

Nd-Fe-B 粉末無電鍍鎳之防蝕效果評估

吳貞欽*、王明仁、林義宗

Evaluation of Anti-Corrosion Effect of the Nd-Fe-B Powders Coated With Electroless Nickel Plating

J. C. Wu*, M. J. Wang, and Y. T. Lin

摘要

本研究係利用無電鍍方法在 Nd-Fe-B 粉末表面鍍上一層鎳磷合金薄膜，經歷成膠磁後，再分別施予 HMTA 酒精溶液及水性 PU 溶液浸泡。研究內利用 ICP-AES 分析 Nd-Fe-B 粉末之化學組成，並利用 SEM 觀察其表面形態，再由 90%RH, 80°C 環境試驗評估披覆後之 Nd-Fe-B 粉末及其膠磁之防蝕效果。由研究結果顯示，採用中磷無電鍍鎳表處方法，可改善 Nd-Fe-B 粉末之耐蝕性，惟其壓成膠磁後會產生爆裂現象；若其膠磁經過透明水性 PU 溶液浸泡，爆裂現象即可改善，其防蝕效果亦能明顯提升。

關鍵詞：Nd-Fe-B 粉末；防蝕；無電鍍鎳。

ABSTRACT

In this study, the Nd-Fe-B powders coated by Ni-P alloy film with electroless nickel process was investigated. The coated Nd-Fe-B powders were pressed to the Nd-Fe-B magnets and then these magnets were immersed in HMTA alcohol solution or PU aqueous solution. We analyzed the compositions of the Nd-Fe-B powders by ICP-AES and observed the surfaces of the Nd-Fe-B powders by SEM. Furthermore, We examined the anti-corrosion effect of the coated Nd-Fe-B powders and their magnets with environment test at the condition of 90% RH and 80°C. The results showed that the anti-corrosion effect of the Nd-Fe-B powders coated with electroless nickel was improved. However, the magnets made of Nd-Fe-B powders coated with electroless nickel always produced a crack on the surface. This phenomenon disappeared after the magnets immersed in PU aqueous solution. This anti-corrosion effect of the Nd-Fe-B magnets coated with electroless nickel was also improved obviously.

Keywords: Nd-Fe-B powder; corrosion prevention; electroless nickel plating.

一、前言

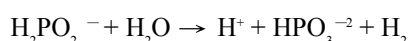
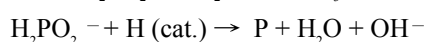
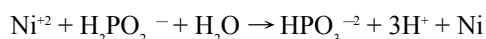
無電鍍鎳(或稱化學鍍鎳)係利用化學方法在水溶液中以還原劑控制鎳鹽自助催化性(auto catalytic)的還原反應,將鎳金屬離子還原成金屬原子而沉積於物體表面。由於無電鍍鎳沉積鍍層厚度均一,具耐磨性與抗蝕性,且可沉積於非金屬表面等特殊功能,目前已廣泛應用於精密機械、電子、汽車及航太工業。^[1-9]使用無電鍍鎳方法在金屬基材上進行表面處理之研究較多,技術上也較成熟。^[10,11]利用無電鍍鎳方法在粉末上進行表面披覆,可達到改變粉末表面特性的目的,惟粉末之表面積較大,表面反應快,因而製程條件較難控制。Lofu 曾於 1987 年使用無電鍍鎳技術成功地將鎳披覆於鐵粉表面,製備鍍層均勻之鐵/鎳複合粉末,使鐵粉之燒結強度增加。^[12]Nd-Fe-B 為目前製造強力磁石重要材料之一,其膠結磁石之磁性雖不如燒結磁石,惟其具有易薄形化、產品精度高及產量大的特點,此類膠磁主要應用於電腦、音響、微波通訊、醫療器材及汽車零件方面。為製造出高性能之膠磁產品,粉末除滿足磁性需求外,尚須考量其加工成本、高使用溫度及容易磁化等特性。因 Nd-Fe-B 粉末含鐵及釷(neodymium),兩種元素均屬容易氧化之活性金屬,由 Nd-Fe-B 粉末製造加工之膠磁產品,常須再進行電著表面處理,人工成本過高、產量小,且抗腐蝕性有限。因此本研究乃嘗試使用無電鍍鎳表處方式,從製程上的改變及配合適當的後處理方法,以期獲得較佳的防蝕效果。

二、實驗方法

2.1 無電鍍鎳之反應機構

一般無電鍍鎳鍍液之組成均包含下列幾種化學成分:鎳鹽、還原劑、緩衝劑、錯合劑、促進劑、安定劑及濕潤劑等。無電鍍鎳產生之鍍層為鎳的合金,隨著還原劑之不同,鍍層合金元素亦有所不同。

^[13-15]本研究選用次磷酸鈉(sodium hypophosphite, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)為還原劑,其特性為鍍液系統較安定且操作方便。由次磷酸鈉溶液得到的鍍層為鎳磷合金鍍層,其反應機構如下:



其中,pH值及溫度為影響鍍層沉積速度快慢及鍍層品質之重要因素。^[16,17]

2.2 無電鍍鎳表處作業流程

本研究選用表1所列之兩種鍍浴(X浴與Y浴)及操作條件,並依下列不同之表處作業流程,進行Nd-Fe-B粉末(工研院工材所磁性材料研究室提供)之無電鍍鎳實驗。

2.2.1 Nd-1 ~ Nd-4 粉末之表處作業流程

- (1) 脫脂: BTU-40 5g/L, 65°C, 10min
- (2) 活化: 檸檬酸 90g/L, 氟化氫銨 15g/L, 25°C, 10min
- (3) 預鍍鎳: 使用低磷無電鍍鎳預鍍液, 65°C, 15min
- (4) 中磷無電鍍鎳: X浴(參考表1), 65°C, 20min
- (5) 高磷無電鍍鎳: Y浴(參考表1), 65°C, 20min
- (6) 水洗: 使用去離子水
- (7) 烘乾: 120°C, 2hrs

Nd-1 ~ Nd-4 粉末之製備流程:

Nd-1 : (1)→(2)→(5)→(6)→(7)

Nd-2 : (1)→(2)→(3)→(4)→(6)→(7)

Nd-2S : (1)→(2)→(3)→(6)→(7)

Nd-3 : (1)→(2)→(4)→(6)→(7)

Nd-4 : (1)→(2)→(3)→(5)→(6)→(7)

2.2.2 Nd-5 ~ Nd-9 粉末之表處作業流程

- (1) 脫脂: BTU-40 5g/L, 50°C, 20min
- (2) 活化: 檸檬酸 90g/L, 氟化氫銨 15g/L, 25°C, 10min
- (3) 中磷無電鍍鎳: X浴(參考表1), 65°C, 40min
- (4) 高磷無電鍍鎳: Y浴(參考表1), 65°C, 40min

(5) 水洗：使用去離子水

(6) 烘乾：50°C, 4hrs

Nd-5 ~ Nd-9 粉末之製備流程：

Nd-5：(1)→(3)→(6)

Nd-6：(1)→(2)→(3)→(5)→(6)

Nd-7：(1)→(3)→(5)→(6)

Nd-8：(1)→(4)→(5)→(6)

Nd-9：(1)→(2)→(4)→(5)→(6)

2.3 Nd-Fe-B 粉末化學組成分析

取未處理與經無電鍍鎳表處過之 Nd-Fe-B 粉末，利用 ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry) 分析其化學組成，由此可知合金鍍層之鎳、磷含量。

2.4 Nd-Fe-B 膠磁之後處理作業

2.4.1 製備膠磁

取未經無電鍍鎳表處之 Nd-Fe-B 粉末與經無電鍍鎳表處之 Nd-5 ~ Nd-9 共六種粉末，以製錠機壓成膠磁。

2.4.2 HMTA 酒精溶液浸泡處理

取 2g HMTA (hexamethylene tetramine) 溶於 1L 無水酒精中，再使用 2.3.1 節所製備之膠磁予以浸泡，待 10 分鐘後取出並置於 50°C 烘箱中乾燥 3 小時。

2.4.3 水性PU溶液浸泡處理

秤取 40g R-961 PU 樹脂及 1.2g CX-100 硬化劑加入 570ml 去離子水中充分攪拌成水性 PU 溶液，將 2.3.1 節所製備之膠磁置於其中浸泡 10 分鐘，取出先以吹風機吹乾，再使用 120°C 烘箱繼續乾燥 10 分鐘。

2.5 防蝕效果評估

將各式 Nd-Fe-B 粉末及其膠磁置於 90%RH、80

°C 之環境試驗箱中進行防蝕效果測試，定時觀察其外觀並予秤重，以推估各式粉末因腐蝕而造成重量增加的趨勢。

2.6 SEM表面觀察

使用 SEM (scanning electron microcopy) 進行各式 Nd-Fe-B 粉末之表面觀察，以瞭解表面形態上的差異。

三、結果與討論

3.1 粉末組成分析結果

經無電鍍鎳表處之 Nd-Fe-B 粉末 (Nd-1~Nd-4)，由 ICP-AES 分析其化學組成如表 2 所示，表中顯示 Nd-1、Nd-2 與 Nd-3 等三種經中、高磷無電鍍鎳表處之 Nd-Fe-B 粉末，其鎳含量為 8~15wt%，惟有 Nd-4 之鎳含量僅約 1%，顯示經預鍍鎳及高磷無電鍍鎳之表處效果不佳。

3.2 防蝕效果評估

表 3 與圖 1 分別為無電鍍鎳表處前後之 Nd-Fe-B 粉末經 90%RH, 80°C 環境試驗結果的比較，由表 3 顯示未表處之 Nd-Fe-B 粉末，經過 24 小時已呈嚴重銹蝕，而採預鍍鎳之表處方式，如 Nd-2 與 Nd-4，48 小時內亦已呈現嚴重銹蝕，對粉末之耐蝕性並無明顯提升；然而經中磷無電鍍鎳之 Nd-Fe-B 粉末，其防蝕性能則有顯著改善，經過 48 小時仍無明顯銹蝕。圖 1 為 Nd-5~Nd-9 之無電鍍鎳表處粉末與未處理之 Nd-Fe-B 粉末經 240 小時環境試驗所測得重量增加之情形，由圖中可明顯看出 Nd-5、Nd-6 與 Nd-7，經中磷無電鍍鎳表處後，其耐蝕性優於 Nd-8 及 Nd-9 之高磷無電鍍鎳者，其中以 Nd-7 之耐蝕性較佳，其腐蝕氧化物增加之重量，僅為未經表處之 Nd-Fe-B 粉末的 1/11。綜合表 3 與圖 1 的結果，証實採用中磷無電鍍鎳方法披覆 Nd-Fe-B 粉末，可顯著提昇其耐蝕性。表 4 為各種膠磁經過

240 小時 90%RH, 80°C 環境試驗之結果, 顯示未作任何表處之 Nd-Fe-B 膠磁, 24 小時後表面即有明顯銹斑, 此與表 3 之結果類似。經無電鍍鎳表處之 Nd-Fe-B 粉末雖具防蝕效果, 但經歷成膠磁後則會產生局部爆裂現象, 此或許與無電鍍鎳之硬質鍍層有關, 但其真正原因有待進一步探討。至於兩種後處理方法, 由表 4 之結果顯示, 以水性 PU 溶液之浸泡方式可獲得較佳之防蝕效果, 其耐蝕時間可達 240 小時以上, 此與 PU 容易在膠磁表面形成保護膜應有密切關係; 至於 HMTA 酒精溶液之防蝕效果, 主要為 HMTA 無法在 Nd-Fe-B 粉末表面產生封閉型薄膜, 故其防蝕果並不顯著。

3.3 表面型態觀察結果

圖 2 為 Nd-Fe-B 粉末在無電鍍鎳表處前之 SEM 圖, 圖中顯示粉末表面呈現光滑之晶態結構。圖 3 與圖 4 分別為 Nd-Fe-B 粉末經預鍍鎳及高磷無電鍍鎳表處 (Nd-4) 與經預鍍鎳及中磷無電鍍鎳表處 (Nd-2S) 之 SEM 圖, 由圖 3 可看出採用預鍍鎳及高磷無電鍍鎳之表處效果不佳, Nd-Fe-B 粉末表面幾無鎳磷合金附著, 此與表 1 所列之組成分析結果相符。然由圖 4 顯示經預鍍鎳及中磷無電鍍鎳表處之 Nd-Fe-B 粉末, 其表面則有明顯鎳磷合金, 惟其晶粒堆疊不均, 導致其耐蝕性無法顯著提升; 反觀, 經由三種不同中磷無電鍍鎳流程與條件製備之 Nd-Fe-B 粉末, 其表面均有一層由細小鎳磷合金晶粒堆疊而成之鍍層所覆蓋(如圖 5 所示)。此即該類粉末耐蝕性增加的主要原因。圖 6 為經高磷無電鍍鎳表處的 Nd-Fe-B 粉末之 SEM 圖, 圖中可明顯看出其鍍層之晶粒較粗, 故其耐蝕性稍差。圖 7~圖 10 分別為四種不同 Nd-Fe-B 膠磁, 經 90%RH, 80°C 環境試驗後之表面狀況。圖 7 顯示未經無電鍍鎳表處之 Nd-Fe-B 膠磁, 經 24 小時環境試驗後已呈明顯銹蝕。圖 8 為利用中磷無電鍍鎳表處之 Nd-Fe-B 膠磁經 240 小時環境試驗後之外觀, 圖中顯示膠磁之表面有因爆裂而產生後的銹蝕狀況。如 3.2 節所述, 經中磷無電鍍鎳表處之 Nd-Fe-B 膠磁, 使用 HMTA 酒精溶液浸

泡或水性 PU 溶液浸泡, 其耐蝕性有明顯不同, 對照圖 9 與圖 10 可進一步印證其差異。經 240 小時環境試驗後, 施予水性 PU 溶液浸泡之膠磁表面完好如初; 而使用 HMTA 酒精溶液浸泡者, 其膠磁表面已有少許銹斑。

四、結論

利用中磷無電鍍鎳表處方法, 可使 Nd-Fe-B 粉末表面披覆一層均勻鎳磷合金鍍層, 其磷含量約為 8~15wt%。經中磷無電鍍鎳表處過之 Nd-Fe-B 粉末, 其耐蝕性增加, 惟其壓成膠磁後會產生爆裂現象。如將中磷無電鍍鎳表處過之 Nd-Fe-B 粉末, 壓成膠磁後再以水性 PU 溶液浸泡, 即可改善其爆裂現象, 並能提升防蝕效果。

五、參考文獻

1. A. Brenner and G. Riddell, Proceeding American Electroplater's Society, 34 (1947) 156.
2. Z. Longefi, L. Shoufu, and L. Pengxing, Surface and Coating Finishing, 76 (1989) 62.
3. M. Bayers, B. Jackson, and G. Shawhan, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 62 (1987) 145.
4. R. P. Tracy, J. Colaruoflo, A. Misercola, and B. R. Chuha, Corrosion, 42 (1986) 21.
5. D. T. Gawne and U. Ma, Surface Engineering, 4 (1988) 239.
6. B. Jackson, R. Macary, and G. Shawhan, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 68 (1990) 75.
7. W. Riedel, Electroless Nickel Plating, ASM International, Metals Park, Ohio (1991).
8. H. Keping and J. L. Fang, Stabilization Effect of Electroless Nickel Plating by Thiourea, Metal

- Finishing, February (1997) 73.
9. G. Mallory and J. Hajdu ed., Electroless Plating, p.210, AESF (1990).
 10. G. O. Mallory, The Effects of Ultrasonic Irradiation or Electroless Nickel Plating, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 56 (1978) 81.
 11. H. G. Schenzel and H. Kreye, Improved Corrosion Resistance of Electroless Nickel-Phosphorus Coatings, Plating and Surface Finishing, October (1990) 50.
 12. C. A. Loto, Electroless Nickel Plating of Iron Powders, Journal of Metals, August (1987) 36.
 13. C. Baldwin and T. Such, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 46 (1968) 73.
 14. G. Mallory and J. Hajdu ed., Electroless Plating, p.60, AESF (1990).
 15. K. Parker, Plating and Surface Finishing, 75 (1987) 60.
 16. F. Ogburn and C. E. Johnson, Plating, 60 (1973) 1043.
 17. M. Schwartz, Proceeding American Electroplater's Society, 47 (1968) 176.

表1. 無電鍍鎳之鍍浴組成及操作條件

Table 1. The compositions of plating baths and operation conditions for the electroless nickel plating process.

鍍浴組成及 操作條件	X 浴 (中磷)	Y 浴 (高磷)
硫酸鎳	29g/L	27g/L
次磷酸鈉	30g/L	30g/L
檸檬酸鈉	10g/L	10g/L
乳酸	10g/L	10g/L
氯化鉛	1g/L	1g/L
丁二酸	12g/L	12g/L
陰離子界面活性劑	0.01%	0.01%
pH 值	4.5	5.0
溫度	90°C	90°C
沉積速率	10 μm/hr	14 μm/hr

表2. Nd-1~Nd-4 無電鍍鎳表處粉末之 ICP-AES 化學成分分析

Table 2. The compositions of Nd-Fe-B powder coated with electroless nickel analyzed by ICP-AES.

編號	元素組成 (wt%)					
	Nd	Fe	Co	B	Ni	P
Nd-Fe-B	19.8	78.1	4.7	1.06	<0.07	0.92
Nd-1	19.8	63.1	4.6	0.92	7.9	1.8
Nd-2S	16.6	59.4	4.3	0.82	10.4	0.88
Nd-2	19.0	57.8	4.4	0.80	14.7	1.7
Nd-3	18.3	60.4	4.1	0.91	11.2	1.9
Nd-4	21.5	69.8	4.7	1.02	1.2	1.4

表3. Nd-1~Nd-4 無電鍍鎳表處粉末之環境試驗結果 (90%RH, 80°C)

Table 3. The environment test (90%RH, 80°C) results of Nd-Fe-B powders coated with electroless nickel (Nd-1~Nd-4).

編號	測試結果
Nd-1	48小時輕微銹蝕
Nd-2	48小時嚴重銹蝕
Nd-3	48小時銹蝕不明顯
Nd-4	24小時嚴重銹蝕
Nd-Fe-B	24小時嚴重銹蝕

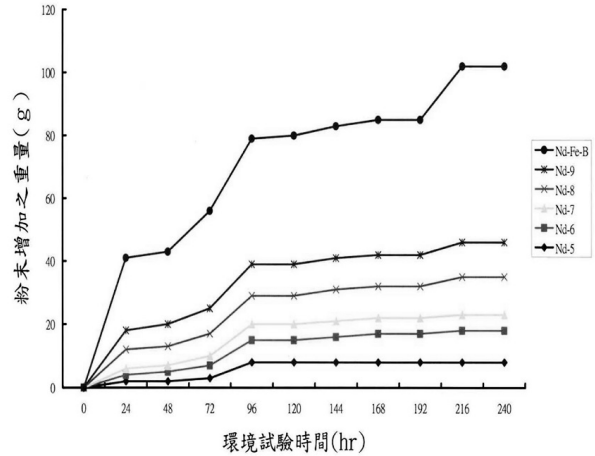


圖1. 無電鍍鎳表處粉末 (Nd-5~Nd-9) 經 240 小時環境試驗 (90% RH、80°C) 後重量增加之情形

Fig. 1. The increased weight of Nd-Fe-B Powders coated with electroless nickel (Nd-5~Nd-9) after environment test at 90% RH and 80°C for 240 hrs.

表4. 各式 Nd-Fe-B 膠磁於 90% RH, 80°C 環境下之實驗結果

Table 4. The environment test (90% RH, 80°C) results of various magnets.

膠磁種類	時間(hrs)					
	24	48	96	144	192	240
Nd-Fe-B	x	x	x	x	x	x
Nd-3	○	○	○	○	*	*
Nd-3 + HMTA	○	○	○	○	○	△
Nd-3 + PU	○	○	○	○	○	○

註：○：銹蝕尚未產生
 △：輕微銹蝕
 ×：嚴重銹蝕
 *：爆裂處銹蝕

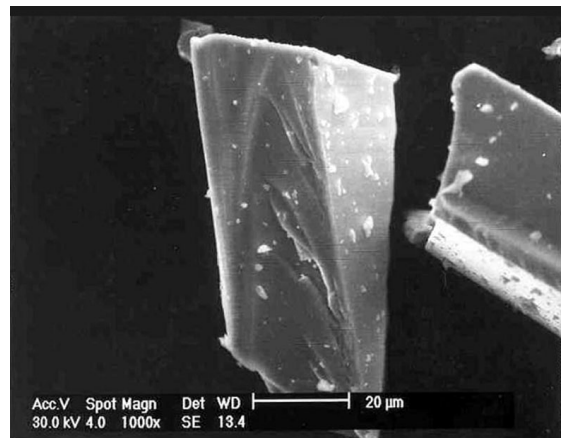


圖2. Nd-Fe-B 粉末在未作無電鍍鎳前之 SEM 圖
 Fig. 2. SEM photograph of Nd-Fe-B powders without electroless nickel.

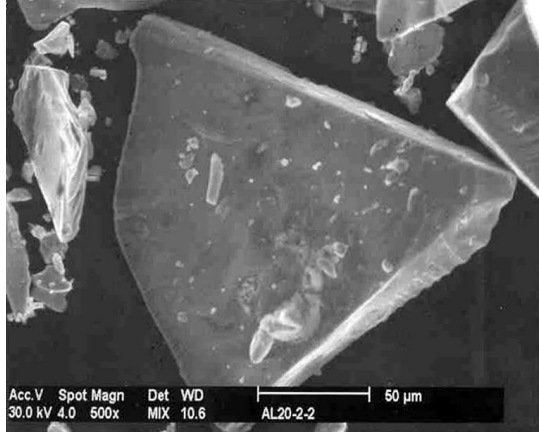
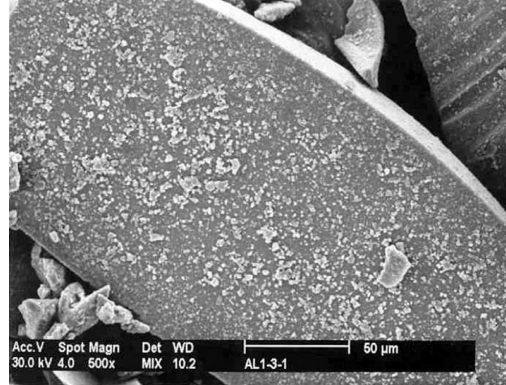
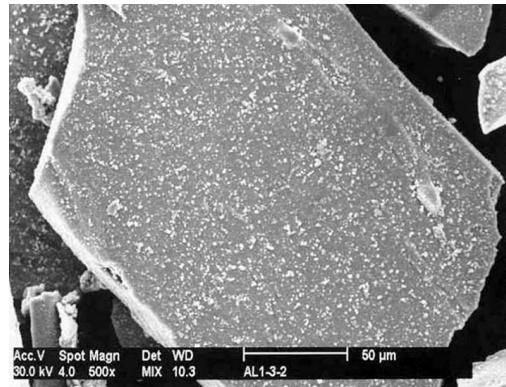


圖3. Nd-Fe-B 粉末經預鍍鍍及高磷無電鍍鍍表處 (Nd-4) 之 SEM 圖

Fig. 3. SEM photograph of Nd-Fe-B powders coated with immersion nickel and high phosphorus electroless nickel (Nd-4).



(a) Nd-3



(b) Nd-6

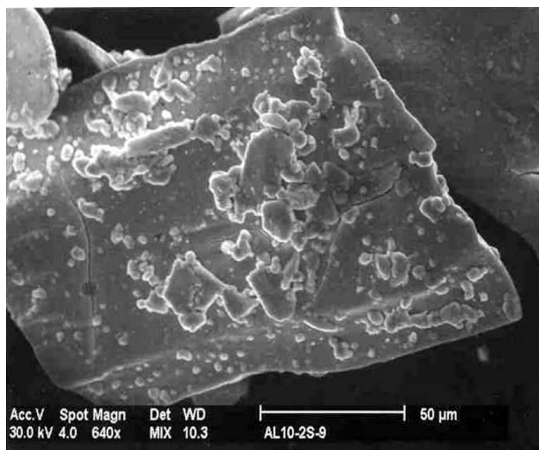
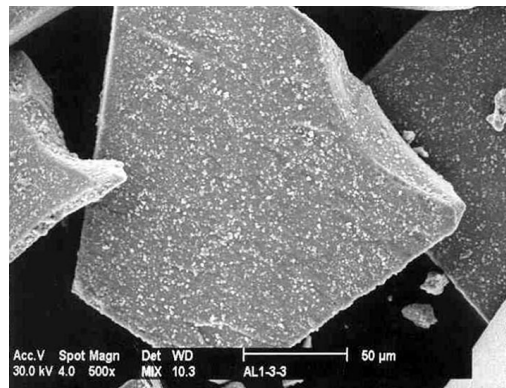


圖4. Nd-Fe-B 粉末經預鍍鍍及中磷無電鍍鍍表處 (Nd-2S) 之 SEM 圖

Fig. 4. SEM photograph of Nd-Fe-B powders coated with immersion nickel and medium phosphorus electroless nickel (Nd-2S).



(c) Nd-7

圖5. Nd-Fe-B 粉末經中磷無電鍍鍍表處 (Nd-3, Nd-6 與 Nd-7) 之 SEM 圖

Fig. 5. SEM photographs of Nd-Fe-B powders coated with medium phosphorus electroless nickel (Nd-3, Nd-6 and Nd-7).

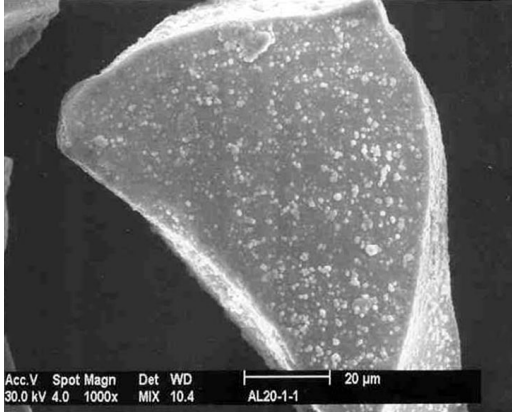


圖6. Nd-Fe-B 粉末經高磷無電鍍鎳表處後 (Nd-9) 之SEM 圖

Fig. 6. SEM photograph of Nd-Fe-B powders coated with high phosphorus electroless nickel (Nd-9).

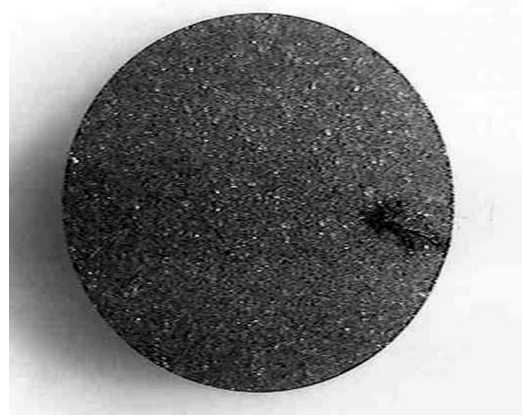


圖8. 利用中磷無電鍍鎳表處之 Nd-Fe-B 膠磁經 192 小時環境試驗 (90% RH, 80°C) 後之外觀

Fig. 8. The surface image of the magnet made of Nd-Fe-B powders coated with medium phosphorus electroless nickel after environment test at 90% RH and 80°C for 192 hrs.

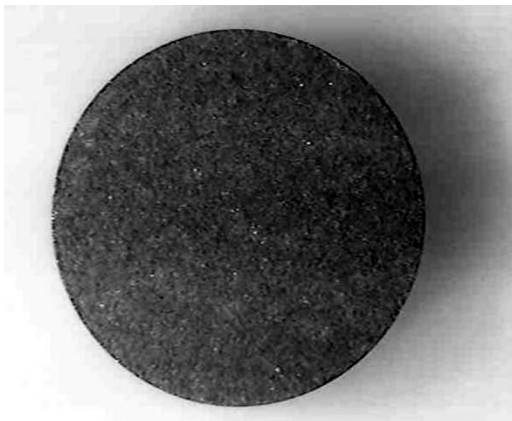


圖7. 未經無電鍍鎳表處之 Nd-Fe-B 膠磁經 24 小時環境試驗 (90%RH, 80°C) 後之外觀

Fig. 7. The surface image of the magnet made of Nd-Fe-B powders without electroless nickel plating after environment test at 90% RH and 80°C for 24 hrs.

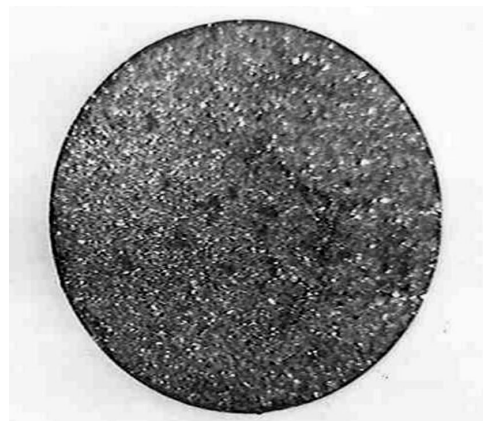


圖9. 利用中磷無電鍍鎳表處之 Nd-Fe-B 膠磁施予 HMTA 酒精溶液浸泡, 再經 240 小時環境試驗 (90% RH, 80°C) 後之外觀

Fig. 9. The surface image of the magnet made of medium phosphorus electroless nickel plated Nd-Fe-B powders immersed by HMTA alcohol solution after environment test at 90% RH and 80°C for 240 hrs.



圖10. 利用中磷無電鍍鎳表處之 Nd-Fe-B 膠磁施予水性PU溶液浸泡，再經 240 小時環境試驗 (90% RH, 80°C) 後之外觀

Fig. 10. The surface image of the magnet made of medium phosphorus electroless nickel plated Nd-Fe-B powders immersed by PU aqueous solution after environment test at 90% RH and 80°C for 240 hrs.