

铝蜂窝屏蔽通风窗化学镀镍

汪荣华* 部嘉谦

(北京材料工艺研究所, 北京 100076)

摘要 本文报道了铝蜂窝屏蔽通风窗化学镀磁性镍层和非晶态镍层的工艺研究结果。试验与产品镀复结果证明所得镍层外观光亮、厚度均匀, 与铝及铝合金基体结合力优良, 具有良好的导电、导磁和耐腐蚀性能, 可满足电子设备、波导及屏蔽室等方面对电磁屏蔽性能的要求。

关键词 电磁屏蔽, 屏蔽镀层, 化学镀镍, 铝蜂窝, 化学镀, 屏蔽窗, 屏蔽通风板

为提高各种电器设备及电子仪器的电磁兼容性能, 用于机箱、波导或屏蔽室的铝蜂窝屏蔽通风窗需镀复防电磁干扰的屏蔽层以达到 FCC、VDE 等国际上有电磁发射限量标准及我国 GJB 151 军用标准的规定^[1]。目前美国 CHOMERICS 公司出售的铝蜂窝屏蔽通风窗采用镀镍处理^[2]。而以化学镀层作屏蔽电磁干扰 [EMI] 和射频干扰 [RFI] 的屏蔽层研究也早有报导^[3~6]。笔者于八十年代末就曾较系统地研究和测定了化学镀铜层、化学镀镍层以及以化学镀铜层作底层, 化学镀镍层作面层的复合镀层的电磁屏蔽性能及环境可靠性^[7~8]。虽然在铝蜂窝上采用镀镍作屏蔽层是可行的, 但由于铝蜂窝结构具有壁薄、多孔、孔径小且深、表面积大等特点, 要在各蜂窝孔内壁镀出厚度一致的镍层, 采用常规的电镀镍工艺是困难的。而化学镀工艺则能在形状复杂且具有深孔的零件上获得各处厚度均匀的镀层。从铝具有良好的导电性但无导磁性这一特点出发, 我们采用镀复磁性镍层以防磁干扰, 再镀非晶态镍进一步提高防电磁干扰和镀层的耐磨、耐蚀性能以及提高长期的环境可靠性。现将有关研究结果报道如下。

1 试验方法

1.1 试样及产品

1) LF2, LF21, LY12 铝板, 供应态; ZL104 铸铝试片。

2) 铝蜂窝通风窗: 蜂窝芯的铝箔厚度为 0.04 mm, 边长分有 1, 2, 4 mm 三种。蜂窝板的尺寸最小为 80 mm × 80 mm, 最大为 380 mm × 380 mm。框架为 LY12 焊接件。

1.2 镀镍槽液选择试验

分别对以柠檬酸盐、醋酸盐、乳酸盐、氯化铵、乙醇酸盐及焦磷酸盐作络合剂的化学镀镍槽液做镀复试验。根据槽液稳定性, 镍层与铝基体的结合强度, 所得镍层的电磁屏蔽效果, 有无磁性, 耐蚀性能好坏及结构形态等综合因素确定槽液配方及工艺。

1.3 预处理工艺试验

——铝合金电镀的关键是解决镀层与铝基体之间的结合强度问题。化学镀也如此。特别是铝蜂

本文 1995-08-29 收到, 1995-11-28 收到修改稿

窝为胶接结构,壁厚仅为 0.04 mm,不适当的预处理不仅能蚀坏蜂窝芯而且能引起开胶,致使产品报废。为此着重研究了在预处理液中添加表面活性剂对铝蜂窝芯壁表面浸蚀性的影响以及其对随后镀镍层与铝基体之间结合力的影响

1.4 镍层质量检验

1) 结合力检验: 采用了反覆弯曲法(ASTM B 571-79),划痕法(ASTM B 571-79)及热冲击(ASTM B 733-84)三种方法

2) 蜂窝芯壁化学镀镍层厚度测定: 用重量法及显微测厚法(ASTM B 487-79)。

3) 耐蚀性能测定: (1)CA SS 试验(ISO 3770-1970E 铜加速醋酸盐雾试验)10 d (2)工业腐蚀气氛环境模拟试验: H_2S $100 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, SO_2 $700 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, RH 80% ~ 85%, 室温, 10 d

4) S250M K2 型扫描电镜、电子探针测定镀层组成

5) ADD-10 型 X 射线自动粉末衍射仪对化学镀镍层作相分析, 确定镀层结构

6) 导磁、导电性能定性测定: 用磁铁测定镀层磁性。用万用表测整块铝蜂窝相对两边的电阻, 当电阻为零则导电性能合格, 因为无镍层的铝蜂窝因胶接原因, 在垂直芯壁的两侧电不导通

7) 电磁屏蔽效果测定:

电磁屏蔽效果(S)计算公式为

$$S = 20 \lg_{10} \left(\frac{E_0}{E_1} \right) (\text{dB})$$

式中: E_0 ——电磁干扰源原场强, E_1 ——施加屏蔽层后测得的场强

用 2083 型电测系统测定塑料基体上未加镀层时的原场强 E_0 和施镀镍层后衰减了的场强 E_1 。按上式计算出的 S 即为化学镀镍层在给定频率下的电磁屏蔽效果值(dB), 因为塑料基体本身对电磁场无衰减作用。若以铝作基体, 测出的将是铝和镍层两者联合作用的屏蔽效果

8) 环境可靠性检验(UL 746C):

(1) 耐热试验: 85 °C, 56 d

(2) 湿热试验: 35 °C, RH 95%, 56 d

对镀层在环境试验前和环境试验后的 56 d 分别进行表面电阻和电磁屏蔽效果值的测定, 检验镍层的环境可靠性

2 结果与讨论

2.1 预处理方法试验

铝是两性金属, 可用酸或碱性溶液除去铝或其合金表面存在的天然氧化膜及不利于镀层沉积的显微成份, 提高基体与镀层之间的结合强度。此外, 由于铝与镍的表面电极电势相差甚远, 特别是硬铝, 直接在其表面进行化学镀镍是困难的。一般多采用电极电势介于两者之间的金属镀层作为中间过渡层。其中浸锌层最为常用。在 25 °C 的水溶液中, 铝、镍和锌的标准电极电势分别为 -1.662 V, -0.250 V 和 -0.763 V。也有用中性镍层作过渡层的。预处理方法选择试验结果列于表 1。

如表 1, 用酸液处理铝基体虽在化学镀镍液中能沉积出镍层, 但结合力很差。以预电镀镍

表 1 预处理方法试验结果

Tab 1 Test results of pre-treatment methods

预处理方法	工艺条件	试验结果
酸液活化	(1)HCl 250 ml/L, 室温, 1 min	镍层脱落
	(2)H ₂ SO ₄ 100 ml/L, HF 50 ml/L, 室温, 1 min	镍层脱落
预电镀镍	(1)闪镀中性镍	闪镀镍层脱落
	(2)闪镀低应力镍	小片镍层脱落
浸锌处理	(1)直接二次浸锌	浸锌层不均匀, 镍层镀着能力差
	(2)预活化、二次浸锌	浸锌层均匀, 镍层镀着能力强, 与铝基体结合牢固

作中间层也未能结合力良好的化学镀镍层 直接二次浸锌处理, 结合力有所提高, 但浸锌层厚度不均匀, 致使随后的化学镀镍反应也不均匀, 镀着能力差 只有先经预活化再二次浸锌处理才能获得结合力符合要求的镍层 镍层经弯曲法、划痕法和热冲击三种方法检验均无脱落现象 这是因为在预活化液中添加表面活性剂, 当铝或铝合金浸入活化液中后, 在其表面均匀地吸附一层表面活性剂 此活性剂层一方面改变了铝或铝合金的表面电势, 更有利于浸锌层的析出, 另一方面也使原表面各微区的表面电势趋于一致, 从而提高了锌层析出的均匀性, 同时避免了预处理液对铝表面的过浸蚀 浸锌层的厚度及其均匀性是随后能否获得结合力良好化学镀镍层的关键

2.2 化学镀镍槽液选择试验

1) 磁性镍槽液

据报道化学镀镍层中的磷含量 < 8% 时呈现磁性 由于镍层中的磷含量除了与镍盐、次亚磷酸钠含量及温度等因素有关外, 主要取决于施镀时槽液的 pH 值 磷含量随着 pH 值的提高而下降 表 2 列出磁性镍层槽液的配方、工艺及试验结果

表 2 磁性镍槽液选择试验结果

Tab 2 Test result of magnetic nickel solutions selection

	柠檬酸盐型	氯化铵盐型	EN S 型
pH	9~ 10	9.5~ 11	9~ 11.5
温度()	75~ 80	35~ 40	35~ 40
时间(m in)	30	30	30
结合力	镀层呈粉状脱落	镀层经弯曲后脱落	结合力良好
应力	张应力大, 有显微裂纹	张应力较大, 有显微裂纹	张应力小, 显微裂纹细小
磁性	有	有	有
槽液稳定性	易分解	较稳定	稳定
镀复速度($\mu\text{m}/\text{h}$)			5~ 7
磷含量(%)			2.8~ 3.2
表面电阻(Ω/\square)			0.78(2.3 μm 时)

表 2 表明: 从三种碱性镀镍液中镀出的化学镀镍层均呈现磁性, 但以柠檬酸盐作络合剂的槽液稳定性差, 镀复过程中易于分解, 镀层张应力太大呈粉末状镍脱落; 氯化铵盐型槽液较稳定, 但镍层张应力仍较大。具有双络合剂的 EN S 碱性镍槽液不仅槽液稳定, 镀层张应力较小而且与铝基体结合力优良, 但在显微镜下放大 37.5 倍观察, 三种镀层均有微细裂纹, 差别仅是裂纹的数量和粗细。说明碱性化学镀镍层具有较大的内应力。在环境条件恶劣的情况下可能导致产品遭腐蚀, 降低可靠性。根据上述试验结果, 选择应力小的 EN S 碱性镍槽液镀复磁性镍层。测得的镀复速度在 40 ± 2 时, 为 $5 \sim 7 \mu\text{m}/\text{h}$, 磷含量为 $2.8 \sim 3.2\%$, 镍层厚度为 $2.3 \mu\text{m}$ 时表面电阻 $0.78 \Omega/\square$ 。

2) 非晶态镍槽液

由酸性化学镀镍槽中镀出之高磷含量的化学镀镍层呈非晶态结构。此种结构无晶界故不产生晶界腐蚀。电磁屏蔽层要求在服役期限内, 在使用环境条件下不能遭受腐蚀破坏, 要有良好的长期环境可靠性。表 3 列出三种不同酸性化学镀镍层的耐腐蚀性能试验结果。

表 3 耐腐蚀性能比较

Tab 3 Anti-corrosion characteristic comparison

镀液类型	介质腐蚀速度 $\times 10^{-2} \text{ mg}/\text{h} \cdot \text{cm}^2$					CA SS, 10 d,		模拟工业大气, 10 d	
	介质浓度 1, 85 ± 3 , 1 h					外观	失重 $\times 10^{-2} \text{ mg}/\text{d} \cdot \text{cm}^2$	外观	失重 $\times 10^{-2} \text{ mg}/\text{d} \cdot \text{cm}^2$
	HCl	H ₂ SO ₄	NH ₄ OH	HF	C ₂ H ₅ CO ₂				
醋酸盐型	148.5	25.7	+1.4	31	1.3	三天后出现点蚀		全面点蚀	
柠檬酸盐型	44.3	12.2	+0.7	27	0.7	变色	3.2	表面起泡	1.2
ENC 型	73.4	10.5	+1.1	39	5.3	稍变色	3.7	稍变色	0.7

如表 3 所示, 三种镍层在浓度为 1:1 的盐酸、硫酸、氢氟酸、氨水及乳酸中于 85 ± 3 下浸泡 1 h 的腐蚀速度均不大 (仅醋酸盐型镍镀层稍大些)。比较 CA SS 试验, 经 10 d 铜加速醋酸盐雾试验后, 三种镀层均出现变色, 尤以醋酸盐型镍层最严重, 其在投样后第三天表面即出现锈点。其他的两种镍镀层耐蚀性能相当。模拟工业大气环境, 在 H_2S $100 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, SO_2 $700 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, RH 85% 的气氛下存放 10 d, 结果表明, 只有 ENC 型槽液镀出之镍层能经受住此种恶劣环境的腐蚀。

扫描电镜显示 ENC 镍镀层致密, 无裂纹。X 射线衍射相分析证明为非晶态无定形结构, 电子探针测定 ENC 镍层中的含磷量为 9% ~ 11%。表面电阻在 $3 \mu\text{m}$ 时为 $0.81 \Omega/\square$ 。由此可见采用 ENC 镍层作铝蜂窝屏蔽层的面层是适宜的。且 ENC 槽液十分稳定, 适于生产性应用。

2.3 电磁屏蔽效果 dB 及环境可靠性检验

表 4 列出于环境可靠性试验前和试验后的 56 d 分别以 4、6、9 和 12 GHz 频率下测定厚度为 $2.6, 3.3 \mu\text{m}$ 的 ENC 非晶态镍层的电磁屏蔽效果 dB 值。

表 4 环境可靠性试验前和试验后的电磁屏蔽效果(dB)*

Tab 4 The electromagnetic shielding efficiency of electroless nickel plating before and after environment reliability test

ENC	湿热试验, 35 °C, RH 95%								耐热试验, 85 °C							
	4 GHz		6 GHz		9 GHz		12 GHz		4 GHz		6 GHz		9 GHz		12 GHz	
非晶态镍层 厚度(μm)	0(d)	56(d)	0(d)	56(d)	0(d)	56(d)	0(d)	56(d)	0(d)	56(d)	0(d)	56(d)	0(d)	56(d)	0(d)	56(d)
2.6	67	70	70	70	76	79	78	78	67	74	70	70	76	77	78	78
3.3	72	71	70	70	76	79	78	78	72	74	70	70	76	71	78	78

* 测试系统的动态范围 78~ 80 dB.

如表可见, 对厚度为 2.6~ 3.3 μm 的 ENC 酸性化学镀镍层在 4~ 12 GHz 频率下的屏蔽效果达 67~ 78 dB. 其在经过 56 d 的耐热和湿热环境条件腐蚀后, 屏蔽性能未见降低 (dB 值均在 67~ 78 之间), 此外, 表面电阻也无变化, 表明该镀层环境可靠性优良, 且镀层无磁性, 有较好的韧性.

需要指出的一点是电磁屏蔽效果值除了与屏蔽层的材质、测试频率有关外, 在一定条件下还与镀层厚度成正比. 因此可以采用加厚镍层的办法来提高电磁屏蔽效果. 此外还可以采用铜/镍复合镀层.

3 扩大试验结果及产品批量加工

在试片试验基础上, 已对数百块各种规格的铝蜂窝通风窗进行了化学镀双层镍处理. 镀出的镍层光亮, 可焊, 镍层厚度均匀, 结合力优良, 整个铝蜂窝屏蔽通风窗电导通. 产品经装机后整机测试表明在 10 kHz~ 1000 MHz 频率范围内的电磁屏蔽效果达到 60 dB 以上, 满足了用户要求. 以此工艺镀复了各种铝合金电子机壳、面板、机座等零部件, 也取得了良好效果. 铝蜂窝屏蔽通风窗化学镀双层镍产品照片示于图 1.

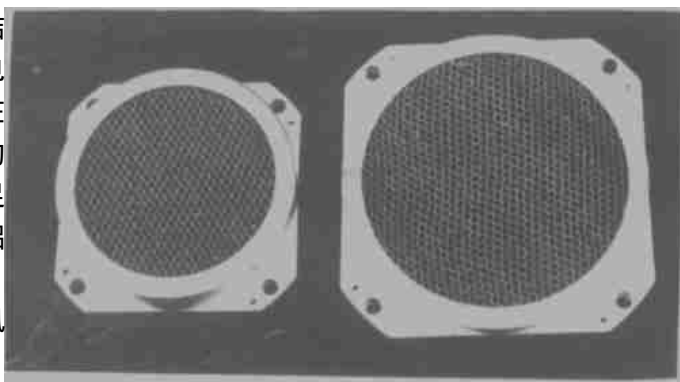


图 1 铝蜂窝屏蔽通风窗化学镀双层镍实物照片

Fig 1 Photo of electroless-nickel plated aluminum honeycomb shielding vent windows (plated with double nickel layers)

4 结 论

采用预活化、二次浸锌工艺无论对铝镁合金、硬铝或铸铝材料进行镀前处理均可获得结合力良好的化学镀镍层, 镀层厚度均匀.

铝蜂窝屏蔽通风窗和各种铝合金框架、仪器箱、面板等零部件采用镀复 ENC 磁性镍层和 ENC 非晶态镍双层镀层, 满足了对屏蔽层磁性能和电磁屏蔽效果值高的要求, 环境可靠性良

好. 在 4~ 12 GHz 频率范围内, 镍层厚度为 2.6~ 3.3 μm 时, 电磁屏蔽效果达 67~ 78 dB. 本工艺已用于产品批量加工

The Electroless Nickel for Aluminium Honeycomb Shielded Vent Windows

Wang Ronghua Bu Jiaqian

(Beijing Research Institute of Materials & Technology, Beijing 100076)

Abstract This report summarizes the electroless plating process of magnetic nickel and noncrystalline nickel for aluminium honeycomb shielded vent windows. The test results showed that the electroless nickel plating is bright in appearance, even in thickness, excellent in adhesion with aluminium substrate, good in conductivity, magnetism and corrosion resistance. Shielding efficiency obtained was 67~ 78 dB under 4 GHz~ 12 GHz frequency. Environmental reliability tests were made for 56 days under two environmental conditions, that is at 85 °C and 35 °C, 95% relative humidity. The EMI shielding technical requirements of the electroless double nickel plating for aluminium honeycomb shielded vent windows of electric appliances, wave guides and shielded rooms have been met in practical use.

Key words Electromagnetic shielding, Shielding coating, Electroless nickel, Aluminium honeycomb, Electroless plating, Shielded window, Shielded vent panel

References

- 1 GJB 151-86 军用设备和分系统电磁发射和敏感度要求 国防技术工业委员会, 1986-06-20 发布
- 2 CHO-CELL shielded vent panels EMI shielding Engineering Handbook, 1989/90, 98
- 3 Krulik G A, Waggoner J. Performance of electroless deposits for EMI/RFI shielding applications American Electroplaters Society, 70th Annual Technical Conference, June 27~ 30 1983, Session H-Electroless plating 1~ 8
- 4 Arcilesi D A etc Advances in plating technology for EMI shielding Products Finishing, 1984, March 54 ~ 59
- 5 Hajdu J, Krulik G A. Comparison of electroless deposits for electromagnetic shielding *Plating and Surface Finishing*, 1983, 70(7): 42~ 44
- 6 McWilliam A. Electroless plating-effective EMI shielding Product Finishing, 1988 November 14~ 15
- 7 汪荣华 屏蔽 EMI/RFI 的化学镀层 材料保护, 1991, 24(9): 8~ 12
- 8 汪荣华 耐磨、耐蚀功能性化学镀镍工艺研究 航天科技报告, 航天工业总公司, 航天科技报告一院编辑部, 94-1-20