膜基界面结合强度.

表4 WC/Diamond与WC-Co/Diamond界面附近电荷密度数值

Table 4. the value of electron density about WC/Diamond and WC-Co/Diamond.

| WC/Diamond |                          | WC-Co/Diamond |                          |
|------------|--------------------------|---------------|--------------------------|
| 原子         | 电荷密度/(e/A <sup>3</sup> ) | 原子            | 电荷密度/(e/A <sup>3</sup> ) |
| C(Diamond) | 0.430                    | C(Diamond)    | 0.201                    |
| W(WC)      | -0.045                   | W(WC)         | 0.037                    |
|            |                          | Co            | -0.221                   |

### 3.3 化学键的重叠布居数 (Mulliken) 分析

化学键的重叠布居数是描述原子之间重叠的电子云程度的参数<sup>[22]</sup>, 重叠布居数越大, 说明两原子所形成的化学键越强. 通过分析金刚石涂层膜基界面处原子之间的重叠布居数, 可以观察其界面处原子的化学键强弱, 并分析其成键方式. 表5为Co掺杂前后WC/Diamond界面附近各原子间成键的重叠布居数.

分析表5可知, 膜基界面处C(WC)-C(Diamond)的重叠布居数为0, 而W(WC)-C(Diamond)的重叠布居数为0.45, 说明金刚石涂层膜基界面处主要的作用力为W(WC)-C(Diamond)之间的化学键, 这也验证了WC/Diamond模型中W(WC)和C(Diamond)电荷浓度较高的现象. 对比WC/Diamond及WC-Co/Diamond模型中W(WC)-C(Diamond)的重叠布居数, 发现WC/Diamond模型中的C—W键大于WC-Co/Diamond模型中的C—W键, 验证了WC/Diamond的界面结合能大于WC-Co/Diamond的界面结合能, 证实了黏结相Co元素的存在会削弱金刚石涂层膜基界面结合强度.

表5 WC/Diamond及WC-Co/Diamond的重叠布居数分析

Table 5. the bond Mulliken population of WC-Co/Diamond and WC/Diamond.

| WC/Diamond       |                 | WC-Co/Diamond     |                 |
|------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| 原子间作用力           | 重叠布居数           | 原子间作用力            | 重叠布居数           |
| C(WC)-C(Diamond) | 0(without bond) | C(WC)-C(Diamond)  | 0(without bond) |
| W(WC)-C(Diamond) | 0.45            | W(WC)- C(Diamond) | 0.39            |

## 4 结 论

采用第一性原理方法研究了硬质合金刀具中的黏结相 Co 元素对金刚石涂层膜基界面结合强度的影响, 得到如下结论:

1) 仿真计算结果表明: 相同工艺条件下, 掺杂 Co 元素的金刚石涂层膜基界面结合能低于未掺杂 Co 元素的金刚石涂层膜基界面结合强度.

2) 掺杂 Co 元素的 WC-Co/Diamond 模型, 电荷密度更多分布于 Co 元素附近, 其电荷由金刚石涂层膜基界面处的 W(WC) 及 C(Diamond) 转移而来, 使界面处 W(WC) 和 C(Diamond) 因失去一部分电子而呈现同性电荷. 由于同性电荷相斥, 使其膜基界面之间的距离相比于无 Co 元素的 WC/Diamond 的间距变大, 从而降低了膜基界面结合强度.

3) 含有 Co 元素的界面基底与涂层之间的电子云重叠布居数值小于未含有 Co 元素的界面, 表明 WC-Co/Diamond 模型中的 C—W 键小于 WC/Diamond 模型中的 C—W 键, 其原因为 Co 元素的存在使其界面之间的间距扩大, 导致膜基界面处的原子作用势能减少, 使得涂层膜基界面结合强度降低.

## 参考文献

- [1] Jian X G, Shi L D, Chen M, Sun F H 2006 *Diamond Relat. Mater.* **15** 313
- [2] Straffelini G, Scardi P, Molinari A, Polini R 2001 *Wear.* **249** 1020
- [3] Shen B, Sun F H 2009 *Diamond Relat. Mater.* **18** 238
- [4] Liu M N, Bian Y B, Zheng S J, Zhu T, Chen Y G, Chen Y L, Wang J S 2015 *Thin Solid Films* **584** 165
- [5] Wang X C, Lin Z C, Shen B, Sun F H 2014 *Trans. Non-ferrous Met. Soc. China* **24** 3181
- [6] Wei Q P, Ashfold M N R, Mankelevich Y A, Yu Z M, Liu P Z, Ma L 2011 *Diamond Relat. Mater.* **20** 641
- [7] Deng F M, Wang Q, Zou B, Zhang D, Lu S T, Zhao X K 2013 *Cemented Carbide* **30** 113 (in Chinese) [邓福铭, 王强, 邹波, 张丹, 陆绍悌, 赵晓凯 2013 硬质合金 **30** 113]
- [8] Wei Q P, Yu Z M, Ma L, Yang L, Liu W P, Xiao H 2008 *Chin. J Nonferrous Met.* **18** 1070 (in Chinese) [魏秋平, 余志明, 马莉, 杨莉, 刘王平, 肖和 2008 中国有色金属学报 **18** 1070]
- [9] Li G, Zhao Y G, Zheng R, Ni J, Wu Y N 2015 *Chin. Phys. B* **24** 087302
- [10] Meng F S, Li J H, Zhao X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 237102 (in Chinese) [孟凡顺, 李久会, 赵星 2014 物理学报 **63** 237102]
- [11] Li T F, Liu T M, Wei H M, Hussain S H, Miao B, Zeng W, Peng X H 2015 *Comput. Mater. Sci.* **105** 83
- [12] Ullah M, Ahmed E, Hussain F, Rana A M, Raza R 2015 *Appl. Surf. Sci.* **334** 40
- [13] Zhang L 2009 *M. S. Dissertation* (Jinan: Shangdong University) (in Chinese) [张路 2009 硕士学位论文(济南: 山东大学)]
- [14] Jian X G, Zhang Y H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 046701 (in Chinese) [简小刚, 张允华 2015 物理学报 **64** 046701]
- [15] Jian X G, Zhang Y H 2015 *Diamond & Abrasives Engineering* **34** 23 (in Chinese) [简小刚, 张允华 2015 金刚石与磨料磨具工程 **34** 23]
- [16] Wang Q J, Tan Q H, Liu Y K 2015 *Comput. Mater. Sci.* **105** 1
- [17] Wang L L, Wan Q, Hu W J, Zhao X P 2010 *Comput. Appl. Chem.* **27** 6 (in Chinese) [王丽莉, 万强, 胡文军, 赵晓平 2010 计算机与应用化学 **27** 6]
- [18] Chen B S, Li Y Z, Guan X Y, Wang C, Wang C X, Gao X Y 2015 *Comput. Mater. Sci.* **105** 66
- [19] Song Y, Xing F J, Dai J H, Yang R 2014 *Intermetallics.* **49** 1
- [20] Tang J, Zhang G Y, Bao J S, Liu G L, Liu C M 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 187101 (in Chinese) [唐杰, 张国英, 鲍君善, 刘贵立, 刘春明 2014 物理学报 **63** 187101]
- [21] Peng Y Z, Huo D X, He H P, Li Y, Li L W, Wang H W, Qian Z H 2012 *Journal of Magn. Magn. Mater.* **324** 690
- [22] Pan J W, Li C, Zhao Y F, Liu R X, Gong Y Y, Niu L Y, Liu X J, Chi B Q 2015 *Chem. Phys. Lett.* **628** 43

# The Influence of Co binding phase on adhesive strength of diamond coating with cemented carbide substrate\*

Jian Xiao-Gang<sup>†</sup> Chen Jun

(School of Mechanical Engineering Tongji University, Shanghai 201804, China)

( Received 13 June 2015; revised manuscript received 5 September 2015 )

## Abstract

Diamond coating has many excellent properties as the same as those of the natural diamond, such as extreme hardness, high thermal conductivity, low thermal expansion coefficient, high chemical stability, and good abrasive resistance, which is considered as the best tool coating material applied to the high-silicon aluminum alloy cutting. We can use the hot filament chemical vapor deposition method (HFCVD) to deposit a 2—20  $\mu\text{m}$  diamond coating on the cemented carbide tool to improve the cutting performance and increase the tool life significantly. Many experiments have proved that the existence of cobalt phase can weaken the adhesive strength of diamond coating. However, we still lack a perfect theory to explain why the Co element can reduce the adhesive strength of diamond coating is still lacking. What we can do now is only to improve the adhesive strength of diamond coating by doing testing many times in experiments. Compared with these traditional experiments, the first principles simulation based on quantum mechanics can describe the microstructure property and electron density of materials. It is successfully used to investigate the surface, interface, electron component, and so on etc. We can also use this method to study the interface problem at an atomic level. So the first principles based upon density functional theory (DFT) is used to investigate the influence of cobalt binding phase in cemented carbide substrate on adhesive strength of diamond coating. In this article, we uses Material Studios software to build WC/diamond and WC-Co/diamond interface models to evaluate the influence of cobalt phase on the adhesive strength of diamond coating with CASTEP program which can calculate the most stable structure of film-substrate interface. We use PBE functional form to obtain the exchange potential and relevant potential, and to solve the self-consistent Kohn-Sham equations. We calculate the interfacial bonding energy, analyse the electron density of diamond coating and the bond Mulliken population of diamond film-substrate interface. The results show that the interfacial bonding energy of WC/diamond is  $6.74 \text{ J/m}^2$  and that of WC-Co/diamond is  $5.94 \text{ J/m}^2$ , which implies that the adhesive strength of WC/diamond is better than that of WC-Co/diamond. We also find that Co element can transfer the charges near the interface of WC/diamond model when the magnetic Co element exists at the WC/diamond interface. As a result, the polarity of tungsten element in tungsten carbide and the polarity of carbon element in diamond coating near the interface turn to be identical polarity, and then the charge density of tungsten in cemented carbide changes from  $0.430 \text{ e/A}^3$  to  $0.201 \text{ e/A}^3$  and the charge density of Carbon in diamond changes from  $-0.045 \text{ e/A}^3$  to  $0.037 \text{ e/A}^3$ , and they exclude to each other, so the distance of interface becomes larger than that from the WC/diamond model, which changes from  $2.069 \text{ \AA}$  to  $3.649 \text{ \AA}$ . This can explain why the existence of Co element can weaken the adhesive strength of diamond coating. Meanwhile, Mulliken population analyses show that the bond strength of WC-Co /diamond at the interface is smaller than that of WC/diamond. So this can prove that the cobalt binding phase in cemented carbide substrate can weaken the adhesive strength of diamond coating, and then we need to do some pretreatments in order to reduce the cobalt binding phase in the cemented carbide substrate before depositing diamond coating.

**Keywords:** diamond coating, Co binding phase, adhesive strength, first principle

**PACS:** 67.30.hp, 67.30.hr, 68.35.Gy, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.64.216701

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50605047, 51275358).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [jianxgg@tongji.edu.cn](mailto:jianxgg@tongji.edu.cn)