

# 發明專利說明書200428429

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 93105648

※申請日期： 93.6.14

※IPC 分類：

C25D 3/12

H01F 1/053

壹、發明名稱：(中文/英文)

稀土元素磁石之製法及鍍浴

RARE EARTH METAL MAGNET AND PLATING BATH

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

TDK 股份有限公司(TDK 株式会社)

TDK CORPORATION

代表人：(中文/英文)

澤部肇

SAWABE, HAJIME

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區日本橋一丁目 13 番 1 號

1-13-1, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

參、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 坂本健 / SAKAMOTO, TAKESHI

2. 中山靖之 / NAKAYAMA, YASUYUKI

3. 岩井達洋 / IWAI, TATSUHIRO

4. 山本智實(山本智実) / YAMAMOTO, TOMOMI

93105648

## 住居所地址：(中文/英文)

1. ~ 日本國東京都中央區日本橋一丁目 13 番 1 號 TDK 株式會社內  
 c/o TDK CORPORATION  
 1-13-1, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo, JAPAN

## 國 籍：(中文/英文)

1. ~ 4. 日本/Japan

## 肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項  第一款但書或  第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2003.03.05 特願 2003-058738
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

93105648

## 住居所地址：(中文/英文)

1. ~ 日本國東京都中央區日本橋一丁目 13 番 1 號 TDK 株式會社內  
c/o TDK CORPORATION  
1-13-1, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo, JAPAN

## 國 籍：(中文/英文)

1. ~ 4. 日本/Japan

## 肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項  第一款但書或  第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2003.03.05 特願 2003-058738
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### (一)發明所屬之技術領域

本發明係關於一種稀土元素磁石之製法及用於此製法之鍍浴，其中，稀土元素磁石具有：含稀土元素的磁石元件；依序於此磁石元件上所積層之含鎳的第 1 保護膜；及含鎳與硫之第 2 保護膜。

### (二)先前技術

例如，習知之 Sm-Co<sub>5</sub> 系、Sm<sub>2</sub>-Co<sub>17</sub> 系、Sm-Fe-N 系或 R-Fe-B 系（R 表示稀土元素）作為稀土元素磁石，並可以作為高性能之永久磁石使用。其中，R-Fe-B 系因為以較鈔（Sm）為多量存在且價格更為便宜的釹（Nd）為主之稀土元素使用，再加上鐵（Fe）也價廉，具有與 Sm-Co 系等等以上之磁性能，故特別受到矚目。

然而，此 R-Fe-B 系稀土元素磁石為了含有容易被氧化之稀土元素與鐵作為主成分，便會產生耐腐蝕性較低、性能差及參差不齊等之問題。

以改善如此稀土元素磁石之低耐腐蝕性為目的，有人提議於表面上形成各種的耐腐蝕性保護膜（參照日本公開專利第昭 60-54406 號公報或公開專利第平 9-7810 號公報）。

然而，雖然藉由此等保護膜確實改善了稀土元素磁石之耐腐蝕性，但仍要求更進一步的改善。例如，於日本公開專利第昭 60-54406 號公報所揭示之金屬或合金的保護膜，於進行鹽水噴霧試驗時不合格，產生難以得到足夠的耐腐蝕性等問題。

另外，因為 R-Fe-B 系稀土元素磁石之構造上，主要含有主相、稀土元素濃相與硼濃相，經電鍍而形成保護膜之情形，一旦與鍍浴接觸，氧化還原電位相當低的稀土元素濃相，便形成主相或硼濃相與局部電池。而且，鎳鍍浴之情形，低氧化還原電位的稀土元素濃相將溶解析出，使得高氧化還原電位之鎳將進行電析的置換電鍍。因為稀土元素濃相係存在於主相之晶間，因稀土元素濃相之溶解析出而使得 R-Fe-B 系稀土元素磁石形成晶間腐蝕。電鍍此腐蝕部分是困難的，例如即使經電鍍而形成鍍鎳層，由於稀土元素濃相之溶解析出為局部腐蝕，難以完全覆蓋此部分，工業上係藉由形成 10 $\mu$ m 以上之電鍍膜厚，雖然強制覆蓋此局部腐蝕部分，若是覆蓋不完全，則將有形成保護膜之針孔而無法得到足夠的耐腐蝕性等問題。

### (三)發明內容

本發明有鑑於上述之問題點，其目的在於提供一種可以提高耐腐蝕性之稀土元素磁石之製法，及用於其製法之鍍浴。

根據本發明之第 1 稀土元素磁石之製法，其包含：

於含稀土元素之磁石元件上，使用第 1 鍍浴，經電鍍而形成含鎳之第 1 保護膜的步驟，其中，第 1 鍍浴含有鎳源、導電性鹽與 pH 安定劑，鎳源之濃度為 0.3~0.7mol/l 鎳原子單位，且導電率為 80mS/cm 以上；及

於第 1 保護膜上，形成含鎳與硫之第 2 保護膜的步驟。

此時，最好使用第 2 鍍浴，經電鍍而形成第 2 保護膜，

其中，第 2 鍍浴含有鎳源、導電性鹽、pH 安定劑與有機硫化物，且導電率為 80mS/cm 以上。

根據本發明之第 2 稀土元素磁石之製法，其包含：

於含稀土元素之磁石元件上，使用第 1 鍍浴，經電鍍而形成含鎳之第 1 保護膜的步驟，其中，第 1 鍍浴含有：0.3~0.7mol/l 之鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，與由硼酸離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，且導電率為 80mS/cm 以上；及

於第 1 保護膜上，形成含鎳與硫之第 2 保護膜的步驟。

此時，最好使用第 2 鍍浴，經電鍍而形成第 2 保護膜，其中，第 2 鍍浴含有：鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，由硼酸離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，與有機硫化物，且導電率為 80mS/cm 以上。

根據本發明之第 1 鍍浴，其包含鎳源、導電性鹽與 pH 安定劑，該鎳源之濃度為 0.3~0.7 mol/l 鎳原子單位，且導電率為 80mS/cm 以上。

根據本發明之第 2 鍍浴，其包含：0.3~0.7 mol/l 之鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，與由

硼酸離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，且導電率為 80mS/cm 以上。

根據本發明之第 3 鍍浴，其含有鎳源、導電性鹽、0.5~1.5mol/l 之 pH 安定劑與有機硫化物，且導電率為 80mS/cm 以上。

根據本發明之第 4 鍍浴，其包含：鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，由硼酸離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，與有機硫化物，且導電率為 80mS/cm 以上。

根據本發明之稀土元素磁石之製法，因為使用第 1 鍍浴，經電鍍而形成第 1 保護膜，抑制稀土元素濃相之溶解析出，減低針孔之生成。因而，提高耐腐蝕性。

再者，若使用第 2 鍍浴，經電鍍而形成第 2 保護膜的話，可以進一步減低針孔，並使耐腐蝕性更為提高。

#### (四)實施方式

以下，茲將針對本發明之實施態樣，進行詳細的說明。

有關本發明一實施態樣之稀土元素磁石的製法係製造一種稀土元素磁石，其具有：含稀土元素之磁石元件；及於此磁石元件上依序積層的第 1 保護膜與第 2 保護膜。

磁石元件係由含過渡金屬元素與稀土元素之永久磁石所構成的。所謂稀土元素係屬於長周期型周期表之 IIIB 族的釷 (Y) 及鑷系之鑷 (La)、鈾 (Ce)、鐳 (Pr)、釹 (Nd)、

鉅 (Pm)、釷 (Sm)、鎔 (Eu)、釷 (Gd)、鉕 (Tb)、鐳 (Dy)、釹 (Ho)、銩 (Er)、銩 (Tm)、鐳 (Yb)、鑷 (Lu) 之 16 種元素的總稱。

例如，可列舉：含一種以上之稀土元素、鐵 (Fe) 與硼 (B)，作為構成磁石元件的永久磁石。此磁石元件具有實質正方晶系之結晶構造的主相、稀土元素濃相與硼濃相。主相之粒徑最好為  $100\ \mu\text{m}$  以下。稀土元素濃相與硼濃相為非磁性相，主要存在於主相之晶間。通常非磁性相含有 0.5 ~50 體積 %。

例如，稀土元素最好含釹、鐳、鉅及鉕之中的至少一種。

稀土元素之含量最好為 8~40 原子 %。因為若不足 8 原子 %，結晶構造成為相同於  $\alpha$ -鐵之立方晶結構，無法得到高的保磁力 (iHc)，若超過 40 原子 %，因為稀土元素濃相之非磁性相增多，殘留磁束密度 (Br) 將降低。

含鐵量最好為 42~90 原子 %。若鐵不足 42 原子 %，殘留磁束密度將降低，若超過 90 原子 %，保磁力將降低。

含硼量最好為 2~28 原子 %。若硼不足 2 原子 %，因為成為菱形結構，保磁力便不足，若超過 28 原子 %，因為硼濃相之非磁性相增多，殘留磁束密度將降低。

還有，也可以將鐵之一部分以鈷 (Co) 予以置換。因為不破壞磁特性而能夠改善溫度特性。此情形下，鈷的置換量，若以  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$  表示，x 最好為 0.5 以下之範圍內。因為若置換量較此為多的話，磁特性將劣化。



另外，也可以將硼之一部分以碳（C）、磷（P）、硫（S）及銅（Cu）之中的至少一種予以置換。因為能夠期望提高生產性及降低成本。此情形下，此等碳、磷、硫及銅之含量，最好佔整體之 4 原子%以下。因為若較此為多的話，磁特性將劣化。

再者，為了提高保磁力、提高生產性及低成本化，也可以添加鋁（Al）、鈦（Ti）、釩（V）、鉻（Cr）、錳（Mn）、鉍（Bi）、鈮（Nb）、鉭（Ta）、鉬（Mo）、鎢（W）、銻（Sb）、鍺（Ge）、錫（Sn）、鋯（Zr）、鎳（Ni）、矽（Si）、鎳（Ga）、銅（Cu）或鈦（Hf）等之一種以上。此情形下，總計之添加量，最好佔整體之 10 原子%以下。因為若較此為多的話，將導致磁特性之劣化。

再者，無法避免之不純物的氧（O）、氮（N）、碳（C）或鈣（Ca）等，也可以含有整體之 3 原子%以下的範圍內。

另外例如，可列舉：含一種以上之稀土元素與鈷者、或是含一種以上之稀土元素、鐵與氮（N）者，作為構成磁石元件的永久磁石。具體而言，例如，可列舉：含有 Sm-Co<sub>5</sub> 系或 Sm<sub>2</sub>-Co<sub>17</sub> 系（數字為原子比）等之鈷與鈷者、或是含有 Nd-Fe-B 系等之鈷、鐵與硼者。

第 1 保護膜係由鎳或含鎳之合金所構成的。雖然鎳具有生產性高之優點，但是基於硬度、耐久性及耐腐蝕性等之觀點，必要的話，最好為含鐵、鈷、銅、鋅（Zn）、磷（P）、硼、錳（Mn）、錫（Sn）及鎢（W）所構成的群中之至少一種的鎳合金。

另外，如後所述，第 1 保護膜係使用第 1 鍍浴，經電鍍而形成的，其中，第 1 鍍浴包含鎳源、導電性鹽與 pH 安定劑，且導電率為 80mS/cm 以上。因此，若根據本實施態樣，便能夠減低第 1 保護膜之針孔，使耐腐蝕性提高。

第 1 保護膜之厚度，例如，較宜為 3 $\mu$ m 以上、50 $\mu$ m 以下，更佳為 5 $\mu$ m 以上、40 $\mu$ m 以下。若根據本實施態樣，因為減低第 1 保護膜之針孔，即使薄化厚度，也能夠得到足夠之耐腐蝕性。第 1 保護膜之平均結晶粒徑，最好為 1 $\mu$ m 以下。因為能夠使針孔減低。

第 2 保護膜係為了更使耐腐蝕性提高，薄化第 1 保護膜之厚度，藉由含鎳與硫之合金所構成的。基於生產性的觀點，最好為由含鎳與硫之合金所構成的，但是基於硬度、耐久性及耐腐蝕性等的觀點，必要的話，最好為含鐵、鈷、銅、鋅、磷、硼、錳、錫及鎢所構成的群中之至少一種與鎳與硫的合金。第 2 保護膜內之含硫量，最好為 0.01 質量%以上、0.8 質量%以下的範圍內。因為藉由含硫，氧化還原電位將變低，即使具有針孔，也將成為第 1 保護膜之犧牲陽極，整體而言能夠使耐腐蝕性提高。

另外，如後所述，最好第 2 保護膜係使用第 2 鍍浴，經電鍍而形成的，其中，第 2 鍍浴包含鎳源、導電性鹽、pH 安定劑與有機硫化物，且導電率為 80mS/cm 以上。因為能夠進一步使第 2 保護膜之針孔減低。

第 2 保護膜之厚度，例如，較宜為 1 $\mu$ m 以上、20 $\mu$ m 以下，更佳為 5 $\mu$ m 以上、15 $\mu$ m 以下。因為減低針孔，即使薄

化厚度，也能夠得到足夠之耐腐蝕性。第 2 保護膜之平均結晶粒徑，最好為  $1\mu\text{m}$  以下。因為能夠形成針孔少之良好薄膜。

例如，如第 1 圖所示，此稀土元素磁石能夠藉由下列步驟進行製造：於形成磁石元件之後（步驟 S101）；經電鍍而形成第 1 保護膜（步驟 S102）；及於其上經電鍍而形成第 2 保護膜（步驟 S103）。

例如，磁石元件最好進行如下之方式，利用燒結法而形成（參照步驟 S101）。首先，鑄造所要組成之合金，作成錠狀物。接著，利用搗磨機等將所得到的錠狀物予以粗粉碎成粒徑  $10\sim 80\mu\text{m}$  左右，更進一步利用球磨機等予以微粉碎成粒徑  $0.5\sim 5\mu\text{m}$  左右。接著，最好於磁場中將所得到的粉末予以成型。此情形下，最好設定磁場強度為  $10\text{kOe}$  以上、成型壓力為  $1\sim 5\text{Mg}/\text{cm}^2$  左右。

其間，將所得到的成型體，於  $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 、 $0.5\sim 24$  小時進行燒結、冷卻。燒結之環境氣體最好設為氬（Ar）氣體等之不活性氣體環境或真空。再者，之後於不活性氣體環境中，最好於  $500\sim 900^\circ\text{C}$ 、進行  $1\sim 5$  小時之經時處理。此經時處理也可以進行數次。

還有，使用二種以上稀土元素之情形，也可以將鈰合金等混合物作為原料使用。另外，也可以利用燒結法以外之方法，進行磁石元件之製造，例如，也可以利用製造塊狀磁石時之所謂的急冷法進行製造。

另外，最好第 1 保護膜係使用第 1 鍍浴，經電鍍而形

成的（參照步驟 S102），其中，第 1 鍍浴包含鎳源、導電性鹽與 pH 安定劑，且導電率為 80mS/cm 以上。

第 1 鍍浴之鎳源濃度最好為 0.3~0.7mol/l 之鎳原子單位。因為將鎳原子濃度降至 0.7mol/l 以下的話，可以抑制鎳與稀土元素濃相之置換電鍍而抑制稀土元素濃相之腐蝕。另外，將第 1 鍍浴中之鎳原子濃度設為 0.3mol/l 以上，因為若濃度過低將導致水之電解而產生氫氣，難以適合於工業化之生產。

例如，最好含有由硫酸鎳（ $\text{NiSO}_4$ ）、氯化鎳（ $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_3$ ）、溴化鎳（ $\text{NiBr}_2$ 、 $\text{NiBr}_3$ ）、醋酸鎳（ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ）、焦磷酸鎳（ $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ）所構成的群中選出至少一種作為第 1 鍍浴之鎳源。還有，也可以含有此等之水合鹽，例如，硫酸鎳六水合物（ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、或氯化鎳六水合物（ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）。

導電性鹽係為了使鎳離子接觸磁石元件表面之機率減少，並使鎳與稀土元素濃相之置換電鍍鈍化。例如，最好含有由硫酸銨、硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鋰、硫酸鎂、氯化銨、氯化鈉、氯化鉀、氯化鋰、氯化鎂、溴化銨、溴化鈉、溴化鉀、溴化鋰及溴化鎂所構成的群中選出至少一種作為第 1 鍍浴之導電性鹽。也可以使用此等之水合鹽。第 1 鍍浴之導電性鹽的濃度最好能使導電率達 80mS/cm 以上。因為若導電率較 80mS/cm 為低的話，將無法得到因導電性鹽所造成的置換電鍍之鈍化效果。

pH 安定劑係為了使磁石元件表面之 pH 安定，更抑制

鎳與稀土元素濃相之置換電鍍。第 1 鍍浴之 pH 安定劑的濃度，較宜為 0.5mol/l 以上、1.5mol/l 以下之範圍內，更佳為 0.5mol/l 以上、1.0mol/l 以下之範圍內。因為於此範圍內，能夠更抑制置換電鍍。例如，最好含有由硼酸、硼酸銨、硼酸鈉、硼酸鉀、硼酸鋰、硼酸鎂及氨所構成的群中選出至少一種作為第 1 鍍浴之 pH 安定劑。也可以含有此等之水合鹽。還有，構成此群之硼酸係含有  $\text{BO}_3^-$ 、 $5(\text{B}_2\text{O}_3)\text{O}^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{BO}_2^-$  等構造。

亦即，例如，最好第 1 鍍浴含有 0.3~0.7 mol/l 之鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，及由硼酸離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，且導電率為 80mS/cm 以上。

利用鎳合金形成第 1 保護膜之情形，於第 1 鍍浴中添加形成鎳與合金之元素原料。例如，最好為由其元素之硫酸鹽、氯化物、溴化物、醋酸鹽、焦磷酸鹽及此等之水合鹽所構成的群中選出至少一種作為原料。另外，於第 1 鍍浴中也可以添加為为了提高一般耐腐蝕性之半光澤鎳電鍍用添加劑等、或為为了提高特性之其他各種添加劑。

最好第 2 保護膜係使用第 2 鍍浴，經電鍍而形成的（參照步驟 S103），第 2 鍍浴包含鎳源、導電性鹽、pH 安定劑與有機硫化物，且導電率為 80mS/cm 以上。

第 2 鍍浴之鎳源最好含有由硫酸鎳、氯化鎳、溴化鎳、

醋酸鎳、焦磷酸鎳所構成的群中選出至少一種作為第 2 鍍浴之鎳源，也可以使用此等之水合鹽。鎳源之濃度並無特別之限制。因為不與磁石元件直接接觸，便不會發生鎳與稀土元素濃相之置換電鍍。

導電性鹽係為了使鎳離子與第 1 保護膜之針孔相接觸之機率減少，能夠容易地將針孔予以覆蓋。例如，最好含有由硫酸銨、硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鋰、硫酸鎂、氯化銨、氯化鈉、氯化鉀、氯化鋰、氯化鎂、溴化銨、溴化鈉、溴化鉀、溴化鋰及溴化鎂所構成的群中選出至少一種作為第 2 鍍浴之導電性鹽。也可以使用此等之水合鹽。第 2 鍍浴之導電性鹽的濃度，最好設為能使第 2 鍍浴導電率達  $80\text{mS/cm}$  以上的濃度。因為若導電率較  $80\text{mS/cm}$  為低的話，將降低因導電性鹽所造成的效果。

pH 安定劑係為了使 pH 安定，抑制稀土元素濃相與鎳離子之置換電鍍。第 2 鍍浴之 pH 安定劑的濃度，較宜為  $0.5\text{mol/l}$  以上、 $1.5\text{mol/l}$  以下之範圍內，更佳為  $0.5\text{mol/l}$  以上、 $1.0\text{mol/l}$  以下之範圍內。因為於此範圍內，能夠得到高的效果。例如，最好含有由硼酸、硼酸銨、硼酸鈉、硼酸鉀、硼酸鋰、硼酸鎂及氨所構成的群中選出至少一種作為第 2 鍍浴之 pH 安定劑。也可以使用此等之水合鹽。還有，構成此群之硼酸也相同於第 1 鍍浴，含有  $\text{BO}_3^-$ 、 $5(\text{B}_2\text{O}_3)\text{O}^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{BO}_2^-$  等構造。

例如，可列舉：含有硫代尿素或其衍生物等之 N-C-S 等作為有機硫化物。可以單獨使用任一有機硫化物，也

可以混合二種以上使用。

亦即，例如，最好第 2 鍍浴含有鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，由硼酸離子與銨離子所構成的群中選出至少一種與有機硫化物，且導電率為 80mS/cm 以上。

利用鎳、硫與其他元素之合金形成第 2 保護膜之情形，於第 2 鍍浴中添加其他元素原料。例如，最好為由其元素之硫酸鹽、氯化物、溴化物、醋酸鹽、焦磷酸鹽及此等之水合鹽所構成的群中選出至少一種作為原料。另外，也可以添加為了使特性提高之其他各種添加劑。

還有，於形成第 1 保護膜之前，也可以進行前處理。例如，以有機溶劑進行脫脂、及隨後以酸處理進行活化等作為前處理。

如此方式，若根據本實施態樣，因為使用第 1 鍍浴，經電鍍而形成第 1 保護膜，其中，第 1 鍍浴包含鎳源、導電性鹽與 pH 安定劑，鎳源濃度為 0.3~0.7mol/l 之鎳原子單位，且導電率為 80mS/cm 以上；或是第 1 鍍浴含有：0.3~0.7 mol/l 之鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，及由硼酸離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，且導電率為 80mS/cm 以上，可以抑制稀土元素濃相之溶解

析出，並能夠減低針孔。因而，能夠使耐腐蝕性提高。

尤其，使用第 2 鍍浴，經電鍍而形成第 2 保護膜，其中，第 2 鍍浴包含鎳源、導電性鹽、pH 安定劑與有機硫化物，且導電率為 80mS/cm 以上；或是第 2 鍍浴含有鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，由硼酸離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，與有機硫化物，且導電率為 80mS/cm 以上，可以進一步減低針孔，並使耐腐蝕性更為提高。

另外，若第 1 保護膜之平均結晶粒徑作成  $1\mu\text{m}$  以下的話，可以使針孔更為減低，也能夠使耐腐蝕性更加提高。

再者，針對本發明之具體實施例進行說明。

將具有利用粉末冶金法所作成的 14Nd-1Dy-7B-78Fe（數字為原子比）組成之燒結物，於氫環境氣體中，於 600℃ 下，進行 2 小時之熱處理後，加工成 56×40×8（mm）之大小，再經桶式研磨處理，磨成斜角而得到磁石元件。

接著，以鹼性脫脂液洗淨此磁石元件之後，再利用硝酸溶液進行表面之活化，充分予以水洗。接著，使用具有表 1 所示之組成及導電率的第 1 鍍浴，於磁石元件之表面，經電鍍而形成厚度  $5\mu\text{m}$  之第 1 保護膜。平均電流密度為  $1\text{A}/\text{dm}^2$  以下。

還有，於實施例 1，使用第 1 鍍浴，其含有：0.5mol/l 硫酸鎳之鎳源、1.5mol/l 溴化鉀之導電性鹽、1.0mol/l 硼酸



之 pH 安定劑，且導電率為 127mS/cm。亦即，鎳源之濃度為 0.5mol/l 鎳原子單位，鎳離子之濃度為 0.5mol/l。

於實施例 2，除了添加半光澤添加劑之外，使用相同於實施例 1 之第 1 鍍浴。

於實施例 3，使用第 1 鍍浴，其含有：0.3mol/l 溴化鎳之鎳源、1.0mol/l 硫酸鋰之導電性鹽、0.1mol/l 硼酸鈉與 1.4mol/l 硼酸之 pH 安定劑，且導電率為 108mS/cm。亦即，鎳源之濃度為 0.3mol/l 鎳原子單位，鎳離子之濃度為 0.3mol/l。

於實施例 4，使用第 1 鍍浴，其含有：0.15mol/l 之焦磷酸鎳之鎳源、1.0mol/l 之焦磷酸鋰之配位劑及導電性鹽、1.0mol/l 硫酸銨之導電性鹽、pH8 之氨水與 1.0mol/l 硼酸之 pH 安定劑，且導電率為 102mS/cm。亦即，鎳源之濃度為 0.3mol/l 鎳原子單位，鎳離子之濃度為 0.3mol/l。

於實施例 5，使用第 1 鍍浴，其含有：0.7mol/l 氯化鎳之鎳源、1.5mol/l 硫酸鈉之導電性鹽、1.2mol/l 硼酸之 pH 安定劑與半光澤添加劑，且導電率為 113mS/cm。亦即，鎳源之濃度為 0.7mol/l 鎳原子單位，鎳離子之濃度為 0.7mol/l。

於實施例 6，使用第 1 鍍浴，其含有：0.5mol/l 硫酸鎳之鎳源、1.0mol/l 氯化鋰之導電性鹽、0.7mol/l 硼酸之 pH 安定劑與半光澤添加劑，且導電率為 90mS/cm。亦即，鎳源之濃度為 0.5mol/l 鎳原子單位，鎳離子之濃度為 0.5mol/l。

於實施例 7，使用第 1 鍍浴，其含有：0.4mol/l 氯化鎳之鎳源、1.0mol/l 硫酸鋰之導電性鹽、1.0mol/l 硼酸之 pH 安定劑與半光澤添加劑，且導電率為 82mS/cm。亦即，鎳源之濃度為 0.4mol/l 鎳原子單位，鎳離子之濃度為 0.4mol/l。

於形成第 1 保護膜之後，使用具有表 1 所示之組成及導電率的第 2 鍍浴，經電鍍而於表面上形成厚度 5 $\mu$ m 之第 2 保護膜。藉此，得到實施例 1~7 之稀土元素磁石。

還有，於實施例 1，使用第 2 鍍浴，其含有：0.5mol/l 氯化鎳之鎳源、1.5mol/l 氯化鉀之導電性鹽、1.0mol/l 硼酸之 pH 安定劑與含有機硫化物之光澤劑，且導電率為 186mS/cm。

於實施例 2，使用相同於實施例 1 之第 2 鍍浴。

於實施例 3，使用第 2 鍍浴，其含有：0.7mol/l 硫酸鎳之鎳源、1.0mol/l 氯化銨之導電性鹽、0.7mol/l 硼酸銨之 pH 安定劑與含有機硫化物之光澤劑，且導電率為 132mS/cm。

於實施例 4，使用第 2 鍍浴，其含有：0.5mol/l 溴化鎳之鎳源、1.5mol/l 硫酸銨之導電性鹽、1.2mol/l 硼酸之 pH 安定劑與含有機硫化物之光澤劑，且導電率為 118mS/cm。

於實施例 5，使用第 2 鍍浴，其含有：0.3mol/l 醋酸鎳之鎳源、2.0mol/l 氯化鋰之導電性鹽、0.7mol/l 硼酸之 pH 安定劑與含有機硫化物之光澤劑，且導電率為 162mS/cm。

於實施例 6，使用第 2 鍍浴，其含有：0.5mol/l 氯化鎳之鎳源、1.5mol/l 氯化鋰之導電性鹽、1.0mol/l 硼酸之 pH

安定劑與含有機硫化物之光澤劑，且導電率為 186mS/cm。

於實施例 7，使用第 2 鍍浴，其含有：0.5mol/l 氯化鎳之鎳源、1.0mol/l 硫酸鎂之導電性鹽、0.5mol/l 硼酸之 pH 安定劑與含有機硫化物之光澤劑，且導電率為 85mS/cm。

相對於本實施例之比較例 1，除了使用具有表 1 所示之組成及導電率的第 1 鍍浴及第 2 鍍浴之外，其他均進行相同於本實施例之方式而製得稀土元素磁石。於比較例 1，使用第 1 鍍浴，其含有：1.0mol/l 硫酸鎳與 0.25mol/l 氯化鎳之鎳源、0.6mol/l 硼酸之 pH 安定劑與半光澤劑，且導電率為 58mS/cm。同時，使用第 2 鍍浴，其含有：1.0mol/l 硫酸鎳、0.25mol/l 氯化鎳之鎳源、0.6mol/l 硼酸之 pH 安定劑與含有機硫化物之光澤劑，且導電率為 59mS/cm。亦即，比較例 1 不含導電性鹽而使用導電率低的第 1 鍍浴及第 2 鍍浴。

另外，相對於本實施例之比較例 2，使用具有表 1 所示之組成及導電率的第 1 鍍浴而形成厚度 10 $\mu$ m 之第 1 保護膜，除了不形成第 2 保護膜之外，其他均進行相同於本實施例之方式而製得稀土元素磁石。於比較例 2，使用第 1 鍍浴，其含有：1.0mol/l 氨基磺酸鎳、0.1mol/l 溴化鎳之鎳源與 0.5mol/l 硼酸之 pH 安定劑，且導電率為 72mS/cm。亦即，比較例 2 不含導電性鹽而使用導電率低的第 1 鍍浴，且不形成第 2 保護膜。

針對所得到的實施例 1~7 及比較例 1、2 之稀土元素磁石，於水蒸氣環境中，120 $^{\circ}$ C、0.2 $\times$ 10 $^6$ Pa 下進行 24 小時的

加濕高溫測試，及根據 JIS-C-0023 進行 24 小時的鹽水噴霧測試，評估耐腐蝕性。以肉眼檢查外觀，視有無生鏽而判斷合格與否。合併此等之結果，顯示於表 1。

表 1

	第 1 鍍浴		第 2 鍍浴		加濕高溫測試	鹽水噴霧測試
	組成	導電率 mS/cm	組成	導電率 mS/cm		
實施例 1	硫酸鎳 0.5M 溴化鉀 1.5M 硼酸 1.0M	127	氯化鎳 0.5M 氯化鉀 1.5M 硼酸 1.0M 光澤添加劑適量	186	合格	合格
實施例 2	硫酸鎳 0.5M 溴化鉀 1.5M 硼酸 1.0M 半光澤添加劑適量	127	氯化鎳 0.5M 氯化鉀 1.5M 硼酸 1.0M 光澤添加劑適量	186	合格	合格
實施例 3	溴化鎳 0.3M 硫酸鋰 1.0M 硼酸鈉 0.1M 硼酸 1.4M	108	硫酸鎳 0.7M 氯化銨 1.0M 硼酸銨 0.7M 光澤添加劑適量	132	合格	合格
實施例 4	焦磷酸鎳 0.15M 焦磷酸鉀 1.0M 硫酸銨 1.0M 氨水 pH8 硼酸 1.0M	102	溴化鎳 0.5M 硫酸銨 1.5M 硼酸 1.2M 光澤添加劑適量	118	合格	合格
實施例 5	氯化鎳 0.7M 硫酸鈉 1.5M 硼酸 1.2M 半光澤添加劑適量	113	醋酸鎳 0.3M 氯化鋰 2.0M 硼酸 0.7M 光澤添加劑適量	162	合格	合格
實施例 6	硫酸鎳 0.5M 氯化鋰 1.0M 硼酸 0.7M 半光澤添加劑適量	90	氯化鎳 0.5M 硫酸鎂 1.5M 硼酸 1.0M 光澤添加劑適量	186	合格	合格
實施例 7	氯化鎳 0.4M 硫酸鋰 1.0M 硼酸 1.0M 半光澤添加劑適量	82	氯化鎳 0.5M 硫酸鎂 1.0M 硼酸 0.5M 光澤添加劑適量	85	合格	合格
比較例 1	硫酸鎳 1.0M 氯化鎳 0.25M 硼酸 0.6M 半光澤添加劑適量	58	硫酸鎳 1.0M 氯化鎳 0.25M 硼酸 0.6M 光澤添加劑適量	59	合格	有腐蝕現象
比較例 2	氨基磺酸鎳 1.0M 溴化鎳 0.1M 硼酸 0.5M	72	—	—	合格	有腐蝕現象

註：M 表示 mol/l

實施例 4 之第 1 鍍浴的鎳源濃度為 0.3M 鎳原子單位

如表 1 所示，根據實施例 1~7，加濕高溫測試與鹽水噴霧測試均為合格，相對地，比較例 1、2 於鹽水噴霧測試則觀察到腐蝕現象。亦即，得知使用第 1 鍍浴，經電鍍而形成第 1 保護膜，其中，第 1 鍍浴包含鎳源、導電性鹽與 pH 安定劑，其中鎳源之濃度為 0.3~0.7mol/l，且導電率為 80mS/cm 以上；使用第 2 鍍浴，經電鍍而形成第 2 保護膜，其中，第 2 鍍浴包含鎳源、導電性鹽、pH 安定劑與有機硫化物，且導電率為 80mS/cm 以上；或者是使用第 1 鍍浴，經電鍍而形成第 1 保護膜，其中，第 1 鍍浴含有：0.3~0.7 mol/l 之鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，及由硼酸離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，且導電率為 80mS/cm 以上，使用第 2 鍍浴，經電鍍而形成第 2 保護膜，其中，第 2 鍍浴含有：鎳離子；由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，由硼酸離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，與有機硫化物，且導電率為 80mS/cm 以上的話，均可以得到極佳的耐腐蝕性。

以上，列舉實施態樣及實施例說明了本發明，但是本發明並不受限於該實施態樣及實施例，可以進行各種變形。例如，於該實施態樣及實施例，雖然針對鎳源、導電性鹽與 pH 安定劑，舉出具體例加以說明，也可以使用其他

之實施例。

另外，於該實施態樣及實施例，雖然針對製造具有磁石元件、積層於此磁石元件之第 1 保護膜與第 2 保護膜的稀土元素磁石之情形加以說明，也可以用於製造具有此等實施例以外之其他構造要素的稀土元素磁石之情形。例如，也可以於磁石元件與第 1 保護膜之間、第 1 保護膜與第 2 保護膜之間、或是於第 2 保護膜上，形成其他薄膜。

如上述之說明，若根據依本發明之稀土元素磁石的製法，使用第 1 鍍浴，經電鍍而形成第 1 保護膜，其中，第 1 鍍浴包含鎳源、導電性鹽與 pH 安定劑，鎳源之濃度為 0.3~0.7 mol/l 鎳原子單位，且導電率為 80 mS/cm 以上；或者第 1 鍍浴含有：0.3~0.7 mol/l 之鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，及由硼酸離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，且導電率為 80 mS/cm 以上，可以抑制稀土元素濃相之溶解析出，也能夠減低針孔。因此，能夠使耐腐蝕性提高。

尤其，若使用第 2 鍍浴，經電鍍而形成第 2 保護膜的話，其中，第 2 鍍浴包含鎳源、導電性鹽、pH 安定劑與有機硫化物，且導電率為 80 mS/cm 以上；或者第 2 鍍浴，其含有：鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與銨離子所構成的群中選出至少一

種，由硼酸離子與鉍離子所構成的群中選出至少一種，與有機硫化物，且導電率為  $80\text{mS/cm}$  以上，均可以更減低針孔，能夠使耐腐蝕性更加提高。

另外，若根據本發明之第 1 鍍浴，因為設定其包含鎳源、導電性鹽與 pH 安定劑，其中鎳源之濃度為  $0.3\sim 0.7\text{mol/l}$ ，且導電率為  $80\text{mS/cm}$  以上。或者，若根據本發明之第 2 鍍浴，因為設定其包含： $0.3\sim 0.7\text{mol/l}$  之鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與鉍離子所構成的群中選出至少一種，與由硼酸離子與鉍離子所構成的群中選出至少一種，且導電率為  $80\text{mS/cm}$  以上。或者，若根據本發明之第 3 鍍浴，因為設定其含有鎳源、導電性鹽、pH 安定劑與有機硫化物，且導電率為  $80\text{mS/cm}$  以上。或者，若根據本發明之第 4 鍍浴，因為設定其包含：鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與鉍離子所構成的群中選出至少一種，與由硼酸離子與鉍離子所構成的群中選出至少一種，與有機硫化物，且導電率為  $80\text{mS/cm}$  以上，因而能夠實現本發明稀土元素磁石之製法。

#### (五)圖式簡單說明

第 1 圖係表示有關本發明一實施態樣之稀土元素磁石製法的流程圖。



## 伍、中文發明摘要：

本發明提供一種耐腐蝕性極佳的稀土元素磁石之製法及用於此製法之鍍浴。於含稀土元素之磁石元件上，依序積層含鎳的第 1 保護膜以及含鎳與硫的第 2 保護膜。第 1 保護膜係使用第 1 鍍浴，經電鍍而形成的，其中，第 1 鍍浴包含鎳源、導電性鹽與 pH 安定劑，鎳源之濃度為  $0.3 \sim 0.7 \text{ mol/l}$  鎳原子單位，且導電率為  $80 \text{ mS/cm}$  以上。藉此，抑制稀土元素濃相之溶解析出，減低針孔之生成。因而提高耐腐蝕性。

## 陸、英文發明摘要：

Provided are a process for producing a rare earth metal magnet excellent in corrosion resistance and a plating bath used for it. On a magnet element containing rare earth metals, a first protecting film containing nickel and a second protecting film containing nickel and sulfur are sequentially laminated. The first protecting film is formed by using a first plating bath which comprises a nickel source, a conductive salt and a pH stabilizer and has a concentration of the nickel source in nickel atom unit of  $0.3 \text{ mol/l}$  to  $0.7 \text{ mol/l}$  and conductivity  $80 \text{ mS/cm}$  or more. Therefore, the elution of rare earth-riched phase can be inhibited and the occurrence of pinhole can be decreased and thus the corrosion resistance is improved.

## 拾、申請專利範圍：

1. 一種稀土元素磁石之製法，其包括：

於含稀土元素之磁石元件上，使用第 1 鍍浴，經電鍍而形成含鎳之第 1 保護膜的步驟，其中第 1 鍍浴含有鎳源、導電性鹽與 pH 安定劑，鎳源之濃度為 0.3~0.7 mol/l 鎳原子單位，且導電率為 80mS/cm 以上；及

於第 1 保護膜上，形成含鎳與硫之第 2 保護膜的步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項之稀土元素磁石之製法，其中使用第 1 鍍浴，其含有由硫酸鎳、氯化鎳、溴化鎳、醋酸鎳及焦磷酸鎳所構成的群中選出至少一種作為鎳源。
3. 如申請專利範圍第 1 項之稀土元素磁石之製法，其中使用第 1 鍍浴，其含有由硫酸銨、硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鋰、硫酸鎂、氯化銨、氯化鈉、氯化鉀、氯化鋰、氯化鎂、溴化銨、氯化鈉、溴化鉀、溴化鋰及溴化鎂所構成的群中選出至少一種作為導電性鹽。
4. 如申請專利範圍第 1 項之稀土元素磁石之製法，其中使用第 1 鍍浴，其含有由硼酸、硼酸銨、硼酸鈉、硼酸鉀、硼酸鋰、硼酸鎂及氨所構成的群中選出至少一種作為 pH 安定劑。
5. 如申請專利範圍第 1 項之稀土元素磁石之製法，其中使用第 2 鍍浴，經電鍍而形成第 2 保護膜，其中第 2 鍍浴含有鎳源、導電性鹽、pH 安定劑與有機硫化物，且導電率為 80mS/cm 以上。
6. 如申請專利範圍第 5 項之稀土元素磁石之製法，其中使

用第 2 鍍浴，其含有由硫酸鎳、氯化鎳、溴化鎳、醋酸鎳及焦磷酸鎳所構成的群中選出至少一種作為鎳源。

7. 如申請專利範圍第 5 項之稀土元素磁石之製法，其中使用第 2 鍍浴，其含有由硫酸銨、硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鋰、硫酸鎂、氯化銨、氯化鈉、氯化鉀、氯化鋰、氯化鎂、溴化銨、氯化鈉、溴化鉀、溴化鋰及溴化鎂所構成的群中選出至少一種作為導電性鹽。
8. 如申請專利範圍第 5 項之稀土元素磁石之製法，其中使用第 2 鍍浴，其含有由硼酸、硼酸銨、硼酸鈉、硼酸鉀、硼酸鋰、硼酸鎂及氨所構成的群中選出至少一種作為 pH 安定劑。
9. 一種稀土元素磁石之製法，其包含：

於含稀土元素之磁石元件上，使用第 1 鍍浴，經電鍍而形成含鎳之第 1 保護膜第 1 保護膜的步驟，其中第 1 鍍浴含有： $0.3\sim 0.7\text{ mol/l}$  之鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，與由硼酸離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，且導電率為  $80\text{ mS/cm}$  以上；及

於第 1 保護膜上，形成含鎳與硫之第 2 保護膜的步驟。

10. 如申請專利範圍第 9 項之稀土元素磁石之製法，其中使用第 2 鍍浴，經電鍍而形成第 2 保護膜，其中第 2 鍍浴含有：鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離

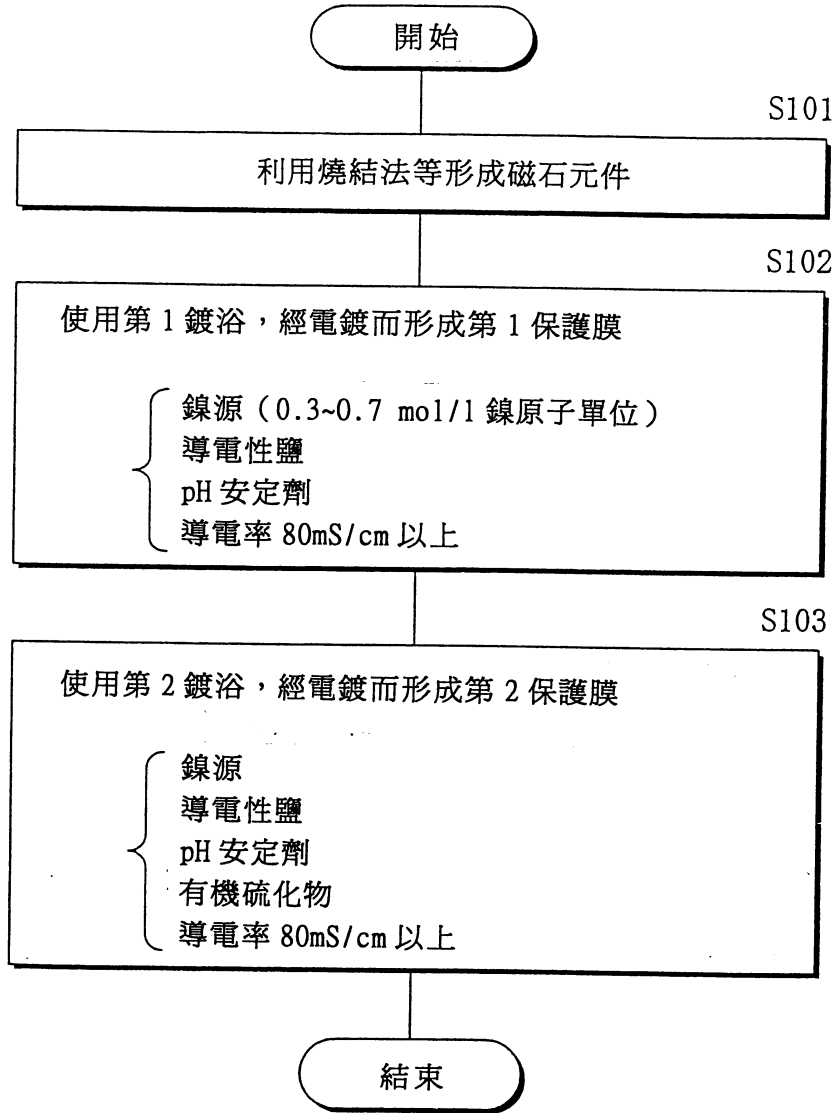
子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，由硼酸離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，與有機硫化物，且導電率為 80 mS/cm 以上。

11. 一種鍍浴，其包含鎳源、導電性鹽與 pH 安定劑，該鎳源之濃度為 0.3~0.7 mol/l 鎳原子單位，且導電率為 80 mS/cm 以上。
12. 如申請專利範圍第 11 項之鍍浴，其用於含稀土元素之磁石元件上，經電鍍而形成保護膜之際。
13. 如申請專利範圍第 11 項之鍍浴，其中含有由硫酸鎳、氯化鎳、溴化鎳、醋酸鎳及焦磷酸鎳所構成的群中選出至少一種作為該鎳源。
14. 如申請專利範圍第 11 項之鍍浴，其中含有由硫酸銨、硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鋰、硫酸鎂、氯化銨、氯化鈉、氯化鉀、氯化鋰、氯化鎂、溴化銨、氯化鈉、溴化鉀、溴化鋰及溴化鎂所構成的群中選出至少一種作為該導電性鹽。
15. 如申請專利範圍第 11 項之鍍浴，其中含有由硼酸、硼酸銨、硼酸鈉、硼酸鉀、硼酸鋰、硼酸鎂及氨所構成的群中選出至少一種作為該 pH 安定劑。
16. 一種鍍浴，其包含：0.3~0.7 mol/l 之鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，由硼酸離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，且導電率為

80 mS/cm 以上。

17. 一種鍍浴，其含有鎳源、導電性鹽、pH 安定劑與有機硫化物，且導電率為 80 mS/cm 以上。
18. 如申請專利範圍第 17 項之鍍浴，其用用於含稀土元素之磁石元件上，隔著含鎳之第 1 保護膜，經電鍍而形成第 2 保護膜之際。
19. 如申請專利範圍第 17 項之鍍浴，其中含有由硫酸鎳、氯化鎳、溴化鎳、醋酸鎳及焦磷酸鎳所構成的群中選出至少一種作為該鎳源。
20. 如申請專利範圍第 17 項之鍍浴，其中含有由硫酸銨、硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鋰、硫酸鎂、氯化銨、氯化鈉、氯化鉀、氯化鋰、氯化鎂、溴化銨、氯化鈉、溴化鉀、溴化鋰及溴化鎂所構成的群中選出至少一種作為該導電性鹽。
21. 如申請專利範圍第 17 項之鍍浴，其中含有由硼酸、硼酸銨、硼酸鈉、硼酸鉀、硼酸鋰、硼酸鎂及氨所構成的群中選出至少一種作為該 pH 安定劑。
22. 一種鍍浴，其包含：鎳離子，由硫酸離子、氯離子、溴離子、醋酸離子與焦磷酸離子所構成的群中選出至少一種，由鈉離子、鉀離子、鋰離子、鎂離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，由硼酸離子與銨離子所構成的群中選出至少一種，與有機硫化物，且導電率為 80 mS/cm 以上。

拾壹、圖式：



第 1 圖

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無。

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：