

团 体 标 准

T/XXX XXXX—XXXX

橡胶表面碳薄膜制备及评价方法

Preparation and evaluation methods of rubber surface growth of carbon films

(征求意见稿)

在提交反馈意见时, 请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国国际科技促进会 发布

目 次

前言	11
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 薄膜分类及标识	1
5 碳薄膜技术要求	2
6 碳薄膜制备	2
7 供货方向薄膜生产方提供的资料	2
8 工件镀膜前处理技术要求	3
9 碳薄膜试验方法	3
10 实验报告	5
11 包装检验	6
12 交货准备	6
附录 A (资料性) 镀膜工艺示例	7
附录 B (资料性) 镀膜前清洗示例	8
附录 C (资料性) 柔性基体断面构筑示例	9
附录 D (资料性) 划痕法示例	10
参考文献	11

前　　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国国际科技促进会提出并归口。

本文件起草单位：中国科学院兰州化学物理研究所、松山湖材料实验室等离子体放电团队、中国科学院宁波材料技术与工程研究所、福州大学、广东工业大学、烟台润蚨祥油封有限公司、上海新弧源涂层技术有限公司。

本文件主要起草人：张斌、田修波、王永欣、任志英、谭桂斌、白常宁、杜杰、冯利民、张俊彦、强力、苏宝塍、高凯雄。

橡胶表面碳薄膜制备及评价方法

1 范围

本文件规定了橡胶表面碳薄膜制备及评价方法，包含制备前处理、制备方法、摩擦、磨损、结合力等。

本文件适用于各类零部件，包括丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶、乙丙橡胶、硅橡胶等表面碳薄膜等的质量、性能检测、工艺验证等，也适用于相似环境下的零部件表面碳薄膜。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 191 包装储运图示标志

GB/T 8264—2008 涂装技术术语

GB/T 30707—2014 精细陶瓷涂层结合力试验方法 划痕法

GB/T 38518 柔性薄膜基体上涂层厚度的测量方法

ASTM D3359-02 胶带试验测定粘合性的方法 划X法

ASTM D1894—2011 塑料薄膜和薄板静态和动态摩擦系数的标准试验方法

ISO 25178 表面形状面粗糙度的参数

3 术语和定义

GB/T8264—2008界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1 碳薄膜 carbon film

一种以 sp^3 和 sp^2 键的形式结合生成的亚稳态材料，主要元素成分是碳和氢，具有高硬度和独特摩擦学特性。

3.2 橡胶 rubber

一类具有可逆形变、无定型结构的高弹性聚合物材料，在室温下富有弹性，在外力作用下能产生较大形变，除去外力后能恢复原状。

4 薄膜分类及标识

碳薄膜的标识方法示例及说明见表1。

表1 碳薄膜的标识方法示例及说明

中文名	英文全称	英文缩写	说明
碳薄膜	Carbon Films	CF	所有碳基非晶薄膜的统称
非晶碳薄膜	Amorphous Carbon Films	a-C Films	特指硬度低于40GPa的不含氢碳薄膜
金属掺杂非晶碳薄膜	Metal doped Amorphous Carbon Films	a-C:Me Films	特指硬度低于40GPa的金属掺杂不含氢碳薄膜
非金属掺杂非晶碳薄膜	X doped Amorphous Carbon Films	a-C:X Films	特指硬度低于40GPa的非金属掺杂不含氢碳薄膜
非晶含氢碳薄膜	Amorphous hydrogenated Carbon Films	a-C:H Films	特指硬度低于40GPa的含氢碳薄膜
金属掺杂含氢非晶碳薄膜	Metal doped Amorphous	a-C:H:Me Films	特指硬度低于40GPa的金属掺杂含氢碳薄膜

中文名	英文全称	英文缩写	说明
膜	hydrogenated Carbon Films		薄膜
非金属掺杂非晶含氢碳薄膜	X doped Amorphous hydrogenated Carbon Films	a-C:H:X Films	特指硬度低于40GPa的非金属掺杂含氢碳薄膜
四面体碳薄膜	Tetrahedron Carbon Films	ta-C Films	特指硬度大于40GPa的不含氢碳薄膜
金属掺杂四面体碳薄膜	Metal doped tetrahedron Carbon Films	ta-C:Me Films	特指硬度大于40GPa的金属掺杂不含氢碳薄膜
非金属掺杂四面体碳薄膜	X doped tetrahedron Carbon Films	ta-C:X Films	特指硬度大于40GPa的非金属掺杂不含氢碳薄膜
含氢四面体碳薄膜	Tetrahedron hydrogenated Carbon Films	ta-C:H Films	特指硬度大于40GPa的含氢碳薄膜
金属掺杂含氢四面体碳薄膜	Metal doped tetrahedron hydrogenated Carbon Films	ta-C:H:Me Films	特指硬度大于40GPa的金属掺杂含氢碳薄膜
非金属掺杂含氢四面体碳薄膜	X doped tetrahedron hydrogenated Carbon Films	ta-C:H:X Films	特指硬度大于40GPa的非金属掺杂含氢碳薄膜
类富勒烯含氢碳薄膜	Fullerene Like hydrogenated Carbon Films	FL-C:H films	特指具有类富勒烯结构的含氢碳薄膜，通常具有超低摩擦行为

5 碳薄膜技术要求

碳薄膜技术参考见表2。

表 2 不同碳薄膜的技术参数参考

种类	掺杂异质元素含量	厚度		纳米硬度	粗糙度		腐蚀性能	结合力		摩擦系数
		塑料/橡胶表面	金属/陶瓷表面		硅片表面	工件表面		实际镀膜工件	压痕法	
a-C: (Me/X)	Me/X≤25%	≥300nm	≥1500nm	≤40GPa	≤30nm	≤R _y	参照客户要求	上述方法仅满足在金属或者陶瓷表面镀膜的情况，可根据客户要求进行。划痕法测定的数据强烈依赖于基材的硬度，硬度越低，划痕法测试获得的数值越小，压痕法只能获得相对的结果，测试方法参照GB/T 2848-92进行，满足HF1-HF3为合格产品。建议以压痕法为主，划痕法为辅。		≤0.15
a-C: H(/Me/X)	Me/X≤25%; H≤40%	≥300nm	≥1500nm	≤40GPa	≤30nm	≤R _y	参照客户要求			≤0.10
ta-C: (Me/X)	Me/X≤25%	≥150nm	≥800nm	≥40GPa	≤30nm	≤R _y	参照客户要求			≤0.15
ta-C: H(/Me/X)	Me/X≤25%; H≤20%	≥150nm	≥800nm	≥40GPa	≤30nm	≤R _y	参照客户要求			≤0.12

6 碳薄膜制备

碳薄膜制备参考见表3。橡胶表面碳薄膜采用PECVD或磁控溅射制备技术示例，详见附录A。

表 3 碳薄膜的制备

合成形式	原理	制备方法
化学气相沉积 (CVD)	利用气态物质在固体表面上进行化学反应，生成固态沉积物。	热丝化学气相沉积 (HFCVD)
		直接光化学气相沉积 (DPCVD)
		等离子体增强化学气相沉积 (PECVD)
物理气相沉积 (PVD)	在真空条件下，采用物理方法将前驱体（固体或液体材料源）雾化成气态原子、分子或电离成离子，从而在沉积底表面进行气相沉积的工艺。	离子束沉积 (IBD)
		溅射沉积 (MS)
		分子束外延法 (MBED)
		真空阴极电弧沉积 (CVAD)
		脉冲激光沉积 (PLD)

7 供货方向薄膜生产方提供的资料

主要资料及指标要求见表4。

表 4 供货方向薄膜生产方提供的资料

分类	具体指标
被镀工件	材质
	物理性能（硬度、耐温、化学性能）
	尺寸外形图纸
	需镀膜的主要表面
薄膜	标识
	厚度要求
镀膜前后工件	粗糙度允许变化值
	硬度（邵氏硬度）允许变化值

8 工件镀膜前处理技术要求

8.1 镀膜前检测

8.1.1 肉眼观测：

- a) 工件外观无异色；
- b) 工件无明显划伤。

8.1.2 显微镜观察：

- a) 无划痕；
- b) 裂纹等缺陷。

8.2 镀膜前清洗

对于橡胶的待镀膜表面，在严格去污渍和氧化物时，应一直采取可靠的低温保护和防止橡胶溶胀措施，在镀膜前确保橡胶表层和次表层杂质去除干净，详见附录B。

8.3 工件的装载

应在超净环境中进行装配；工作人员应穿洁净工作服，戴干净双层白色细纱手套或乳胶手套；必要时用专用工具夹持工件并防止损伤工作面。

装配时应将工件逐一平稳地推或压入安装位置，不应通过工件传递装配载荷，防止用锤子或重物敲打和避免工件的相互挤压。

9 碳薄膜试验方法

9.1 粗糙度

9.1.1 试验设备

商用3D表面轮廓仪。

9.1.2 试验方法

按照ISO 25178表面性状（表面粗糙度测量）。

9.1.3 数据处理

所获得的5次数据求平均值，得到所需的参考值。

9.2 厚度

9.2.1 试验设备

扫描电子显微镜。

9.2.2 试验方法

按照GB/T 38518柔性薄膜基体上涂层厚度的测量方法，通过扫描电子显微镜进行测量。柔性基体断面的构筑方法，详见附录C。

9.2.3 数据处理

所获得的5次数据求平均值，得到所需的参考值。

9.3 硬度（纳米硬度）

9.3.1 试验设备

商用纳米压痕硬度计。本标准中采用相同沉积条件下单晶硅（100）表面碳薄膜试样。

9.3.2 试验方法

测试样品至少 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 大小，被测试前对样品进行超声波清洗，溶液为酒精或者易挥发有机液体。具体测试步骤请参考实际使用纳米压痕仪说明书。

9.3.3 数据处理

一般选取同一压痕载荷，选取同一样品的不同位置，进行3-5次测试，取平均值。

9.4 结合力

9.4.1 试验设备

半透明压敏胶带、美工刀或者划痕仪。

9.4.2 试验方法

按照ASTM D3359-02胶带试验测定粘合性的方法划X法或GB/T 30707-2014精细陶瓷涂层结合力试验方法划痕法进行测量，实验流程严格按照仪器说明的规定进行操作。

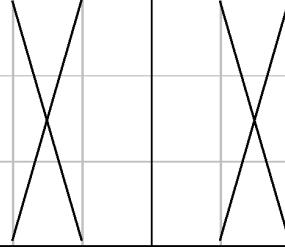
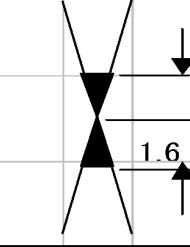
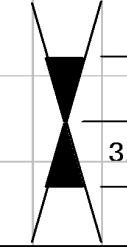
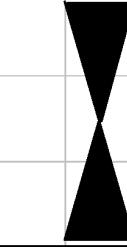
试验前应按ASTM D3359-02规定的半透明压敏胶带。

按自动划痕试验机操作程序进行操作，对每批产品的3个以上平行试样，在不同位置上至少各作5次划痕试验，其平均值作为参考值。

9.4.3 数据处理

按照ASTM D3359-02胶带试验测定粘合性的方法划X法所获得的粘附后形貌需要在显微镜下观察，按照美国材料试验协会制定的五种状态参考，如表5所示，满足5A-3A为附着力可接受状态。

表5 附着力划X法的涂层状态

现象	等级
无剥落或涂层损伤	5A
沿相交处有轻微剥落	4A
在切线沿切口处任何一侧有1.6 mm锯齿状剥落	3A
在切线沿切口处任何一侧有3.2 mm锯齿状剥落	2A
“X”区有大部分剥落	1A
剥落部分超出“X”区	0A
	
5A	4A
	
3A	2A
	
1A	0A

按照GB/T 30707-2014精细陶瓷涂层结合力试验方法划痕法测定的数据按照下面的方法处理，详见附录D。

确定每次划痕试验的 L_{ci} 值后, 由所有 L_{ci} 求得算术平均值:

$$Lc = (L_c1 + L_c2 + L_c3 + L_c4 + L_c5 + \dots) / n \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

式中：

Lc——临界载荷;

n —— 独立单次测量次数, $n \geq 5$ 。

9.5 摩擦系数

9.5.1 试验设备

球-盘摩擦试验机, 干摩擦。对有特殊要求的, 按照双方协商进行测量, 并按照相关标准进行分析。

9.5.2 试验方法

9.5.2.1 试样：以平行试样为长方体(长 20mm×宽 20mm×厚 2mm)；其对偶件为 GCr15 钢球, $66 \geq HRC \geq 60$, 直径为 (6.000 ± 0.010) mm, 球面无缺陷、清洁、干燥, 钢球与盘的摩擦轨迹的直径 d 为 8mm。

9.5.2.2 条件包括以下两项：

- a) 室温大气环境, 湿度不大于 40%RH; 低温环境, 液氧; 干燥气氛, 氮气、氩气、CO₂等;
 - b) 法向载荷为 0.5N~10N, 取决于涂层的厚度:
 - 1) 当涂层厚度小于 100nm 时, 选择 0.5N~1N 的载荷;
 - 2) 当涂层厚度在 100nm~500nm 之间时, 选择 1N~5N 的载荷;
 - 3) 当涂层厚度超过 500nm, 选择 5N~10N 的载荷。
 - c) 转盘转速为 (200±2) r/min, 即线速度 (83.73±0.002) m/s; 球固定不动。

9.5.2.3 程序按如下执行：

- a) 施加载荷, 在 1min 内将盘转速升至预定值, 连续测量并记录摩擦力, 当摩擦系数增大至 0.5 时, 判为溅射低摩擦碳薄膜膜层润滑失效, 终止摩擦试验; 取试验开始后 1min 内摩擦系数最高值为启动摩擦系数 μ_{d0} ;
 - b) 取其稳定段的平均值为稳定段摩擦系数 μ_d , 取低摩擦碳薄膜溅射膜润滑失效前的累计转数为摩擦寿命。

9.5.3 数据处理

按照J_ASTM D1894-2011进行处理，或按照仪器说明对数据进行处理。

9.6 磨损率

9.6.1 实验设备

商用3D轮廓仪。

9.6.2 实验方法

参考3D轮廓仪使用说明。

9.6.3 数据处理

参考3D轮廓仪使用说明。

10 / 24 10:41

- 实验报告应包含以下内容：

 - a) 注明本标准及其他有关文件；
 - b) 测试设备的型号及通过计量认证的级别；
 - c) 橡胶表面低摩擦碳薄膜的制备方法；
 - d) 橡胶表面低摩擦碳薄膜详细的各层成分及厚度；

- e) 被试材料或产品的尺寸、形状、试样面积和表面状态；
- f) 被测试产品或样品的保存时间和保存方法；
- g) 被试样品的清洗过程和烘干处理程序；
- h) 被测样品的外观（色泽）；
- i) 被试样品数量；
- j) 单个样品测试次数；
- k) 试验过程中的空气环境（温度和湿度）；
- l) 各测试项目的具体参数；
- m) 测试结果分析的结论给出最终结果及其标准偏差。

11 包装检验

产品的包装、装箱及标志用目视检查，并符合本文件第10章的要求。

12 交货准备

12.1 文件

交货清单应包括产品名称、数量、编号和交货日期。

交货时应给出质量一致性检验所依据的标准和检测结果。

12.2 合格证或质量证明

交货时应附有产品合格证或质量证明文件。

12.3 包装

包装应符合以下要求：

- a) 低摩擦碳薄膜产品包装前需要烘干；在相对湿度低于 50% 的洁净环境进行包装；
- b) 低摩擦碳薄膜产品用洁净的聚乙烯塑料袋真空封装，然后用不少于 2 层不掉纤维的柔软包装纸分件包裹，再用装有变色硅胶干燥剂的聚乙烯塑料袋完成第二次真空封装；
- c) 外包装盒的表面应标注产品代号、编号、生产日期和生产单位；
- d) 外包装盒装箱时应采取可靠的减震防潮措施，包装箱侧面应有“小心轻放”、“怕湿”的标志，标志的图形应符合 GB 191 的规定；
- e) 包装箱内应附有装箱清单。

12.4 运输

可以采取航空、铁路、公路或水上运输。

12.5 贮存

贮存应符合以下要求：

- a) 低摩擦碳薄膜产品应防尘、防潮、避油和防磁；
- b) 使用前以放置于干燥容器中贮存为宜；
- c) 保持原包装并按 11.5 b) 条件可贮存 5 年；开封后，在常温大气环境中不高于 50 %RH 的条件下可贮存 2 年。

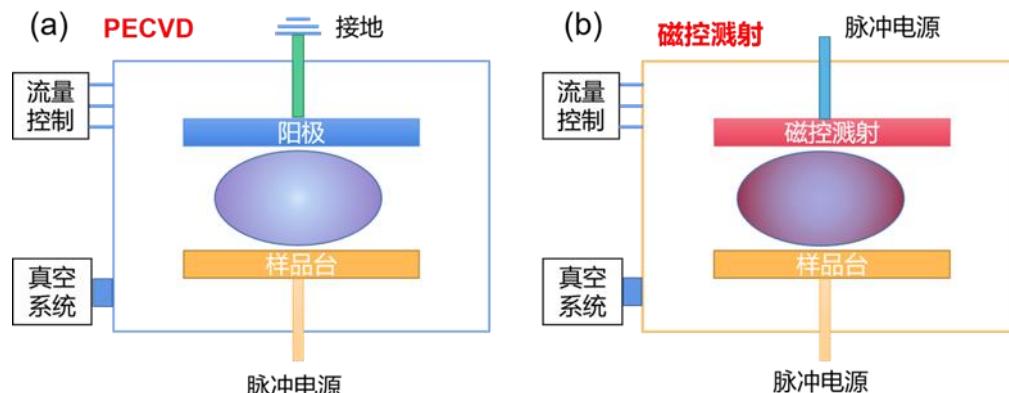
附录 A
(资料性)
镀膜工艺示例

A. 1 准备工作

所有员工接触工装时，始终双手戴手套。严禁镀膜后样品以任何形式接触到皮肤、油性物质、水、脏物等。

A. 2 清洗后工件镀膜。

将清洗后工件逐一平稳地推或压入PECVD或磁控溅射真空室腔内安装位置，通过分子泵抽真空到 1×10^{-3} Pa。两种方法均采用高频率脉冲电源和甲烷等作为反应气体，其中，磁控溅射提供了一个额外的等离子增强辅助和靶材（如，硅靶、钛靶等），以提供外来原子掺杂或过渡层制备，两种技术如图A.1所示。需要工装的种类判定靶材和偏压、脉冲频率、占空比、时间等参数，由镀膜人员试镀后判定。室腔温度通过循环冷却水严格保证低于橡胶耐温下限。表A.1为采用PECVD方法在硅橡胶表面沉积DLC膜层案例的工艺参数，仅供参考。



注：左侧a为PECVD示意图，右侧b为磁控溅射示意图

图 A. 1 两种技术示意图

表 A. 1 采用 PECVD 方法在硅橡胶表面沉积碳薄膜层案例参数示例

工艺	Ar/sccm	CH ₄ /sccm	气压/Pa	频率/Hz	脉宽/μs	电压/V	时间/min
碳薄膜	10	20	15	60	20	800	30

A. 3 收纳

所有清洗后工装转移到真空袋中，严禁在大气环境中暴晒和乱放。

真空袋打印编号和具体工艺，以备他人查找。

A. 4 工装的日常使用

工装日常使用时，必须时刻双手戴手套。擦拭人员佩戴手指套也可以。但需要拿大件工装或数量很多的镀膜后橡胶圈时，必须戴手套，或召唤其他人员协助拿取工装。禁止使用白胶带，禁止在工装上用油性笔涂写（油性笔包括：红蜡笔、记号笔、白板笔、签字笔、圆珠笔）。

附录 B
(资料性)
镀膜前清洗示例

B. 1 准备工作

所有员工接触工装时，始终双手戴手套。严禁工装以任何形式接触到皮肤、油性物质、水、脏物等。

B. 2 新工装的清洗

B. 2. 1 工装检验

新工装首先进行检验，需要试镀才能判定的工装，由镀膜人员试镀后判定。

B. 2. 2 初次清洗

合格工装必须进行初次清洗。将工装放入超声波清洗机，加入60 °C洗洁精水溶液，进行超声波清洗30分钟，以去除工装表层和次表层的油污。清洗后工装在沸水(85 °C~95 °C)中超声清洗15分钟，以去除表面蜡质污染物和残留的洗洁精。最后用压缩空气吹干工装待用。防止使用有机溶剂，其会造成橡胶体溶胀。

B. 2. 3 等离子体清洗

将工件逐一平稳地推或压入真空室腔内安装位置，通过分子泵抽真空到 1×10^{-3} Pa，以去除表面吸附物。通过高频率脉冲电源产生辉光放电对工装进行清洗，气源可为氩气、氩气+氢气、氧气等。需要工装的种类判定气源的选择、清洗偏压、脉冲频率、时间等参数，由镀膜人员试镀后判定。室腔温度通过循环冷却水严格保证低于橡胶耐温下限。

B. 2. 4 收纳

所有清洗后工装转移到真空袋中，严禁在大气环境中暴晒和乱放。

真空袋打印编号和具体工艺，以备他人查找。

B. 3 旧工装的清洗

旧工装需要清洗时，只需按照B. 2. 2，B. 2. 3，B. 2. 4步骤操作。

B. 4 工装的日常使用

工装日常使用时，必须时刻双手戴手套。擦拭人员佩戴手指套也可以。但需要拿大件工装或数量很多的密封橡胶圈时，必须戴手套，或召唤其他人员协助拿取工装。禁止使用白胶带，禁止在工装上用油性笔涂写（油性笔包括：红蜡笔、记号笔、白板笔、签字笔、圆珠笔）。

附录 C
(资料性)
柔性基体断面构筑示例

C. 1 准备工作

所有员工接触工装时，始终双手戴手套。严禁镀膜后样品以任何形式接触到皮肤、油性物质、水、脏物等。

C. 2 断面构筑

C. 2.1 试样断面形成

镀膜后试样放置卡槽夹具中，通入液氮冷却试样10分钟后，其中间部位施加纵向应力可对部件产生断裂，如图C. 1所示。

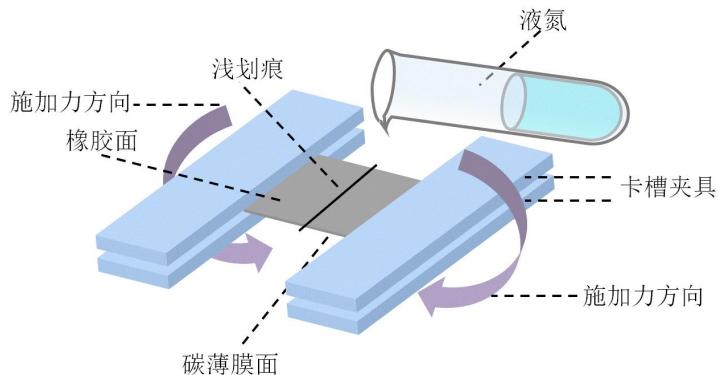


图 C. 1 试样断面制作示意图

C. 2.2 试样断面标识

在非镀膜试样表面用油性笔标识（油性笔包括：记号笔、白板笔、签字笔、圆珠笔）。

C. 2.3 收纳

所有断裂试样转移到真空袋中，严禁在大气环境中暴晒和乱放。

C. 2.4 测试

将试样断裂面喷金后，装入扫描电镜室腔进行厚度测量。

附录 D
(资料性)
划痕法示例

D. 1 准备工作

所有员工接触工装时，始终双手戴手套。严禁镀膜后样品以任何形式接触到皮肤、油性物质、水、脏物等。

D. 2 工装试样安装

将20mm×20mm镀膜后试样侧面牢靠粘结到钢片表面，并将钢片固定划痕仪卡槽中。

D. 3 结合力测试

采用GCr15钢球(Φ6 mm)用作对偶物。施加的法向载荷力从5N线性增加到100N，其路程为10mm的距离，滑动速度为0.07mm/s。通过对应于摩擦系数和声信号突变时负载力来确定结合力的大小，如图D.1所示。

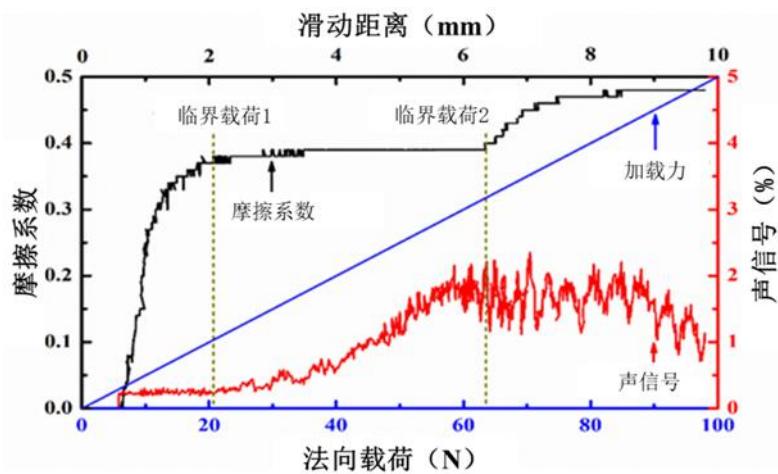


图 D.1 划痕法测膜基结合强度

参 考 文 献

- [1] GB/T 1031 产品几何技术规范 (GPS) 表面结构 轮廓法 表面粗糙度参数及其数值
 - [2] GB/T 17754 摩擦学术语
 - [3] JB/T 12721 固体材料原位纳米压痕/划痕测试仪 技术规范
 - [4] ISO 18535 类金刚石薄膜 采用球盘法测定类金刚石薄膜的摩擦和磨损特性
-