

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 5 月 18 日 (18.05.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/080079 A1

- (51) 国际专利分类号:
C23C 8/66 (2006.01) C23C 16/27 (2006.01)
C23C 30/00 (2006.01) C23C 16/02 (2006.01)
C23C 16/513 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/099330
- (22) 国际申请日: 2015 年 12 月 29 日 (29.12.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510758066.1 2015 年 11 月 9 日 (09.11.2015) CN
- (71) 申请人: 中国矿业大学 (CHINA UNIVERSITY OF MINING AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国江苏省徐州市大学路 1 号中国矿业大学科研院, Jiangsu 221116 (CN)。
- (72) 发明人: 陶庆 (TAO, Qing); 中国江苏省徐州市大学路 1 号中国矿业大学科研院, Jiangsu 221116 (CN)。王健 (WANG, Jian); 中国江苏省徐州市大学路 1 号中国矿业大学科研院, Jiangsu 221116 (CN)。赖伟 (LAI, Wei); 中国江苏省徐州市大学路 1 号中国矿业大学科研院, Jiangsu 221116 (CN)。陈正 (CHEN, Zheng); 中国江苏省徐州市大学路 1 号中国矿业大学科研院, Jiangsu 221116 (CN)。沈承金 (SHEN,

Chengjin); 中国江苏省徐州市大学路 1 号中国矿业大学科研院, Jiangsu 221116 (CN)。刘建阳 (LIU, Jianyang); 中国江苏省徐州市大学路 1 号中国矿业大学科研院, Jiangsu 221116 (CN)。刘伟 (LIU, Wei); 中国江苏省徐州市大学路 1 号中国矿业大学科研院, Jiangsu 221116 (CN)。

(74) 代理人: 北京德崇智捷知识产权代理有限公司 (JW IP LAW FIRM); 中国北京市朝阳区酒仙桥路 14 号 A5 楼 7 层 701, Beijing 100015 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH,

[见续页]

(54) Title: HARD COATING PREPARATION METHOD USING THERMAL DIFFUSION OF NANOCARBON MATERIAL AS PRETREATMENT

(54) 发明名称: 一种以纳米碳材料的热扩散为预处理的硬质涂层制备方法

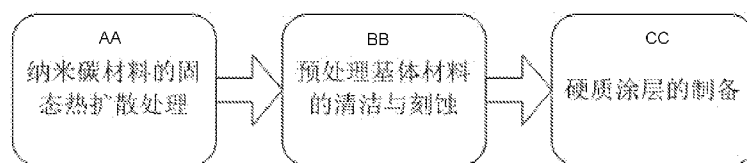


图 1

AA Solid-state thermal diffusion treatment of a nanocarbon material
BB Cleaning and Etching of a pretreated base material
CC Preparation of a hard coating

(57) Abstract: A hard coating preparation method using thermal diffusion of a nanocarbon material as pretreatment, comprising solid-state thermal diffusion treatment of a nanocarbon material, cleaning and etching of a pretreated matrix material, and preparation of a hard coating. Nanoscale diamonds, carbon nanotubes, graphene, graphite, and carbon fibers are used as carbon sources for the solid-state thermal diffusion of the nanocarbon material, and the solid-state thermal diffusion treatment is carried out at a certain temperature, so that the concentration of the nanocarbon source varies gradually in the depth direction of the matrix material; the cleaning and etching of the pretreated matrix material comprises decontamination treatment, grinding and polishing, cleaning, etching with etchant, and drying, so that the surface of the matrix material is smooth and clean, and nanoscale second-phase particles are exposed on the surface of the matrix by means of etching using a particular etchant; the preparation of a hard coating comprises using different substances in the forms of gas, liquid, and solid as carbon sources, and preparing a diamond/diamond-like hard coating by means of physical/chemical vapor deposition, solid-state thermal diffusion, and a high-energy spraying process.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2017/080079 A1



CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种以纳米碳材料的热扩散为预处理的硬质涂层制备方法，包括纳米碳材料的固态热扩散处理，预处理基体材料的清洁与刻蚀，硬质涂层的制备。纳米碳材料的固态热扩散采用纳米级金刚石、碳纳米管、石墨烯、石墨、碳纤维作为碳源，在一定温度下进行固态热扩散处理，使纳米碳源浓度在基体材料的深度方向呈梯度分布；预处理基体材料的清洁与刻蚀包括去污处理、打磨抛光、清洗、腐蚀液刻蚀、干燥使基体材料表面平整、清洁，并且通过特定腐蚀液的刻蚀将纳米级第二相粒子裸露在基体表面；硬质涂层的制备包括以气/液/固体不同形式的物质作为碳源，通过物理/化学气相沉积、固态热扩散、高能喷涂工艺制备的金刚石/类金刚石硬质涂层。

一种以纳米碳材料的热扩散为预处理的硬质涂层制备方法

技术领域

本发明涉及一种硬质涂层制备方法，特别是一种以纳米碳材料的热扩散为预处理的硬质涂层制备方法。

背景技术

在材料表面制备硬质涂层，可以提高材料的表面强度硬度，耐磨耐腐蚀等性能，可应用在车刀、钻头、模具、精密器械等众多领域。当前硬质涂层的种类多种多样，例如类金刚石薄膜（DLC）、金刚石薄膜、TiC/TiN 薄膜、BN/CBN 薄膜等。然而，由于基体材料与硬质涂层之间内应力和界面能的存在，在获得优良表面性能同时，硬质涂层与基体材料的结合力问题成为了普遍认为难以解决的技术瓶颈，限制了硬质涂层领域的发展与应用。

现有的几种提高表面涂层结合力的方法主要包括以下几种方式：

（1）基体材料表面进行物理或化学预处理：在金属材料或非金属材料表面制备硬质涂层，结合力主要表面为金属和金属间的键合或者为机械咬合的方式。工件表面的粗糙度也是影响结合力的关键因素，工件表面越粗糙，结合界面就会有更多的应力集中，结合力也就越差，但是为了增加必要的机械咬合力，需要保证表面具有一定的粗糙度。所以，对工件表面进行必要的清洁、打磨及抛光处理，可以增强表面涂层的结合力。采用活化工序，对基体材料表面进行活化处理，表面吸附的活化中心，可以诱发后续的涂层的制备，也能增强表面硬质涂层的结合力。

（2）引入过渡层：涂层内应力的性质和大小也是影响涂层结合力的主要因素，内应力一般是由涂层和基体的热膨胀系数不同，晶体界面晶格匹配度的差异而产生的。由此引起的表面张应力会使表面涂层产生开裂、起皮甚至剥落。在基体表面引入一层或多层的过渡层，使由热膨胀系数，晶格匹配度的差异所造成的内应力得到缓冲，从而间接提高了表面涂层与基体的结合力。

（3）离子注入技术在基体表面引入合金化元素：在制备涂层之前，在高电压作用下，通过离子注入，将 C、N、H 等元素轰击到基体材料表层，与基体材料发生合金化作用。在后续制备涂层工艺中实现界面的冶金结合，与机械处理方式相比，能显著提高涂层与基体材料的结合力。

发明内容

本发明的目的是要提供一种提高涂层成核密度，增强硬质涂层和基体材料结合力的

以纳米碳材料的热扩散为预处理的硬质涂层制备方法。

本发明的目的是这样实现的：硬质涂层制备方法是从小态热扩散的角度，在界面处引入第二相粒子，以纳米粒子活泼的表面价键和较高的表面能为硬质薄膜/涂层的制备提供更好的表面成核条件，提高成核密度，同时增强硬质涂层和基体材料结合力；硬质涂层制备方法包括纳米碳材料的小态热扩散处理，预处理基体材料的清洁与刻蚀，硬质涂层的制备；

所述的纳米碳材料的小态热扩散处理：

将金属或者非金属块状基体材料做初步清洁抛光处理，表面平整，保证无较大划痕，无油污，无锈迹；采用纳米金刚石，碳纳米管，碳微纤维，石墨烯，碳球，纳米石墨中的一种或多种组合，作为小态热扩散的碳源，加入冰晶石、稀土、碳酸盐、纳米石墨、解团聚分散剂中的一种或多种组合，作为助渗剂，在高于金属奥氏体化温度 30~350℃下进行小态热扩散处理；处理过程中需隔绝空气，在 Ar、N₂ 惰性气体作为保护气氛的炉腔中进行渗入和扩散处理；根据所需的渗层深度，参照厚度方向扩散速率 0.1~0.5mm/小时，选择加热扩散时间；处理完成后，上述碳源进入到基体材料，以第二相粒子的形式存在于基体材料表层，并且从表面到基体材料心部呈梯度递减分布；经过真空/气氛热处理后，从表面到基体材料心部，强度硬度呈递减变化，防止因基体材料强度硬度不够造成的脱落；

所述的预处理基体材料的清洁与刻蚀：

将预处理后的基体材料表面在室温下进行去污，打磨抛光，酒精/去离子水清洗，超声波清洗，酸洗/碱洗，腐蚀液刻蚀，和干燥表面处理，使基体材料表面平整、清洁，并且通过 4%硝酸酒精等特定腐蚀液的刻蚀将第二相粒子裸露在基体材料的表面；清洗干燥完成后以备后续硬质涂层的制备；预处理基体材料的清洁与刻蚀工艺使所制备的硬质涂层更容易在基体中的第二相粒子的表面成核，以纳米粒子活泼的表面价键和较高的表面能为硬质薄膜/涂层的制备提供更好的表面成核条件，提高了成核密度，同时增强硬质涂层和基体材料结合力；

所述的硬质涂层的制备：

以气体，固体或者液体不同状态的物质作为硬质涂层的原料来源，在 300~1100℃温度范围内，低压，或标准大气压的压强作用下，通入 Ar、N₂ 等保护性气氛条件，通过物理/化学气相沉积、小态热扩散、高能喷涂工艺制备的各种材质的硬质涂层，所述的低压为 30~500Pa。

有益效果，由于采用了上述方案，该方法从固态热扩散的角度，在界面处引入第二相粒子，以纳米粒子活泼的表面价键和较高的表面能为硬质薄膜/涂层的制备提供更好的表面成核条件，提高成核密度，提高涂层与基体的结合力。其优点有：

第一，本发明采用纳米碳材料的固态热扩散，对基体材料进行预渗处理，使固态热扩散的纳米尺度的碳源进入到基体材料，以第二相粒子的形式存在于基体材料表面，并且从表面到基体材料心部呈梯度递减分布。由于纳米粒子较高的表面能和活泼的表面价键，能为物理/化学气相沉积过程提供更高的形核密度，以纳米尺度碳源粒子强化和化学键强化的耦合作用提高涂层和基体材料的结合力。同时经过真空/气氛热处理，从表面到基体材料心部，纳米级第二相粒子体积浓度的梯度变化使整体材料的强度硬度也呈梯度变化，防止因基体材料和表层硬质涂层的强度、硬度的突变造成的硬质涂层脱落；

第二，本发明对上述预处理基体进行清洁与刻蚀处理，使钉扎在基体材料中的第二相粒子裸露在基体表面，进而使后续所制备的硬质涂层更容易在基体表面裸露的第二相粒子的表面成核，提高了成核密度，同时增强硬质涂层和基体材料结合力。

附图说明

图1为本发明的工艺流程图。

图2为以纳米碳材料为碳源的固态热扩散过程示意图。

图3为本发明采用化学气相沉积技术制备金刚石/类金刚石薄膜反应过程示意图。

图4为采用本发明工艺所制备的金刚石/类金刚石薄膜结构示意图。

图中a为纳米碳材料涂覆层；b为纳米碳材料和助渗剂的混合层；c为基体材料；d为金刚石/类金刚石薄膜。

具体实施方式

下面结合附图中的实施例对本发明作进一步的说明：

本发明的硬质涂层制备方法是从固态热扩散的角度，在界面处引入第二相粒子，以纳米粒子活泼的表面价键和较高的表面能为硬质薄膜/涂层的制备提供更好的表面成核条件，提高成核密度，同时增强硬质涂层和基体材料结合力；硬质涂层制备方法包括纳米碳材料的固态热扩散处理，预处理基体材料的清洁与刻蚀，硬质涂层的制备；

所述的纳米碳材料的固态热扩散处理：

将金属或者非金属块状基体材料做初步清洁抛光处理，表面平整，保证无较大划痕，无油污，无锈迹；采用纳米金刚石，碳纳米管，碳微纤维，石墨烯，碳球，纳米石墨中的一种或多种组合，作为固态热扩散的碳源，加入冰晶石、稀土、碳酸盐、纳米石墨、

解团聚分散剂中的一种或多种组合，作为助渗剂，在一定温度高于金属奥氏体化温度 30~350℃ 下进行固态热扩散处理；处理过程中需隔绝空气，在 Ar、N₂ 惰性气体作为保护气氛的炉腔中进行渗入和扩散处理；根据所需的渗层深度，参照厚度方向扩散速率 0.1~0.5mm/小时，选择加热扩散时间；处理完成后，上述碳源进入到基体材料，以第二相粒子的形式存在于基体材料表层，并且从表面到基体材料心部呈梯度递减分布；经过真空/气氛热处理后，从表面到基体材料心部，强度硬度呈递减变化，防止因基体材料强度硬度不够造成的脱落；

所述的预处理基体材料的清洁与刻蚀：

将预处理后的基体材料表面在室温下进行去污，打磨抛光，酒精/去离子水清洗，超声波清洗，酸洗/碱洗，腐蚀液刻蚀，和干燥表面处理，使基体材料表面平整、清洁，并且通过 4% 硝酸酒精等特定腐蚀液的刻蚀将第二相粒子裸露在基体材料的表面；清洗干燥完成后以备后续硬质涂层的制备；预处理基体材料的清洁与刻蚀工艺使所制备的硬质涂层更容易在基体中的第二相粒子的表面成核，以纳米粒子活泼的表面价键和较高的表面能为硬质薄膜/涂层的制备提供更好的表面成核条件，提高了成核密度，同时增强硬质涂层和基体材料结合力；

所述的硬质涂层的制备：

以气体，固体，或者液体等不同状态的物质作为硬质涂层的原料来源，在 300~1100℃ 温度范围内，低压，或标准大气压的压强作用下，通入 Ar、N₂ 等保护性气氛条件，通过物理/化学气相沉积、固态热扩散、高能喷涂工艺制备的各种材质的硬质涂层，所述的低压为 30~500Pa。

实施例 1：

以 20# 钢为基体材料，以纳米级金刚石粉作为碳源进行纳米碳材料的固态热扩散处理，清洁抛光后，采用 PECVD-等离子体增强化学气象沉积技术在钢材表面制备金刚石/类金刚石薄膜。具体的方法步骤如下：

第一，以纳米金刚石粉作为碳源在基体表面进行固态热扩散。

对基体材料 20# 钢的表面打磨处理，清除表面的污垢、毛刺以及锈迹，为保证固态热扩散的均匀性和表面光洁度，对基体材料热扩散处理前，抛光处理，去离子水/酒精清洗。将 50~500nm 粒度的纳米金刚石粉放置在有机分散剂中，在超声、离心以及其他机械外力作用下进行解团聚分散处理，将分散好的纳米金刚石去除部分溶剂，另外加入适量其他冰晶石、纳米石墨、稀土、碳酸盐等助渗剂调制成膏状渗剂。将调制好的膏状渗剂，均

匀的涂敷在 20#钢基体材料的表面,厚度为 3~10mm,如图 2, b 所示。涂覆完成后在膏剂表层均匀的敷上一层经过解团聚分散后的纳米金刚石粉,厚度为 5mm 左右,如图 2, a 所示。将涂覆完成的工件放置在坩埚中,然后一并放到热处理炉中,进行加热。在加热 300℃以下时,用机械真空泵对炉腔抽真空处理,除尽炉腔内的氧气,炉腔内气压到达 1~10Pa 级别时即可向炉腔内通入氩气/氮气作为保护气氛,炉内气压到达正常大气压时,打开出气阀,防止炉内因温度升高气压过大,造成伤害或危险。保持气体畅通,继续加热到 800~1200℃温度区间左右,保温 2~5 小时,进行渗入扩散,完成后,随炉冷却。取出工件后,将工件放置到热处理炉中加热到 900~950℃,保温 0.5h,后进行淬火处理。

第二,固态热扩散预处理后对 20#钢基体材料清洁与刻蚀。

取出步骤一炉中预处理后的工件,去除表面渗剂残渣及油污,用去离子水/酒精+超声清洗处理,若工件表面不够平整光滑,或者表面有杂质或腐蚀的凹痕,可适当进行打磨或抛光,获得平整光滑的新鲜基体表面。用体积分数为 4%的硝酸酒精溶液对预处理后的基体表面进行刻蚀,在高倍显微镜或电子显微镜下观察,基体表面的第二相裸露在表面即可。用酒精清洗表面,将工件放在恒温真空干燥箱中,100℃以下干燥 20min 左右。

第三,在以上两步处理后的 20#钢表层,采用 PECVD-等离子体增强化学气相沉积技术制备金刚石/类金刚石薄膜。

如图 3 所示的沉积反应过程。将上述干燥箱中的工件取出放置到 PECVD 装置的反应腔中,密封装置后,依次用机械真空泵和扩散真空泵进行抽真空处理,真空达到 10^{-2} Pa 级别后,开始通入氢气和甲烷,不断调节甲烷和氢气的流量,保证氢气流量在 50~100sccm 左右,甲烷流量在 30~50sccm 左右。通过控制真空泵和进气流量,使反应腔内的混合气体的压力始终保持在 80~100Pa 左右。加热反应腔,温度达到 400℃左右时,保温 10min 后,开启等离子射频电源,在 400W 左右的功率下,反应气体离子化,进行起辉,沉积开始。2~5h 后关闭反应装置,终止沉积反应,沉积结束。随炉冷到室温后取出样品,在 20#钢的表层得到 5~10 微米厚的金刚石/类金刚石薄膜,如图 4, d 所示。

1、一种以纳米碳材料的热扩散为预处理的硬质涂层制备方法，其特征是：硬质涂层制备方法是从小态热扩散的角度，在界面处引入第二相粒子，以纳米粒子活泼的表面价健和较高的表面能为硬质薄膜/涂层的制备提供更好的表面成核条件，提高成核密度，同时增强硬质涂层和基体材料结合力；硬质涂层制备方法包括纳米碳材料的小态热扩散处理，预处理基体材料的清洁与刻蚀，硬质涂层的制备；

所述的纳米碳材料的小态热扩散处理：

将金属或者非金属块状基体材料做初步清洁抛光处理，表面平整，保证无较大划痕，无油污，无锈迹；采用纳米级金刚石，碳纳米管，碳微纤维，石墨烯，碳球，纳米石墨中的一种或多种组合，作为小态热扩散的碳源，加入冰晶石、稀土、碳酸盐、纳米石墨、解团聚分散剂中的一种或多种组合，作为助渗剂，在高于金属奥氏体化温度 30~350℃下进行小态热扩散处理；处理过程中需隔绝空气，在 Ar、N₂ 惰性气体作为保护气氛的炉腔中进行渗入和扩散处理；根据所需的渗层深度，参照厚度方向扩散速率 0.1~0.5mm/小时，选择加热扩散时间；处理完成后，上述碳源进入到基体材料，以第二相粒子的形式存在于基体材料表层，并且从表面到基体材料心部呈梯度递减分布；经过真空/气氛热处理后，从表面到基体材料心部，强度硬度呈递减变化，防止因基体材料强度硬度不够造成的脱落；

所述的预处理基体材料的清洁与刻蚀：

将预处理后的基体材料表面在室温下进行去污，打磨抛光，酒精/去离子水清洗，超声波清洗，酸洗/碱洗，腐蚀液刻蚀和干燥表面处理，使基体材料表面平整、清洁，并且通过 4%硝酸酒精等特定腐蚀液的刻蚀将第二相粒子裸露在基体材料的表面；清洗干燥完成后以备后续硬质涂层的制备；预处理基体材料的清洁与刻蚀工艺使所制备的硬质涂层更容易在基体中的第二相粒子的表面成核，以纳米粒子活泼的表面价健和较高的表面能为硬质薄膜/涂层的制备提供更好的表面成核条件，提高了成核密度，同时增强硬质涂层和基体材料结合力；

所述的硬质涂层的制备：

以气体，固体，或者液体等不同状态的物质作为硬质涂层的原料来源，在 300~1100℃温度范围内，低压，或标准大气压的压强作用下，通入 Ar、N₂ 等保护性气氛条件，通过物理/化学气相沉积、小态热扩散、高能喷涂工艺制备的各种材质的硬质涂层，所述的低压为 30~500Pa。

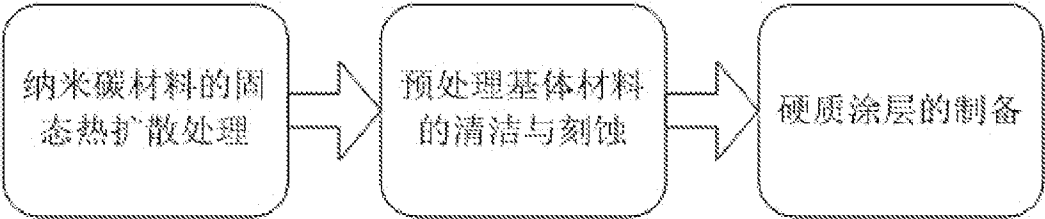


图 1

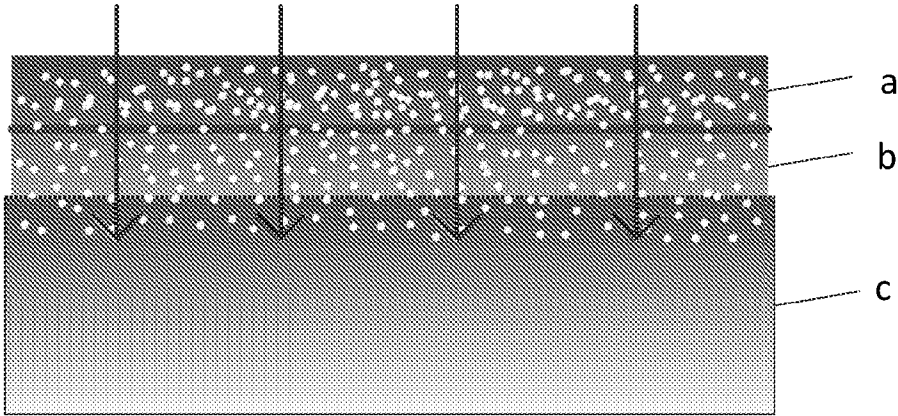


图 2

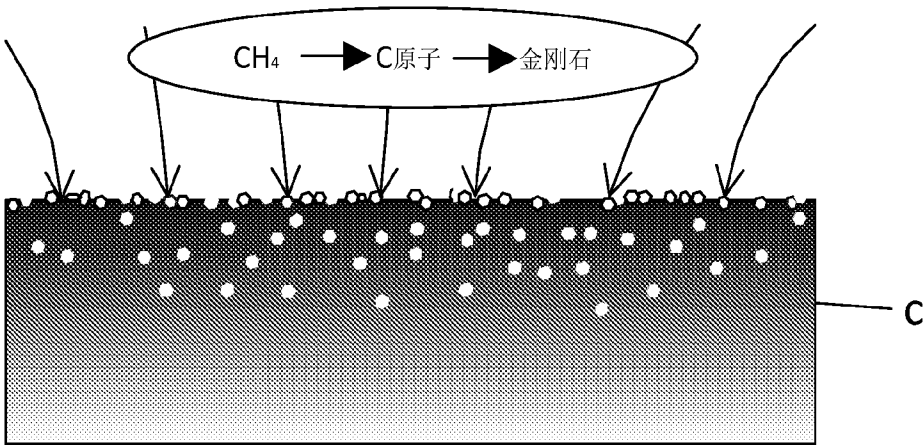


图 3

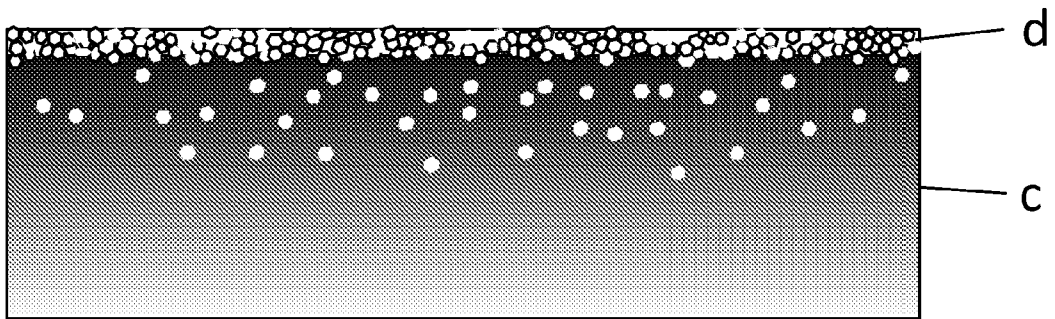


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/099330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 8/66 (2006.01) i; C23C 30/00 (2006.01) i; C23C 16/513 (2006.01) i; C23C 16/27 (2006.01) i; C23C 16/02 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C23C 8/-; C23C 30/-; C23C 16/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: carburiz+, hard coating, etch+, acid wash+, thermal diffusion, DLC, diamond, nano

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 1819885 A (A.L.M.T. CORP. et al.), 16 August 2006 (16.08.2006), description, page 8, line 19 to page 10, line 9	1
Y	TW 201504463 A (MING CHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 01 February 2015 (01.02.2015), description, paragraphs [0019]-[0024]	1
Y	CN 1177937 A (CITIZEN WATCH CO., LTD.), 01 April 1998 (01.04.1998), description, page 10, line 24 to page 11, line 28	1
Y	CN 1321203 A (CITIZEN WATCH CO., LTD.), 07 November 2001 (07.11.2001), description, page 9, line 6 to page 17, line 26	1
Y	JP S62224666 A (ASAKAWA, Y. et al.), 02 October 1987 (02.10.1987), description, page 2, upper left-hand column, line 15 to upper right-hand column, line 19	1
A	CN 102753725 A (JTEKT CORPORATION), 24 October 2012 (24.10.2012), the whole document	1
A	CN 102061441 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 18 May 2011 (18.05.2011), the whole document	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 01 August 2016 (01.08.2016)	Date of mailing of the international search report 10 August 2016 (10.08.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Yakun Telephone No.: (86-10) 62084093

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/099330

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102644046 A (HEFEI INSTITUTES OF PHYSICAL SCIENCE, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 22 August 2012 (22.08.2012), the whole document	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/099330

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1819885 A	16 August 2006	WO 2005011902 A1	10 February 2005
		AU 2003280758 A1	15 February 2005
		EP 1649955 A1	26 April 2006
		JPWO 2005011902 A1	14 September 2006
		US 2006216515 A1	28 September 2006
		KR 20060109868 A	23 October 2006
		TW I268192 B	11 December 2006
		CN 100387385 C	14 May 2008
		TW 200503873 A	01 February 2005
		JP 4420901 B2	24 February 2010
		US 7883775 B2	08 February 2011
		KR 101065572 B1	19 September 2011
		CN 102752857 A	24 October 2012
		EP 1649955 B1	14 August 2013
		SG 119039 A1	28 March 2006
		SG 119039 B	09 February 2008
		MY 138872 A	28 August 2009
		HK 1091435 A1	29 August 2008
		EP 1649955 A4	21 October 2009
TW 201504463 A	01 February 2015	TW I475120 B	01 March 2015
CN 1177937 A	01 April 1998	WO 9628270 A1	19 September 1996
		TW 312640 B	11 August 1997
		EP 0813923 A1	29 December 1997
		JPWO 9628270 A1	27 January 1998
		KR 19987002236 A	15 July 1998
		JP 2000176704 A	27 June 2000
		KR 100261534 B1	01 August 2000
		JP 3201773 B2	27 August 2001
		CN 1318443 A	24 October 2001
		US 6419997 B1	16 July 2002
		US 2003057662 A1	27 March 2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/099330

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1321203 A	07 November 2001	CN 1131752 C	24 December 2003
		CN 1063116 C	14 March 2001
		EP 0813923 A4	21 July 2004
		WO 0118275 A1	15 March 2001
		JP 2001073110 A	21 March 2001
		JP 2001141847 A	25 May 2001
		JP 2001295074 A	26 October 2001
		EP 1146136 A1	17 October 2001
		KR 20010085998 A	07 September 2001
		US 6905758 B1	14 June 2005
		KR 100754811 B1	04 September 2007
		CN 100374613 C	12 March 2008
		JP 4350225 B2	21 October 2009
		JP 4451536 B2	14 April 2010
		JP 4463353 B2	19 May 2010
		EP 1146136 B1	22 June 2011
JP S62224666 A	02 October 1987	HK 1040421 A1	18 November 2011
		EP 1146136 A4	06 September 2006
CN 102753725 A	24 October 2012	None	
		WO 2011152122 A1	08 December 2011
		US 2013017412 A1	17 January 2013
		EP 2578725 A1	10 April 2013
		JPWO 2011152122 A1	25 July 2013
		US 8951640 B2	10 February 2015
		CN 102753725 B	20 January 2016
		EP 2578725 A4	22 January 2014
		JP 5892387 B2	23 March 2016
		CN 102061441 B	12 September 2012
CN 102061441 A	18 May 2011	None	
CN 102644046 A	22 August 2012	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/099330

A. 主题的分类

C23C 8/66(2006.01)i; C23C 30/00(2006.01)i; C23C 16/513(2006.01)i; C23C 16/27(2006.01)i; C23C 16/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C23C 8/-; C23C 30/-; C23C 16/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: 渗碳, 硬质涂层, 刻蚀, 蚀刻, 酸洗, 热扩散, 金刚石, 纳米, carburiz+, hard coating, etch+, acid wash+, thermal diffusion, DLC, diamond, nano

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 1819885 A (联合材料公司等) 2006年 8月 16日 (2006 - 08 - 16) 说明书第8页第19行至第10页第9行	1
Y	TW 201504463 A (明志科技大学) 2015年 2月 1日 (2015 - 02 - 01) 说明书第[0019]-[0024]段	1
Y	CN 1177937 A (时至准钟表股份有限公司) 1998年 4月 1日 (1998 - 04 - 01) 说明书第10页第24行至第11页第28行	1
Y	CN 1321203 A (西铁城钟表股份有限公司) 2001年 11月 7日 (2001 - 11 - 07) 说明书第9页第6行至第17页第26行	1
Y	JP S62224666 A (ASAKAWA YUKICHI等) 1987年 10月 2日 (1987 - 10 - 02) 说明书第2页左上栏第15行至右上栏第19行	1
A	CN 102753725 A (株式会社捷太格特) 2012年 10月 24日 (2012 - 10 - 24) 全文	1
A	CN 102061441 A (哈尔滨工业大学) 2011年 5月 18日 (2011 - 05 - 18) 全文	1

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2016年 8月 1日

国际检索报告邮寄日期

2016年 8月 10日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

李亚坤

电话号码 (86-10)62084093

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 102644046 A (中国科学院合肥物质科学研究院) 2012年 8月 22日 (2012 - 08 - 22) 全文	1

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/099330

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	1819885	A	2006年 8月 16日	WO	2005011902	A1	2005年 2月 10日
				AU	2003280758	A1	2005年 2月 15日
				EP	1649955	A1	2006年 4月 26日
				JPWO	2005011902	A1	2006年 9月 14日
				US	2006216515	A1	2006年 9月 28日
				KR	20060109868	A	2006年 10月 23日
				TW	I268192	B	2006年 12月 11日
				CN	100387385	C	2008年 5月 14日
				TW	200503873	A	2005年 2月 1日
				JP	4420901	B2	2010年 2月 24日
				US	7883775	B2	2011年 2月 8日
				KR	101065572	B1	2011年 9月 19日
				CN	102752857	A	2012年 10月 24日
				EP	1649955	B1	2013年 8月 14日
				SG	119039	A1	2006年 3月 28日
				SG	119039	B	2008年 2月 9日
				MY	138872	A	2009年 8月 28日
				HK	1091435	A1	2008年 8月 29日
				EP	1649955	A4	2009年 10月 21日
TW	201504463	A	2015年 2月 1日	TW	I475120	B	2015年 3月 1日
CN	1177937	A	1998年 4月 1日	WO	9628270	A1	1996年 9月 19日
				TW	312640	B	1997年 8月 11日
				EP	0813923	A1	1997年 12月 29日
				JPWO	9628270	A1	1998年 1月 27日
				KR	19987002236	A	1998年 7月 15日
				JP	2000176704	A	2000年 6月 27日
				KR	100261534	B1	2000年 8月 1日
				JP	3201773	B2	2001年 8月 27日
				CN	1318443	A	2001年 10月 24日
				US	6419997	B1	2002年 7月 16日
				US	2003057662	A1	2003年 3月 27日
				CN	1131752	C	2003年 12月 24日
				CN	1063116	C	2001年 3月 14日
				EP	0813923	A4	2004年 7月 21日
CN	1321203	A	2001年 11月 7日	WO	0118275	A1	2001年 3月 15日
				JP	2001073110	A	2001年 3月 21日
				JP	2001141847	A	2001年 5月 25日
				JP	2001295074	A	2001年 10月 26日
				EP	1146136	A1	2001年 10月 17日
				KR	20010085998	A	2001年 9月 7日
				US	6905758	B1	2005年 6月 14日
				KR	100754811	B1	2007年 9月 4日
				CN	100374613	C	2008年 3月 12日
				JP	4350225	B2	2009年 10月 21日
				JP	4451536	B2	2010年 4月 14日
				JP	4463353	B2	2010年 5月 19日
				EP	1146136	B1	2011年 6月 22日
				HK	1040421	A1	2011年 11月 18日
				EP	1146136	A4	2006年 9月 6日
JP	S62224666	A	1987年 10月 2日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/099330

检索报告引用的专利文件				公布日 (年/月/日)			同族专利	公布日 (年/月/日)		
CN	102753725	A	2012年 10月 24日	WO	2011152122	A1	2011年 12月 8日			
				US	2013017412	A1	2013年 1月 17日			
				EP	2578725	A1	2013年 4月 10日			
				JPWO	2011152122	A1	2013年 7月 25日			
				US	8951640	B2	2015年 2月 10日			
				CN	102753725	B	2016年 1月 20日			
				EP	2578725	A4	2014年 1月 22日			
				JP	5892387	B2	2016年 3月 23日			
CN	102061441	A	2011年 5月 18日	CN	102061441	B	2012年 9月 12日			
CN	102644046	A	2012年 8月 22日	无						